

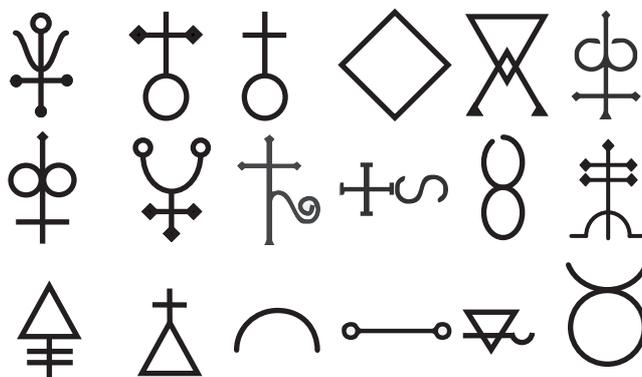
Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Süße Gifte

Verbindungen des Arsens, seiner Homologen und
Schräganalogen mit Diolen, Polyolen,
Hydroxycarbonsäuren, Aminosäuren und Kohlenhydraten

von
Richard Betz
Dipl.-Chem. (univ.)

geboren am
31. August 1977
in Wasserburg am Inn



2009

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von §13 Abs. 3 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Herrn Professor Dr. Peter Klüfers betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am

.....
(Unterschrift des Autors)

Dissertation eingereicht am	14. September 2009
1. Gutachter:	Professor Dr. Peter Klüfers
2. Gutachter:	Professor Dr. Thomas Matthias Klapötke
Datum der mündlichen Prüfung:	16. Oktober 2009

Es gibt eine Theorie, die besagt, wenn jemals irgendwer genau rausfindet, wozu das Universum da ist und warum es da ist, dann verschwindet es auf der Stelle und wird durch etwas noch Bizarreres und Unbegreiflicheres ersetzt.

Es gibt eine andere Theorie, nach der
das schon passiert ist.

Douglas Adams

Per Anhalter durch die Galaxis – Das Restaurant am Ende des Universums

Vorwort

Zur vorliegenden Arbeit gehört ein Supplement, in welchem alle weiteren Ergebnisse der präparativen Arbeiten vorgestellt werden. Eine tabellarische Übersicht der darin besprochenen Verbindungen findet sich am Ende dieser Arbeit.

Anhand dieses Supplements ist es möglich, gezielt weitere Daten und Sachverhalte zu den einzelnen Verbindungen nachzuschlagen, wobei jede der synthetisierten und mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisierten Verbindungen mit ihren wesentlichen Kenngrößen *unabhängig von allen anderen* nach einem stets wiederkehrenden Muster vorgestellt wird. Es ist daher möglich, *ohne die Lektüre weiterer Kapitel* Informationen über eine gewünschte Verbindung zu erhalten, welche sich *nicht* in Form von Konventionen eingangs festlegen lassen. Von konsekutivem Lesen des gesamten Supplements ist daher aufgrund der Parallelität der Beschreibungen abzuraten. Die Besprechung berücksichtigt dabei jeweils folgende Punkte:

- Synthese
- Kristallographie
- Koordinationsumgebung, Bindungslängen und -winkel
- Konformationsanalyse
- Intermolekulare Kontakte
- NMR-spektroskopische Kenndaten
- Hydrolyseverhalten

Die Kapitel „Diskussion“ und „Zusammenfassung“ der vorliegenden Arbeit beziehen die in diesem Supplement erfassten Daten mit ein, ferner findet sich eine ausführlichere Einleitung, welche – jeweils elementbezogen – auch den gegenwärtigen Stand der Literatur hinsichtlich der durchgeführten Forschungsarbeiten umfasst.

Um den Umfang der vorliegenden Arbeit gering zu halten, wurden auch im „Experimentellen Teil“ nur repräsentative Vertreter hinsichtlich ihrer Synthese und Charakterisierung eingehender beschrieben. Die vollständigen präparativen und spektroskopischen Einzelheiten finden sich im Supplement.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	v
Abbildungsverzeichnis	xi
Tabellenverzeichnis	xv
Konventionen	xvii
I. Einleitung	1
1. Kohlenhydrate – Moleküle mit großem Potential	2
2. Zielsetzung dieser Arbeit	5
II. Ergebnisse	8
3. Ester der Oxosäuren pentakoordinierter Pentele	9
3.1. Verbindungen des Phosphors	9
3.1.1. Hydridospirophosphorane	9
3.1.1.1. $P(H)(AnErytH_{-2})_2$ (1)	9
3.1.1.2. $P(H)(Me-\beta-D-Ribf2,3H_{-2})_2$ (2)	12
3.1.1.3. Umsetzungen mit anderen vicinalen Diolen und Glycosiden	14
3.1.1.4. $P(H)(s-LactacH_{-2})_2$ (3)	14
3.1.2. Phenylspirophosphorane	17
3.1.2.1. $P(Ph)(AnErytH_{-2})_2$ (4)	17
3.2. Verbindungen des Arsens	21
3.2.1. Hydroxyspiroarsorane	21
3.2.1.1. $As(OH)(AnErytH_{-2})_2$ (5)	21
3.2.1.2. Umsetzungen von Arsensäure-Hemihydrat mit anderen Diolen, Polyolen und Kohlenhydrat-Derivaten	25
3.2.2. Phenylspiroarsorane	28
3.2.2.1. $As(Ph)(AnErytH_{-2})_2$ (6)	28
3.2.2.2. $[PhAs(BchxdH_{-2})O]_2$ (7)	31
3.2.2.3. $As(Ph)(Me-\beta-D-Ribf2,3H_{-2})_2$ (8)	35
3.2.2.4. $As(Ph)(Me-\alpha-D-Manp2,3H_{-2})_2 \cdot CH_3CN$ (9)	37
3.2.2.5. $As_2(Ph)_2(mm-Xyl1,2,3,4H_{-4})(mm-Xyl2,3,4,5H_{-4})$ (10)	39

3.2.2.6.	Umsetzungen von Phenylarsonsäure mit anderen Diolen, Polyolen und Kohlenhydraten	43
3.2.2.7.	As(Ph)(LactacH ₋₂) ₂ (11)	46
3.2.2.8.	Umsetzungen von Pentamethoxyarsoran mit Kohlenhy- draten und Polyolen	49
3.2.3.	Derivat der Methanbisarsonsäure	55
3.2.3.1.	CH ₂ [As(PinaH ₋₂) ₂] ₂ (12)	55
3.2.4.	Mehrkernige Phenylarsorane	58
3.2.4.1.	o-C ₆ H ₄ (As(PinaH ₋₂)(OH)) ₂ O · 2 CH ₃ OH (13)	58
3.2.4.2.	o-C ₆ H ₄ (As(AnErytH ₋₂) ₂) ₂ (14)	60
3.3.	Verbindungen des Antimons	62
3.3.1.	Derivate der Phenylstibonsäure	62
3.3.1.1.	Sb[Sb(Ph)(AnErytH ₋₁)(AnErytH ₋₂)] ₃ (15)	62
3.3.1.2.	Sb(rt-ChxdH ₋₁)(rt-ChxdH ₋₂) ₂ · C ₇ H ₈ (16)	68
4.	Derivate der Orthokohlensäure	71
4.1.	Asymmetrisches Spiroorthocarbonat	71
4.1.1.	C(CatH ₋₂)(BzldglcpyH ₋₂) (17)	71
4.2.	Symmetrisches Spiroorthocarbonat	74
4.2.1.	C(AnErytH ₋₂) ₂ (18)	74
5.	Ester der Oxosäuren vier- und sechswertiger Chalkogene	78
5.1.	Verbindungen des Selens	78
5.1.1.	Derivat der Selenigen Säure	78
5.1.1.1.	Se(O)(AnErytH ₋₂) (19)	78
5.1.2.	Derivat der Orthoselenigen Säure	81
5.1.2.1.	Se(rr-ChxdH ₋₂) ₂ (20)	81
5.2.	Verbindungen des Tellurs	83
5.2.1.	Derivat der Orthotellurigen Säure	83
5.2.1.1.	Te(AnErytH ₋₂) ₂ · 2 AnEryt (21)	83
5.2.2.	Derivat der Orthotellursäure	87
5.2.2.1.	Te(EtdH ₋₂) ₃ (22)	87
III.	Diskussion	90
6.	Mechanistische und präparative Aspekte	91
6.1.	Derivate der Oxosäuren der Pentele	91
6.2.	Derivate der Orthokohlensäure	96
6.3.	Derivate der Oxosäuren der Chalkogene	98
7.	Strukturelle Aspekte	100
7.1.	Phosphor-Verbindungen	100
7.1.1.	Hydrido-Spirophosphorane	100

7.1.2.	Phenyl-Spirophosphorane	101
7.1.3.	Cyclische Phenylphosphonate	102
7.2.	Arsen-Verbindungen	102
7.2.1.	Hydroxy-Spiroarsorane	102
7.2.2.	Phenyl-Spiroarsorane	104
7.3.	Antimon-Verbindungen	105
7.3.1.	Phenyl-Stiborane	105
7.3.2.	Triphenylstibanoxid-Derivate	106
7.3.3.	Trisdiol(ato)-Stiborane	107
7.4.	Kohlenstoff-Verbindungen	108
7.4.1.	Diphenoxy-Derivate der Orthokohlensäure	108
7.4.2.	Asymmetrische Spiroorthocarbonate	108
7.4.3.	Symmetrische Spiroorthocarbonate	109
7.5.	Selen-Verbindungen	109
7.5.1.	Cyclische Selenite	109
7.5.2.	Derivate der Orthoselenigen Säure	110
7.6.	Tellur-Verbindungen	111
7.6.1.	Derivate der Orthotellurigen Säure	111
7.6.2.	Derivat der Orthotellursäure	112
8.	NMR-spektroskopische Aspekte	113
8.1.	Phosphor-Verbindungen	113
8.1.1.	Hydrido-Spirophosphorane	113
8.1.2.	Phenyl-Spirophosphorane	114
8.1.3.	Cyclische Phenylphosphonate	114
8.2.	Arsen-Verbindungen	115
8.2.1.	Hydroxy-Spiroarsorane	115
8.2.2.	Phenyl-Spiroarsorane	115
8.3.	Antimon-Verbindungen	116
8.4.	Kohlenstoff-Verbindungen	116
8.5.	Selen-Verbindungen	117
8.6.	Tellur-Verbindungen	117
9.	Stabilität unter protischen Bedingungen	118
9.1.	Phosphor-Verbindungen	118
9.2.	Arsen-Verbindungen	118
9.3.	Antimon-Verbindungen	119
9.4.	Kohlenstoff-Verbindungen	120
9.5.	Selen-Verbindungen	120
9.6.	Tellur-Verbindungen	121
10.	Vergleichende Betrachtungen zu den Spirocyclen einzelner Elemente	122
10.1.	Phosphor, Arsen, Antimon, Selen, Tellur	122
10.2.	Parallelen zu Silicium	122

IV. Zusammenfassung	127
10.3. Phosphor-Verbindungen	128
10.4. Arsen-Verbindungen	129
10.5. Antimon-Verbindungen	131
10.6. Kohlenstoff-Verbindungen	132
10.7. Selen-Verbindungen	133
10.8. Tellur-Verbindungen	133
10.9. Weitere interessante präparative Ergebnisse	133
10.10. Quantenchemische Berechnungen	134
V. Experimenteller Teil	135
11. Allgemeine Arbeitstechnik	136
12. Analytische Methoden – Verwendete Geräte	138
12.1. NMR-Spektroskopie	138
12.2. Röntgendiffraktometrie	138
12.3. Massenspektrometrie	139
12.4. CHN-Elementaranalysen	140
12.5. ICP-AES-Analysen	140
12.6. Schwingungsspektroskopie	140
12.7. Raman-Spektroskopie	140
12.8. UV-VIS-Spektroskopie	141
12.9. Brechungsindex-Messungen	141
12.10. Drehwert-Bestimmung	141
12.11. Schmelzpunkt-Bestimmungen	141
13. Chemikalien, Reagenzien und Lösemittel	142
13.1. Synthese von Edukten	145
13.1.1. Synthese von Anhydroerythrit	145
13.1.2. Synthese von 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol	146
13.2. Synthese der kristallinen Verbindungen	148
13.2.1. Synthese von $P(H)(AnErytH_{-2})_2$ (1)	148
13.2.2. Synthese von $As(Ph)(AnErytH_{-2})_2$ (6)	149
VI. Anhang	152
14. Abbildungen und Angaben zu den Kristallstrukturen	153
Literaturverzeichnis	182
Übersicht der synthetisierten Verbindungen	194

Lebenslauf

277

Abbildungsverzeichnis

0.1. Verwendete LEWIS-Schreibweise.	xix
2.1. Pentakoordinierte Spiroverbindungen.	5
2.2. Tetrakoordinierte Spiroverbindungen I.	6
2.3. Tetrakoordinierte Spiroverbindungen II.	6
2.4. Cyclische Ester der Selenigen Säure und Orthophosphorsäure(-Derivaten).	7
3.1. Molekülstruktur von P(H)(AnErytH ₋₂) ₂ (1).	10
3.2. Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von P(H)(AnErytH ₋₂) ₂ (1).	11
3.3. ³¹ P-NMR-Spektrum von P(H)(Me-β-D-Ribf2,3H ₋₂) ₂ (2).	13
3.4. Molekülstruktur von P(H)(s-LactacH ₋₂) ₂ (3).	15
3.5. Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von P(H)(s-LactacH ₋₂) ₂ (3).	16
3.6. Molekülstruktur von P(Ph)(AnErytH ₋₂) ₂ (4).	18
3.7. Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von P(Ph)(AnErytH ₋₂) ₂ (4).	20
3.8. Molekülstruktur von As(OH)(AnErytH ₋₂) ₂ (5).	22
3.9. Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von As(OH)(AnErytH ₋₂) ₂ (5).	24
3.10. Molekülstruktur von As(Ph)(AnErytH ₋₂) ₂ (6).	29
3.11. Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von As(Ph)(AnErytH ₋₂) ₂ (6).	30
3.12. Molekülstruktur von [PhAs(BchxdH ₋₂)O] ₂ (7).	33
3.13. Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von [PhAs(BchxdH ₋₂)O] ₂ (7).	34
3.14. ¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektrum des As(Ph)(Me-β-D-Ribf2,3H ₋₂) ₂ (8).	36
3.15. Molekülstruktur von As(Ph)(Me-α-D-Manp2,3H ₋₂) ₂ · CH ₃ CN (9).	38
3.16. Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von As(Ph)(Me-α-D-Manp2,3H ₋₂) ₂ · CH ₃ CN (9).	40
3.17. Molekülstruktur von As ₂ (Ph) ₂ (mm-Xyl1,2,3,4H ₋₄)(mm-Xyl2,3,4,5H ₋₄) (10).	42
3.18. Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von As ₂ (Ph) ₂ (mm-Xyl1,2,3,4H ₋₄)(mm-Xyl2,3,4,5H ₋₄) (10).	44
3.19. Molekülstruktur von As(Ph)(LactacH ₋₂) ₂ (11).	47
3.20. Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von As(Ph)(LactacH ₋₂) ₂ (11).	48

3.21. Molekülstruktur von $\text{CH}_2[\text{As}(\text{PinaH}_{-2})_2]_2$ (12)	56
3.22. Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von $\text{CH}_2[\text{As}(\text{PinaH}_{-2})_2]_2$ (12)	57
3.23. Molekülstruktur von $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{As}(\text{PinaH}_{-2})(\text{OH}))_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (13)	59
3.24. Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{As}(\text{PinaH}_{-2})(\text{OH}))_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (13)	61
3.25. Molekülstruktur von $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{As}(\text{AnErytH}_{-2})_2)_2$ (14)	63
3.26. Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{As}(\text{AnErytH}_{-2})_2)_2$ (14)	64
3.27. Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von $\text{Sb}[\text{Sb}(\text{Ph})(\text{AnErytH}_{-1})(\text{AnErytH}_{-2})]_3$ (15)	66
3.28. Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von $\text{Sb}[\text{Sb}(\text{Ph})(\text{AnErytH}_{-1})(\text{AnErytH}_{-2})]_3$ (15)	67
3.29. Molekülstruktur von $\text{Sb}(\text{rt-ChxdH}_{-1})(\text{rt-ChxdH}_{-2})_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (16)	69
3.30. Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von $\text{Sb}(\text{rt-ChxdH}_{-1})(\text{rt-ChxdH}_{-2})_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (16)	70
4.1. Molekülstruktur von $\text{C}(\text{CatH}_{-2})(\text{BzldglcpyH}_{-2})$ (17)	72
4.2. Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von $\text{C}(\text{CatH}_{-2})(\text{BzldglcpyH}_{-2})$ (17)	73
4.3. Molekülstruktur von $\text{C}(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (18)	74
4.4. Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von $\text{C}(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (18)	76
5.1. Molekülstruktur von $\text{Se}(\text{O})(\text{AnErytH}_{-2})$ (19)	79
5.2. Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von $\text{Se}(\text{O})(\text{AnErytH}_{-2})$ (19)	80
5.3. Molekülstruktur von $\text{Se}(\text{rr-ChxdH}_{-2})_2$ (20)	81
5.4. Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von $\text{Se}(\text{rr-ChxdH}_{-2})_2$ (20)	82
5.5. Molekülstruktur von $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_2 \cdot 2\text{AnEryt}$ (21)	84
5.6. Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_2 \cdot 2\text{AnEryt}$ (21)	86
5.7. Molekülstruktur von $\text{Te}(\text{EtdH}_{-2})_3$ (22)	88
5.8. Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von $\text{Te}(\text{EtdH}_{-2})_3$ (22)	89
6.1. Oxidative Darstellung von Spiroverbindungen aus trivalenten Edukten.	91
6.2. Darstellung von Spiroverbindungen aus hexakoordinierten Edukten.	92
6.3. Darstellung von Spiroverbindungen aus pentakoordinierten Edukten.	92
6.4. Oxidative Darstellung von Spiroverbindungen aus trivalenten Edukten (in- tramolekular).	92
6.5. Darstellung von Spiroverbindungen aus tetrakoordinierten Edukten.	93

6.6. Mögliche Bildungsweise spirocyclischer Arsorane und Stiborane ausgehend von freien On-Säuren.	95
6.7. Syntheseweg für symmetrische Spiroorthocarbonate 1.	96
6.8. Syntheseweg für symmetrische Spiroorthocarbonate 2.	97
6.9. Syntheseweg für asymmetrische Spiroorthocarbonate.	97
6.10. Syntheseweg für symmetrische Spiroorthocarbonate 3.	97
6.11. Synthesewege für cyclische Selenite.	98
6.12. Synthesewege für Spirotellurane.	99
7.1. Molekülstruktur des einzigen gesicherten Spiroarsorans mit Chelat-Sechsringen.	103
7.2. Bindungslängenverteilung CCDC-hinterlegter Arsorane.	105
7.3. Bindungslängenverteilung CCDC-hinterlegter Triphenyldioxystiborane. . .	107
7.4. Bindungslängenverteilung CCDC-hinterlegter Hexaoxyantimonate.	108
10.1. Vergleichende Gegenüberstellung pentakoordinierter spirocyclischer Verbindungen des Siliciums, des Phosphors und des Arsens mit Anhydroerythrit.	124
10.2. Vergleichende Gegenüberstellung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der sich von <i>cis</i> -Cyclopentan-1,2-diol ableitenden, phenylsubstituierten Spiroverbindungen pentavalenten Siliciums und Arsens.	125
10.3. Vergleichende Gegenüberstellung tetrakoordinierter spirocyclischer Verbindungen des Siliciums ^[68] und des Kohlenstoffs mit Anhydroerythrit als chelatisierendem Bindungspartner.	125
10.4. Überblick über die Existenzbereiche untersuchter Spirocyclen unter wässrigen Bedingungen in Abhängigkeit vom pH-Wert.	126
14.1. Projektion der Elementarzelle von $\text{P}(\text{H})(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (1) entlang $[\bar{1}00]$	154
14.2. Projektion der Elementarzelle von $\text{P}(\text{H})(\text{s-LactacH}_{-2})_2$ (3) entlang $[00\bar{1}]$	155
14.3. Projektion der Elementarzelle von $\text{P}(\text{Ph})(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (4) entlang $[\bar{1}00]$	156
14.4. Projektion der Elementarzelle von $\text{As}(\text{OH})(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (5) entlang $[\bar{1}00]$	157
14.5. Projektion der Elementarzelle von $\text{As}(\text{Ph})(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (6) entlang $[\bar{1}00]$	158
14.6. Projektion der Elementarzelle von $[\text{PhAs}(\text{BchxdH}_{-2})_2\text{O}]_2$ (7) entlang $[010]$	159
14.7. Projektion der Elementarzelle von $\text{As}(\text{Ph})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp2,3H}_{-2})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (9) entlang $[\bar{1}00]$	160
14.8. Projektion der Elementarzelle von $\text{As}_2(\text{Ph})_2(\text{mm-Xyl1,2,3,4H}_{-4})(\text{mm-Xyl2,3,4,5H}_{-4})$ (10) entlang $[010]$	161
14.9. Projektion der Elementarzelle von $\text{As}(\text{Ph})(\text{LactacH}_{-2})_2$ (11) entlang $[010]$	162
14.10. Projektion der Elementarzelle von $\text{CH}_2[\text{As}(\text{PinaH}_{-2})_2]_2$ (12) entlang $[\bar{1}00]$	163
14.11. Projektion der Elementarzelle von $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{As}(\text{PinaH}_{-2})(\text{OH}))_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (13) entlang $[00\bar{1}]$	164
14.12. Projektion der Elementarzelle von $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{As}(\text{AnErytH}_{-2})_2)_2$ (14) entlang $[\bar{1}00]$	165
14.13. Projektion der Elementarzelle von $\text{Sb}[\text{Sb}(\text{Ph})(\text{AnErytH}_{-1})(\text{AnErytH}_{-2})]_3$ (15) entlang $[00\bar{1}]$	166

14.14	Projektion der Elementarzelle von $\text{Sb}(\text{rt}-\text{ChxdH}_{-1})(\text{rt}-\text{ChxdH}_{-2})_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (16) entlang $[010]$	167
14.15	Projektion der Elementarzelle von $\text{C}(\text{CatH}_{-2})(\text{BzldgclpyH}_{-2})$ (17) entlang $[010]$	168
14.16	Projektion der Elementarzelle von $\text{C}(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (18) entlang $[010]$. . .	169
14.17	Projektion der Elementarzelle von $\text{Se}(\text{O})(\text{AnErytH}_{-2})$ (19) entlang $[\bar{1}00]$. . .	170
14.18	Projektion der Elementarzelle von $\text{Se}(\text{rr}-\text{ChxdH}_{-2})_2$ (20) entlang $[00\bar{1}]$. . .	171
14.19	Projektion der Elementarzelle von $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_2 \cdot 2 \text{AnEryt}$ (21) entlang $[00\bar{1}]$	172
14.20	Projektion der Elementarzelle von $\text{Te}(\text{EtdH}_{-2})_3$ (22) entlang $[\bar{1}00]$	173

Tabellenverzeichnis

0.2. ORTEP-Farbcodierung.	xviii
3.1. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -CIS-Werte für $\text{P}(\text{H})(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (1).	12
3.2. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -CIS-Werte für $\text{P}(\text{H})(\text{s-LactacH}_{-2})_2$ (3).	17
3.3. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CIS-Werte für $\text{P}(\text{Ph})(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (4).	20
3.4. Wasserstoff-Brückenbindung in $\text{As}(\text{OH})(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (5).	23
3.5. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -CIS-Werte für $\text{As}(\text{OH})(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (5).	25
3.6. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -CIS-Werte für $\text{As}(\text{Ph})(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (6).	31
3.7. Wasserstoff-Brückenbindungen in $\text{As}(\text{Ph})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp2,3H}_{-2})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (9).	39
3.8. Wasserstoff-Brückenbindungen in $\text{As}_2(\text{Ph})_2(\text{mm-Xyl1,2,3,4H}_{-4})(\text{mm-Xyl2,3,4,5H}_{-4})$ (10).	43
3.9. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -CIS-Werte für $\text{As}(\text{Ph})(\text{LactacH}_{-2})_2$ (11).	49
3.10. Ergebnisse verschiedener Methylierungsmethoden ausgewählter D-Aldosen.	53
3.11. Vergleich der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Umsetzung von $\text{As}(\text{OCH}_3)_5$ mit Glycosiden (Teil 1).	54
3.12. Vergleich der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Umsetzung von $\text{As}(\text{OCH}_3)_5$ mit Glycosiden (Teil 2).	54
3.13. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CIS-Werte für $\text{CH}_2[\text{As}(\text{PinaH}_{-2})_2]_2$ (12).	58
3.14. Wasserstoff-Brückenbindungen in $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{As}(\text{PinaH}_{-2})(\text{OH}))_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (13).	60
3.15. Wasserstoff-Brückenbindungen in $\text{Sb}[\text{Sb}(\text{Ph})(\text{AnErytH}_{-1})(\text{AnErytH}_{-2})]_3$ (15).	66
3.16. Wasserstoff-Brückenbindungen in $\text{Sb}(\text{rt-ChxdH}_{-1})(\text{rt-ChxdH}_{-2})_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (16).	70
4.1. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CIS-Werte für $\text{C}(\text{CatH}_{-2})(\text{BzldgclpyH}_{-2})$ (17).	72
4.2. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -CIS-Werte für $\text{C}(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (18).	75
5.1. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -CIS-Werte für $\text{Se}(\text{O})(\text{AnErytH}_{-2})$ (19).	79
5.2. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -CIS-Werte für $\text{Se}(\text{rr-ChxdH}_{-2})_2$ (20).	83
5.3. Wasserstoff-Brückenbindungen in $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_2 \cdot 2\text{AnEryt}$ (21).	85
5.4. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -CIS-Werte für $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_2 \cdot 2\text{AnEryt}$ (21).	86
11.1. Trocknungsmethoden der verwendeten Reagenzien und Lösemittel.	137
12.1. Verwendete externe Standards für die NMR-Spektroskopie.	138

14.1. Angaben zur Strukturbestimmung von $P(H)(AnErytH_{-2})_2$ (1), $P(H)(s-LactacH_{-2})_2$ (3) und $P(Ph)(AnErytH_{-2})_2$ (4).	174
14.2. Angaben zur Strukturbestimmung von $As(OH)(AnErytH_{-2})_2$ (5), $As(Ph)(AnErytH_{-2})_2$ (6) und $[PhAs(BchxdH_{-2})O]_2$ (7).	175
14.3. Angaben zur Strukturbestimmung von $As(Ph)(Me-\alpha-D-Manp2,3H_{-2})_2 \cdot CH_3CN$ (9) und $As(Ph)(LactacH_{-2})_2$ (11).	176
14.4. Angaben zur Strukturbestimmung von $CH_2[As(PinaH_{-2})_2]_2$ (12) und $As_2(Ph)_2(mm-Xyl1,2,3,4H_{-4})(mm-Xyl2,3,4,5H_{-4})$ (10).	177
14.5. Angaben zur Strukturbestimmung von $o-C_6H_4(As(PinaH_{-2})(OH))_2O$ (13) und $o-C_6H_4(As(AnErytH_{-2})_2)_2$ (14).	178
14.6. Angaben zur Strukturbestimmung von $Sb[Sb(Ph)(AnErytH_{-1})(AnErytH_{-2})]_3$ (15) und $Te(EtdH_{-2})_3$ (22).	179
14.7. Angaben zur Strukturbestimmung von $C(CatH_{-2})(BzldgkpyH_{-2})$ (17), $C(AnErytH_{-2})_2$ (18) und $Se(O)(AnErytH_{-2})$ (19).	180
14.8. Angaben zur Strukturbestimmung von $Se(rr-ChxdH_{-2})_2$ (20) und $Te(AnErytH_{-2})_2 \cdot 2 AnEryt$ (21).	181

Konventionen

Abkürzungen

CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
CSD	<i>Cambridge Structural Database</i>
d	Duplett (im NMR)
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DCI	<i>direct chemical ionization</i>
DEPT	<i>distortionless enhancement of polarization transfer</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMSO	Dimethylsulfoxid
IR	Infrarot
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
m	<i>medium</i> (im IR) Multiplett (im NMR)
M	molar
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> ; Kernmagnetische Resonanzspektroskopie
ORTEP	<i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot</i>
pH	<i>pondus hydrogenii</i>
s	<i>strong</i> (im IR)
TMS	Tetramethylsilan
w	<i>weak</i> (im IR)

Verwendete Liganden

AnEryt	Anhydroerythrit (<i>meso</i> -3,4-Oxolandiold)
Bchxd	1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol
Bzldglcpy	4,6- <i>O</i> -Benzyliden-methyl- α -D-glucopyranosid
Cat	1,2-Dihydroxybenzol (Brenzkatechin, Catechol)
s-Lactac	(<i>S</i>)-Milchsäure
Man	Mannose
Pina	Pinakol (2,3-Dimethyl-butan-2,3-diol)
Rib	Ribose
mm-Xyl	1- <i>O</i> -Monomethyl-D-xylose

Tabelle 0.2.: ORTEP-Farbcodierung.

Farbe des Schwingungsellipsoids	codiertes Element
	Wasserstoff
	Kohlenstoff
	Sauerstoff
	Stickstoff
	Phosphor
	Arsen
	Antimon
	Selen
	Tellur

Farbschema

Für alle Abbildungen röntgenographisch ermittelter Molekülstrukturen wird ein einheitliches Farbschema verwendet. Die Zuordnung einzelner Farben der *Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot*-Kugeldarstellungen (ORTEP-Schwingungsellipsoide) zu bestimmten Elementsorten erfolgt mittels Tabelle 0.2.

Analyse und Wiedergabe intermolekularer Wechselwirkungen

Neben der Beschreibung und Diskussion der auf Basis von Einkristall-Röntgenstrukturanalysen erhaltenen Molekülstrukturen werden auch intermolekulare Wechselwirkungen im Sinne der Graphensatznotation ^[1,2] beschrieben. Die Analyse, Beschreibung und Diskussion dieser intermolekularen Wechselwirkungen und interatomaren Kontakte wurde – insbesondere aus Gründen der Übersichtlichkeit der entsprechenden Abbildungen – auf solche Fälle beschränkt, in denen die Reichweite des Kontakts mindestens der Summe der van-der-Waals-Radien der entsprechenden Atome entspricht oder diese unterschreitet.

LEWIS-Formel-Darstellungen

Trotz der mittlerweile weitverbreiteten elektrovalenten Schreibweise für Substanzen mit formalen Doppelbindungen bei gleichzeitiger Überschreitung des Elektronen-Oktetts eines der an dieser Doppelbindung beteiligten Atome wurde im Falle formal doppeltgebundener Sauerstoffatome in Phosphaten, Arsenaten und Oxiden die Formulierung, welche π -Bindungen zeigt, verwendet (vgl. Abbildung 0.1 auf Seite xix), eine Oktett-Aufweitung soll durch die Doppelbindungen nicht impliziert werden.

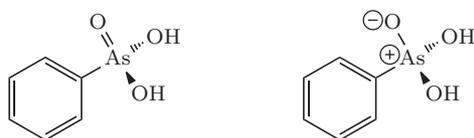


Abbildung 0.1.: Mögliche LEWIS-Schreibweisen für Verbindungen (hier am Beispiel der Phenylarsonsäure), bei denen die Formulierung einer Doppelbindung einer formalen Oktett-Aufweitung gleichkäme. Aus Gründen der Übersicht wird jedoch die linke Darstellung verwendet.

Auch die längste Reise beginnt
mit einem ersten Schritt.

(Laotse)

Teil I.

Einleitung

1. Kohlenhydrate – Moleküle mit großem Potential

Im Jahre 1972 kam eine Studie durch DONELLA H. MEADOWS und DENNIS L. MEADOWS im Auftrag des *Club of Rome* unter dem Titel *The Limits to Growth* zu der Schlussfolgerung, dass die Erde durch fortschreitendes Bevölkerungswachstum und die Industrialisierung einer immer größer werdenden Zahl von Volkswirtschaften vor dem Hintergrund der Endlichkeit natürlicher Ressourcen im Laufe eines Jahrhunderts an ihre absoluten Wachstumsgrenzen stoßen wird.^[3] Insbesondere die begrenzte Verfügbarkeit fossiler Energieträger – und hier im speziellen des Erdöls – bei stetig wachsender Nachfrage wurde Anfang des Jahres 2008 anhand stark steigender Rohstoff-Preise deutlich und als Gefahr für die weitere Entwicklung der Weltwirtschaft angesehen. Da Erdöl gleichzeitig einen der wichtigsten Grundstoffe der chemischen Industrie darstellt, bestehen seit längerer Zeit Bestrebungen, alternative Zugangswege zu Energieträgern und Grundstoffen der chemischen Industrie zu finden, wobei vorzugsweise nachwachsende Rohstoffe als Ausgangspunkt dienen sollen.

In diesem Zusammenhang rücken Kohlenhydrate seit geraumer Zeit in das Zentrum chemischer Grundlagenforschung, da diese Naturstoffklasse mit einem Anteil von mehreren Milliarden Tonnen und einer jährlichen *de novo*-Synthese von schätzungsweise mehr als 2×10^{11} Tonnen pro Jahr den größten Gewichtsanteil an der gesamten Biosphäre ausmacht.^[4]

Obwohl die Menschheit seit frühester Zeit Kohlenhydrate in ihren unterschiedlichsten Erscheinungsformen kennt, beschränkt sich ihre Nutzung bisher weitgehend auf ihre physikalischen Eigenschaften als Brennstoff (Cellulose in Form von Holz, Spelzen und Blättern), als Baustoff (Cellulose in Form von Holz und Bambus), als Lebensmittelzusatzstoff (Saccharose, Fructose und Glucose als Süßungsmittel) sowie als geeigneter Grundstoff der Papierindustrie (Cellulose in Form von Holz). Der bedeutsamste Prozess, in welchem eine chemische Modifizierung der Kohlenhydrate erfolgt, stellt bis zum heutigen Tag die alkoholische Gärung zur Gewinnung von Ethanol dar, die trockene Destillation von Holz – zur Gewinnung von Essigsäure und Methanol – ist nach Entwicklung der Synthesegaschemie und des MONSANTO-Verfahrens nur noch von historischem Interesse.^[5]

Die Ursache für diese eher zurückhaltende Anwendung von Kohlenhydraten als Edukten liegt in deren vielseitigem molekularem Bau begründet. Natürliche Kohlenhydrate umfassen in erster Linie Vertreter, welche fünf oder sechs Kohlenstoffatome enthalten. Je nach Art der Carbonyl-Funktionalität unterscheidet man dabei zwischen Aldopentosen (Ribose, Arabinose, Xylose und Lyxose), Ketopentosen (Ribulose und Xylulose), Aldohexosen (Allose, Altrose, Glucose, Mannose, Gulose, Idose, Galactose und Talose) und Kethexosen (Psicose, Fructose, Sorbose und Tagatose), die sich innerhalb der einzelnen

Gruppen nur in der relativen stereochemischen Anordnung der freien Hydroxyl-Gruppen voneinander unterscheiden. Eine zusätzliche Differenzierung erfolgt dabei durch das Auftreten jeder genannten Verbindung in Form zweier Enantiomere (D und L), von denen in der Natur die D-Form dominiert. Die einzelnen Verbindungen liegen durch intramolekulare Addition einer Hydroxyl-Gruppe an die Carbonyl-Gruppe in Form fünfgliedriger (furanoider) und sechsgliedriger (pyranoider) cyclischer Halbacetale vor, die sich durch die Orientierung der Hydroxyl-Gruppe am anomeren Kohlenstoffatom zusätzlich voneinander unterscheiden. Zwischen diesen einzelnen Formen der α -Furanose, β -Furanose, α -Pyranose und β -Pyranose besteht in Lösung ein dynamisches Gleichgewicht, welches durch die mögliche Anwesenheit der offenkettigen Form des Kohlenhydrats und dessen Hydrat sowie die mögliche gegenseitige Umwandlung der Aldosen und Ketosen im Sinne der Keto-Enol-Tautomerisierung zusätzlich an Komplexität gewinnt.^[6]

Diese Vielseitigkeit birgt einerseits zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten, erfordert aber aufgrund der Ähnlichkeit der reaktiven Stellen bei der gezielten Synthese kohlenhydratbasierter Verbindungen unter Laborbedingungen eine ausgefeilte Schutzgruppen-Chemie. Letztere erschwert dabei die Entwicklung industriell interessanter Prozesse und stellt die Nachhaltigkeit dieser „grünen Chemie“ in Frage. Seit einiger Zeit gibt es daher Bestrebungen, ein einheitliches Konzept über die Regioselektivität von Kohlenhydraten und deren Derivaten bei der Bildung von Chelat-Verbindungen in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen zu entwickeln. Belastbare Daten über verschiedene Bindungsmodi auf der Grundlage von Einkristall-Röntgenstrukturanalysen waren dabei bis vor wenigen Jahren nicht nur für Kohlenhydrate und Polyole, sondern darüberhinaus auch für einfache Dirole nur in spärlicher Zahl vorhanden. Erst in jüngerer Vergangenheit wurden beispielsweise Arbeiten über Kohlenhydrat- und Polyolato-Verbindungen der Übergangsmetalle Palladium^[7–14], Kupfer^[15–29], Eisen^[30–34], Nickel^[29,35], Rhenium^[36–38], Cobalt^[39,40], Ruthenium^[41] und Mangan^[42] publiziert. Auch Verbindungen von Kohlenhydraten und Polyolen mit Hauptgruppen-Elementen wie Blei^[43–46], Beryllium^[45], Bor^[47–49], Wismut^[50,51], Antimon^[51,52], Aluminium^[26,30], Gallium^[30], Selen^[53] und Tellur^[54] konnten mittlerweile in ihrem molekularen Bau gesichert werden.

Die gewonnenen Erkenntnisse erlauben dabei einen Einblick in mögliche Transportformen von Elementen in Organismen, in welchen Kohlenhydrate und deren Stoffwechselprodukte als mögliche Bindungspartner in großer Zahl auftreten. Dies zeigt nicht nur neue Ansatzpunkte zur Entwicklung von Medikamenten zur Behandlung entsprechender Mangelkrankheiten auf, sondern ermöglicht darüberhinaus auch die schrittweise Aufklärung der chemischen Hintergründe der Biomineralisation. Letztgenannter Punkt steht dabei für das Element Silicium an der Nahtstelle zwischen biochemischer Grundlagenforschung und industrieller Anwendung: während die technische Synthese von Zeolithen unter großem Aufwand – hohe pH-Werte, Drücke, Temperaturen, Reaktionszeiten, Konzentrationen – erfolgt, gelingt es Kieselalgen, unter physiologischen Bedingungen – neutrale pH-Werte, normale Drücke, niedrige Temperaturen – in kurzer Zeit wohlgeordnete Exoskelette aufzubauen. Dies überrascht vor dem Hintergrund der hohen Polykondensationsneigung und damit verbundenen geringen Konzentration freier Kieselsäure in wässriger Lösung^[55], welche das Vorhandensein einer bisher unbekanntem Transport-

oder Speicherform des Siliciums nahelegt.¹ Polyhydroxyl-Verbindungen erscheinen dabei angesichts der Oxophilie dieses Elements als geeignete Bindungspartner und kürzlich konnten zahlreiche Derivate tetra- und pentakoordinierten Siliciums und seines schwereren Homologen Germanium mit Polyolen, Nucleosiden, Glycosiden, Kohlenhydraten und Hydroxycarbonsäuren in Lösung und im Festkörper charakterisiert werden. [56–66] Diese Verbindungen sind dabei unter wässrigen Bedingungen nur im alkalischen Milieu beständig und zerfallen bei Annäherung an physiologische pH-Werte unter Spaltung von Si–O–C-Bindungen. [57,59,67] Die Antwort auf die Frage der reversiblen, kontrollierten Polykondensation und Depolymerisation des Siliciums in Form einer definierten molekularen Spezies konnte bisher nicht gefunden werden.

Insgesamt fehlt ein einheitliches Konzept, welches die Stabilität und Inertheit von Diol- und Polyol-Verbindungen der unterschiedlichen Elemente in Abhängigkeit der Acidität und Zähigkeit des Chelatbildners sowie der Größe, Oxidationsstufe, Koordinationszahl und -geometrie des Zentralatoms erfasst und somit die gezielte Synthese von Polyolato-Derivaten abgestimmter Reaktivität ermöglicht.

¹Orthokieselsäure besteht als solche im wässrig-neutralen Medium nur bei Konzentrationen von etwa 1 mmol L^{-1} , bei höherer Konzentration erfolgt Polykondensation mit abschließender Abscheidung von Siliciumdioxid. [55]

2. Zielsetzung dieser Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuartiger Ethylendioxy-Verbindungen des fünfwertigen Phosphors, Arsens, Antimons und Wismuts, wobei der Schwerpunkt auf der Herstellung neutraler, heteroleptischer Spiroverbindungen mit Diolen und Hydroxycarbonsäuren als Chelat-Liganden lag. Die jeweils noch verbleibende fünfte Valenz am Zentralatom sollte dabei in erster Linie von einfachen Gruppen wie Phenyl (Phosphor, Arsen, Antimon), Alkoxy (Phosphor, Arsen, Antimon) und Hydroxyl (Arsen), aber auch von einfachen Atomen wie Wasserstoff (Phosphor) abgesättigt werden. In einigen Fällen wurden auch von diesen einfachen Bindungspartnern abgeleitete Molekülfragmente verwendet. Die so gewonnenen Spiroarsorane sollten als Schräganaloge des Siliciums mit den bereits bekannten Spiroestern dieses Elements verglichen werden (vgl. Abbildung 2.1).

Im Falle des Kohlenstoffs sollten sowohl symmetrische als auch asymmetrische Chelatester der in freier Form unbekanntes Orthokohlensäure, $C(OH)_4$, mit Spirostruktur gewonnen werden, um vergleichende Aussagen zu den korrespondierenden Silicium-Verbindungen zu ermöglichen. Darüber hinaus sollten diese cyclischen Orthocarbonate eine Untersuchung der zwischen Kohlenstoff und Phosphor bestehenden Schräganalogie erlauben. Die „Asymmetrie“ wurde dabei in jedem Fall mittels chelatisierendem gebundenem Brenzkatechin verwirklicht (vgl. Abbildung 2.2 auf der nächsten Seite).

Die Darstellung entsprechender Spiroselenurane und Spirotellurane sollte als „Klammer“ die beiden erstgenannten Themenkomplexe verbinden und abrunden, da von diesen Molekülen, welche aufgrund ihrer Wertigkeit – es sollten hierbei bevorzugt Selen(IV) sowie Tellur(IV) als Zentralatome zum Einsatz kommen – sowohl den entsprechenden Kohlenstoff-Verbindungen (hinsichtlich Zahl der gebundenen Liganden) als auch denjenigen der Pnicogene (ein freies Elektronenpaar als fünfter „Ligand“) nahestehen, eine eingehendere Betrachtung sowie eine intensive Diskussion der Gemeinsamkeiten erfolgen sollte. Die Gültigkeit sowie das Ausmaß der zwischen den zugehörigen Elementen bestehenden Schräganalogie sowie der sterische Einfluss des freien Elektronenpaares sollte



Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit untersuchten pentakoordinierten Spiroverbindungen im Vergleich zu ihren Silicium-Analoga. E = P, As, Sb; R = Ph, OH, OR.

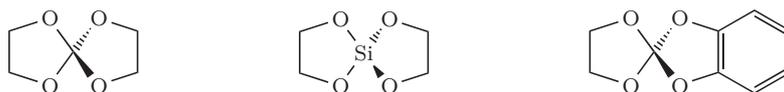


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit untersuchten tetrakoordinierten Spiroverbindungen des Kohlenstoffs im Vergleich zu ihren Silicium-Analoga.



Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit untersuchten tetrakoordinierten Spiroverbindungen des Selens und Tellurs.

ermittelt werden (vgl. Abbildung 2.3).

Hierzu sollten jeweils geeignete Ausgangsverbindungen gefunden und die zur Bildung der gewünschten Zielmoleküle notwendigen experimentellen Bedingungen optimiert werden. Der Fortschritt und Erfolg der einzelnen Syntheseveruche sollte spektroskopisch kontrolliert erfolgen, wobei insbesondere kernresonanzspektroskopische Untersuchungsmethoden Verwendung fanden. Erhaltene Reaktionsprodukte und isolierbare Vorstufen sollten mit Hilfe spektroskopischer Methoden eingehend charakterisiert und – soweit möglich – mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse in ihrem molekularen Bau gesichert werden.

Die Übertragbarkeit der so gewonnenen Erkenntnisse auf Polyole, geschützte Kohlenhydrate, reduzierende Zucker, natürliche Hydroxycarbonsäuren und Nucleoside sollte überprüft und zur Herstellung entsprechender Spiroverbindungen herangezogen werden. Ferner sollte die Darstellung von Spiroverbindungen der genannten Elemente unter Verwendung von Aminolen, Hydroxythiolen und natürlichen Aminosäuren als Chelat-Liganden untersucht werden.

In einem weiteren Schritt sollten mehrkernige aromatische und aliphatische Arsonsäure-Derivate dargestellt und auf ihr Kondensationsverhalten gegenüber polyfunktionellen Alkoholen hin untersucht werden. Die hierfür notwendigen experimentellen Bedingungen sollten erarbeitet und auf ihre Anwendbarkeit gegenüber Kohlenhydraten und deren verwandte, natürliche Chelat-Liganden überprüft werden.

Die Untersuchung der Hydrolyse-Stabilität der dargestellten Spiroverbindungen sollte in jedem Fall erfolgen, wobei durch die Anwendung sowohl alkalischer als auch neutraler und saurer Hydrolyse-Bedingungen Aussagen über die Persistenz der untersuchten Spirostrukturen in physiologischem Milieu ermöglicht werden sollten. Ergänzend hierzu sollte für Derivate des fünfwertigen Arsens der Einfluss der Art und des Substitutionsmusters des fünften Substituenten auf das Hydrolyse-Verhalten hin untersucht werden. Die hierfür notwendigen Spiroverbindungen sollten ebenfalls erschöpfend charakterisiert werden.

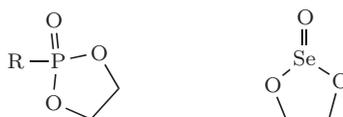


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit untersuchten cyclischen Ester der Selenigen Säure und Orthophosphorsäure(-Derivaten). R = OH, Ph, H.

Anhand cyclischer Ester der Selenigen Säure und Phosphorsäure-Derivaten analog Abbildung 2.4 sollte der Einfluss eines – formal – doppelgebundenen Sauerstoffatoms am Zentralatom auf Synthese, Struktur, spektroskopische Eigenschaften und hydrolytische Stabilität unter physiologischen Bedingungen erarbeitet werden.

Anhand der gewonnenen analytischen Daten sollten für alle bearbeiteten Verbindungsklassen Regeln über den Einfluss des Chelat-Bildners und dessen Substitutionsmuster auf Bindungslängen und -winkel, hydrolytische Stabilität und spektroskopische Kenngrößen abgeleitet werden, um die eindeutige Identifizierung bisher unbekannter Vertreter dieser Verbindungsklassen zu ermöglichen.

Parallel zu den präparativen Arbeiten sollten DFT-Berechnungen hinsichtlich thermodynamischer und kernresonanzspektroskopischer Kenngrößen einiger repräsentativer Verbindungsreihen mit Hilfe des Softwarepakets *Gaussian 03* durchgeführt und – soweit möglich – mit experimentellen Daten verglichen werden.

Eine Interpretation der berechneten Reaktionsenergien sollte zur Bewertung der Eignung diverser Reaktionspfade hinsichtlich zielgerichteter Synthesepfaden dienen. Desweiteren sollten Abschätzungen über Dimerisierungstendenzen ermöglicht werden, die anhand einfacher Molekülmodelle nur in untergeordnetem Maß erfolgen können.

Berechnungen zu den Reaktionsenergien der vollständigen Spaltung der untersuchten Zielmoleküle in freie Liganden und der den Chelatestern zugrundeliegenden Säuren sollten Aussagen über die zu erwartende hydrolytische Stabilität erlauben.

Teil II.

Ergebnisse

3. Ester der Oxosäuren pentakoordinierter Pentete

3.1. Verbindungen des Phosphors

3.1.1. Hydridospirophosphorane

3.1.1.1. $\text{P(H)(AnErytH}_2)_2$ (**1**)

Wird Tris(*N,N*-dimethylamino)phosphan mit Anhydroerythrit in einem Stoffmengenverhältnis von 1:2 in Toluol als Lösemittel bis zum Sistieren der Entwicklung gasförmiger Reaktionsprodukte erhitzt, so kann nach anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur ein kristalliner Feststoff isoliert werden, der mittels einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse in seinem molekularen Bau aufgeklärt werden konnte.

1 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit umfasst ein vollständiges Molekül. Solvens-Moleküle konnten im Verlauf der Strukturverfeinerung nicht lokalisiert werden.

Den molekularen Bau der Verbindung zeigt Abbildung 3.1 auf der nächsten Seite. Das phosphorgebundene Wasserstoffatom konnte im Verlauf der Strukturverfeinerung frei gefunden werden. Das Zentralatom steht im Zentrum einer trigonalen Bipyramide, die mit einem Wert von 4.6 % auf der BERRY-Pseudorotationskoordinate in Richtung einer quadratisch-pyramidalen Koordinationsumgebung verzerrt ist. Im untersuchten Kristall liegt das *syn/syn*-Isomer vor.

Die axialen P–O-Bindungen übertreffen in ihrer Länge die entsprechenden äquatorialen Bindungen. Der Winkel zwischen den axialen Bindungspartnern weist gegenüber dem Idealwert eine leichte Stauchung zum phosphorgebundenen Wasserstoffatom auf.

Beide Chelat-Fünfringe treten in einer Briefumschlagkonformation auf, wohingegen die *meso*-Oxolanringe der beiden Diolen jeweils eine *twist*-Konformation einnehmen. Die O–C–O-Torsionswinkel der beiden Chelatringe konnten zu etwa 17° bestimmt werden. Die durch diese beiden Ringe gelegten Ausgleichsebenen schneiden einander unter einem Winkel von etwas unter 71°.

Die Kristallstruktur von **1** weist mehrere C–H···O-Kontakte auf, deren Reichweite die Summe der van-der-Waals-Radien der daran beteiligten Atome um bis zu 0.2 Å unterschreitet. Diese treten sowohl zwischen Wasserstoffatomen der HCO-Gruppen einerseits und dem intracyclischen Sauerstoffatom der Oxolanringe andererseits als auch zwischen Wasserstoffatomen der Methylen-Gruppen und den in äquatorialer Position an das Zentralatom bindenden Sauerstoffatomen auf (vgl. Abbildung 3.2 auf Seite 11), wodurch Schichten von C–H···O-verknüpften Molekülen innerhalb der von *a* und *c* aufgespannten Ebene entstehen. Das phosphorgebundene Wasserstoffatom ist nicht Teil eines

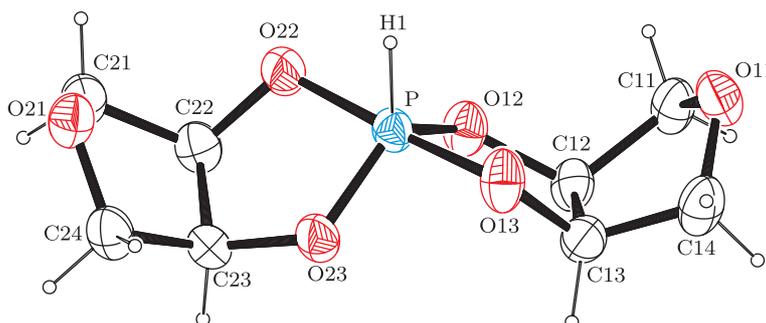


Abbildung 3.1.: Molekülstruktur von $P(H)(AnErytH_{-2})_2$ (**1**). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Abstände in Å: P–O23 1.609(2), P–O12 1.610(2), P–O22 1.665(3), P–O13 1.667(3), P–H1 1.28(3), O12–C12 1.436(4), O13–C13 1.425(5), C12–C13 1.528(5), O22–C22 1.422(5), O23–C23 1.432(4), C22–C23 1.528(5).

Winkel in °: O23–P–O12 119.76(12), O23–P–O22 91.12(13), O12–P–O22 90.53(13), O23–P–O13 91.16(14), O12–P–O13 90.86(13), O22–P–O13 176.32(14), O23–P–H1 120.3(14), O12–P–H1 119.9(14), O22–P–H1 85(2), O13–P–H1 91(2).

Torsionswinkel in °: O12–C12–C13–O13 $-18.4(4)$, O22–C22–C23–O23 $-17.0(4)$.

Faltungparameter nach CREMER und POPLE^[70]: P–O12–C12–C13–O13 $Q_2 = 0.251(4)$ Å, $\phi_2 = 136.8(9)^\circ$, Briefumschlag an O13 (5E , ${}^{O13}E$); P–O22–C22–C23–O23 $Q_2 = 0.232(4)$ Å, $\phi_2 = 42.3(10)^\circ$, Briefumschlag an O22 (E_2 , E_{O22}); O11–C11–C12–C13–C14 $Q_2 = 0.365(5)$ Å, $\phi_2 = 161.0(8)^\circ$, *twisted* an C14–O11 (5T_1 , ${}^{C14}T_{O11}$); O21–C21–C22–C23–C24 $Q_2 = 0.388(4)$ Å, $\phi_2 = 14.7(7)^\circ$, *twisted* an O21–C21 (1T_2 , ${}^{O21}T_{C21}$).

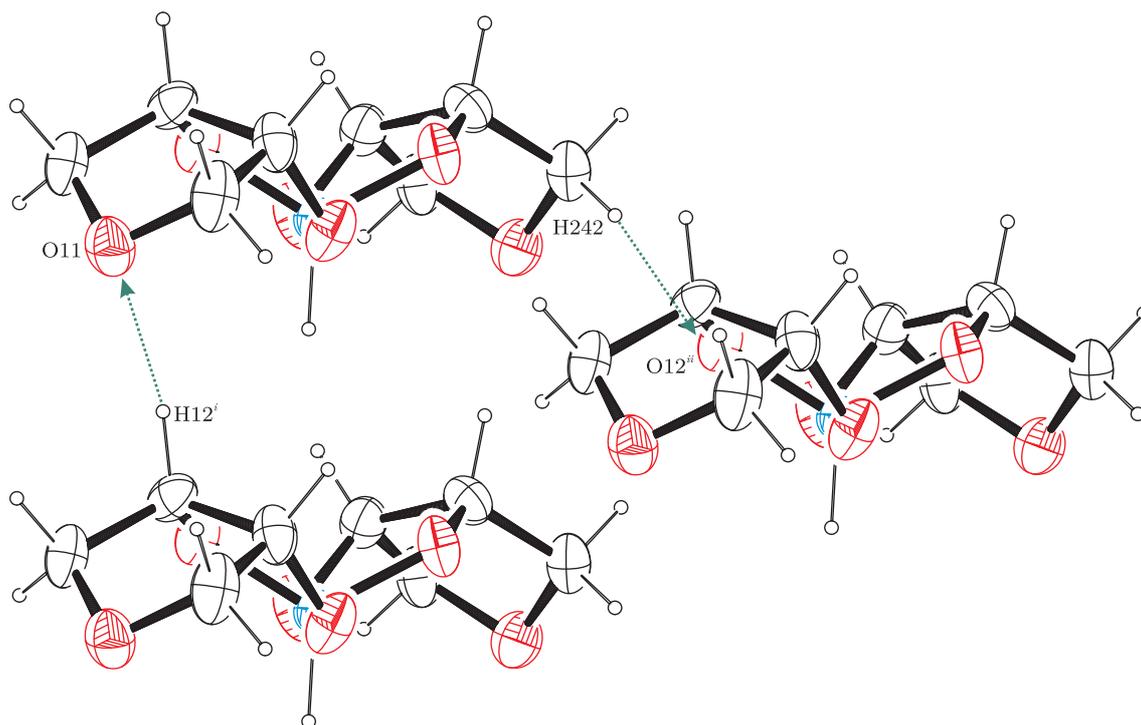


Abbildung 3.2.: Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von $\text{P(H)(AnErytH}_{-2})_2$ (**1**) mit Blickrichtung entlang $[010]$. Dargestellt sind C–H \cdots O-Kontakte (grün).

Abstände in Å: H12ⁱ–O11 2.520, H242–O12ⁱⁱ 2.504. **Winkel** in °: C12ⁱ–H12ⁱ–O11 142.11, C24–H242–O12ⁱⁱ 174.88. **Symmetrie-Operationen:** ⁱ $x + 1, y, z$; ⁱⁱ $x + 1, y, z + 1$.

Wasserstoff-Brückenbindungssystem. Die C–H \cdots O-Kontakte bestehen dabei als anti-drome Ketten, denen nach graphensatztheoretischer Analyse auf unärer Ebene ein Deskriptor $N_1 = C_1^1(4)C_1^1(6)$ zukommt.

Werden Kristalle von **1** in Deuteriochloroform gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht, so zeigen sich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum insgesamt drei Resonanzen zwischen -18 und -22 ppm, die sich bei Verzicht auf Protonenentkopplung als Signalgruppen zeigen. Letztere stellen in zwei Fällen Dupletts von Quintetts und in einem Fall ein Duplett von Multipletts dar. Sowohl die Zahl der Signal-Gruppen als auch das Aufspaltungsmuster stehen in Einklang mit dem Auftreten der drei Stereoisomere der Verbindung – *anti/anti*, *syn/anti* und *syn/syn* – im Lösungsgleichgewicht, die einerseits C_s -, andererseits C_2 -Symmetrie besitzen. Die Intensitätsverhältnisse der drei Signale in einem Verhältnis von 1:5:4 sprechen für relative Unterschiede in der freien Enthalpie der drei Isomere von etwa 0.6 kJ mol^{-1} und 4.0 kJ mol^{-1} relativ zum stabilsten Isomer, das exclusive Vorliegen eines der Isomere im Festkörper konnte durch Abgleich des gemessenen und des aus den Einkristall-Röntgenstrukturdaten simulierten Pulverdiffraktogramms belegt werden.

Im zugehörigen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigen sich für jedes der Kohlenstoffatome des Anhydroerythrits insgesamt vier Signal-Gruppen, wobei die Resonanzen des unmittelbar

Tabelle 3.1.: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -CIS-Werte für $\text{P}(\text{H})(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (**1**). Die Numerierung der Isomere erfolgte dabei nach aufsteigender Energie, d.h. sinkender Intensität vergleichbarer Signale.

	C_α	C_β	HCO
	ppm	ppm	ppm
δ – Isomer 1	73.8	74.7	4.0
$\Delta\delta$ – Isomer 1	2.3	1.8	0.1
δ – Isomer 2	74.1	74.5	3.5
$\Delta\delta$ – Isomer 2	2.6	1.6	-0.4
δ – Isomer 3	75.5	74.2	4.6
$\Delta\delta$ – Isomer 3	4.0	1.3	0.7

an die chelatisierenden Sauerstoffatome bindenden Kohlenstoffatome im Vergleich zu reinem Anhydroerythrit eine Tieffeldverschiebung erfahren. Auch die Methylen-Gruppen werden im Verhältnis zum reinen Diol bei etwas tieferem Feld detektiert, wobei der Verschiebungsbetrag geringer ist (vgl. Tabelle 3.1).

Ein Protonen-Spektrum der Verbindung zeigt drei Dupletts zwischen 7.26 und 7.13 ppm, die durch das phosphorgebundene Wasserstoffatom verursacht werden. Die P–H-Kopplungskonstante konnte für die drei stereoisomeren Produkte zu Beträgen zwischen 822 und 832 Hz bestimmt werden. Die Wasserstoffatome der HCO-Gruppen der Verbindung weisen gegenüber reinem Anhydroerythrit eine Tieffeldverschiebung auf, wohingegen für die Protonen der Methylen-Gruppen sowohl Hoch- als auch Tieffeldverschiebungen beobachtet werden.

Die Anwesenheit einer P–H-Bindung wird auch durch die Ergebnisse eines Infrarot- und eines Ramanspektrums bestätigt. Gleichzeitig belegen schwingungsspektroskopische Untersuchungen die Abwesenheit freier Hydroxyl-Gruppen im Festkörper. Ein Massenspektrum zeigt den um die Masse eines Protons vermehrten Molekülionenpeak.

Die Substanz besitzt weder im gelösten Zustand noch im Festkörper Stabilität gegenüber hydrolytischer Spaltung: nach Zugabe von Wasser zu einer Lösung der Verbindung oder einigen Minuten Luftkontakt weisen NMR-spektroskopische Befunde auf eine fortschrittene Spaltung der Substanz in Anhydroerythrit und mehrere phosphorhaltige Spezies hin. Das für das Hydridospirophosphan typische Signal im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann nicht mehr detektiert werden.

Ein diesen Befunden weitgehend analoges Bild zeigen die ausgehend von *cis*-Cyclohexan-1,2-diol und *rac-trans*-Cyclohexan-1,2-diol synthetisierten Hydridospirophosphorane, wobei für ersteres Diol die Molekülstruktur mittels einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte.

3.1.1.2. $\text{P}(\text{H})(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf2,3H}_{-2})_2$ (**2**)

Erhitzt man eine Suspension von Methyl- β -D-ribofuranosid in Dioxan in Gegenwart eines halben Äquivalents Tris(*N,N*-dimethylamino)phosphan, so werden gasförmige Reak-

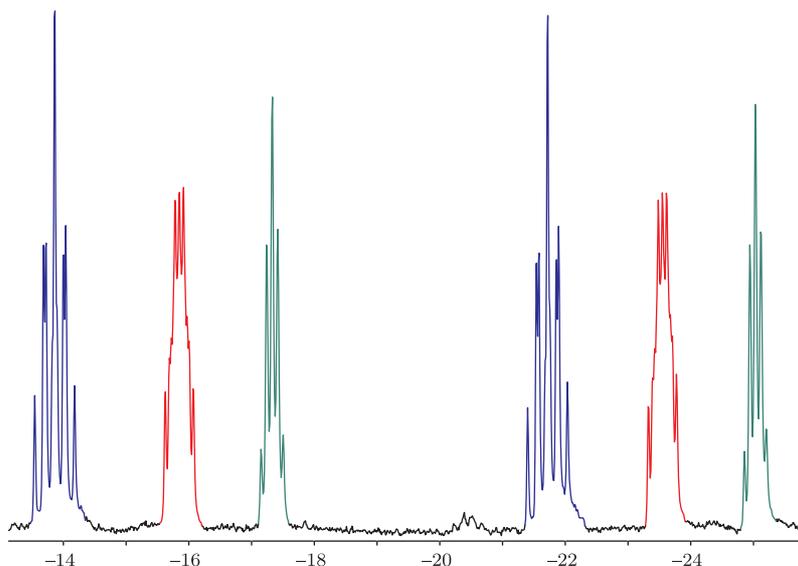


Abbildung 3.3.: ^{31}P -NMR-Spektrum von $\text{P}(\text{H})(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf2,3H-}_2)_2$ (**2**) (gemessen in CDCl_3). Die jeweils zueinandergehörenden Signale der drei Stereoisomere wurden farblich hervorgehoben.

tionsprodukte freigesetzt. Entfernt man nach Beendigung der Gasentwicklung das Lösemittel unter vermindertem Druck vollständig, so verbleibt ein farbloser Feststoff, der auch nach zahlreichen Umkristallisationsversuchen nicht in einer für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeigneten Form erhalten werden konnte. Die spektroskopischen Befunde belegen jedoch die erfolgreiche Bildung eines sich von diesem Glycosid ableitenden Hydridospirophosphorans.

Eine Lösung von **2** in Deuteriochloroform zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum drei Signale zwischen -18 ppm und -21 ppm, was auf die Anwesenheit der drei möglichen *syn-anti*-Isomere im Lösungsgleichgewicht hinweist. Aus dem Intensitätsverhältnis der Signale von rund 7:8:5 errechnet sich ein Unterschied in der freien Enthalpie der drei Isomere untereinander von 0.3 kJ mol^{-1} und 1.2 kJ mol^{-1} relativ zum stabilsten Isomer. Das protonengekoppelte Phosphor-Spektrum ist in Abbildung 3.3 gezeigt und belegt die Anwesenheit eines phosphorgebundenen Wasserstoffatoms.

Das zugehörige $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ebenfalls einen vervielfachten Signalsatz, welcher mit der Anwesenheit aller drei Stereoisomere der Verbindung in Einklang steht. Das Signalmuster sowie die Aufspaltung der Signale in Dubletts belegen die Bindung an das Phosphoratom, welche bevorzugt in 2,3-Position des Glycosids erfolgt sein sollte. Aussagen über mögliche Hochfeld- und Tieffeldverschiebungen der Resonanzen des Methyl- β -D-ribofuranosids durch die Chelatisierung des Phosphoratoms können aufgrund der Unlöslichkeit des reinen Glycosids in Deuteriochloroform nicht erfolgen.

Ein Protonen-NMR-Spektrum weist die typischen Dubletts bei tiefem Feld auf. Der Betrag der Phosphor-Wasserstoff-Kopplungskonstanten konnte zu Werten zwischen 842 Hz und 859 Hz bestimmt werden.

Sowohl das Infrarot-Spektrum der Verbindung als auch das Raman-Spektrum enthalten eine Absorption respektive Emission in dem für P–H-Bindungen typischen Bereich. Die Bildung der gesuchten Spiroverbindung wird ferner durch ein Massenspektrum, welches den um die Masse eines Protons vermehrten Molekülionenpeak zeigt, untermauert.

Die Substanz besitzt keine Stabilität gegenüber Wasser: längerer Luftkontakt oder die Zugabe von Wasser zu einer Lösung der Verbindung in Deuteriochloroform bewirkt die Zerstörung des Spiro-Motivs.

3.1.1.3. Umsetzungen mit anderen vicinalen Diolen und Glycosiden

Neben den bisher beschriebenen Umsetzungen wurden auch Versuche unternommen, weitere Diole und Glycoside als chelatisierende Bindungspartner für Hydridospirophosphorane zu verwenden. Obwohl die experimentellen Bedingungen sich dabei grundsätzlich nicht von denen derjenigen Syntheseversuche unterschieden, die in den meisten Fällen auch mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisierbare Produkte ergeben hatten, konnten keine weiteren definierten Produkte mit dem gewünschten Spiromotiv erhalten werden.

Die Umsetzungen von Tris(*N,N*-dimethylamino)phosphan mit sterisch anspruchsvolleren Diolen wie 1,1'-Bicyclopentyl-1,1'-diol und 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol führten auch nach längerem Erwärmen nur zu öligen und glasig-erstarrten Produktgemischen, in denen nach NMR-spektroskopischen Befunden weiterhin dreiwertige Phosphor-Verbindungen vorlagen. Bei Einsatz von 1,2-Di-*tert*-butyl-ethan-1,2-diol in Toluol als Lösemittel konnte nach mehrstündigem Erhitzen das Diol nahezu in quantitativer Ausbeute wieder in kristalliner Form zurückerhalten werden.

Versuche, Methyl- β -D-xylopyranosid mit Tris(*N,N*-dimethylamino)phosphan in Dioxan umzusetzen, erbrachten nach Entfernen des Lösemittels einen gallertartigen Feststoff. Dieser stellt nach den Ergebnissen eines $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums ein unübersichtliches Gemisch phosphat- oder phosphonathaltiger Spezies in Kombination mit Resten dreiwertiger Phosphor-Verbindungen dar.

Auch Umsetzungen mit Methyl- α -D-mannopyranosid und Ribose in Dioxan verliefen erfolglos: im Falle des Glycosids konnte dieses in nichtumgesetzter Form wieder erhalten werden, im Falle des ungeschützten Zuckers wurde nur ein öliges, übelriechendes Reaktionsgemisch erhalten.

Die Reaktion von Tris(*N,N*-dimethylamino)phosphan mit 5-Methyluridin führt ebenso wie die Umsetzung mit 1,2-*O*-Isopropyliden-D-glucofuranose (jeweils in Dioxan als Lösemittel) nach kernresonanzspektroskopischen Befunden in erster Linie zu Verbindungen mit dreiwertigem Phosphor.

3.1.1.4. P(H)(s-LactacH₂)₂ (3)

Wird Phosphortrichlorid mit einer doppeltäquivalenten Menge von (*S*)-Milchsäure in Tetrahydrofuran zur Reaktion gebracht, so kann nach Entfernen des Lösemittels und anschließender Umkristallisation aus siedendem Acetonitril ein kristalliner Feststoff isoliert werden, der einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zugänglich gemacht wurde.

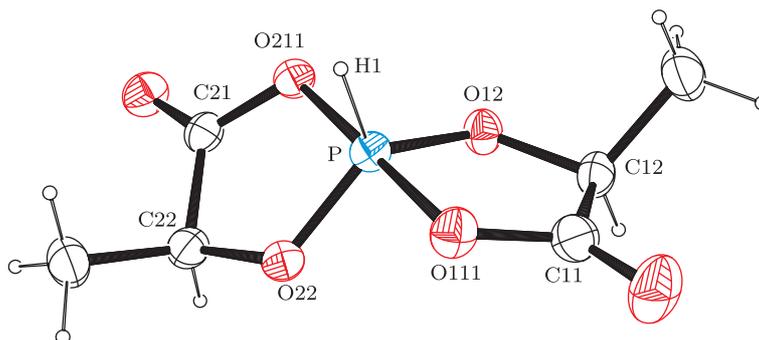


Abbildung 3.4.: Molekülstruktur von $P(H)(s\text{-LactachH}_{-2})_2$ (**3**). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Abstände in Å: P–O12 1.5819(12), P–O22 1.5821(12), P–O111 1.7140(12), P–O211 1.7338(12), P–H1 1.28(2), O12–C12 1.4472(19), O22–C22 1.4472(19), O111–C11 1.337(2), O211–C21 1.330(2), C11–C12 1.510(2), C21–C22 1.508(2).

Winkel in °: O12–P–O22 125.56(7), O12–P–O111 91.71(6), O22–P–O111 88.43(6), O12–P–O211 87.35(6), O22–P–O211 91.05(6), O111–P–O211 178.39(7), O12–P–H1 116.7(9), O22–P–H1 117.7(9), O111–P–H1 92.5(10), O211–P–H1 89.1(10).

Torsionswinkel in °: O111–C11–C12–O12 0.41(19), O211–C21–C22–O22 –0.03(18).

Faltungswinkel nach CREMER und POPLER^[70]: P–O12–C12–C11–O111 keine Faltungsanalyse möglich, da $\tau = 2.7^\circ$; P–O22–C22–C21–O211 keine Faltungsanalyse möglich, da $\tau = 2.3^\circ$.

3 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem vollständigen Molekül, welches in Abbildung 3.4 gezeigt ist. Lösemittel-Moleküle treten in der Kristallstruktur nicht auf.

Abbildung 3.4 zeigt den Bau der Verbindung. Die Verzerrung des trigonal-bipyramidalen Koordinationspolyeders entlang des BERRY-Pfades beträgt 11.4 %. Das phosphorgebundene Wasserstoffatom konnte im Laufe der Strukturverfeinerung frei gefunden werden. Im untersuchten Kristall liegt das *syn/syn*-Isomer vor.

Die Sauerstoffatome der Carboxyl-Gruppe in axialer Position sind vom Zentralatom weiter entfernt als die alkoholischen Sauerstoffatome in der Ebene des Koordinationspolyeders. Die Bindungswinkel entsprechen weitgehend den Erwartungswerten.

Die O–C–C–O-Torsionswinkel innerhalb der Chelat-Fünfringe betragen etwa 0° . Die geringe Faltungsamplitude dieser beiden Ringe verhindert eine Konformationsanalyse. Die durch die Atome der beiden Chelatringe gelegten Ausgleichsebenen schneiden einander unter einem Winkel von rund 52° .

Die Kristallstruktur von **3** wird von mehreren C–H \cdots O-, P–H \cdots O- und C \cdots O-Kontakten geprägt, deren Länge die Summe der van-der-Waals-Radien der an ihrer Bildung beteiligten Atome um etwa 0.1 \AA unterschreitet. Diese treten zwischen den Wasserstoffatomen des asymmetrischen Kohlenstoffatoms und den doppelgebundenen Sauerstoffatomen der Carboxyl-Gruppe und den alkoholischen Sauerstoffatomen einerseits sowie den phosphorgebundenen Wasserstoffatomen und axialen Sauerstoffatomen andererseits auf. Die C \cdots O-Wechselwirkungen können sowohl zwischen den Carbonyl-Sauerstoffatomen

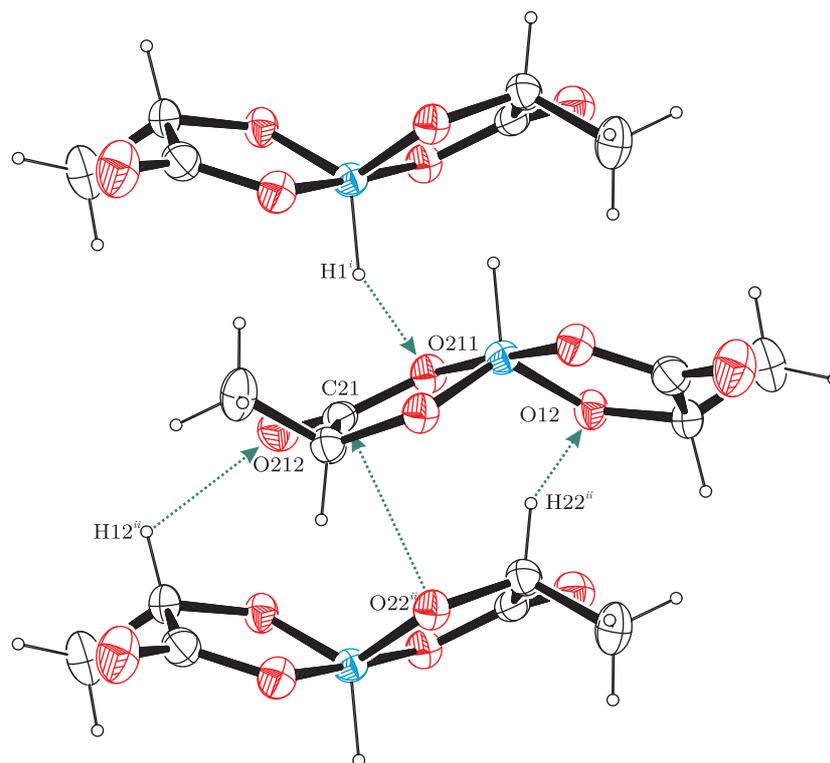


Abbildung 3.5.: Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von P(H)(s-LactacH₂)₂ (**3**) mit Blickrichtung entlang [010]. Dargestellt sind C-H···O-, P-H···O- und C···O-Kontakte (grün).

Abstände in Å: H1ⁱ-O211 2.56(2), H22ⁱⁱ-O12 2.613, H12ⁱⁱ-O212 2.528, O22ⁱⁱ-C21 3.074. **Winkel** in °: Pⁱ-H1ⁱ-O211 117.5(12), C22ⁱⁱ-H22ⁱⁱ-O12 124.90, C12ⁱⁱ-H12ⁱⁱ-O212 112.61. **Symmetrie-Operationen:** ⁱ $-x, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{5}{2}$; ⁱⁱ $-x, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{3}{2}$.

der Carboxyl-Gruppen und den stereogenen Kohlenstoffatomen einerseits als auch zwischen den alkoholischen Sauerstoffatomen und dem Kohlenstoffatom der Carbonsäure-Funktionalität andererseits beobachtet werden (vgl. Abbildung 3.5). Diese Kontakte bewirken die Verknüpfung der einzelnen Moleküle zu Schichten innerhalb der *bc*-Ebene. Eine Beschreibung der Kontakte im Sinne der Graphensatz-Notation erfordert für den unären Graphensatz einen Deskriptor $N_1 = C_1^1(3)C_1^1(3)C_1^1(4)$.

Eine Lösung der Verbindung in Deuteriochloroform zeigt im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zwei Signale ähnlicher Intensität um -44 ppm, welche unter Verzicht auf die Protonen-breitbandentkopplung als zwei Dubletts von Triplets detektiert werden. Der Wert der Kopplungskonstanten J_{P-H} unterscheidet sich für die beiden Spezies mit 921 Hz und 916 Hz nur wenig voneinander.

Auch das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zeigt die Anwesenheit zweier ähnlicher Spezies. Im Vergleich zu ungebundener (*S*)-Milchsäure werden die einander entsprechenden Kohlenstoff-Resonanzen alternierend bei höherem und bei tieferem Feld gefunden, wobei der Verschiebungsbetrag für die am weitesten vom Zentralatom entfernt liegenden Methyl-Gruppen

Tabelle 3.2.: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -cis-Werte für $\text{P}(\text{H})(\text{s-LactacH}_{-2})_2$ (**3**). Die Numerierung der Isomere erfolgte dabei nach abnehmender Intensität vergleichbarer Einzelsignale.

	COO	CO	CH_3	HCO
	ppm	ppm	ppm	ppm
δ – Isomer 1	169.1	73.5	18.6	4.8 – 4.7
$\Delta\delta$ – Isomer 1	–10.4	6.9	–1.5	0.4 – 0.3
δ – Isomer 2	169.0	73.2	17.8	4.8 – 4.7
$\Delta\delta$ – Isomer 2	–10.5	6.6	–2.3	0.4 – 0.3

am schwächsten ausgeprägt ist (vgl. Tabelle 3.2).

Das Protonen-Spektrum zeigt zwei Signaldubletts bei tiefem Feld um 7.6 ppm. Das Wasserstoffatom des Asymmetriezentrums erfährt durch die Bindung an das Phosphoratom eine Tieffeldverschiebung um 0.4 ppm. Die übrigen Wasserstoffatome erfahren leichte Tieffeldverschiebungen.

Schwingungsspektroskopisch konnte die Anwesenheit einer direkten P–H-Bindung belegt werden. Ein Massenspektrum zeigt den um die Masse eines Protons vermehrten Molekülionenpeak. Die Substanz wird durch Wasser zersetzt. Ähnliche metrische und spektroskopische Verhältnisse wurden für weitere α -Hydroxycarbonsäuren und L-Aminosäuren gefunden.

3.1.2. Phenylspiroposphorane

3.1.2.1. $\text{P}(\text{Ph})(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (**4**)

Lässt man eine Mischung von Tetrakis(2,2,2-trifluorethoxy)phenylphosphoran und Anhydroerythrit in einem Stoffmengenverhältnis von 1:2 in Dichlormethan 15 Tage lang bei Raumtemperatur miteinander reagieren, so kann $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch kein Edukt mehr nachgewiesen werden. Einengen der Reaktionslösung mit anschließender Lagerung bei 4 °C erbringt einen kristallinen Feststoff, dessen molekularer Bau mittels einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gesichert werden konnte.

4 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei vollständigen Molekülen, die in relativer Anordnung zueinander in Abbildung 3.6 auf der nächsten Seite gezeigt sind. Solvens-Moleküle treten in der Kristallstruktur nicht auf.

Die Koordinationsumgebungen der beiden Phosphoratome entsprechen quadratischen Pyramiden, wobei die Abweichung in Richtung trigonaler Bipyramiden für die beiden Zentral-Atome mit 24.2% und 7.8% unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Die Phenyl-Gruppe besetzt jeweils eine äquatoriale Position.

Die P–O-Bindungslängen und O–P–O-Winkel weisen in beiden Molekülen ähnliche Werte auf. Die C–P–O-Winkel liegen etwas oberhalb des Erwartungswerts von 90°.

Eine Konformationsanalyse der Chelat-Fünfringe zeigt, dass drei der vier Ringe in Briefumschlagkonformation vorliegen. Die durch die an ihrer Ausbildung beteiligten Atome gelegten Ausgleichsebenen innerhalb der beiden Moleküle schneiden einander unter

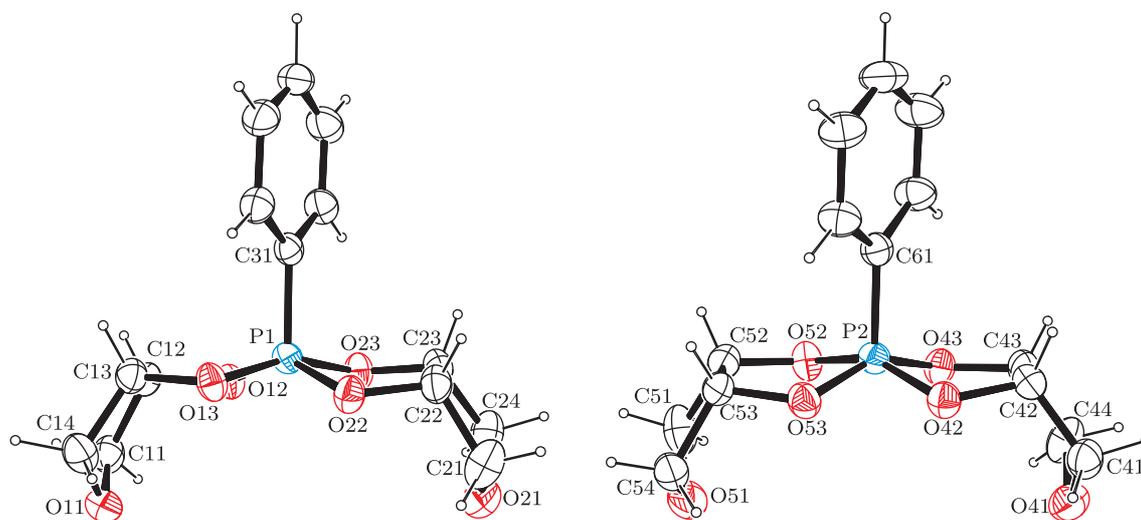


Abbildung 3.6.: Molekülstruktur von $P(\text{Ph})(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (**4**). Dargestellt sind beide Moleküle der asymmetrischen Einheit in relativer Orientierung zueinander. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Abstände in Å: P1–O12 1.6405(13), P1–O22 1.6422(14), P1–O13 1.6582(14), P1–O23 1.6683(14), P1–C31 1.808(2), O12–C12 1.432(2), O13–C13 1.426(2), O22–C22 1.429(2), O23–C23 1.420(2), C12–C13 1.538(3), C22–C23 1.532(3), P2–O53 1.6325(13), P2–O43 1.6423(14), P2–O42 1.6575(13), P2–O52 1.6675(14), P2–C61 1.799(2), O42–C42 1.422(2), O43–C43 1.429(2), O52–C52 1.418(2), O53–C53 1.419(2), C42–C43 1.546(3), C52–C53 1.538(3).

Winkel in °: O12–P1–O22 144.94(7), O12–P1–O13 89.98(7), O22–P1–O13 83.81(7), O12–P1–O23 83.52(7), O22–P1–O23 89.83(7), O13–P1–O23 158.57(7), O12–P1–C31 108.15(8), O22–P1–C31 106.91(8), O13–P1–C31 101.14(8), O23–P1–C31 100.29(8), O53–P2–O43 150.08(8), O53–P2–O42 83.30(7), O43–P2–O42 89.96(7), O53–P2–O52 89.63(7), O43–P2–O52 84.06(7), O42–P2–O52 154.56(8), O53–P2–C61 105.04(8), O43–P2–C61 104.87(8), O42–P2–C61 102.10(8), O52–P2–C61 103.33(8).

Torsionswinkel in °: O12–C12–C13–O13 3.9(2), O22–C22–C23–O23 2.9(2), O42–C42–C43–O43 –8.1(2), O52–C52–C53–O53 –0.6(2).

Faltungsparameter nach CREMER und POPLE^[70]: P1–O12–C12–C13–O13 $Q_2 = 0.2655(13)$ Å, $\phi_2 = 352.3(4)^\circ$, Briefumschlag an P1 (${}^1E, {}^{P1}E$); P–O22–C22–C23–O23 $Q_2 = 0.3001(13)$ Å, $\phi_2 = 355.1(4)^\circ$, Briefumschlag an P1 (${}^1E, {}^{P1}E$); O11–C11–C12–C13–O13 $Q_2 = 0.381(2)$ Å, $\phi_2 = 356.9(3)^\circ$, Briefumschlag an O11 (${}^1E, {}^{O11}E$); O21–C21–C22–C23–O23 $Q_2 = 0.356(2)$ Å, $\phi_2 = 357.4(4)^\circ$, Briefumschlag an O21 (${}^1E, {}^{O21}E$); P2–O42–C42–C43–O43 $Q_2 = 0.3139(14)$ Å, $\phi_2 = 13.8(4)^\circ$, *twisted* an P2–O42 (${}^1T_2, {}^{P2}T_{O42}$); P2–O52–C52–C53–O53 $Q_2 = 0.2625(14)$ Å, $\phi_2 = 1.1(4)^\circ$, Briefumschlag an P2 (${}^1E, {}^{P2}E$); O41–C41–C42–C43–O43 $Q_2 = 0.373(2)$ Å, $\phi_2 = 9.8(4)^\circ$, *twisted* an O41–C41 (${}^1T_2, {}^{O41}T_{C41}$); O51–C51–C52–C53–O53 $Q_2 = 0.391(2)$ Å, $\phi_2 = 1.1(3)^\circ$, Briefumschlag an O51 (${}^1E, {}^{O51}E$).

Winkeln von 14° und 10° . Die O–C–O-Torsionswinkel dieser Cyclen weichen in einem Fall mit 8° zu 1° deutlich stärker voneinander ab als im zweiten Fall mit Beträgen von 3° und 4° .

Auch die Mehrzahl der Oxolan-Gerüste liegt in Briefumschlagkonformation vor. Diese weisen in beiden Molekülen der asymmetrischen Einheit von der Phenyl-Gruppe des Zentralatoms weg, wodurch der untersuchte Kristall ausschließlich das *anti/anti*-Isomer enthält.

Die Phenyl-Gruppe nimmt in der Projektion entlang der Ebene des Aromaten relativ zu den Sauerstoffatomen keine gestaffelte, sondern eher ekliptische Konformation ein. Die Torsionswinkel betragen 13° und 22° .

In der Kristallstruktur von **4** existieren mehrere C–H \cdots O-Kontakte, deren Reichweite die Summe der van-der-Waals-Radien der an ihrer Ausbildung beteiligten Atome um bis zu 0.2 \AA unterschreitet. Diese gehen sowohl vom Wasserstoffatom der HCO-Gruppe als auch einem Wasserstoffatom der Methylen-Gruppe des Anhydroerythrit-Gerüsts aus und haben jeweils eines der etherischen Sauerstoffatome des Oxolan-Gerüsts als Endpunkt. Ferner besteht ein weiterer Kontakt zwischen einem der aromatischen Wasserstoffatome in *meta*-Stellung und einem weiteren intracyclischen Sauerstoffatom des Anhydroerythrits (vgl. Abbildung 3.7 auf der nächsten Seite). Auffällig dabei ist die Rollenverteilung der beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit: während letztgenannter Kontakt jeweils eines der Moleküle und seine symmetrieezeugten Äquivalente zu Ketten entlang *b* verknüpft, lagert sich das zweite Molekül in regelmäßigen Abständen über die erstbeschriebenen Kontakte chelatartig an das erste an. Eine graphensatztheoretische Analyse der Kontakte erbringt auf unärer Ebene einen Deskriptor $N_1 = DDC_1^1(9)$, der Deskriptor des binären Graphensatzes lautet $N_2 = R_2^2(13)$.

Werden Kristalle der Verbindung in Deuteriochloroform gelöst, so zeigt das zugehörige $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum drei Signale um -11 ppm , die für das Auftreten aller drei möglichen Stereoisomere der Verbindung im Lösungsgleichgewicht sprechen. Aus dem Intensitätsverhältnis der Signale von etwa 7:11:2 errechnet sich ein Unterschied der freien Enthalpie der drei Isomere relativ zum stabilsten von 1.1 kJ mol^{-1} und 4.2 kJ mol^{-1} , das exclusive Vorliegen eines der Isomere im Festkörper konnte durch Abgleich des gemessenen und des aus den Einkristall-Röntgenstrukturdaten simulierten Pulverdiffraktogramms belegt werden.

Das zugehörige $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ebenfalls einen vervielfachten Signalsatz, der mit der Anwesenheit mehrerer stereoisomerer Produkte im Einklang steht. Im Vergleich zu freiem Anhydroerythrit bewirkt die Bindung an das Phosphoratom nur schwache Veränderungen der chemischen Verschiebung der einzelnen Kohlenstoff-Resonanzen (vgl. Tabelle 3.3 auf der nächsten Seite).

Die Auswertung eines Protonen-Spektrums hinsichtlich der Effekte der Bindung an das Phosphoratom auf die chemischen Verschiebungen der einzelnen Wasserstoffatome wird durch die enge Signallage der gut aufgelösten Resonanzen erschwert. Aufgrund der insgesamt nur geringen Substanzmenge konnten keine weiteren analytischen Untersuchungen durchgeführt werden. Die Zugabe von Wasser zu einer Lösung der Verbindung in Deuteriochloroform führt zum vollständigen Abbau des Spiro-Motivs. Ein weitgehend analoges Verhalten im Kristall und in Lösung zeigt das sich von *cis*-Cyclohexan-1,2-diol

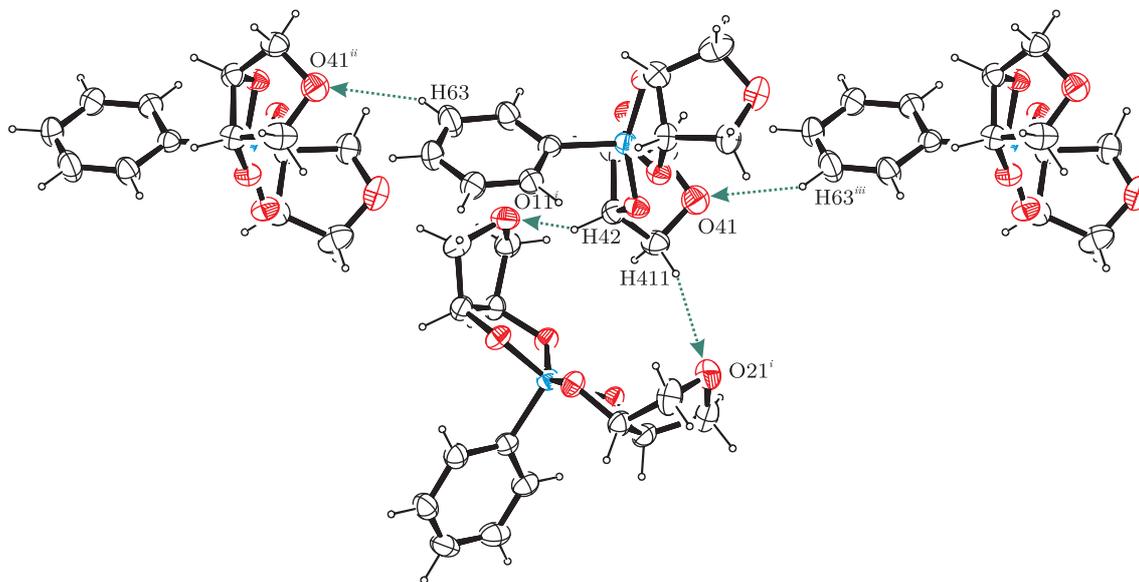


Abbildung 3.7.: Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von $\text{P(Ph)(AnErytH}_{-2})_2$ (**4**) mit Blickrichtung entlang $[001]$. Dargestellt sind C–H···O-Kontakte (grün).

Abstände in Å: H411–O21ⁱ 2.509, H42–O11ⁱ 2.500, H63–O41ⁱⁱ 2.499. **Winkel** in °: C41–H411–O21ⁱ 122.78, C42–H42–O11ⁱ 155.88, C63–H63–O41ⁱⁱ 141.01. **Symmetrie-Operationen:** ⁱ $-x + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$; ⁱⁱ $-x + \frac{3}{2}, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$; ⁱⁱⁱ $-x + \frac{3}{2}, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$.

Tabelle 3.3.: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CIS-Werte für $\text{P(Ph)(AnErytH}_{-2})_2$ (**4**). Die Numerierung der Isomere erfolgte dabei nach aufsteigender Energie, d.h. sinkender Intensität vergleichbarer Signale.

	C_α ppm	C_β ppm
δ – Isomer 1	71.61	74.3/73.9
$\Delta\delta$ – Isomer 1	0.2	1.6/1.2
δ – Isomer 2	71.2	74.1
$\Delta\delta$ – Isomer 2	–0.2	1.4
δ – Isomer 3	71.65	73.8
$\Delta\delta$ – Isomer 3	0.2	1.1

ableitende Phenyl-Spirophosphoran.

3.2. Verbindungen des Arsens

3.2.1. Hydroxyspiroarsorane

Zu Beginn der Untersuchungen von Hydroxyspiroarsoranen mit vicinalen Diolen standen Umsetzungen von 1,2-Diolen mit Arsensäure-Hemihydrat. Diese kann durch Oxidation von Arsen(III)-oxid mit konzentrierter Salpetersäure als farb- und geruchloser, hygroskopischer Feststoff gewonnen und bei 4 °C unbegrenzt gelagert werden. Die Umsetzungen gestalten sich dabei – analog der Vorgehensweise von ENGLUND [75] – äusserst einfach: Arsensäure-Hemihydrat wird in einem Überschuss flüssigen Diols aufgeschlämmt und durch kurzzeitiges, ggf. starkes Erwärmen dieser Suspension vollständig in Lösung gebracht. Beim Abkühlen fällt das Kondensationsprodukt in kristalliner Form aus. Die Synthese gelingt auch mit bei Raumtemperatur festen Diolen, die zu diesem Zweck aufgeschmolzen werden können.

Eine alternative Darstellungsmethode greift – wiederum in Anlehnung an ENGLUND – auf Methanol als Lösemittel zurück: ein Äquivalent Arsensäure-Hemihydrat wird mit zwei Äquivalenten des entsprechenden Diols in Methanol suspendiert und durch Erhitzen zur Reaktion gebracht. Die Bildung des Produkts geht dabei sehr rasch vor sich; in der Regel wird bei Siedetemperatur des Reaktionsgemisches bereits nach wenigen Augenblicken eine vollständig klare Lösung erhalten. Aus dieser scheidet sich das gewünschte Spiroarsoran beim freien Verdunsten des Lösemittels in kristalliner Form ab.

Letztere Synthese-Methode ist der erstgenannten in mehrerlei Hinsicht überlegen: neben der größeren Reinheit des Produkts (den direkt aus Diol synthetisierten Verbindungen haftet oftmals hartnäckig überschüssiges Edukt an) sind vor allem die milderen Reaktionsbedingungen sowie der effizientere und sparsamere Verbrauch der Diol-Komponenten von Vorteil.

Besondere Vorkehrungen gegen den Zutritt von Sauerstoff und/oder Luftfeuchtigkeit mussten nicht getroffen werden.

3.2.1.1. $\text{As}(\text{OH})(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (**5**)

Durch Erwärmen einer Suspension von Arsensäure-Hemihydrat in einem Überschuss von Anhydroerythrit als Reaktionspartner und Lösemittel erhält man nach wenigen Sekunden eine wasserklare, schwachgelbliche Lösung. Aus dieser fallen beim Abkühlen auf Raumtemperatur innerhalb 30 Minuten große Kristallnadeln von **5** aus, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Alternativ dazu kann die Verbindung ebenfalls durch kurzes Erhitzen stöchiometrischer Mengen Arsensäure-Hemihydrat und Anhydroerythrit in Methanol dargestellt und durch freies Verdunsten des Lösemittels in Form großer, farbloser Kristallnadeln gewonnen werden.

Die Lösung der Kristallstruktur von **5** gelingt in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit umfasst ein vollständiges Molekül. Lösemittel-Moleküle treten in der Kristallstruktur nicht auf.

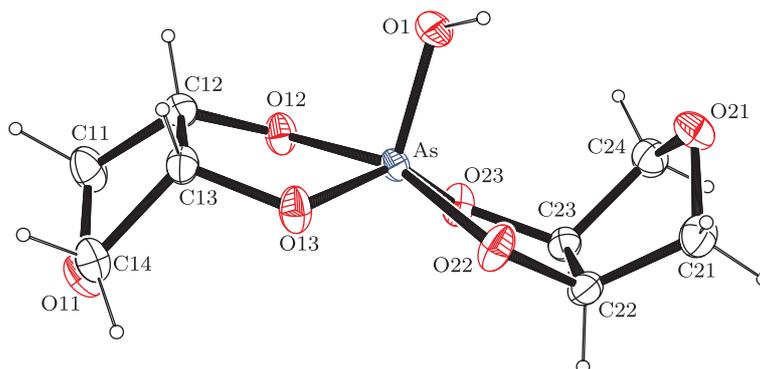


Abbildung 3.8.: Molekülstruktur von $\text{As(OH)(AnErytH}_{-2})_2$ (**5**). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Abstände in Å: As–O1 1.7147(14), As–O23 1.7690(13), As–O13 1.7807(13), As–O22 1.7844(13), As–O12 1.7875(13), O12–C12 1.419(2), O13–C13 1.414(2), O22–C22 1.422(2), O23–C23 1.423(2), C12–C13 1.561(3), C22–C23 1.549(3).

Winkel in °: O1–As–O23 107.49(7), O1–As–O13 108.77(7), O23–As–O13 143.67(7), O1–As–O22 104.06(7), O23–As–O22 89.12(6), O13–As–O22 84.19(6), O1–As–O12 96.50(7), O23–As–O12 85.71(6), O13–As–O12 88.22(6), O22–As–O12 159.42(7).

Torsionswinkel in °: O12–C12–C13–O13 $-7.1(2)$, O22–C22–C23–O23 $15.0(2)$.

Faltungsparameter nach CREMER und POPLÉ^[70]: As–O12–C12–C13–O13 $Q_2 = 0.2746(13)$ Å, $\phi_2 = 13.1(4)^\circ$, *twisted* an As–O12 (${}^1T_2, {}^{\text{As}}T_{\text{O12}}$); As–O22–C22–C23–O23 $Q_2 = 0.2140(16)$ Å, $\phi_2 = 322.2(5)^\circ$, Briefumschlag an O23 (E_5, E_{O23}); O11–C11–C12–C13–C14 $Q_2 = 0.389(2)$ Å, $\phi_2 = 7.5(3)^\circ$, Briefumschlag an O11 (${}^1E, {}^{\text{O11}}E$); O21–C21–C22–C23–C24 $Q_2 = 0.397(2)$ Å, $\phi_2 = 195.9(3)^\circ$, *twisted* an O21–C21 (${}^2T_1, {}^{\text{C21}}T_{\text{O21}}$).

Tabelle 3.4.: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoff-Brückenbindung in $\text{As}(\text{OH})(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (5**).** D: Donoratom, A: Akzeptoratom. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle.

D	H	A	D–H	H···A	D···A	\angle D–H···A
O1	H1	O11 ⁱ	0.78(3)	1.95(3)	2.685(2)	157(3)

Symmetrie-Operation: ⁱ $-x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$.

Der Bau des Moleküls ist in Abbildung 3.8 auf der vorherigen Seite gezeigt. Das Koordinationspolyeder des Zentralatoms entspricht einer quadratischen Pyramide mit einer Verzerrung von 17.9% auf dem BERRY-Pfad. Die Hydroxyl-Gruppe besetzt eine äquatoriale Position. Im untersuchten Kristall liegt das *syn/anti*-Isomer vor.

Der kürzeste As–O-Abstand besteht zur Hydroxyl-Gruppe, die restlichen Arsen-Sauerstoff-Bindungen weisen ähnliche Werte auf. Die O–As–O-Winkel nähern sich den Erwartungswerten für das gefundene Koordinationspolyeder an.

Nach einer Konformationsanalyse liegen die Chelat-Fünfringe – wie die Oxolanringe – sowohl in *twist*- als auch in Briefumschlagkonformation vor. Die durch die Atome der beiden Chelat-Fünfringe gelegten Ausgleichsebenen schließen miteinander einen Winkel von 21° ein. Die O–C–C–O-Torsionswinkel innerhalb der beiden Cyclen weichen voneinander ab.

In der Kristallstruktur von **5** können neben einer intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung auch C–H···O-Kontakte gefunden werden, deren Reichweite die Summe der van-der-Waals-Radien der an ihrer Ausbildung beteiligten Atome um bis zu 0.1 Å unterschreitet. Dabei tritt die Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Wasserstoffatom der freien Hydroxyl-Gruppe und einem etherischen Sauerstoffatome eines Anhydroerythrit-Liganden im Nachbar-Molekül auf, während die C–H···O-Kontakte zwischen einem Wasserstoffatom einer Methylen-Gruppe und dem Sauerstoffatom der Hydroxyl-Gruppe in Erscheinung treten (vgl. Abbildung 3.9 auf der nächsten Seite). Hierdurch werden die einzelnen Moleküle insgesamt zu Schichten parallel *ac* verknüpft. Eine Beschreibung dieser Kontakte im Sinne der Graphensatz-Theorie erfordert auf unärer Ebene einen Deskriptor $N_1 = C_1^1(6)C_1^1(7)$. Details zu den Wasserstoffbrückenbindungen können Tabelle 3.4 entnommen werden.

Werden Kristalle der Verbindung in Methanol-d₄ gelöst, so zeigen die zugehörigen ¹³C{¹H}-NMR-Spektren jeweils nur zwei Signale, von denen eines deutlich verbreitert detektiert wird. Da ausgehend von der Kristallstruktur jeweils eine Resonanz sowohl für die an axiale als auch an äquatoriale Sauerstoffatome bindenden Kohlenstoffatome zu erwarten gewesen wäre, muss Verbindung **5** in Lösung schnelle Liganden-Reorganisation im Sinne der BERRY-Pseudorotation aufweisen. Die Resonanzen werden – im Vergleich zu ungebundenem Anhydroerythrit – sowohl bei tieferem als auch bei höherem Feld gefunden, wobei letzteres die CH₂-Gruppen betrifft. Die korrekte Zuordnung der nahe beieinanderliegenden Signale wurde hierbei mittels eines DEPT-135-NMR-Spektrums si-

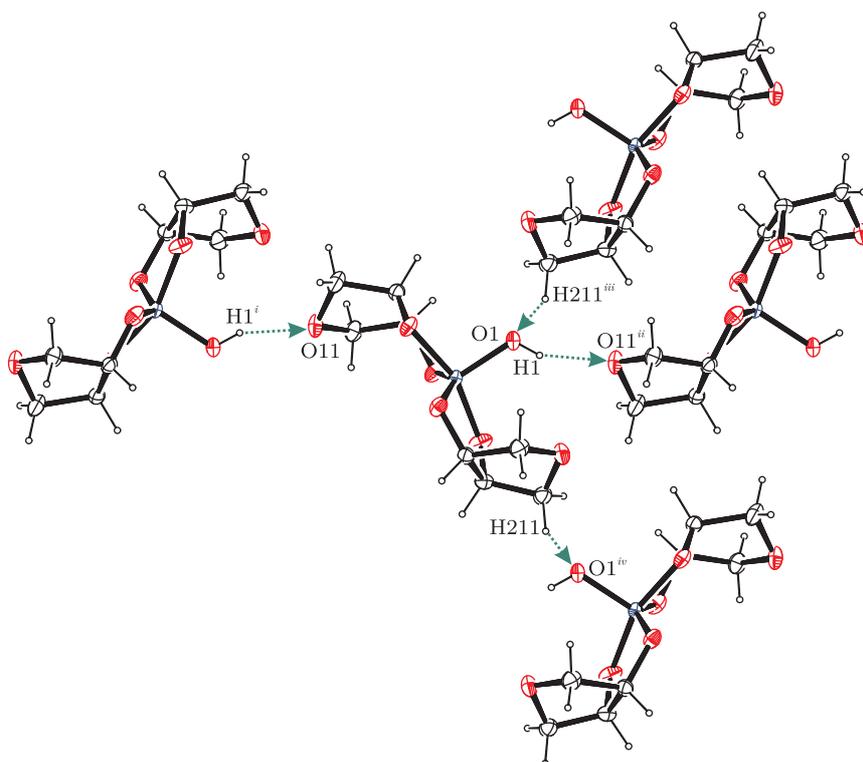


Abbildung 3.9.: Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von $\text{As(OH)(AnErytH}_{-2})_2$ (**5**) mit Blickrichtung entlang $[100]$. Dargestellt sind C–H...O-Kontakte (grün) und Wasserstoffbrückenbindungen (blau).

Abstände in Å: H1–O11ⁱⁱ 1.95(3), H211–O1^{iv} 2.607. **Winkel** in °: O1–H1–O11ⁱⁱ 157(3), C21–H211–O1^{iv} 139.47. **Symmetrie-Operationen:** ⁱ $-x + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$; ⁱⁱ $-x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$; ⁱⁱⁱ $x - \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$; ^{iv} $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$.

Tabelle 3.5.: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -CIS-Werte für $\text{As}(\text{OH})(\text{AnErytH}_2)_2$ (**5**).

	C_α	C_β	HCO
	ppm	ppm	ppm
δ	75.7	72.8	4.5
$\Delta\delta$	3.5	-0.1	0.3

chergestellt, dessen Phase auf zusätzlich hinzugefügtes TMS referenziert wurde.

Ein hiervon deutlich abweichendes Bild wird bei Wechsel des deuterierten Lösemit-
tels evident. Die Durchführung kernmagnetresonanzspektroskopischer Messungen der
in CDCl_3 gelösten Verbindung zeigt einen vervielfachten Signalsatz. Die zu den CH_2 -
Gruppen des Diols gehörenden Resonanzen treten als Gruppe von vier Signalen auf, von
denen eines hinsichtlich seiner Intensität deutlich hinter den anderen dreien zurücksteht.
Der entsprechende Signal-Bereich der HCO-Gruppe weist nur drei Signale unterschied-
licher Intensität auf, die Verbreiterung einer Resonanz lässt jedoch eine Überlagerung
zweier Signale möglich erscheinen. Dieses Bild deckt sich mit dem Auftreten der unter-
schiedlich zur freien Hydroxyl-Gruppe konfigurierten Anhydroerythrit-Ringe im Sinne
der *syn/anti*-Isomerie.

Die Protonen-Signale der CH_2 -Gruppen der in Deuteromethanol gelösten Verbindung
zeigen gegenüber freiem Anhydroerythrit lediglich geringfügige, zu tieferem Feld weisen-
de Abweichungen von weniger als 0.1 ppm und somit nahezu keine Veränderung in ihrer
chemischen Verschiebung. Demgegenüber wird das Protonen-Signal der HCO-Gruppe
von **5** im ^1H -NMR-Spektrum bei etwa 0.3 ppm tieferem Feld gefunden (vgl. Tabelle 3.5).

Das IR-Spektrum weist mit einer Bande auf die freie Hydroxyl-Gruppe hin. Die Exi-
stenz der Verbindung wird ferner durch ein Massenspektrum, welches den zugehörigen
Molekülionenpeak aufweist, bestätigt.

Zur Überprüfung der Stabilität von **5** in Wasser wurde eine Lösung der Substanz in
Methanol- d_4 mit etwas Wasser versetzt und neuerlich NMR-spektroskopisch untersucht.
Neben Signalen des freien Anhydroerythrits konnten weiterhin noch Signale des Spiroar-
sorans detektiert werden.

Auch die Synthese des sich von *cis*-Cyclohexan-1,2-diol ableitenden Hydroxy-Spiro-
arsorans verläuft erfolgreich und erbringt im untersuchten Kristall für die kristallwas-
serhaltige Verbindung das Vorliegen des *anti/anti*-Isomers. Die Synthese eines sich von
rac-trans-Cyclohexan-1,2-diol ableitenden Analogons ergibt nur ölige Reaktionsproduk-
te.

3.2.1.2. Umsetzungen von Arsensäure-Hemihydrat mit anderen Diolen, Polyolen und Kohlenhydrat-Derivaten

Neben den bisher beschriebenen Verbindungen wurde eine große Zahl weiterer mehrwer-
tiger Alkohole mit Arsensäure-Hemihydrat in einem Stoffmengenverhältnis von 1:2 zur
Reaktion gebracht.

Erwärmen einer Suspension von Arsensäure-Hemihydrat in racemischem Propan-1,2-

diol führt nach wenigen Augenblicken zu einer vollkommen klaren Reaktionslösung, aus der auch nach längerer Zeit kein festes Reaktionsprodukt abgeschieden wird. Auch stöchiometrisches Arbeiten in Ethanol als Lösemittel führt nach dem Verdunsten des Lösemittels nur zu einem öligen, nicht zur Kristallisation zu bringendem Reaktionsprodukt.

Zueinander *trans*-ständige, vicinale Hydroxyl-Gruppen an einem furanoiden Grundkörper ergeben keine definierten Reaktionsprodukte. Erwärmen stöchiometrischer Mengen *trans*-Cyclopentan-1,2-diol und Arsensäure-Hemihydrat in Methanol ergibt zwar eine klare Reaktionslösung, aus dieser wird jedoch nur ein öliges Produkt erhalten, welches NMR-spektroskopisch keine wohldefinierten Spezies enthält.

Die versuchte Kondensation von Arsensäure-Hemihydrat und racemischem *trans*-Cyclohexan-1,2-diol in Methanol führte nach wenigen Augenblicken Erwärmen zu einer klaren Reaktionslösung, welche nach freiem Verdunsten des Lösemittels einen öligen Rückstand zurückließ. Dieser konnte weder durch Verreiben mit oder Eindiffusion von anderen Lösemitteln noch durch stärkere Kühlung zur Kristallisation gebracht werden. Erst nach mehrmonatiger Wartezeit fielen kleine Kristalle aus, welche nach einer Zellbestimmung das freie Diol darstellen. Ein hierzu analoger Reaktionsverlauf konnte für (*1R,2R*)-*trans*-Cyclohexan-1,2-diol beobachtet werden.

Die Versuche, ein Hydroxy-Spiroarsoran ausgehend von sterisch anspruchsvolleren Diolen wie 2,3-Diphenyl-butan-2,3-diol und *meso*-Hydrobenzoin als Chelatbildner zu synthetisieren, scheiterten. Nach dem Verdunsten des Lösemittels (es wurde wiederum in Methanol gearbeitet) blieben nur amorphe Feststoffe zurück, welche einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse nicht zugänglich gemacht werden konnten.

Auch Umsetzungen von Arsensäure-Hemihydrat mit 1,3-Diolen erbrachten keine kristallinen Reaktionsprodukte. So verlief die Kondensation des arsenhaltigen Ausgangsprodukts mit Propan-1,3-diol – sowohl im Überschuss dieses Alkohols als auch bei stöchiometrischem Arbeiten in Methanol als Lösemittel – unter rascher Kondensation (erkennbar am Aufklaren der Reaktionsgemische), jedoch konnten auch nach mehr als 60 Monaten keine festen Reaktionsprodukte beobachtet werden. Selbiges gilt für die Umsetzungen mit Neopentylglycol.

Kondensationsversuche unter Verwendung von Propan-1,2,3-triol zeigten anhand des raschen Aufklarens der entsprechenden Suspensionen ein den bisher beschriebenen Umsetzungen analoges Bild, wobei auch in diesem Fall kein kristallines Reaktionsprodukt erhalten werden konnte. Racemisches Butan-1,2,4-triol führt zur Bildung eines orange-farbenen Öls.

Umsetzungen des arsenhaltigen Ausgangsmaterials mit Erythrit in Methanol führten zwar zu einer klaren Reaktionslösung, aus welcher nach freiem Verdunsten des Lösemittels zunächst für einen Zeitraum von mehr als 36 Monaten ein öliges Reaktionsprodukt erhalten wurde, welches danach allmählich in Form eines amorphen, farblosen Feststoffs erstarrte. Erwärmen einer Suspension von einem Äquivalent Arsensäure-Hemihydrat und zwei Äquivalenten Pentaerythrit in Methanol verlief nur unter teilweisem Aufklaren des Reaktionsgemisches. Nach Dekantation von Ungelöstem und freiem Verdunsten des Methanols hinterblieb ein amorpher Feststoff.

Alle Versuche, geschützte Kohlenhydrate mit Arsensäure-Hemihydrat zur Reaktion zu bringen, verliefen ergebnislos. Erwärmen des arsenhaltigen Edukts mit Methyl- β -

D-ribopyranosid in einem Stoffmengenverhältnis von 1:2 in Methanol führte zwar zu einer vollkommen klaren Reaktionslösung, welche sich aber beim Verdunsten des Methanols zunehmend dunkler färbte und schließlich einen schwarzen, teerartigen Rückstand zurückließ. Methyl- α -D-glucopyranosid, Methyl- β -D-glucopyranosid, Methyl- α -D-galactopyranosid, Methyl- β -D-galactopyranosid, Methyl- α -D-mannopyranosid, Methyl- β -D-arabinopyranosid und Methyl- β -D-xylopyranosid zeigten ein hiervon leicht abweichendes Verhalten. Es wurde zwar grundsätzlich die Bildung farbiger, amorpher Feststoffe beobachtet, jedoch traten in dieser Trägermatrix durchweg kristalline Feststoffe auf. Nach einer Bestimmung der Zellkonstanten lag aber in jedem Fall das freie Pyranosid vor.

Auch Nucleoside konnten mit Arsensäure-Hemihydrat nicht erfolgreich zur Bildung von Spiroverbindungen zur Reaktion gebracht werden. Die Umsetzung mit Adenosin in einer großen Menge Methanol führte nicht zur vollständigen Aufklärung. Nach Filtration und Erkalten auf Raumtemperatur wurde in einem Fall ein farbloser, amorpher Feststoff erhalten, in einem anderen Fall ein rosafarbenes, amorphes Pulver. Ein analoges Verhalten zeigte die Umsetzung mit Guanosin. Während Cytidin auch in großen Mengen Methanol keinerlei Zeichen einer erfolgenden Kondensationsreaktion erkennen ließ, erfolgten die Umsetzungen von Arsensäure-Hemihydrat mit Thymidin und Uridin unter raschem Aufklaren. Durch freies Verdunsten wurden in beiden Fällen jedoch ausschließlich glasartig erstarrte Feststoffe erhalten, die auch durch mehrmaliges Umlösen nicht in kristalliner Form erhalten werden konnten.

Ungeschützte Kohlenhydrate zeigten bei der Umsetzung mit Arsensäure-Hemihydrat in Methanol zwar zunächst durch das Aufklaren eine mögliche Kondensation der Komponenten an, es gelang jedoch in keinem Fall, definierte Reaktionsprodukte zu isolieren. So führte die Umsetzung mit D-Fructose zur Bildung eines kirschroten, teerartigen Feststoffs, die Umsetzung von D-Ribose letztlich zu einem schwarzen, teerartigen Feststoff. Palatinose, D-Erythrose, D-Arabinose, D-Xylose, D-Lyxose und D-Digitoxose erbrachten letztlich nach erfolgtem Aufklaren grün-schwarze, teer- und lackartig erstarrte Rückstände. Im Falle der D-Lyxose führte eine Wiederholung des Versuchs in Methanol ohne Erwärmen, aber durch Behandlung mit Ultraschall zu einem identischen Resultat. Auch das Ergebnis der Umsetzung von racemischem Glycerinaldehyd zeigte ein ähnliches Bild.

Kondensationsversuche von Arsensäure-Hemihydrat und α -, β - und γ -Cyclodextrin wurden durch die Unlöslichkeit letztgenannter Polysaccharide in Methanol erschwert und führten nicht zu einer verifizierbaren Reaktion.

Suspensionen aus α -Hydroxycarbonsäuren und Arsensäure-Hemihydrat in Methanol klärten bei kurzem Erwärmen vollständig auf, freies Verdunsten ergab jedoch keine Feststoffe. Im Falle der Glycolsäure wurde ein auch nach 60 Monaten nicht-kristallisierendes Öl erhalten. Die Umsetzung mit Ascorbinsäure ergab ein schwarzes Öl, welches zunächst wenige Kristallite abschied, später aber in Form eines schwarzen Teers erstarrte. Oxalsäure ergab einen amorphen Feststoff und unterschied sich damit nicht von den Reaktionsprodukten der Umsetzungen mit Quadratsäure und D-Chinasäure.

Brachte man anstelle von Arsensäure-Hemihydrat das Dinatriumsalz dieser Säure mit verschiedenen Polyolen und Kohlenhydraten in Wasser zur Reaktion, so konnte NMR-spektroskopisch keine Bildung von Hydroxy-Spiroarsoranen nachgewiesen werden. Umsetzungen mit D-Lyxose, D-Arabinose, racemischer Arabinose, D-Mannose, D-Xylose, D-

Galactose, D-Fructose, Palatinose, Adenosin, Guanosin, Cytidin, Thymidin und *myo*-Inosit zeigten ausschließlich die Kohlenstoff-Resonanzen der freien Edukte.

3.2.2. Phenylspiroarsorane

Nach der Untersuchung der Spiroarsorane, welche eine Hydroxyl-Gruppe als fünften Substituenten tragen, sollte eine ähnliche Reihe von Verbindungen mit einem sterisch anspruchsvolleren Substituenten untersucht werden.

Die Wahl einer Phenyl-Gruppe am Arsen schien dabei besonders im Hinblick auf die Schräganalogie diesen Elements zum Silicium interessant, da erst vor wenigen Jahren zahlreiche anionische, pentakoordinierte phenylsubstituierte Spirosilicate mit Polyolen, Nucleosiden, Glycosiden und reduzierenden Zuckern synthetisiert und mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse in ihrem molekularen Bau gesichert werden konnten.^[58]

Die Synthese der fraglichen Verbindungen erfolgt dabei ausgehend von Phenylarsonsäure, die mit dem zu kondensierenden 1,2-Diol in einem aprotischen Lösemittel – vorzugsweise Benzol oder Dioxan – zur Reaktion gebracht wird. Das im Laufe der Reaktion freigesetzte Wasser wird dabei mittels azeotroper Destillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

3.2.2.1. As(Ph)(AnErytH₂)₂ (6)

Mehrstündiges Erhitzen einer Suspension von Anhydroerythrit und Phenylarsonsäure in einem stöchiometrischen Verhältnis von 2:1 in Benzol unter wasserentfernenden Bedingungen führt nach Aufarbeitung und Umkristallisation des so erhaltenen Rückstands aus siedendem Toluol zu einem kristallinen Feststoff, der für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet war.

6 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit wird von einem vollständigen Molekül gebildet. Solvens-Moleküle treten in der Kristallstruktur nicht auf.

Abbildung 3.10 auf der nächsten Seite zeigt den molekularen Bau der Verbindung. Das quadratisch-pyramidale Koordinationspolyeder weist eine deutliche Verzerrung von 23.7% entlang der BERRY-Pseudorotationskoordinate auf. Im untersuchten Kristall liegt das *syn/anti*-Isomer vor.

Die Arsen-Sauerstoff-Bindungslängen zeigen nur wenig Abweichungen voneinander. Sowohl die O–As–O- als auch die C–As–O-Winkel nähern sich den Erwartungswerten des gefundenen Koordinationspolyeders an.

Beide Chelat-Fünfringe nehmen eine Briefumschlagkonformation ein. Die jeweils durch die an deren Bildung beteiligten Atome gelegten Ausgleichsebenen schneiden einander unter einem Winkel von 29°. Die zwischen den chelatisierenden Atomen der Diol-Fragmente herrschenden Torsionswinkel weichen mit 1° und 4° nur wenig von einer ekliptischen Anordnung dieser Atome ab. Auch die Oxolanringe liegen in Briefumschlagkonformation vor.

Eine Projektion der chelatisierenden Sauerstoffatome entlang der Ebene der Phenyl-Gruppe zeigt, dass letztere nahezu exakt entlang der axialen O–As–O-Bindungen ausge-

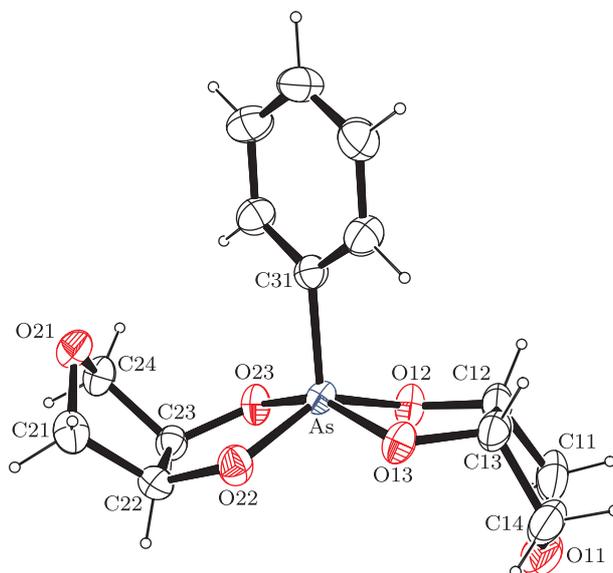


Abbildung 3.10.: Molekülstruktur von $\text{As}(\text{Ph})(\text{AnErytH}_2)_2$ (**6**). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Abstände in Å: As–O22 1.7829(17), As–O12 1.7905(16), As–O23 1.7915(16), As–O13 1.8043(17), As–C31 1.917(2), O12–C12 1.425(3), O13–C13 1.421(3), O22–C22 1.427(3), O23–C23 1.421(3), C12–C13 1.549(4), C22–C23 1.557(4).

Winkel in °: O22–As–O12 141.99(9), O22–As–O23 88.29(8), O12–As–O23 83.19(7), O22–As–O13 84.36(8), O12–As–O13 87.64(8), O23–As–O13 154.45(8), O22–As–C31 110.42(9), O12–As–C31 107.58(9), O23–As–C31 104.15(10), O13–As–C31 101.35(9).

Torsionswinkel in °: O12–C12–C13–O13 $-4.3(3)$, O22–C22–C23–O23 $1.4(3)$.

Faltungswinkel nach CREMER und POPLE^[70]: As–O12–C12–C13–O13 $Q_2 = 0.2757(17)$ Å, $\phi_2 = 7.8(5)^\circ$, Briefumschlag an As (${}^1E, {}^{As}E$); As–O22–C22–C23–O23 $Q_2 = 0.0841(16)$ Å, $\phi_2 = 351.5(16)^\circ$, Briefumschlag an As (${}^1E, {}^{As}E$); O11–C11–C12–C13–C14 $Q_2 = 0.379(3)$ Å, $\phi_2 = 4.8(5)^\circ$, Briefumschlag an O11 (${}^1E, {}^{O11}E$); O21–C21–C22–C23–C24 $Q_2 = 0.405(3)$ Å, $\phi_2 = 181.5(4)^\circ$, Briefumschlag an O21 (E_1, E_{21}).

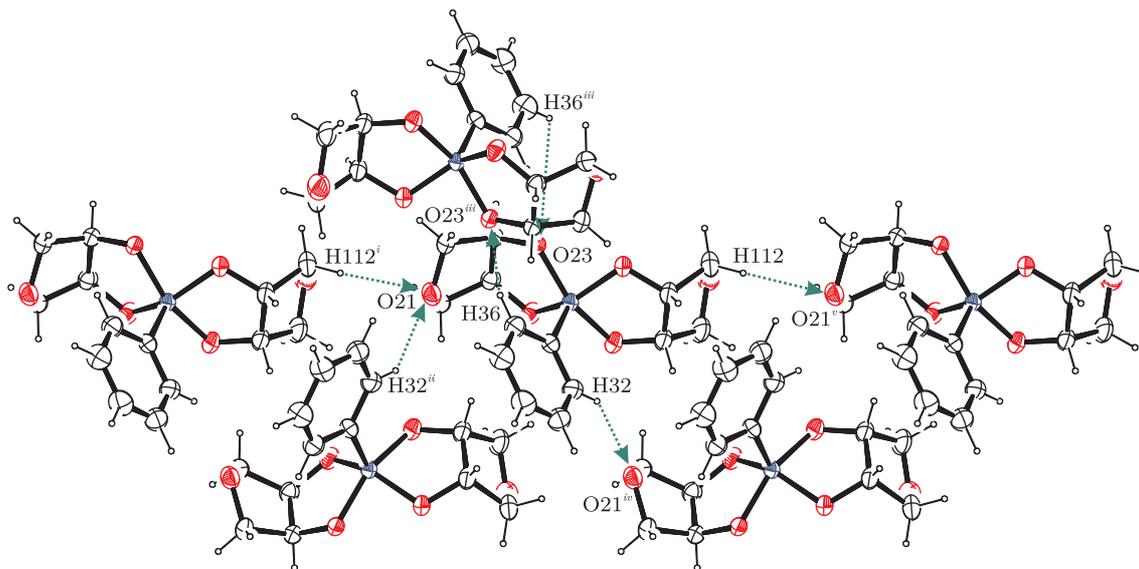


Abbildung 3.11.: Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von As(Ph)(AnErytH₂)₂ (**6**) mit Blickrichtung entlang [100]. Dargestellt sind C-H...O-Kontakte (grün).

Abstände in Å: H32–O21^{iv} 2.462, H36–O23ⁱⁱⁱ 2.510, H112–O21^v 2.509. **Winkel** in °: C32–H32–O21^{iv} 141.92, C36–H36–O23ⁱⁱⁱ 136.38, C11–H112–O21^v 152.77. **Symmetrie-Operationen:** ⁱ $x, y, z - 1$; ⁱⁱ $x, -y + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$; ⁱⁱⁱ $-x + 1, -y, -z$; ^{iv} $x, -y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$; ^v $x, y, z + 1$.

richtet ist. Der entsprechende Torsionswinkel beträgt weniger als 4°.

In der Kristallstruktur von **6** existieren zahlreiche C-H...O-Kontakte, deren Reichweite die Summe der van-der-Waals-Radien der an ihrer Ausbildung beteiligten Atome um etwa 0.2 Å unterschreitet. Diese gehen sowohl von Wasserstoffatomen an aliphatischen wie aromatischen Kohlenstoffatomen aus und haben neben Sauerstoffatomen innerhalb der Chelat-Fünfringe auch die etherischen Sauerstoffatome der Oxolan-Gerüste als Endpunkt (vgl. Abbildung 3.11). Hierdurch werden die einzelnen Moleküle zu Schichten senkrecht zu *a* verknüpft. Nach einer graphensatztheoretischen Analyse liegt den Kontakten auf unärer Ebene ein Deskriptor $N_1 = C_1^1(8)C_1^1(9)R_2^2(10)$ zu Grunde.

Werden Kristalle von **6** in Deuteriochloroform gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht, so zeigen sich im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum der Verbindung zwölf Signale im Bereich der Phenyl-Gruppe sowie jeweils vier Signale für die den HCO- und CH₂-Gruppen zugehörigen Resonanzbereichen, wobei die Intensitäten der von aliphatischen Kohlenstoffatomen verursachten Signale untereinander nur geringe Schwankungen aufweisen. Die Anzahl der jeweils detektierten Signale innerhalb der einzelnen Gruppen stimmt gut mit der auch für diese Verbindung anzunehmenden *syn/anti*-Isomerisierung im Lösungsgleichgewicht überein. Ein Vergleich der chemischen Verschiebung der Kohlenstoff-Resonanzen freien Anhydroerythrits mit denen des im Phenyl-Arsoran gebundenen zeigt für die Kohlenstoffatome der Methin-Gruppen durchgehend Tieffeldverschiebungen im Spiroarsoran, wohingegen die Signale der Methylen-Gruppen des chelatisierenden Anhydroerythrits

Tabelle 3.6.: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -cis-Werte für $\text{As}(\text{Ph})(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (**6**). Die Numerierung der Isomere erfolgte dabei nach abnehmender Intensität vergleichbarer Einzelsignale.

	C_α	C_β	HCO
	ppm	ppm	ppm
δ – Isomer 1	75.0/74.9	72.2/71.4	4.6/4.3
$\Delta\delta$ – Isomer 1	3.5/3.4	-0.7/-1.5	0.7/0.4
δ – Isomer 2	74.8	71.3	4.3 – 4.2
$\Delta\delta$ – Isomer 2	3.3	-1.6	0.4 – 0.3
δ – Isomer 3	74.7	72.4	4.7 – 4.6
$\Delta\delta$ – Isomer 3	3.2	-0.5	0.8 – 0.7

durchwegs bei höherem Feld gefunden werden (vgl. Tabelle 3.6). Die Zuordnung der Resonanzen zu den CH_2 - bzw. HCO-Gruppen wurde mittels eines DEPT-NMR-Spektrums mit TMS als interner Referenzsubstanz gesichert.

Das Protonen-Spektrum der Verbindung zeigt ein einheitliches Bild. Die dem Arsenatom am nächsten liegenden Wasserstoffatome erfahren durch die Bindung an das Arsenatom durchweg Verschiebungen zu tieferem Feld.

Ein IR-Spektrum der festen Verbindung zeigt keine charakteristischen Banden im Bereich der O–H-Schwingungen, wodurch die Anwesenheit freier Hydroxyl-Gruppen ausgeschlossen werden kann. Ein Massenspektrum weist den zu erwartenden Molekülionenpeak auf.

Zur Untersuchung der Hydrolyseempfindlichkeit wurde eine Lösung der Substanz in Deuteriochloroform mit etwas Wasser versetzt und neuerlich NMR-spektroskopisch untersucht. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigten sich weiterhin ausschließlich die Signale der Verbindung, Resonanzen freien Anhydroerythrits konnten nicht detektiert werden.

Auch mit *cis*-Cyclohexan-1,2-diol und *rac-trans*-Cyclohexan-1,2-diol gelang die Synthese entsprechender Spiroverbindungen. Die gefundenen metrischen Parameter und spektroskopischen Daten decken sich weitgehend mit den hier beschriebenen. Einen erwähnenswerten Unterschied stellt das Hydrolyse-Verhalten des sich vom *trans*-konfigurierten Diol ableitenden Spiroarsoran dar, welches – anders als alle anderen beschriebenen Vertreter dieser Verbindungsklasse – auf Zugabe von Wasser merklich As–OC-Bindungsspaltung erfährt.

3.2.2.2. $[\text{PhAs}(\text{BchxdH}_{-2})\text{O}]_2$ (**7**)

Die Umsetzung von Phenylarsonsäure mit 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol im Stoffmengen-Verhältnis 1:2 in Benzol am Wasserabscheider nimmt einen atypischen Verlauf. Aus der klaren Reaktionslösung fielen beim Abkühlen auf Raumtemperatur Nadeln und Plättchen aus. Während erstere mittels einer Zellbestimmung als unumgesetzte Phenylarsonsäure identifiziert werden konnten, erbrachte eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der Plättchen ein überraschendes Bild.

7 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten pro

Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit umfasst ein halbes Molekül. Lösemittel-Moleküle treten in der Kristallstruktur nicht auf. Abbildung 3.12 auf der nächsten Seite zeigt ein vollständiges Molekül der Verbindung und dessen molekularen Bau.

Anders als für alle bisher beschriebenen Hydroxy- und Phenyl-Arsorane wird in der Molekülstruktur von **7** eine zweikernige Arsen-Verbindung, welche als doppelte Spiro-Struktur beschrieben werden kann, gefunden. Im Zentrum des Moleküls steht ein Vierring, der alternierend aus Arsen- und Sauerstoffatomen aufgebaut ist. Die beiden Koordinationspolyeder der Arsenatome entsprechen trigonalen Bipyramiden. Die Sauerstoffatome der beiden Diol-Moleküle befinden sich in beiden Arsenatomen jeweils in axialer und äquatorialer Position des Koordinationspolyeders, die Phenyl-Gruppen werden als äquatoriale Substituenten gefunden. Die Verknüpfung beider Arsen-Zentren erfolgt jeweils über ein Sauerstoffatom, welches in axialer Position an das erste und gleichzeitig in äquatorialer Position an das zweite Arsenatom bindet.

Die Arsen-Sauerstoff-Bindungslängen innerhalb des Vierrings weisen deutliche Unterschiede auf. Nach den Winkeln erinnert der zentrale As-O-Vierring insgesamt an eine etwas verzerrte Raute mit zu den Arsenatomen spitz zulaufenden Ecken.

Die Chelat-Fünfringe zum Diol treten in einer *twist*-Konformation auf. Die Ausgleichsebene zwischen der an ihrer Bildung beteiligten Atome und der durch die Atome des Vierrings gelegten Ebene schneiden einander unter einem Winkel von etwas über 61° . Die Cyclohexyl-Ringe liegen in Sessel-Konformation vor. Die Phenyl-Gruppen weisen auf unterschiedliche Seiten des Moleküls.

Eine Projektion der Sauerstoffatome mit Blickrichtung entlang der Ebene der Phenyl-Gruppen zeigt letztere zwischen den Sauerstoffatomen positioniert, wobei die Ebene des Aromaten annähernd frontal zum Diol orientiert ist. Der Torsionswinkel zwischen den relevanten Atomen weicht mit 58° jedoch vom Idealwert einer gestaffelten Anordnung ab. Die Ebenen der beiden aromatischen Substituenten laufen parallel zueinander.

In der Kristallstruktur von **7** treten C-H \cdots O-Kontakte auf, deren Reichweite die Summe der van-der-Waals-Radien der an ihnen beteiligten Atome um bis zu mehr als 0.2 \AA unterschreitet. Diese gehen von einem der *meta*-ständigen Wasserstoffatome einer Phenyl-Gruppe aus und enden an einem der Sauerstoffatome des zentralen As-O-Vierrings (vgl. Abbildung 3.13 auf Seite 34) Hierdurch werden die einzelnen Moleküle zu Schichten senkrecht zu *a* verknüpft. Der Graphensatz-Deskriptor der Wechselwirkungen lautet auf unärer Ebene $N_1 = C_1^1(6)$.

Die Schwerlöslichkeit der Verbindung erschwert auch bei längerer Messdauer die Aufnahme aussagekräftiger Kohlenstoff-Kernresonanzspektren und wurde daher nach mehrmaligen Versuchen nicht weiter verfolgt.

Mittels eines Schwingungsspektrums konnte die vollständige Veresterung aller Hydroxyl-Gruppen belegt werden. Ein Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak.

Die Substanz besitzt Stabilität unter protischen Bedingungen: die Zugabe von Wasser zu einer Suspension der Verbindung bewirkt nach NMR-spektroskopischen Befunden keine Freisetzung von 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol.

Da trotz gewählten Stöchiometrie der Reaktionsmischung zur Darstellung eines ein-kernigen Spiroarsorans die Bildung von **7** beobachtet wurde, wurde die Synthese unter Einsatz äquimolarer Mengen Diols und Phenylarsonsäure unter ansonsten identischen Re-

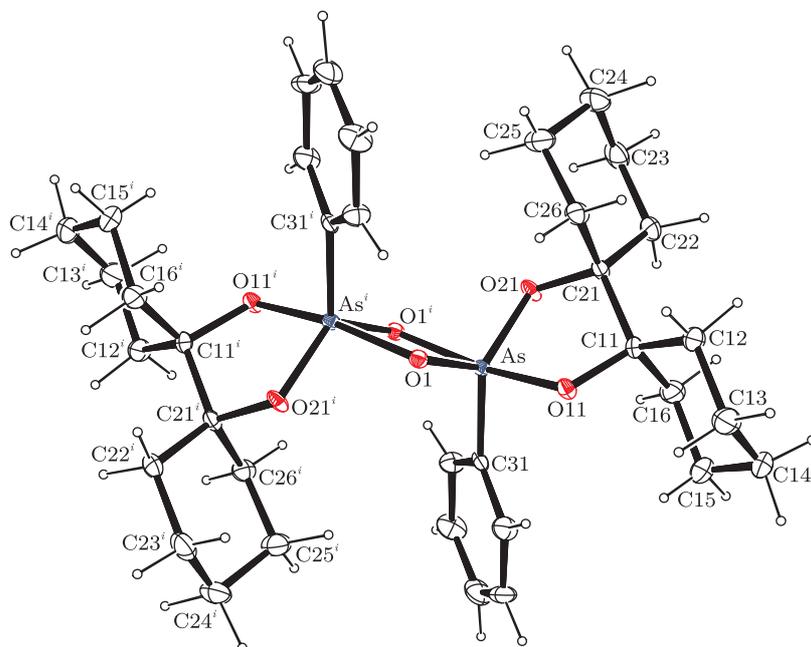


Abbildung 3.12.: Molekülstruktur von $[\text{PhAs}(\text{BchxdH}_{-2})\text{O}]_2$ (**7**). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Symmetrie-Operation: $i - x + 1, -y, -z + 1$.

Abstände in Å: As–O1 1.727(3), As–O21 1.763(2), As–O11 1.808(2), As–C31 1.905(3), As–O1ⁱ 1.916(3), As–Asⁱ 2.7569(7), O1–Asⁱ 1.916(3), O11–C11 1.441(4), O21–C21 1.458(4), C11–C21 1.559(5).

Winkel in °: O1–As–O21 122.47(13), O1–As–O11 93.22(11), O21–As–O11 89.33(11), O1–As–C31 116.64(14), O21–As–C31 120.00(13), O11–As–C31 97.11(13), O1–As–O1ⁱ 81.78(10), O21–As–O1ⁱ 86.39(11), O11–As–O1ⁱ 170.28(13), C31–As–O1ⁱ 92.59(13), O1–As–Asⁱ 43.46(8), O21–As–Asⁱ 107.01(8), O11–As–Asⁱ 136.07(8), C31–As–Asⁱ 108.19(9), O1ⁱ–As–Asⁱ 38.31(8), As–O1–Asⁱ 98.22(10).

Torsionswinkel in °: O11–C11–C21–O21 –43.8(3).

Faltungsparameter nach CREMER und POPLÉ^[70] und BOEYENS^[71]: As–O11–C11–C21–O21 $Q_2 = 0.398(4)$ Å, $\phi_2 = 89.2(3)^\circ$, *twisted* an C11–C21 (${}^3T_4, {}^{C11}T_{C21}$); C11–C12–C13–C14–C15–C16 $Q = 0.572(4)$ Å, $\theta = 0.0(4)^\circ$, $\phi = 281(16)^\circ$ (${}^1C_4, {}^{C11}C_{C14}$); C21–C22–C23–C24–C25–C26 $Q = 0.550(4)$ Å, $\theta = 4.0(4)^\circ$, $\phi = 236(6)^\circ$ (${}^1C_4, {}^{C21}C_{C24}$).

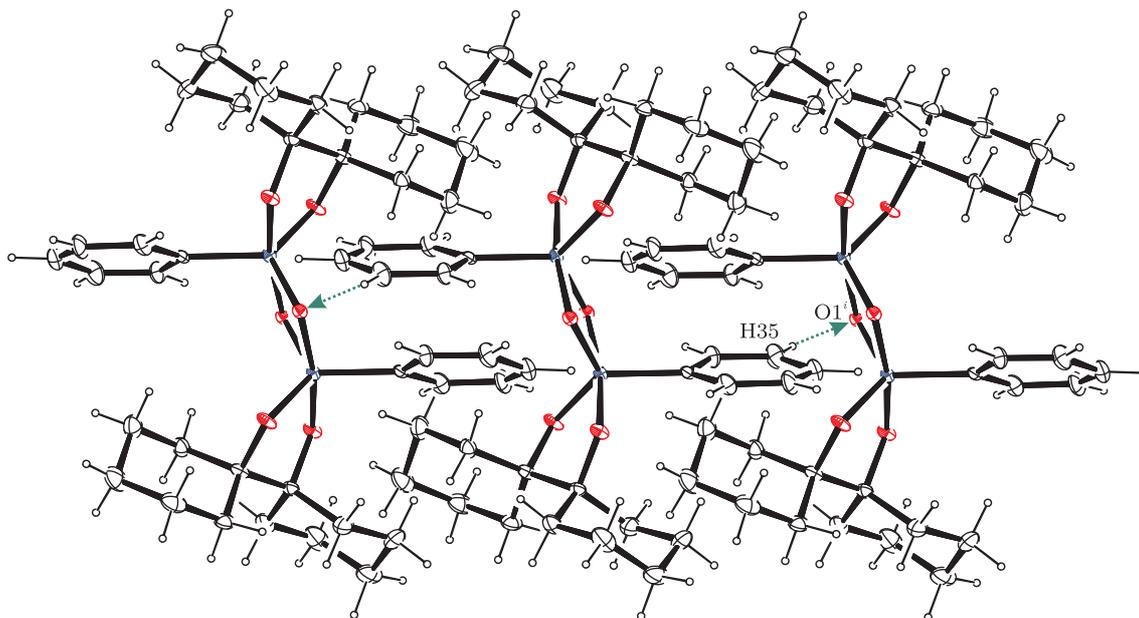


Abbildung 3.13.: Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von $[\text{PhAs}(\text{BchxdH}_2)\text{O}]_2$ (**7**) mit Blickrichtung entlang $[010]$. Dargestellt sind C-H...O-Kontakte (grün).

Abstand in Å: H35-O1ⁱ 2.494. **Winkel** in °: C35-H35-O1ⁱ 156.50. **Symmetrie-Operation:**
 $^i -x + 1, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$.

aktionsbedingungen wiederholt. Nach mehrstündigem Erhitzen wurde eine leicht trübe Reaktionsmischung erhalten, aus der sich nach Filtration im möglichst heißen Zustand beim Abkühlen auf Raumtemperatur Kristallplättchen abschieden, die nach einer Bestimmung der Zellkonstanten als **7** identifiziert werden konnten.

Ein analoges Bindungsmuster des Arsens konnte nur noch mit Perfluorpinakol als Chelat-Bildner realisiert werden.

3.2.2.3. As(Ph)(Me- β -D-Ribf2,3H₂)₂ (**8**)

Bringt man Phenylarsonsäure mit Methyl- β -D-ribofuranosid in Dioxan am Wasserabscheider zur Reaktion, so erhält man nach Aufarbeitung einen kaugummiartigen Feststoff, der auch durch eine breite Variation experimenteller Techniken (Verreibung, Fällung, Umkristallisation und Umlösung aus verschiedenen Lösemitteln) nicht in kristalliner Form erhalten werden konnte. Die analytischen Daten belegen jedoch eindeutig die Bildung der gesuchten Spiroverbindung.

So beobachtet man im zugehörigen ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von in Deuteriochloroform gelöstem **8** einen Signalsatz, welcher auf die Anwesenheit aller drei *syn/anti*-Isomere im Lösungsgleichgewicht hinweist (vgl. Abbildung 3.14 auf der nächsten Seite). Aussagen hinsichtlich des *coordination induced shift* können aufgrund der Schwerlöslichkeit des freien Glycosids im entsprechenden Lösmittel nicht getroffen werden.

Ein Infrarot-Spektrum zeigt die Anwesenheit freier Hydroxyl-Gruppen. Auch massenspektrometrisch ergeben sich Hinweise auf die Anwesenheit des Phenyl-Spiroarsorans.

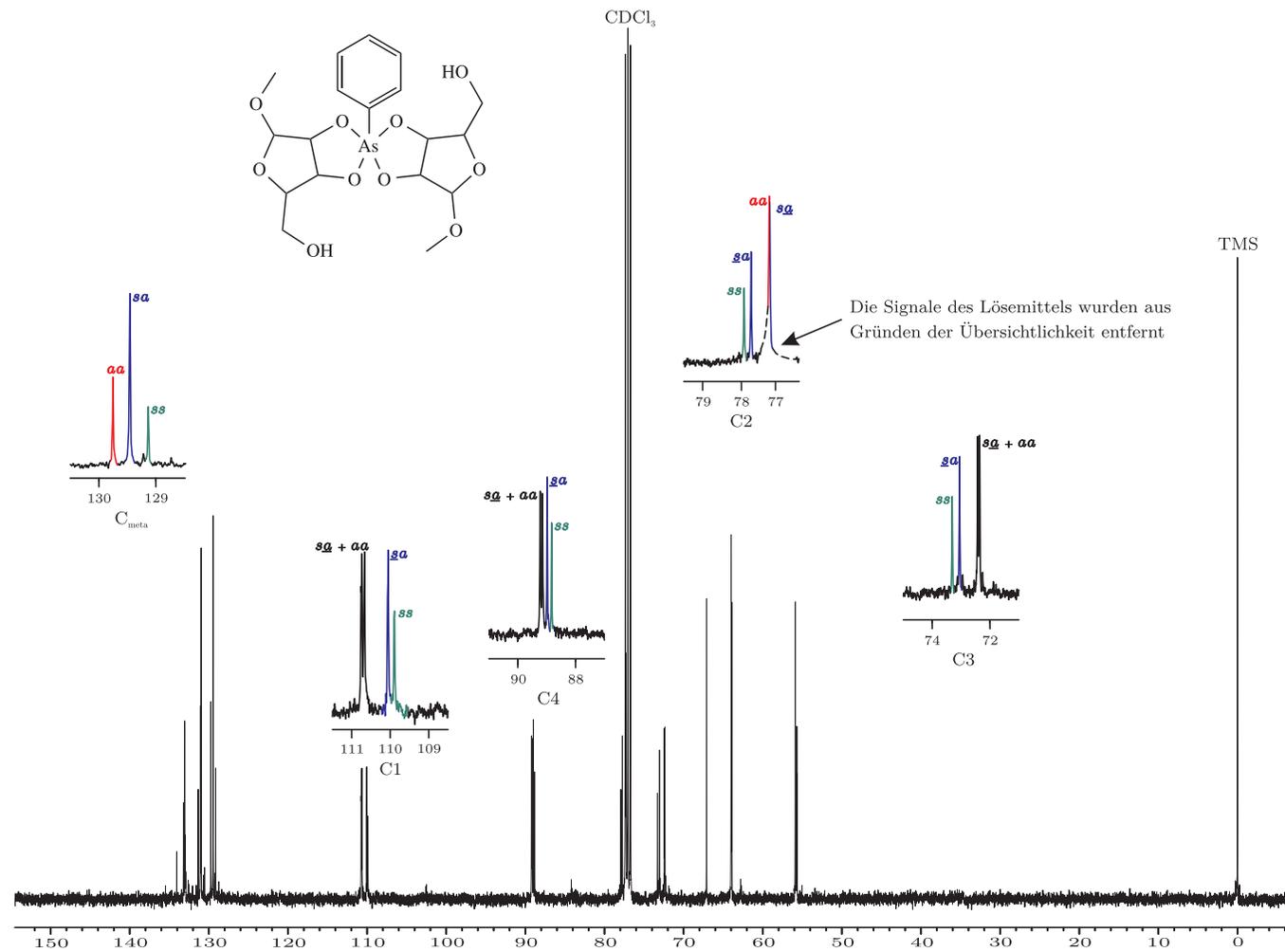


Abbildung 3.14.: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von in Deuteriochloroform gelöstem $\text{As}(\text{Ph})(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf2,3H}_2)_2$ **8**. Die einzelnen farblich hervorgehobenen Resonanzen entsprechen den drei möglichen Isomeren der Verbindung (*ss*: *syn/syn*, *sa*: *syn/anti*, *aa*: *anti/anti*).

3.2.2.4. $\text{As}(\text{Ph})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Mannp2,3H}_{-2})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**9**)

Bringt man Phenylarsonsäure mit Methyl- α -D-mannopyranosid in einem Stoffmengenverhältnis von 1:2 in Dioxan unter azeotroper Entfernung gebildeten Wassers zur Reaktion, so erhält man nach Entfernen des Lösemittels einen amorphen Feststoff, der nach Behandeln mit *n*-Pentan und anschließender Umkristallisation aus siedendem Toluol/Acetonitril in kristalliner Form erhalten werden konnte.

Die Lösung der Kristallstruktur von **9** gelingt in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit umfasst neben einem vollständigen Molekül der arsenhaltigen Verbindung, welches in Abbildung 3.15 auf der nächsten Seite gezeigt ist, auch ein Molekül Acetonitril. Letzteres weist eine Fehlordnung auf, die mittels eines Splitlagen-Modells erfasst werden konnte. Die Hauptkomponente hat dabei einen Anteil von 60.9%. Der Versuch einer anisotropen Verfeinerung des fehlgeordneten Lösemittel-Moleküls führte zu unrealistischen Temperaturfaktoren und wurde daher zugunsten einer isotropen Verfeinerung desselbigen revidiert.

Nach der Strukturlösung liegt in der Verbindung ein pentavalentes Arsenatom vor, an welches neben einer Phenyl-Gruppe auch zwei Methyl- α -D-mannopyranosid-Moleküle chelatisierend über die beiden vicinalen, *cis*-ständigen Hydroxyl-Gruppen binden. Das Zentralatom steht damit im Zentrum einer trigonalen Bipyramide, die mit einem Wert von 2.6% entlang der BERRY-Pseudorotationskoordinate nahezu keine Abweichung in Richtung einer quadratischen Pyramide aufweist.

Die As–O-Bindungslängen zeigen merkliche Unterschiede. Die O–As–O-Winkel liegen um die jeweiligen Erwartungswerte für das gefundene Koordinationspolyeder.

Eine Konformationsanalyse erbringt für beide Chelat-Fünfringe das Vorliegen von *twist*-Konformationen. Die durch ihre Atome definierten Ausgleichsebenen schneiden einander unter einem Winkel von 80°. Die intracyclischen O–C–C–O-Torsionswinkel nähern sich mit 41° und 43° einer gestaffelten Anordnung dieser Atome an.

Die Sechsringe des Kohlenhydrat-Derivats besitzen Sessel-Konformation. Sie weisen im Kristall in beiden Fällen auf die Seite der arsengebundenen Phenyl-Gruppe, womit im Kristall insgesamt das *syn/syn*-Isomer vorliegt. Die Konformation beider pyranoider Cyclen kann mit 4C_1 beschrieben werden.

Eine Projektion des Moleküls entlang der Ebene der Phenyl-Gruppe zeigt, dass das aromatische System etwa entlang der axialen Arsen-Sauerstoff-Bindungen ausgerichtet ist. Der zugehörige Torsionswinkel beträgt weniger als 5°.

In der Kristallstruktur von **9** treten neben Wasserstoffbrückenbindungen auch C–H···O-Kontakte auf, deren Reichweite die Summe der van-der-Waals-Radien der entsprechenden Atome um bis zu 0.2 Å unterschreitet. Letztere gehen sowohl von aromatischen Wasserstoffatomen in *ortho*-Stellung der Phenyl-Gruppe als auch Wasserstoffatomen des Pyranosid-Gerüsts aus und enden in jedem Fall an Sauerstoffatomen freier Hydroxyl-Gruppen (vgl. Abbildung 3.16 auf Seite 40). Das Lösemittel-Molekül nimmt bei den genannten Längenkriterien nicht an intermolekularen Wechselwirkungen teil. Insgesamt werden durch diese Kontakte die einzelnen Moleküle zu Schichten senkrecht zu *c* verknüpft. Nach einer Graphensatz-Analyse kommt den Wasserstoffbrückenbindungen auf

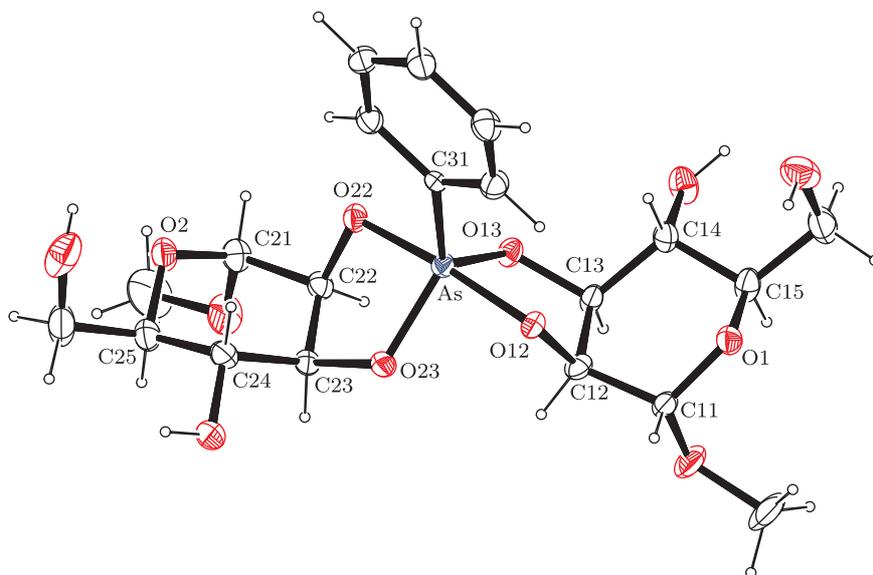


Abbildung 3.15.: Molekülstruktur von $\text{As}(\text{Ph})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp}2,3\text{H-}_2)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**9**). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde das fehlgeordnete Lösemittel-Molekül nicht mitabgebildet.

Abstände in Å: As–O23 1.7816(19), As–O13 1.786(2), As–O22 1.8181(18), As–O12 1.8306(18), As–C31 1.903(2), O12–C12 1.423(3), O13–C13 1.445(3), O22–C22 1.425(4), O23–C23 1.449(3), C12–C13 1.509(4), C22–C23 1.529(4).

Winkel in °: O23–As–O13 113.36(10), O23–As–O22 88.14(9), O13–As–O22 86.62(9), O23–As–O12 87.32(9), O13–As–O12 88.13(9), O22–As–O12 171.07(10), O23–As–C31 123.16(11), O13–As–C31 123.47(11), O22–As–C31 94.37(11), O12–As–C31 94.55(11).

Torsionswinkel in °: O12–C12–C13–O13 $-42.6(3)$, O22–C22–C23–O23 $-41.2(3)$.

Faltungparameter nach CREMER und POPLE^[70]: As–O12–C12–C13–O13 $Q_2 = 0.433(3)$ Å, $\phi_2 = 58.0(3)^\circ$, *twisted* an O12–C12 (3T_2 , ${}^{C12}T_{O12}$); As–O22–C22–C23–O23 $Q_2 = 0.436(3)$ Å, $\phi_2 = 55.6(3)^\circ$, *twisted* an O22–C22 (3T_2 , ${}^{C22}T_{O22}$); O1–C11–C12–C13–C14–C15 $Q = 0.516(3)$ Å, $\theta = 10.3(3)^\circ$, $\phi = 305.8(18)^\circ$, O2–C21–C22–C23–C24–C25 $Q = 0.531(3)$ Å, $\theta = 14.9(3)^\circ$, $\phi = 292.5(13)^\circ$.

Tabelle 3.7.: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoff-Brückenbindungen in $\text{As}(\text{Ph})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp2,3H}_{-2})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (9). D: Donoratom, A: Akzeptoratom. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle.

D	H	A	D-H	H...A	D...A	\angle D-H...A
O14	H14	O1 ⁱ	0.84	2.08	2.845(3)	151.6
O16	H16	O13 ⁱⁱ	0.84	2.12	2.948(3)	170.6
O24	H24	O2 ⁱⁱⁱ	0.84	2.08	2.848(3)	152.0
O26	H26	O23 ^{iv}	0.84	2.18	3.011(3)	170.4

Symmetrie-Operationen: ⁱ $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z + 1$; ⁱⁱ $x - \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z + 1$; ⁱⁱⁱ $x - \frac{1}{2}, -y - \frac{1}{2}, -z + 1$; ^{iv} $x + \frac{1}{2}, -y - \frac{1}{2}, -z + 1$.

unärer Ebene ein Deskriptor $N_1 = C_1^1(5)C_1^1(5)C_1^1(6)C_1^1(6)C_1^1(7)C_1^1(7)$ zu. Details zu den Wasserstoffbrückenbindungen können Tabelle 3.7 entnommen werden.

Werden Kristalle der Verbindung in Deuteromethanol gelöst, so findet sich im Kohlenstoff-Kernresonanzspektrum ein vervielfachter Signalsatz, welcher auf die Anwesenheit aller drei Stereoisomeren der Verbindung im Lösungsgleichgewicht hinweist. Aufgrund des insgesamt nur engen Verschiebungsbereichs sowohl im Produkt – 16 Resonanzen auf etwa 7.5 ppm – als auch im Edukt können aufgrund der Signalüberlagerungen keine belastbaren Aussagen hinsichtlich Änderungen der chemischen Verschiebung getroffen werden, tendenziell werden jedoch eher schwache Tieffeldverschiebungen beobachtet.

Auch das zugehörige Protonen-Spektrum erlaubt aufgrund der Überlagerung der einzelnen Signallbereiche keine quantitativen Aussagen über Verschiebungseffekte.

Infrarot-Spektren belegen die Anwesenheit freier Hydroxyl-Gruppen. Ein Massenspektrum zeigt den um die Masse eines Protons vermehrten Molekülionenpeak.

Die Substanz besitzt unter wässrigen Bedingungen keine Stabilität: die Zugabe von Wasser oder wässriger Salzsäure (1 M) führt zum vollständigen Zerfall des Spiro-Motivs, NMR-spektroskopisch konnte nurmehr die Anwesenheit freien Methyl- α -D-mannopyranosids nachgewiesen werden.

3.2.2.5. $\text{As}_2(\text{Ph})_2(\text{mm-Xyl1,2,3,4H}_{-4})(\text{mm-Xyl2,3,4,5H}_{-4})$ (10)

Bringt man D-Xylose und Tetramethoxyphenylarsoran in einem Stoffmengenverhältnis von 2:1 in Methanol zur Reaktion, so erhält man nach Konzentration und mehrwöchiger Lagerung bei 4 °C einen kristallinen Feststoff, der mittels einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht werden konnte.

Die Lösung der Kristallstruktur von **10** gelingt in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem vollständigen Molekül, welches in Abbildung 3.17 auf Seite 42 gezeigt ist. Lösemittel-Moleküle treten in der Kristallstruktur nicht auf. Die Fehlordnung einer Methoxy-Gruppe sowie einer Hydroxyl-Gruppe konnte jeweils mittels eines Splitlagen-Modells erfasst wer-

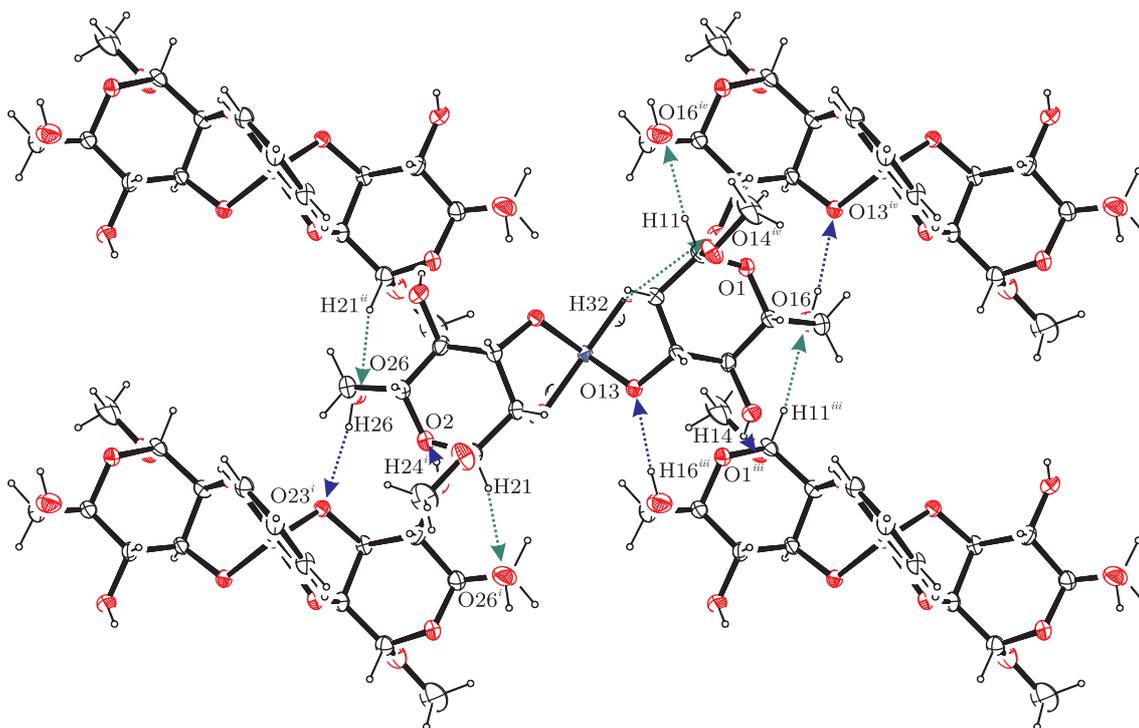


Abbildung 3.16.: Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von $\text{As(Ph)(Me-}\alpha\text{-D-Manp}_{2,3}\text{H}_{-2})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**9**) mit Blickrichtung entlang $[001]$. Dargestellt sind C–H \cdots O-Kontakte (grün) und Wasserstoffbrückenbindungen (blau).

Abstände in Å: H11–O16^{iv} 2.443, H14–O1ⁱⁱⁱ 2.078, H16ⁱⁱⁱ–O13 2.116, H21–O26ⁱ 2.343, H24ⁱ–O2 2.078, H26–O23ⁱ 2.180, H32–O14^{iv} 2.437. **Winkel** in °: C11–H11–O16^{iv} 169.73, O14–H14–O1ⁱⁱⁱ 151.58, O16ⁱⁱⁱ–H16ⁱⁱⁱ–O13 170.60, C21–H21–O26ⁱ 167.97, O24ⁱ–H24ⁱ–O2 151.99, O26–H26–O23ⁱ 170.38, C32–H32–O14^{iv} 152.47. **Symmetrie-Operationen:** ⁱ $x + \frac{1}{2}, -y - \frac{1}{2}, -z + 1$; ⁱⁱ $x - \frac{1}{2}, -y - \frac{1}{2}, -z + 1$; ⁱⁱⁱ $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z + 1$; ^{iv} $x - \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z + 1$.

den. Während die beiden Lagen der Methoxy-Gruppe mit 67.1% und 32.9% etwa in einem Verhältnis von 2:1 stehen, dominiert die Hauptlage der Hydroxyl-Gruppe mit einem Anteil von 91.7%.

Nach den Ergebnissen der Strukturlösung stellt die Verbindung ein zweikerniges Spiro-Arsoran dar. Dabei werden beide Arsenatome von zwei offenkettigen Monomethyl-D-xylose-Halbacetal-Liganden chelatisierend gebunden. Die letzte Valenz der Zentralatome wird jeweils von einer Phenyl-Gruppe eingenommen. Die Anbindung der beiden reduzierenden Zucker-Derivate unterscheidet sich dabei voneinander: während in einem der beiden Polyole die acideste Hydroxyl-Gruppe des anomeren Kohlenstoffatoms an eines der Arsenatome bindet, bleibt diese Hydroxyl-Gruppe im zweiten Polyol frei. Die Koordinationsumgebungen der Arsenatome unterscheiden sich deutlich voneinander. Das Arsenatom, welches unter Beteiligung der acidesten Hydroxyl-Gruppe chelatisiert wird, stellt die Basis einer quadratischen Pyramide dar, die mit einem Wert von 17.9% auf der BERRY-Pseudorotationskoordinate nur etwas in Richtung einer trigonalen Bipyramide verzerrt ist. Die Phenyl-Gruppe steht dabei an der Spitze des Koordinationspolyeders. Demgegenüber steht das andere Arsenatom im Zentrum eines trigonal-bipyramidalen Koordinationspolyeders, welches mit 26.9% eine deutliche Verzerrung entlang des Transformationspfades $D_{3h} \rightarrow C_{2v} \rightarrow C_{4v}$ aufweist.

Die Arsen-Sauerstoff-Bindungslängen innerhalb des quadratisch-pyramidal-konfigurierten Koordinationspolyeders zeigen weniger Abweichung voneinander als im Falle des anderen Arsenatoms. Die Arsen-Sauerstoff-Winkel innerhalb des bipyramidalen Koordinationspolyeders weichen merklich von den Erwartungswerten ab, wohingegen die O-As-O-Winkel einander gegenüberliegender Sauerstoffatome am zweiten Arsenatom sich gegenseitig annähern.

Eine Konformationsanalyse der Chelat-Fünfringe erbringt für beide Arsenatome die gleichzeitige Beteiligung an einem *twist*- und einem Briefumschlag-Ring. Die durch die an ihrer Ausbildung beteiligten Atome definierten Ausgleichsebenen um ein Zentralatom herum schneiden einander unter einem Winkel von 41° für das quadratisch-pyramidal-konfigurierte Arsenatom und 59° für das trigonal-bipyramidal-konfigurierte Arsenatom. Die intracyclischen O-C-C-O-Torsionswinkel decken einen größeren Bereich ab, der von 11° bis 33° reicht.

Nach einer Projektion des Moleküls entlang der beiden Ebenen der aromatischen Substituenten schließt die Phenyl-Gruppe des trigonal-bipyramidal-konfigurierten Arsenatoms mit der Achse des Koordinationspolyeders einen Torsionswinkel von 20° ein. Die Phenyl-Gruppe des anderen Arsenatoms schließt mit einer der As-O-Bindungen einen Torsionswinkel von knapp 18° ein.

Die beiden Phenyl-Gruppen stehen zueinander annähernd parallel, der Schnittwinkel der durch sie verlaufenden Ebenen beträgt nur wenig mehr als 8° .

Der Abstand der beiden Arsenatome beträgt 4.06 \AA und liegt damit in einem Bereich, welcher für die Metall-Metall-Abstände im Enzym Xylose-Isomerase vermutet wird und welcher bisher präparativ erst für wenige Beispiele realisiert werden konnte.^[76]

In der Kristallstruktur von **10** existieren neben Wasserstoffbrückenbindungen auch C-H...O-Kontakte, deren Reichweite die Summe der van-der-Waals-Radien der an ihrer Ausbildung beteiligten Atome um bis zu mehr als 0.2 \AA unterschreitet. Während

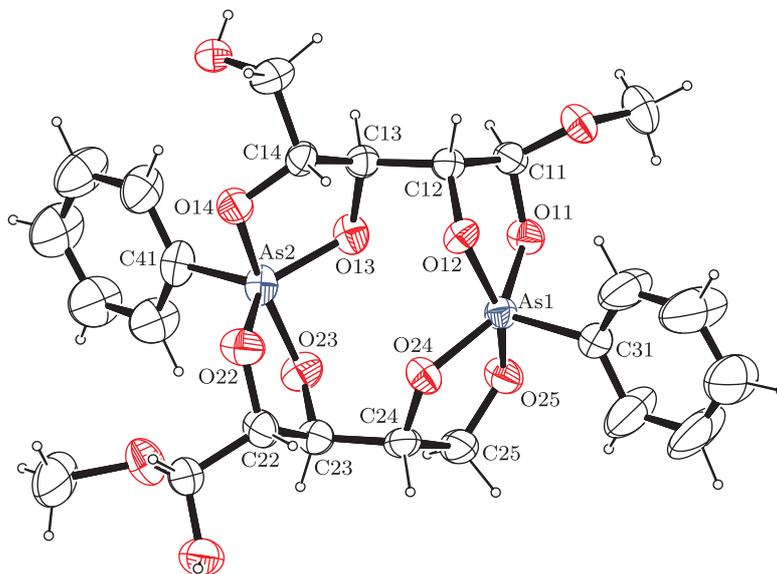


Abbildung 3.17.: Molekülstruktur von $\text{As}_2(\text{Ph})_2(\text{mm-Xyl1,2,3,4H-4})(\text{mm-Xyl2,3,4,5H-4})$ (10). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur eine der beiden Splitlagen abgebildet.

Abstände in Å: As1–O24 1.779(3), As1–O11 1.798(3), As1–O25 1.799(3), As1–O12 1.803(3), As1–C31 1.907(4), As2–O13 1.764(3), As2–O22 1.765(3), As2–O14 1.809(3), As2–O23 1.817(3), As2–C41 1.909(4), O11–C11 1.416(5), O12–C12 1.407(5), O13–C13 1.453(5), O14–C14 1.425(5), O22–C22 1.413(6), O23–C23 1.402(6), O24–C24 1.426(5), O25–C25 1.415(6), C11–C12 1.522(6), C13–C14 1.529(6), C22–C23 1.551(6), C23–C24 1.507(6), C24–C25 1.526(7).

Winkel in °: O24–As1–O11 145.66(14), O24–As1–O25 87.71(14), O11–As1–O25 82.97(14), O24–As1–O12 87.37(13), O11–As1–O12 87.69(13), O25–As1–O12 155.53(14), O24–As1–C31 106.1(2), O11–As1–C31 108.3(2), O25–As1–C31 104.04(18), O12–As1–C31 100.35(17), O13–As2–O22 126.56(15), O13–As2–O14 88.76(14), O22–As2–O14 83.96(15), O13–As2–O23 88.68(15), O22–As2–O23 87.66(16), O14–As2–O23 167.38(15), O13–As2–C41 113.4(2), O22–As2–C41 119.9(2), O14–As2–C41 95.55(18), O23–As2–C41 96.80(17).

Torsionswinkel in °: O11–C11–C12–O12 33.4(4), O13–C13–C14–O14 –25.3(4), O22–C22–C23–O23 –23.9(5), O24–C24–C25–O25 –11.2(5).

Faltungparameter nach CREMER und POPLE^[70]: As1–O11–C11–C12–O12 $Q_2 = 0.296(4)$ Å, $\phi_2 = 283.8(6)^\circ$, Briefumschlag an C12 (${}^4E, {}^{C12}E$); As1–O24–C24–C25–O25 $Q_2 = 0.121(4)$ Å, $\phi_2 = 126.8(18)^\circ$, *twisted* an C25–O25 (${}^5T_4, {}^{O25}T_{C25}$); As2–O13–C13–C14–O14 $Q_2 = 0.253(4)$ Å, $\phi_2 = 119.0(8)^\circ$, *twisted* an C14–O14 (${}^5T_4, {}^{O14}T_{C14}$); As2–O22–C22–C23–O23 $Q_2 = 0.217(5)$ Å, $\phi_2 = 105.5(9)^\circ$, Briefumschlag an C23 (E_4, E_{C4}).

Tabelle 3.8.: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoff-Brückenbindungen in $\text{As}_2(\text{Ph})_2(\text{mm-Xyl1,2,3,4H}_{-4})(\text{mm-Xyl2,3,4,5H}_{-4})$ (10). D: Donoratom, A: Akzeptoratom. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle.

D	H	A	D-H	H...A	D...A	\angle D-H...A
O21	H821	O25 ⁱ	0.84	2.08	2.883(5)	159.6
O151	H851	O14 ⁱⁱ	0.84	1.93	2.732(6)	158.9
O151	H851	O22 ⁱⁱ	0.84	2.33	2.943(6)	130.7

Symmetrie-Operationen: ⁱ $x, y + 1, z$; ⁱⁱ $-x + 1, y - \frac{1}{2}, -z + 1$.

erstere ausschließlich zwischen Wasserstoffatomen der freien Hydroxyl-Gruppen und arsengebundenen Sauerstoffatomen bestehen, treten letztere zwischen Wasserstoffatomen des Polyol-Liganden und sowohl arsengebundenen Sauerstoffatomen als auch den Sauerstoffatomen der freien Hydroxyl-Gruppen auf (vgl. Abbildung 3.18 auf der nächsten Seite). Hierdurch werden die einzelnen Moleküle zu Schichten parallel bc verknüpft. Der Deskriptor dieser Wechselwirkungen nach Graphensatz-Notation lautet auf unärer Ebene $N_1 = C_1^1(5)C_1^1(5)C_1^1(7)C_1^1(7)C_1^1(7)C_1^1(8)$, ein möglicher Deskriptor des binären graphensatzes, welcher die ringförmigen Muster erkennen lässt, lautet $N_2 = R_1^2(4)R_2^1(6)R_2^2(8)$. Details zu den Wasserstoffbrückenbindungen können Tabelle 3.8 entnommen werden.

Aufgrund der geringen Substanzmenge konnten keine weiteren Untersuchungen durchgeführt werden

3.2.2.6. Umsetzungen von Phenylarsonsäure mit anderen Diolen, Polyolen und Kohlenhydraten

Neben den bisher beschriebenen Umsetzungen wurde Phenylarsonsäure auch mit einer großen Zahl weiterer Diolen, Polyolen und Kohlenhydraten und deren Derivaten zur Reaktion gebracht.

Die Umsetzung von Phenylarsonsäure und racemischem Propan-1,2-diol in einem Stoffmengenverhältnis von 1:2 in Benzol führte zu einer klaren Reaktionslösung, aus welcher nach Entfernen des Lösemittels in einigen Fällen ein öliger, in anderen Fällen ein fester Rückstand erhalten werden konnte. Der Versuch einer Umkristallisation aus siedendem Toluol scheiterte. Nach NMR-spektroskopischen Befunden lag eine Vielzahl von Verbindungen vor, die die unterschiedlichen Kombinations- und Orientierungsmöglichkeiten dieses Diols bei der Bildung einer Spiroverbindung widerspiegeln. Auch die Verwendung von Essigsäureanhydrid zur Bindung entstehenden Reaktionswassers verlief nicht erfolgreich: nach einiger Zeit Erwärmen beobachtete man vollständige Schwarzfärbung des Reaktionsgemisches.

Sterisch anspruchsvollere Diolen wie *meso*-Hydrobenzoin, 2,3-Diphenylbutan-2,3-diol und 1,1'-Bicyclopentyl-1,1'-diol konnten – im Gegensatz zu 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol und Perfluorpinakol – nicht zur Kondensation mit Phenylarsonsäure herangezogen wer-

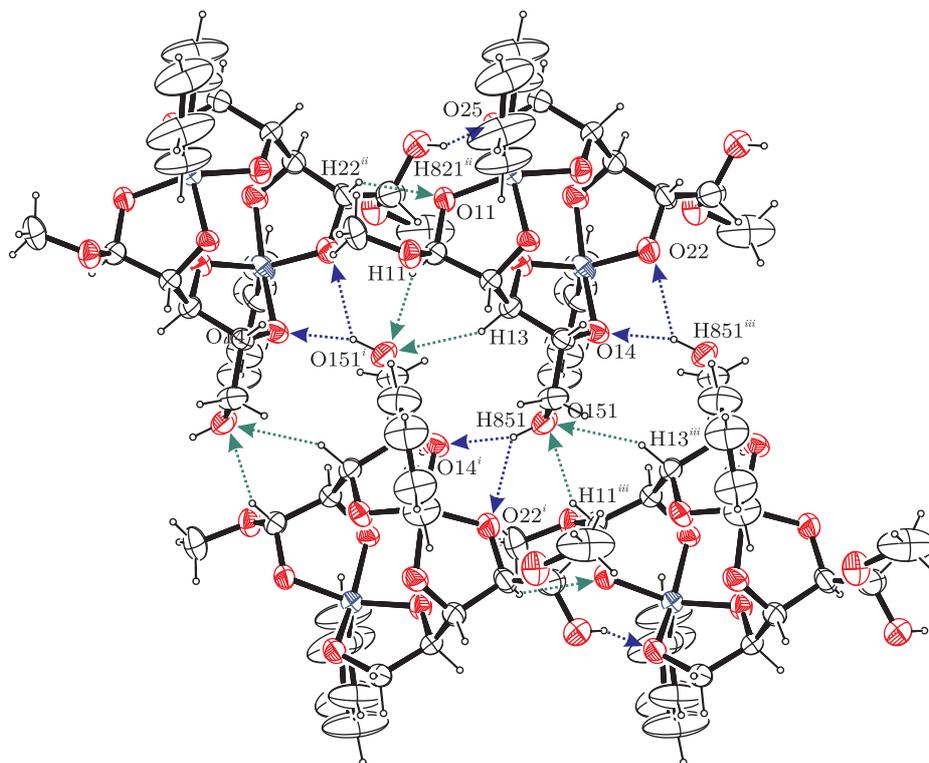


Abbildung 3.18.: Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von $\text{As}_2(\text{Ph})_2(\text{mm-Xyl}1,2,3,4\text{H}_{-4})(\text{mm-Xyl}2,3,4,5\text{H}_{-4})$ (**10**) mit Blickrichtung entlang $[100]$. Dargestellt sind C-H \cdots O-Kontakte (grün) und Wasserstoffbrückenbindungen (blau).

Abstände in Å: H11–O151ⁱ 2.466, H13–O151ⁱ 2.490, H22ⁱⁱ–O11 2.451, H821ⁱⁱ–O25 2.081, H851–O14ⁱ 1.931, H851–O22ⁱ 2.325. **Winkel** in °: C11–H11–O151ⁱ 154.05, C13–H13–O151ⁱ 151.58, C22ⁱⁱ–H22ⁱⁱ–O11 131.22, O21ⁱⁱ–H821ⁱⁱ–O25 159.62, O151–H851–O14ⁱ 158.93, O151–H851–O22ⁱ 130.72. **Symmetrie-Operationen:** ⁱ $-x+1, y-\frac{1}{2}, -z+1$; ⁱⁱ $x, y-1, z$; ⁱⁱⁱ $-x+1, y+\frac{1}{2}, -z+1$.

den: in ersterem Fall beobachtete man die Bildung eines amorphen Feststoffs, im letzteren Fall die Bildung eines öligen Rückstands.

Der Versuch, zueinander *trans*-ständige, vicinale Hydroxyl-Gruppen an einem furanoiden System zur Kondensation mit Phenylarsonsäure zu verwenden, gelang nicht. Im Falle des *trans*-Cyclopentan-1,2-diols wurde nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus siedendem Toluol nur ein kaugummiartiger Feststoff erhalten. Kernresonanzspektren belegten die Bildung einer Vielzahl unterschiedlicher Produkte.

Eine analoge Beobachtung wurde auch bei Kondensationsversuchen mit Propan-1,2,3-triol und racemischem Butan-1,2,4-triol gemacht.

Alle Versuche, Kondensationsprodukte von Phenylarsonsäure und 1,3-Diolen in kristalliner oder fester Form zu erhalten, scheiterten. Im Falle des Propan-1,3-diols wurde – ebenso wie im Falle des Neopentylglycols – nur ein öliges Reaktionsprodukt erhalten. Führte man die entsprechenden Kondensationsversuche in Abwesenheit eines Lösemittels direkt im flüssigen oder geschmolzenen Diol durch, so wurde bei Propan-1,3-diol keine Abscheidung fester Reaktionsprodukte beobachtet, wohingegen der Ansatz mit Neopentylglycol vollständig erstarrte. Eine Bestimmung der Zellkonstanten belegte jedoch lediglich die Anwesenheit freien Diols.

Umsetzungen mit *myo*-Inosit wurden durch die Schwerlöslichkeit dieses Polyols in zahlreichen aprotischen Lösemitteln erschwert und führten auch nach langer Reaktionszeit nur zu wenig farblosem und amorphem Rückstand. Die Kondensationsreaktion zwischen Phenylarsonsäure und D-Threit ergab einen amorphen Feststoff, in welchem zwar massenspektrometrisch die Bildung eines zweikernigen Phenyl-Spiroarsorans im Sinne des sich von Weinsäure und Antimonoxid ableitenden *Tartar emetic* nachgewiesen, welches aber auch durch Umkristallisation aus Anisol nicht in einer für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeigneten Form erhalten werden konnte.

Auch die Kondensationsversuche der Nucleoside mit Phenylarsonsäure wurden durch die Schwerlöslichkeit dieser Substanzen in aprotischen Lösemitteln wie Benzol oder Dioxan erschwert. Lediglich die Umsetzung von Uridin in Methanol gelang unter vollständiger Aufklärung. Freies Verdunsten des Lösemittels ergab jedoch nur einen amorphen Feststoff. Letztere Umsetzung in Dioxan erbrachte ein vergleichbares Ergebnis, massenspektrometrisch (Messmethode: DCI⁺) konnte jedoch die Anwesenheit des erwarteten Phenyl-Spiroarsorans nachgewiesen werden. Selbiger Befund ergab sich für die Umsetzung von Phenylarsonsäure mit 5-Methyluridin.

Führte man in Anlehnung an die erfolgreiche Kondensation von Methyl- α -D-mannopyranosid und Methyl- β -D-ribofuranosid mit Phenylarsonsäure weitere Umsetzungen mit anderen Glycosiden durch, so erhielt man im Falle des Methyl- β -D-glucopyranosids, Methyl- α -D-galactopyranosids, Methyl- β -D-arabinopyranosids, Methyl- β -D-xylopyranosids und Methyl- α -D-ribofuranosids ebenso wie im Fall der 1,2-*O*-Isopropyliden-D-glucopyranose farblose, amorphe Feststoffe, deren Kohlenstoff-Kernresonanzspektren Reaktionsprodukte mit vollständiger *syn/anti*-Isomerisierung im Lösungsgleichgewicht belegten. Auch die zugehörigen Massenspektren wiesen auf die Bildung einkerniger Phenyl-Spiroarsorane hin.

Umsetzungen reduzierender Kohlenhydrate mit Phenylarsonsäure in Dioxan verlaufen ohne die Bildung definierter Reaktionsprodukte. D-Ribose, D-Arabinose, D-Xylose und

D-Lyxose erbringen nach Aufarbeitung amorphe, farblose Feststoffe, in welchen massenspektrometrisch (Messmethode: DCI⁺) anstelle eines Ionenpeaks um $m/z = 448 \pm 1$ – welcher einer einkernigen Spiroverbindung zugeordnet werden könnte – eine Gruppe von Ionenpeaks um $m/z = 457$ detektiert wird. Auch Kondensationsversuche ausgehend von Maltose, Lactose und Lactulose erbrachten keine eindeutigen Befunde.

Bringt man Phenylarsonsäure mit Ascorbinsäure in Methanol zur Reaktion, so erfolgt beim Erwärmen rasches Aufklaren. Beim nachfolgenden freien Verdunsten des Lösemittels wird ein kristalliner Feststoff erhalten, der jedoch als freie Ascorbinsäure identifiziert werden kann. Umsetzungen von Phenylarsonsäure und Oxalsäure erbringen nach Aufarbeitung amorphe Feststoffe.

3.2.2.7. As(Ph)(Lactach₂)₂ (11)

Bringt man Phenylarsonsäure mit (*S*)-Milchsäure-Lösung in Benzol am Wasserabscheider zur Reaktion, so erhält man zunächst eine wasserklare Reaktionslösung, aus der nach weiterem Erhitzen wieder etwas Feststoff ausfällt. Nach Filtration wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und das so erhaltene Öl offen bei Raumtemperatur gelagert, wodurch innerhalb eines halben Jahres federartige Kristalle wachsen. Diese konnten mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht werden.

Die Lösung der Kristallstruktur von **11** gelingt in der monklinen Raumgruppe *C*2 mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit wird von einem vollständigen Molekül gebildet. Solvens-Moleküle treten in der Kristallstruktur nicht auf. Eine Fehlordnung der Phenyl-Gruppe konnte mittels eines Splitlagen-Modells erfasst werden. Die beiden Lagen werden dabei etwa gleich häufig besetzt, die Anteile betragen 50.4 % und 49.6 %.

Der Bau der Verbindung ist aus Abbildung 3.19 auf der nächsten Seite ersichtlich. Die Koordinationsumgebung entspricht einer trigonalen Bipyramide mit einer Verzerrung von 16.4 % entlang der BERRY-Pseudorotationskoordinate.

Die Längen der axialen As–O-Bindungen übertreffen die der äquatorialen. Der axiale O–As–Winkel weicht stärker vom Erwartungswert ab als die entsprechenden äquatorialen Winkel.

Eine Konformationsanalyse der Chelat-Fünfringe nach CREMER und POPLE scheitert aufgrund der geringen Faltungsamplitude. Die Ausgleichsebenen, welche durch die an diesen Chelat-Fünfringen beteiligten Atome gelegt wurden, schneiden einander unter einem Winkel von 57°. Die intracyclischen O–C–C–O-Torsionswinkel dieser Cyclen weichen nur wenig von 0° ab und deuten auf eine weitgehende Planarisierung dieser Baueinheit hin.

Die beiden Positionen der in den Splitlagen modellierten Phenyl-Gruppen betragen zueinander 90°. Eine Projektion der chelatisierenden Sauerstoffatome entlang der Ebene des Aromaten zeigt letzteren in der ersten Splitlage jeweils zwischen den an das Arsenatom bindenden Sauerstoffatomen einer α -Hydroxycarbonsäure, während im zweiten Fall die Ebene der Phenyl-Gruppe die beiden Chelatrings des Spiroarsorans voneinander trennt. Die Torsionswinkel der entsprechenden Atome der Aromaten sowie der betrachteten Sauerstoffatome konnte für den ersten Fall zu 48° bestimmt werden, während der korrespondierende Torsionswinkel im zweiten Fall rund 40° beträgt und somit auf eine jeweils

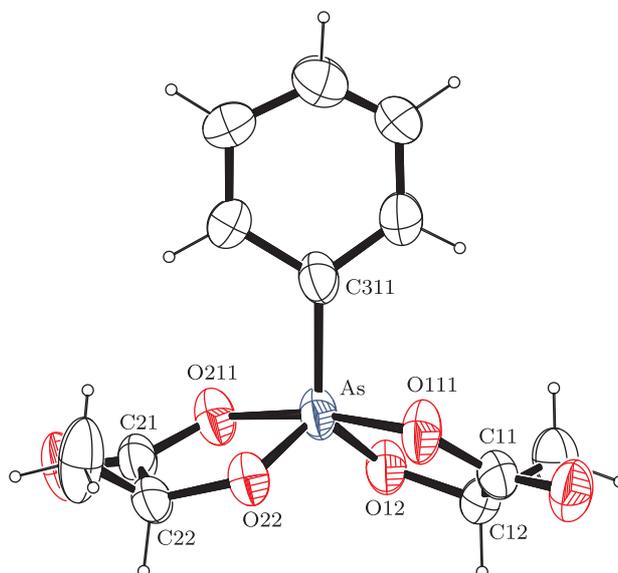


Abbildung 3.19.: Molekülstruktur von $\text{As}(\text{Ph})(\text{LactachH}_{-2})_2$ (**11**). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur eine der beiden Splitlagen abgebildet.

Abstände in Å: As–O22 1.730(3), As–O12 1.731(2), As–O111 1.852(3), As–O211 1.865(3), As–C311 1.901(4), O12–C12 1.436(4), O22–C22 1.439(4), O111–C11 1.333(5), O211–C21 1.316(5), C11–C12 1.512(6), C21–C22 1.517(6).

Winkel in °: O22–As–O12 122.57(13), O22–As–O111 87.52(13), O12–As–O111 88.53(12), O22–As–O211 88.64(14), O12–As–O211 86.44(11), O111–As–O211 170.73(13), O22–As–C311 117.38(15), O12–As–C311 120.06(16), O111–As–C311 94.14(15), O211–As–C311 95.11(15).

Torsionswinkel in °: O111–C11–C12–O12 2.2(5), O211–C21–C22–O22 0.5(5).

Faltungparameter nach CREMER und POPLÉ^[70]: As–O12–C12–C11–O111 keine Faltungsanalyse möglich, da $\tau = 1.3^\circ$; As–O22–C22–C21–O211 keine Faltungsanalyse möglich, da $\tau = 2.1^\circ$.

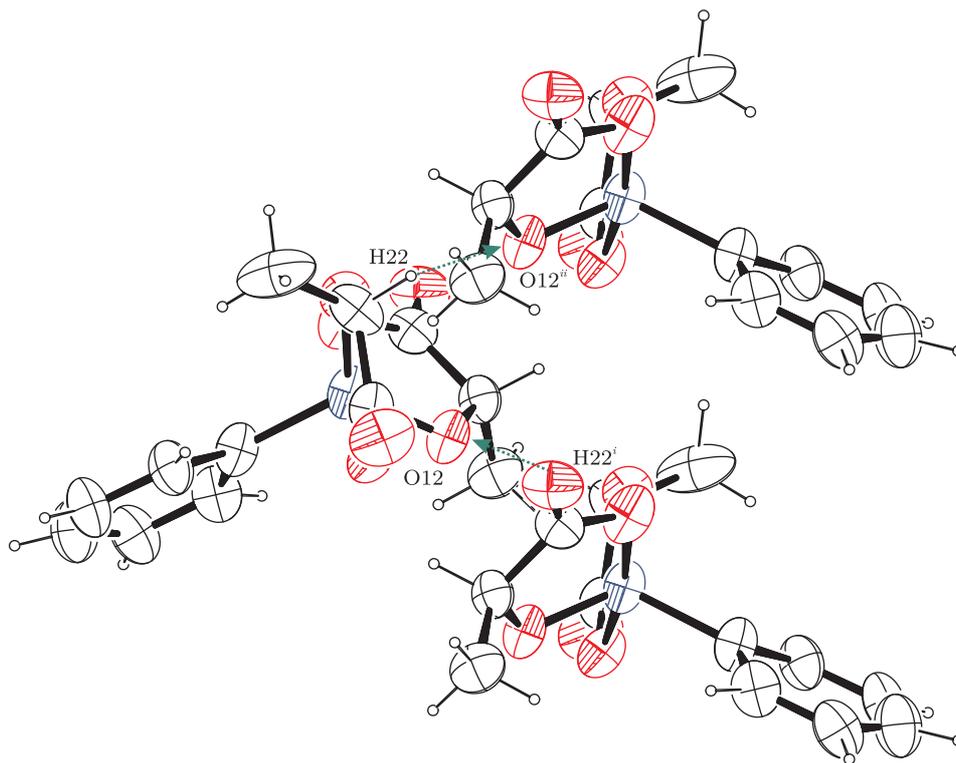


Abbildung 3.20.: Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von $\text{As}(\text{Ph})(\text{LactacH}_2)_2$ (**11**) mit Blickrichtung entlang $[001]$. Dargestellt sind C–H \cdots O-Kontakte (grün).

Abstand in Å: H22–O12ⁱⁱ 2.322. **Winkel** in °: C22–H22–O12ⁱⁱ 153.22. **Symmetrie-Operationen:** ⁱ $-x + \frac{3}{2}, y - \frac{1}{2}, -z + 1$; ⁱⁱ $-x + \frac{3}{2}, y + \frac{1}{2}, -z + 1$.

annähernd mittige Orientierung der Phenyl-Gruppen zu den betrachteten Sauerstoffatomen hindeutet.

In der Kristallstruktur von **11** treten C–H \cdots O-Kontakte auf, deren Reichweite die Summe der van-der-Waals-Radien der an ihrer Ausbildung beteiligten Atome um bis zu 0.2 Å unterschreitet. Diese bestehen zwischen dem Wasserstoffatom des stereogenen Zentrums und einem der Sauerstoffatome in äquatorialer Position des Koordinationspolyeders (vgl. Abbildung 3.20), wodurch die einzelnen Atome zu Ketten entlang b verknüpft werden. Eine graphensatztheoretische Beschreibung der Kontakte gelingt für den unären Graphensatz mit einem Deskriptor $N_1 = C_1^1(5)$.

Werden Kristalle von **11** in Deuteriochloroform gelöst und kernresonanzspektroskopisch untersucht, so zeigt das zugehörige $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für jedes der (*S*)-Milchsäure zugehörigen Kohlenstoffatome jeweils zwei nahe beieinanderliegende Signale ähnlicher Intensität. Dies lässt sich mit dem Auftreten zweier stereoisomerer Spiroarsorane in Lösung erklären, die sich durch die Orientierung der Methyl-Gruppen der beiden chelatisierenden (*S*)-Milchsäure-Moleküle zueinander voneinander unterscheiden. Die Resonanzen der Carboxyl-Gruppen-Kohlenstoffatome erfahren durch die Bindung an das Arsenatom im

Tabelle 3.9.: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -CIS-Werte für $\text{As}(\text{Ph})(\text{LactacH}_{-2})_2$ (11).

	C_α	C_β	CH_3	HCO
	ppm	ppm	ppm	ppm
δ – Isomer 1	171.6	71.72	19.6	4.6
$\Delta\delta$ – Isomer 1	-7.9	5.0	-0.5	0.2
δ – Isomer 2	171.7	71.66	19.3	4.8
$\Delta\delta$ – Isomer 2	-7.8	5.0	-0.9	0.4

Vergleich zur freien (*S*)-Milchsäure eine deutliche Verschiebung zu höherem Feld, wohingegen die Signale der alkoholischen Kohlenstoffatome bei tieferem Feld auftreten. Die Methyl-Gruppen der an das Arsenatom gebundenen (*S*)-Milchsäure-Moleküle weisen gegenüber der ungebundenen Säure eine leichte Hochfeldverschiebung auf (vgl. Tabelle 3.9).

Auch das Protonen-Spektrum der Verbindung zeigt deutlich in Form je zweier Quartetts und Dubletts, welche sich nur geringfügig in ihrer jeweiligen chemischen Verschiebung voneinander unterscheiden, das Vorliegen zweier stereoisomerer Produkte an. Im Vergleich zur freien (*S*)-Milchsäure erscheinen die Resonanzen der Wasserstoffatome der HCO-Gruppe für beide Stereoisomere bei tieferem Feld, wohingegen die Protonen-Signale der Methyl-Gruppen sowohl um 0.1 ppm ins Hochfeld, als auch um einen identischen Betrag ins Tieffeld verschoben detektiert werden können.

Schwingungsspektroskopisch konnte die vollständige Abwesenheit freier Hydroxyl-Gruppen bestätigt werden. Die Identität der Verbindung wird durch ein Massenspektrum, welches den Molekülionenpeak enthält, gesichert.

Die Überprüfung der Hydrolysestabilität der Verbindung scheitert: die Zugabe eines Tropfens Wasser zu einer Lösung der Substanz in Deuteriochloroform führt nach kurzer Zeit zum Ausfall feiner nadelförmiger Kristalle. Ein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieser Suspension zeigt ausser den Signalen des Lösemittels und der Referenzsubstanz TMS keine identifizierbaren Resonanzen.

3.2.2.8. Umsetzungen von Pentamethoxyarsoran mit Kohlenhydraten und Polyolen

Zur Darstellung homoleptischer und möglicherweise hexakoordinierter Trisdiolato-Spiroarsorane mit Kohlenhydraten als Chelat-Liganden wurden letztere in methanolischer Lösung mit Pentamethoxyarsoran umgesetzt. Für zahlreiche Zucker wurde dabei die Bildung methylierter Spezies beobachtet, wobei sich im Gegensatz zur klassischen Methylierung der Kohlenhydrate nach FISCHER [78] bisweilen merkliche Unterschiede ergaben.

Bringt man Pentamethoxyarsoran mit D-Ribose zur Reaktion, so zeigte sich bei einem Stoffmengenverhältnis von 1:2 die nahezu ausschließliche Bildung von Methyl- β -D-ribofuranosid, welches jedoch nach NMR-spektroskopischen Befunden chelatisierend an das Arsenatom gebunden war. Letzterer Befund konnte durch einen Vergleichsansatz, in welchem direkt $\text{As}(\text{OCH}_3)_5$ mit zwei Äquivalenten Methyl- β -D-ribofuranosid zur Reaktion gebracht wurde, verifiziert werden. Führte man die Reaktion in Gegenwart eines

Überschusses an D-Ribose durch, so konnten NMR-spektroskopisch auch größere Mengen an freiem Methyl- β -D-ribofuranosid nachgewiesen werden. Im Gegensatz zur klassischen Methylierung der D-Ribose nach FISCHER, in welchem der Anteil der α - zur β -Form etwa 1:3 beträgt, lag das Verhältnis der beiden Anomere im Falle der Umsetzung mit Pentamethoxyarsoran bei etwa 1:10. Entfernte man das Arsen aus diesen Reaktionsgemischen durch Fällung als Arsenulfid (Zugabe von farblosem Ammoniumsulfid), blieb der höhere Anteil der β -Form erhalten. Auch die Zugabe basischer Agenzien zu Beginn der Reaktion, welche spurenweise durch Hydrolyse des Arsorans gebildete saure Spezies binden sollten, unterdrückte die Methylierung nicht. So konnten auch in Gegenwart von einem Äquivalent Natriummethanolat, Kalium-*tert*-butanolat oder DBU noch deutliche Mengen an Methyl- β -D-ribofuranosid nachgewiesen werden, wohingegen die bloße Umsetzung von D-Ribose und den genannten Hilfsbasen in Methanol in Abwesenheit des Pentamethoxyarsorans nach NMR-spektroskopischen Befunden keine Methylierung bewirkte. Das Lösemittel selbst schien an der Reaktion beteiligt zu sein. Ein entsprechender Kontrollansatz in Ethanol belegte eindeutig die Bildung von Ribofuranosid, wobei geringfügig veränderte chemische Verschiebungen im Kohlenstoff-Kernresonanzspektrum im Vergleich zum methylierten Produkt aber eher auf die Bildung des entsprechenden Ethylglycosids hinwiesen.

Umsetzungen weiterer reduzierender Kohlenhydrate mit Pentamethoxyarsoran in Methanol zeigten ebenfalls in vielen Fällen die Bildung methylierter Zuckerspezies, welche anhand ihrer chemischen Verschiebung gleichzeitig eine Chelatisierung des Arsenatoms erkennen ließen. Die Reaktion mit D-Arabinose ergab dabei ein 1:1-Gemisch von Methyl- α - und Methyl- β -D-arabinofuranosid. Auch die Umsetzung mit D-Lyxose zeigte diesen Verlauf, wobei die Verbreiterung der Resonanzen in den NMR-Spektren eine genauere Quantifizierung der beiden Furanosid-Anteile zueinander nicht erlaubte. D-Mannose reagierte unter den beschriebenen Bedingungen zu einem Gemisch von Methyl- α -D-mannopyranosid und Methyl- β -D-mannofuranosid. Brachte man D-Galactose mit Pentamethoxyarsoran zur Reaktion, so zeigten NMR-Spektren nur sehr intensitätsschwache Signale, welche zwar die Bildung von Methylglycosiden nahelegten, Aussagen über die Produktverteilung aber sehr erschwerten. Einzig die untersuchten Kohlenhydrate D-Xylose und D-Glucose reagierten nicht mit Pentamethoxyarsoran, Kernresonanzspektren zeigten in diesen Fällen lediglich die nebeneinander vorliegenden Signale der unterschiedlichen Pyranose- und Furanoseformen der beiden freien Kohlenhydrate sowie des arsenhaltigen Ausgangsmaterials.

Auch Deoxy-D-aldosen und Ketosen reagierten mit Pentamethoxyarsoran unter Bildung der entsprechenden Methylglycoside. Sowohl für 2-Deoxy-D-ribose als auch 2-Deoxy-D-galactose konnte die Bildung der entsprechenden Furanoside nachgewiesen werden, selbiges galt für die Reaktionen mit D-Fructose und L-Rhamnose. Lediglich 2-Deoxy-D-glucose schien unter diesen Bedingungen nicht zu reagieren.

Untersuchungen über die mögliche Methylierung der Lactose und Melezitose mit Pentamethoxyarsoran wurden durch die Schwerlöslichkeit dieser Di- und Trisaccharide in Methanol verhindert. Während Trehalose nicht mit Pentamethoxyarsoran zu reagieren schien, deutete eine Vermehrung der Signalzahl bei Palatinose und Saccharose sowohl auf eine mögliche Methylierung als auch auf eine mögliche Komplexierung des Arsenatoms

hin.

Im Gegensatz dazu verlief die klassische Methylierung der Kohlenhydrate nach FISCHER [78] in salzsaurem Methanol (Reaktionsbedingungen: sechs Stunden unter Rückfluss) für die meisten der untersuchten Kohlenhydrate anders. Die Reaktion mit D-Arabinose erbrachte unter diesen Bedingungen ein Gemisch aller möglichen anomeren Furanoside und Pyranoside. Im Falle der D-Lyxose wurden anstelle der Furanoside ausschließlich die beiden anomeren Pyranoside gebildet. Während die beiden gegenüber $\text{As}(\text{OCH}_3)_5$ unreaktiven Kohlenhydrate – D-Xylose und D-Glucose – unter FISCHER-Bedingungen glatt zu den jeweiligen epimeren Pyranosiden reagierten, lag der Fall bei D-Mannose umgekehrt. Letztere bildete zwar mit $\text{As}(\text{OCH}_3)_5$ – aber nicht in salzsaurem Methanol – entsprechende Methylglycoside. Brachte man D-Galactose mit salzsaurem Methanol zur Reaktion, so beobachtete man vorherrschend die Bildung der beiden epimeren Pyranoside sowie des β -konfigurierten Furanosids.

Die beschriebene Methylierung von Kohlenhydraten mit Pentamethoxyarsoran blieb in jedem Fall auf die Hydroxyl-Gruppe des anomeren Kohlenstoffatoms beschränkt. Umsetzungen von bereits methylierten Kohlenhydraten zeigten NMR-spektroskopisch nur die bereits zuvor beobachtete Chelatisierung des Arsenatoms, aber in keinem Fall die Methylierung weiterer Hydroxyl-Gruppen an. Auch 1,2-O-Isopropyliden-D-glucofuranose und 1,6-Anhydro- β -D-glucofuranose (Levoglucosan) zeigten nach kernresonanzspektroskopischen Befunden keine Veränderung der chemischen Verschiebung.

Die Umsetzung reduzierender Zucker mit Pentamethoxyarsoran bietet folglich einen alternativen Zugangsweg zu furanoiden Methylglycosiden der D-Arabinose und D-Lyxose, welche unter FISCHER-Bedingungen oder nach alternativen Glycosidierungsmethoden oftmals pyranoider Methylglycoside bilden (vgl. Tabelle 3.10 auf Seite 53).

Ein Vergleich der chemischen Verschiebungswerte der einzelnen Kohlenstoffatome der freien Glycoside mit denen der mittels Pentamethoxyarsoran erzeugten zeigt, dass die anfängliche Bindung des gebildeten Glycosids an das Arsenatom durch einen *coordination induced shift* gekennzeichnet ist, welcher sowohl zu höherem als auch tieferem Feld gerichtet ist. Letzterer Befund konnte auch durch vergleichende Ansätze, in welchem das arsenhaltige Edukt direkt mit den entsprechenden Glycosiden in Methanol zur Reaktion gebracht wurde, verifiziert werden (vgl. Tabelle 3.11 auf Seite 54 und Tabelle 3.12 auf Seite 54). Dabei bestätigt sich anhand der NMR-spektroskopischen Befunde der Umsetzungen der beiden anomeren Methyl-D-glucofuranoside und Methyl- β -D-xylofuranosid der bereits für D-Xylose und D-Glucose beobachtete Befund, dass keine Reaktion zwischen diesen Ausgangssubstanzen eintritt.

Die Umsetzungen von Pentamethoxyarsoran und racemischem Glycerinaldehyd konnte aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses keiner weiteren Analyse unterzogen werden.

NMR-Spektren der Austauschreaktionen von $\text{As}(\text{OCH}_3)_5$ mit Nucleosiden zeigten nur für Cytidin mit merklichen Tieffeldverschiebungen um 2 ppm für die Kohlenstoffatome C-2 und C-3 der Ribose-Einheit eine Bindung an das Arsenatom an, wohingegen für Adenosin, Uridin, Guanosin und Deoxy-Thymidin keine Reaktion beobachtet wurde.

Bei Umsetzungen von Pentamethoxyarsoran mit α -Hydroxycarbonsäuren reagierte nur die Hydroxyl-Gruppe der Carbonsäure. So führten die Umsetzungen von Glycolsäure, L-

Milchsäure, L-Mandelsäure und α -Hydroxycyclopentancarbonsäure zur Bildung der entsprechenden Methylester.

Brachte man Pentamethoxyarsoran mit Ethanolamin zur Reaktion, so konnten NMR-spektroskopisch zwei Produkt-Spezies nachgewiesen werden, welche sich anhand der beiden unterschiedlichen Bindungsmöglichkeiten dieses Chelatliganden an das Zentralatom erklären lassen. Eine analog durchgeführte Reaktion von Ethylendiamin und $\text{As}(\text{OCH}_3)_5$ zeigte zwar im NMR-Spektrum eine größere Anzahl neuer Signale, die sich jedoch keinem erwarteten Spiroprodukt zuordnen ließen. Letzterer Befund galt auch für die Umsetzung dieses arsenhaltigen Edukts mit Glycin.

Die Umsetzungen von Pentamethoxyarsoran mit 1,2-Ethandithiol und 1,2-Bis(phosphino)ethan führten nach NMR-spektroskopischen Befunden zu keinerlei Austauschreaktionen am Arsenatom.

Orientierende Vorversuche zeigten, dass auch Pentamethoxystiboran, $\text{Sb}(\text{OCH}_3)_5$, im Falle der D-Ribose die Bildung von Methyl- β -D-ribofuranosid zur Folge hat. Die chemischen Verschiebungen belegten auch in diesem Fall die Chelatisierung des Zentralatoms. Umsetzungen von D-Ribose mit Pentamethoxyphosphoran, $\text{P}(\text{OCH}_3)_5$, ergaben im Kohlenstoff-Kernresonanzspektrum eine Vielzahl von Signalen, welche keiner eindeutigen Verbindung zugeordnet werden können, das entsprechende Phosphor-Spektrum zeigte lediglich Signale im Bereich der Phosphorsäure.

Tabelle 3.10.: Überblick über die Resultate der Umsetzungen ausgewählter D-Aldosen mit Pentamethoxyarsoran in Methanol als Lösemittel im Vergleich zu anderen Methylierungsmethoden. „—“ bedeutet, dass die entsprechende Reaktion nicht durchgeführt wurde. „ ζ “ bedeutet, dass keine Reaktion beobachtet werden konnte. Die gegebenen Namen der Glycoside weisen jeweils auf die unter den genannten Reaktionsbedingungen dominierenden Anomere im Produktgemisch hin.

Synthese-Methode	D-Ribose	D-Arabinose	D-Xylose	D-Lyxose	D-Glucose	D-Mannose	D-Galactose
As(OCH ₃) ₅	<i>β-D-Ribf</i>	<i>α-D-Araf</i> <i>β-D-Araf</i>	ζ	<i>α-D-Lyxf</i> <i>β-D-Lyxf</i>	ζ	<i>α-D-Manp</i> <i>β-D-Manf</i>	^a
Sb(OCH ₃) ₅	<i>β-D-Ribf</i>	—	—	—	—	—	—
FISCHER [78]	<i>β-D-Ribf</i> <i>α-D-Ribf</i>	<i>α-D-Arap</i> <i>β-D-Arap</i> <i>α-D-Araf</i> <i>β-D-Araf</i>	<i>α-D-Xylp</i> <i>β-D-Xylp</i>	<i>α-D-Lyxp</i> <i>β-D-Lyxp</i>	<i>α-D-Glcp</i> <i>β-D-Glcp</i>	ζ	<i>α-D-Galp</i> <i>β-D-Galp</i> <i>β-D-Galf</i>
Acetylchlorid [79]	—	<i>β-D-Arap</i>	—	—	—	—	—
FENIOU [80]	—	<i>α-D-Araf</i> <i>β-D-Araf</i>	—	—	—	—	—
FeCl ₃ [81]	—	—	—	—	<i>β-D-Glcf</i>	—	<i>β-D-Galf</i>

^a Es findet Methylierung statt. Die Verbreiterung der Signale im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum erlaubt jedoch keine weitergehenden Angaben über Art und Verteilung der gebildeten Glycoside.

Tabelle 3.11.: Vergleich der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Umsetzung von $\text{As}(\text{OCH}_3)_5$ mit Glycosiden (Teil 1).

Verbindung	Me- β -D-Ribf			Me- β -D-Ribp ^a			Me- β -D-Xylp			Me- α -D-Manp		
	δ_{exp} ppm	$\delta_{\text{Lit.}^b}$ ppm	CIS ppm	δ_{exp} ppm	$\delta_{\text{Lit.}^b}$ ppm	CIS ppm	δ_{exp} ppm	$\delta_{\text{Lit.}^b}$ ppm	CIS ppm	δ_{exp} ppm	$\delta_{\text{Lit.}^b}$ ppm	CIS ppm
C-1	109.4	108.0	1.4	100.0	103.1	-3.1	104.5	105.1	-0.6	98.4	101.9	-3.5
C-2	76.1	74.3	1.8	71.1	71.0	0.1	73.3	74.0	-0.7	70.5	71.2	-0.7
C-3	72.6	70.9	1.7	69.4	68.6	0.8	76.8	76.9	-0.1	70.5	71.8	-1.3
C-4	87.4	83.0	4.4	64.9	68.6	-3.7	69.7	70.4	-0.7	68.9	68.0	0.9
C-5	63.1	62.9	0.2	60.5	63.9	-3.4	65.7	66.3	-0.6	73.4	73.7	-0.3
C-6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	61.1	62.1	-1.0
OHC ₃	55.3	55.3	0.0	54.4	57.0	-2.6	55.6	58.3	-2.7	53.8	55.9	-2.1

^a Für die experimentellen Werte wurden nur die intensitätsstärksten Signale berücksichtigt.

^b Die Daten wurden der Literatur entnommen. [82]

Tabelle 3.12.: Vergleich der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Umsetzung von $\text{As}(\text{OCH}_3)_5$ mit Glycosiden (Teil 2).

Verbindung	Me- α -D-Galp			Me- β -D-Galp			Me- α -D-Glcp			Me- β -D-Glcp		
	δ_{exp} ppm	$\delta_{\text{Lit.}^a}$ ppm	CIS ppm									
C-1	99.5	100.1	-0.6	103.0	104.5	-1.5	99.4	100.0	-0.6	103.8	104.0	-0.2
C-2	68.8	69.2	-0.4	73.1	71.7	1.4	71.8	72.2	-0.4	73.5	74.1	-0.6
C-3	70.8	70.5	0.3	74.0	73.8	0.2	73.9	74.1	-0.2	76.8	76.8	0.0
C-4	70.9	70.2	0.7	68.4	69.7	-1.3	70.1	70.6	-0.5	70.1	70.6	-0.5
C-5	71.5	71.6	-0.1	74.5	76.0	-1.5	72.7	72.5	0.2	76.8	76.8	0.0
C-6	61.2	62.2	-1.0	61.0	62.0	-1.0	61.2	61.6	-0.4	61.3	61.8	-0.5
OHC ₃	54.3	56.0	-1.7	55.7	58.1	-2.4	54.2	55.9	-1.7	55.8	58.1	-2.3

^a Die Daten wurden der Literatur entnommen. [82]

3.2.3. Derivat der Methanbisarsensäure

Neben der Synthese einkerniger Arsen-Diol/Polyol-Verbindungen und Arsen-Kohlenhydrat-Verbindungen sollte auch die gezielte Synthese mehrkerniger Spiroarsorane untersucht werden. Besonders Augenmerk wurde hierbei auf die Eignung arsenhaltiger Ausgangsstoffe gelegt, die beide Arsen-Zentren mittels eines „organischen Rückgrats“ in definierter Abstands- und Winkelbeziehung zueinander fixieren. Als geeignetes Ausgangsmaterial wurde hierzu zunächst Methylenbisarsensäure angewendet, welche in einer zweistufigen Synthese aus Arsen trioxid und Acetylchlorid unter oxidierenden Bedingungen gewonnen werden kann.

3.2.3.1. $\text{CH}_2[\text{As}(\text{PinaH}_{-2})_2]_2$ (**12**)

Durch Erwärmen einer Suspension von Methanbisarsensäure und Pinakol in einem Stoffmengenverhältnis von 1:4 in Methanol kann nach kurzer Zeit eine klare Lösung erhalten werden, aus der beim Abkühlen auf Raumtemperatur und freiem Verdunsten des Lösemittels ein kristalliner Feststoff erhalten werden kann.

12 kristallisiert solvensfrei in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem vollständigen Molekül.

Abbildung 3.21 auf der nächsten Seite zeigt die Struktur der Verbindung. Die Koordinationsumgebung der beiden Arsenatome entspricht unterschiedlich stark verzerrten trigonalen Bipyramiden (5.2% und 20.4% auf dem BERRY-Pfad). Die Methylen-Gruppe verbindet beide Arsenatome jeweils in äquatorialer Position der beiden Koordinationspolyeder um diese Zentralatome.

Die Länge der axialen As–O-Bindungen übertrifft diejenige der äquatorialen. Während die Winkel zwischen den axialen Bindungspartnern des Arsenatoms nur wenig vom Idealwert abweichen, decken die entsprechenden äquatorialen Bindungen einen größeren Bereich ab. Der As–C–As-Winkel ist gegenüber dem Tetraederwinkel aufgeweitet.

Die Torsionswinkel zwischen den seitens der Diol-Moleküle an der Chelatisierung beteiligten Atome nehmen Beträge zwischen 37° und 42° an. Eine Analyse der Chelat-Fünfringe zeigt, dass diese ausnahmslos in Briefumschlagkonformation vorliegen.

Die Kristallstruktur von **12** weist nur einen intermolekularen Kontakt auf, dessen Reichweite die Summe der van-der-Waals-Radien der an seiner Ausbildung beteiligten Atome um etwas mehr als 0.1 \AA unterschreitet. Es handelt sich dabei um einen C–H \cdots O-Kontakt, welcher zwischen einer Methyl-Gruppe des Diols und einem der Sauerstoffatome in axialer Stellung besteht und der eine Verknüpfung der einzelnen Moleküle zu Ketten etwa entlang $[101]$ bewirkt (vgl. Abbildung 3.22 auf Seite 57). Der Deskriptor des unären Graphensatzes lautet $N_1 = C_1^1(8)$.

Eine Lösung der Verbindung in Deuteriochloroform zeigt im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für die Methyl-Gruppen des chelatisierenden Diols wie erwartet zwei Signale. Im Vergleich zu freiem Pinakol erfahren die unmittelbar an das Sauerstoffatom gebundenen Kohlenstoffatome eine leichte Tieffeldverschiebung. Die chemische Verschiebung der Methyl-Gruppen in **12** unterscheidet sich dagegen kaum von derjenigen der Methyl-Gruppen

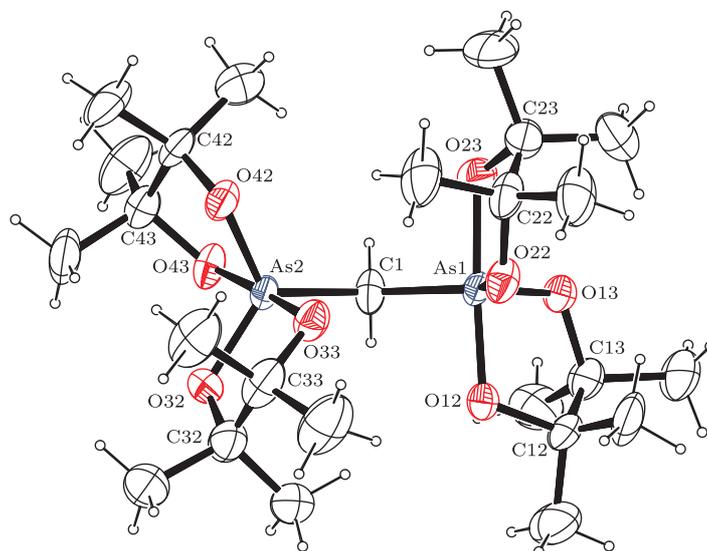


Abbildung 3.21.: Molekülstruktur von $\text{CH}_2[\text{As}(\text{PinaH}_{-2})_2]_2$ (**12**). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Abstände in Å: As1–O22 1.753(3), As1–O13 1.770(2), As1–O12 1.810(3), As1–O23 1.814(3), As1–C1 1.929(3), As2–O32 1.762(2), As2–O42 1.764(3), As2–O33 1.795(2), As2–O43 1.821(2), As2–C1 1.927(3).

Winkel in °: O22–As1–O13 118.39(12), O22–As1–O12 88.27(13), O13–As1–O12 88.52(11), O22–As1–O23 87.96(13), O13–As1–O23 90.96(12), O12–As1–O23 175.40(12), O22–As1–C1 132.52(14), O13–As1–C1 109.08(14), O12–As1–C1 93.90(15), O23–As1–C1 90.59(16), O32–As2–O42 119.56(13), O32–As2–O33 88.56(12), O42–As2–O33 90.93(12), O32–As2–O43 88.80(12), O42–As2–O43 88.04(12), O33–As2–O43 176.24(12), O32–As2–C1 119.07(16), O42–As2–C1 121.26(16), O33–As2–C1 93.75(14), As2–C1–As1 121.7(2).

Torsionswinkel in °: O12–C12–C13–O13 41.8(4), O22–C22–C23–O23 37.0(4), O32–C32–C33–O33 –37.9(4), O42–C42–C43–O43 –39.6(4).

Faltungsparameter nach CREMER und POPLÉ^[70]: As1–O12–C12–C13–O13 $Q_2 = 0.395(4)$ Å, $\phi_2 = 254.4(4)^\circ$, Briefumschlag an C12 (E_3, E_{C12}); As1–O22–C22–C23–O23 $Q_2 = 0.349(4)$ Å, $\phi_2 = 287.3(5)^\circ$, Briefumschlag an C23 (${}^4E, C23E$); As2–O32–C32–C33–O33 $Q_2 = 0.352(4)$ Å, $\phi_2 = 102.2(4)^\circ$, Briefumschlag an C33 (E_4, E_{C33}); As2–O42–C42–C43–O43 $Q_2 = 0.365(4)$ Å, $\phi_2 = 102.6(4)^\circ$, Briefumschlag an C43 (E_4, E_{C43}).

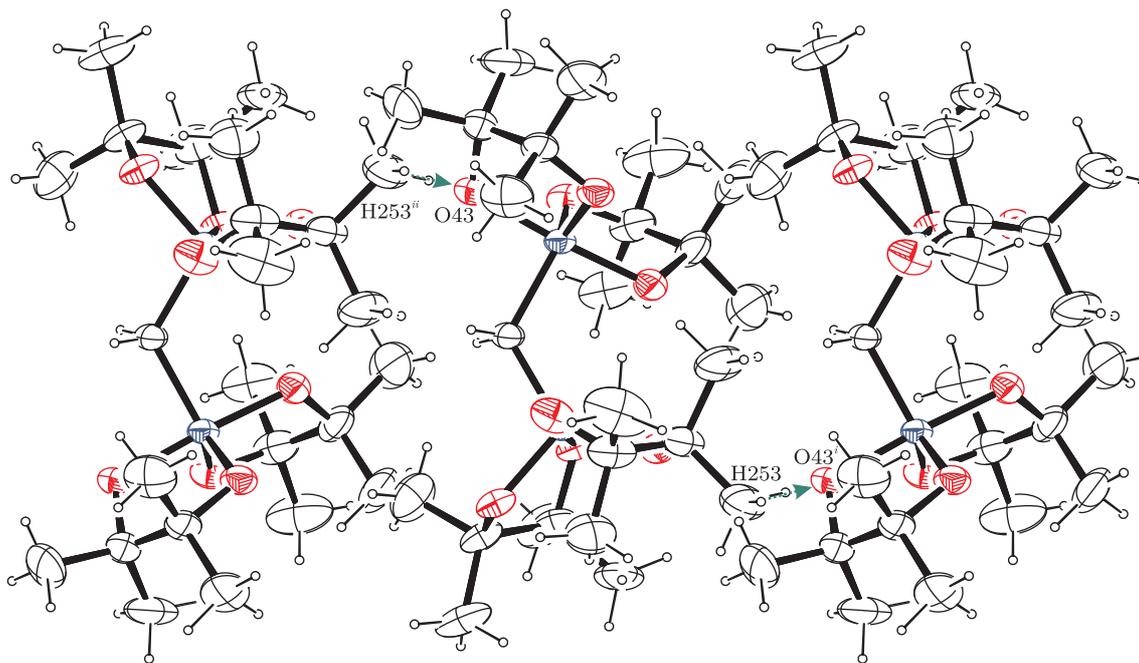


Abbildung 3.22.: Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von $\text{CH}_2[\text{As}(\text{PinaH}_{-2})_2]_2$ (**12**) mit Blickrichtung entlang $[100]$. Dargestellt sind C–H...O-Kontakte (grün).

Abstand in Å: H253–O43ⁱ 2.599. **Winkel in °:** C25–H253–O43ⁱ 168.86. **Symmetrie-Operationen:** ⁱ $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$; ⁱⁱ $x - \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$.

Tabelle 3.13.: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CIS-Werte für $\text{CH}_2[\text{As}(\text{PinaH}_{-2})_2]$ (**12**).

	C_α	CH_3
	ppm	ppm
δ	78.9/77.7	25.0/24.7
$\Delta\delta$	3.8/2.6	0.1/−0.2

in ungebundenem Pinakol (vgl. Tabelle 3.13). Letzterer Befund stimmt auch mit den Resultaten der Protonenkernresonanzspektroskopie überein.

Ein Infrarotspektrum zeigt die Abwesenheit freier Hydroxy-Gruppen. Ein Massenspektrum zeigt den um die Masse eines Protons vermehrten Molekülionenpeak.

Die Substanz wird – weder in Lösung noch im festen Zustand – durch Feuchtigkeit zersetzt.

3.2.4. Mehrkernige Phenylarsorane

Auch aromatische Diarsonsäuren sollten auf ihr Bindungsvermögen und Kondensationsverhalten gegenüber Diolen und Polyolen hin untersucht werden. Als geeignete Ausgangsverbindungen wurden hierfür *ortho*-Phenylendiarsonsäure und *para*-Phenylendiarsonsäure ausgewählt, da diese aufgrund kommerziell erhältlicher Startverbindungen nach einer allgemeinen Vorschrift nach BART^[83] einfach zugänglich sind. Die für die Synthese der entsprechenden *meta*-Phenylendiarsonsäure notwendige *meta*-Aminophenylarsonsäure konnte auch nach mehreren Versuchen nur in sehr geringer Ausbeute dargestellt werden, wodurch die Herstellung der eigentlichen Zielverbindung nicht durchgeführt werden konnte.

3.2.4.1. $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{As}(\text{PinaH}_{-2})(\text{OH}))_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**13**)

Trägt man *ortho*-Phenylendiarsonsäure in geschmolzenes Pinakol ein und erwärmt die so erhaltene Suspension bis nahe zum Siedepunkt des Diols, so resultiert nach einigen Augenblicken unter kurzem Aufkochen des Reaktionsgemisches eine klare Reaktionslösung, aus der nach Zusatz von Methanol zur Verdünnung beim Abkühlen auf Raumtemperatur ein kristallines Reaktionsprodukt abgeschieden wird. Dieses konnte einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zugänglich gemacht werden.

Die Lösung der Kristallstruktur von **13** gelingt in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die in Abbildung 3.23 auf der nächsten Seite gezeigte asymmetrische Einheit umfasst ein vollständiges Molekül der Verbindung. Daneben konnten zwei Methanol-Moleküle als Solvens-Moleküle in der Kristallstruktur identifiziert werden.

Nach den Resultaten der Strukturlösung liegt in der Verbindung ein substituierter Aromat vor, der in *ortho*-Stellung jeweils ein pentavalentes Arsenatom trägt. Diese binden jeweils an eine freie Hydroxyl-Gruppe und ein chelatisierendes Pinakol-Molekül. Die fünfte Valenz beider Arsenatome wird durch ein verbrückendes Sauerstoffatom abgesättigt. Die Koordinationsumgebungen beider Schweratome entsprechen damit trigonalen

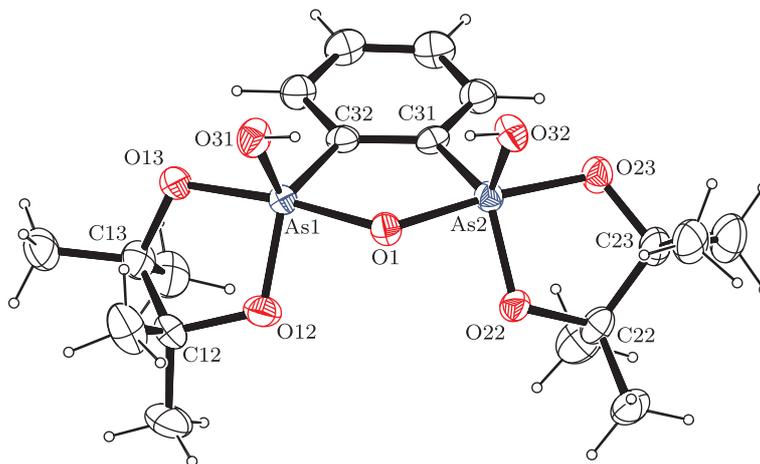


Abbildung 3.23.: Molekülstruktur von $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{As}(\text{PinaH}_{-2})(\text{OH}))_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**13**). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Solvens-Moleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mitabgebildet.

Abstände in Å: As1–O31 1.730(3), As1–O12 1.772(3), As1–O13 1.821(3), As1–O1 1.833(3), As1–C32 1.945(4), As2–O32 1.734(3), As2–O22 1.754(3), As2–O1 1.820(3), As2–O23 1.827(3), As2–C31 1.920(4).

Winkel in °: O31–As1–O12 121.02(14), O31–As1–O13 88.92(13), O12–As1–O13 88.35(12), O31–As1–O1 91.92(13), O12–As1–O1 85.35(12), O13–As1–O1 173.10(12), O31–As1–C32 115.09(15), O12–As1–C32 123.82(15), O13–As1–C32 95.25(15), O1–As1–C32 90.60(14), O32–As2–O22 120.51(13), O32–As2–O1 91.48(13), O22–As2–O1 86.10(12), O32–As2–O23 88.86(14), O22–As2–O23 88.21(12), O1–As2–O23 173.58(11), O32–As2–C31 115.60(15), O22–As2–C31 123.88(14), O1–As2–C31 91.59(15), O23–As2–C31 94.04(15), As2–O1–As1 122.06(13).

Torsionswinkel in °: O12–C12–C13–O13 42.9(4), O22–C22–C23–O23 41.5(4).

Faltungsparameter nach CREMER und POPLE^[70]: As1–O1–As2–C31–C32 keine Faltungsanalyse möglich, da $\tau = 1.1^\circ$; As1–O12–C12–C13–O13 $Q_2 = 0.392(4)$ Å, $\phi_2 = 270.4(4)^\circ$, *twisted* an C12–C13 (4T_3 , ${}^{C13}T_{C12}$); As2–O22–C22–C23–O23 $Q_2 = 0.381(4)$ Å, $\phi_2 = 278.8(4)^\circ$, *twisted* an C22–C23 (4T_3 , ${}^{C23}T_{C22}$).

Tabelle 3.14.: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoff-Brückenbindungen in $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{As}(\text{PinaH}_{-2})(\text{OH}))_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (13**). D: Donoratom, A: Akzeptoratom. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle.**

D	H	A	D–H	H···A	D···A	∠ D–H···A
O31	H31	O98 ⁱ	0.84	1.91	2.749(4)	172.7
O32	H32	O98 ⁱ	0.84	1.88	2.710(4)	170.4
O98	H98	O1 ⁱⁱ	0.84	1.85	2.687(3)	172.3
O98	H98	O22 ⁱⁱ	0.84	2.60	3.136(4)	122.4
O99	H99	O23 ⁱⁱⁱ	0.84	2.16	2.956(5)	159.0

Symmetrie-Operationen: ⁱ $-x + \frac{3}{2}, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$; ⁱⁱ $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$; ⁱⁱⁱ $-x + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$.

Bipyramiden, die mit Werten von 11.0% und 11.5% entlang des BERRY-Pfades nur eine leichte Verzerrung in Richtung quadratisch-pyramidaler Koordinationspolyeder aufweisen. Das verbrückende Sauerstoffatom nimmt dabei in beiden Koordinationspolyedern eine axiale Position ein.

Die Arsen-Sauerstoff-Bindungslängen zerfallen in etwa drei Gruppen, wobei die größten Abstände zu den Sauerstoffatomen in axialer Position gefunden werden. Alle O–As–O-Winkel liegen im Erwartungsbereich für die gefundenen Koordinationspolyeder. Der As–O–As-Winkel zeigt sich gegenüber dem Tetraederwinkel aufgeweitet. Die O–C–C–O-Torsionswinkel in den Chelat-Fünfringen nähern sich mit durchschnittlich 42° bereits einer gestaffelten Anordnung der an sie bindenden Substituenten an. Eine Konformationsanalyse dieser Ringe zeigt für beide das Vorliegen von *twist*-Konformationen. Eine Konformationsanalyse des C–As–O–As–C-Fünfrings scheitert an der geringen Faltungsamplitude.

Die Kristallstruktur von **13** wird von Wasserstoffbrückenbindungen geprägt. Diese gehen von freien Hydroxyl-Gruppen der Arsenatome und den Methanol-Molekülen aus und beziehen beide Sauerstoffatome in axialer Position der trigonal-bipyramidalen Koordinationspolyeder mit ein (vgl. Abbildung 3.24 auf der nächsten Seite). Insgesamt werden hierdurch die einzelnen Moleküle der Kristallstruktur zu inversionssymmetrischen Dimeren verknüpft. Eine graphensatztheoretische Analyse des Wasserstoffbrückenbindungssystems erbringt auf unärer Ebene einen Deskriptor $N_1 = DDDDD$ und auf binärer Ebene einen Deskriptor $N_2 = R_4^4(12)R_4^4(12)$. Details zu den Wasserstoffbrückenbindungen können Tabelle 3.14 entnommen werden.

Aufgrund der insgesamt nur sehr geringen Substanzmenge konnten keine weiteren analytischen Untersuchungen durchgeführt werden.

3.2.4.2. $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{As}(\text{AnErytH}_{-2}))_2$ (**14**)

Kurzes, starkes Erwärmen einer Suspension von *ortho*-Phenylendiarsensäure in Anhydroerythrit führt in wenigen Augenblicken zur Ausbildung einer klaren Reaktionslö-

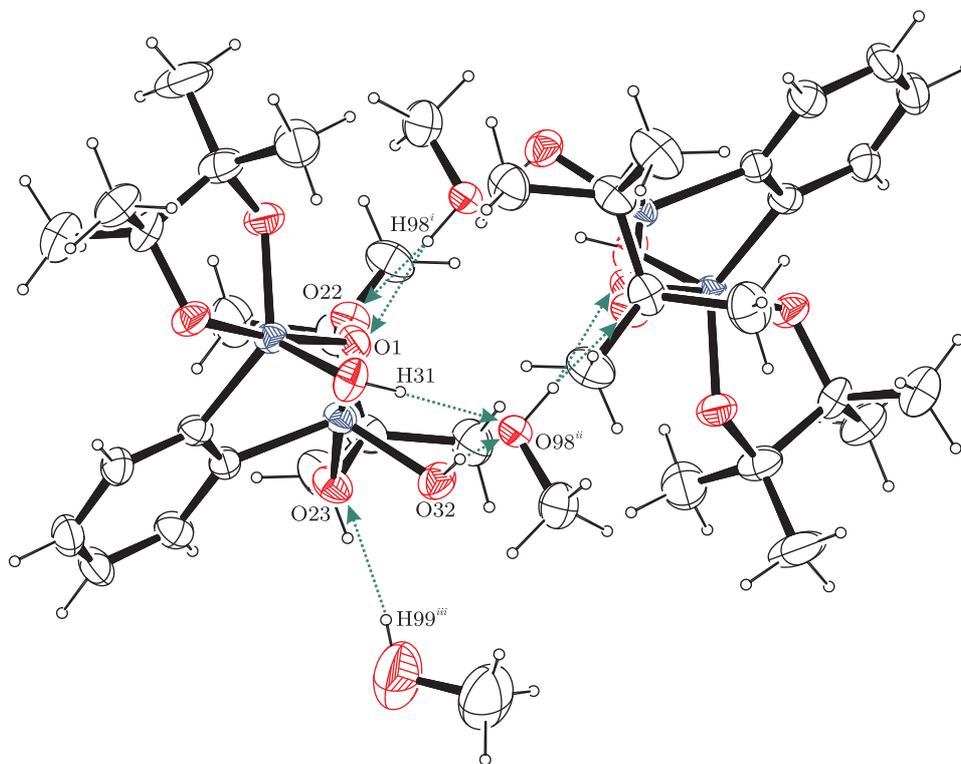


Abbildung 3.24.: Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{As}(\text{PinaH}_{-2})(\text{OH}))_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**13**) mit Blickrichtung entlang $[100]$. Dargestellt sind Wasserstoffbrückenbindungen (grün). Die Laufnummer der Wasserstoffatome richtet sich nach der Laufnummer ihres jeweiligen Trägeratoms.

Abstände in Å: H31–O98ⁱⁱ 1.914, H32–O98ⁱⁱ 1.878, H98ⁱ–O1 1.852, H98ⁱ–O22 2.605, H99ⁱⁱⁱ–O23 2.156. **Winkel** in °: O31–H31–O98ⁱⁱ 172.65, O32–H32–O98ⁱⁱ 170.35, O98ⁱ–H98ⁱ–O1 172.26, O98ⁱ–H98ⁱ–O22 122.36, O99ⁱⁱⁱ–H99ⁱⁱⁱ–O23 159.00. **Symmetrie-Operationen:** ⁱ $x - \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$; ⁱⁱ $-x + \frac{3}{2}, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$; ⁱⁱⁱ $-x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$.

sung, aus der nach Zugabe von Methanol zur Verdünnung beim Abkühlen auf Raumtemperatur ein kristalliner Feststoff ausfällt. Dieser konnte mittels einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse in seinem molekularen Bau gesichert werden.

14 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem vollständigen Molekül. Lösemittel-Moleküle konnten in der Kristallstruktur nicht gefunden werden.

Abbildung 3.25 auf der nächsten Seite zeigt den Bau der Verbindung. Die Koordinationsumgebungen der Arsenatome unterscheiden sich voneinander, wobei im wesentlichen trigonal-bipyramidale Koordinationspolyeder mit Verzerrungen von 31.4 % und 51.8 % in Richtung quadratischer Pyramiden vorliegen. Im untersuchten Kristall liegt für eines der Arsenatome das *anti/anti*-Isomer, für das andere Arsenatom das *syn/anti*-Isomer vor.

Sowohl die Längen der As–O-Bindungen als auch der As–C-Bindungen unterscheiden sich entsprechend der unterschiedlichen Verzerrungen der Koordinationspolyeder mehr oder weniger stark voneinander, selbiges gilt für die Winkel um die Arsen-Atome.

Die O–C–O-Torsionswinkel in den Chelat-Fünfringen liegen durchweg deutlich unter 20°. Eine Konformationsanalyse dieser Ringe zeigt – ebenso wie die entsprechende Analyse der Oxolan-Gerüste – sowohl das Vorliegen von Briefumschlag- als auch *twist*-Konformationen an.

In der Kristallstruktur von **14** treten zahlreiche C–H···O-Kontakte auf, deren Reichweite die Summe der van-der-Waals-Radien der an ihrer Ausbildung beteiligten Atome um bis zu 0.3 Å unterschreitet. Berücksichtigt man nur die am stärksten verkürzten Wechselwirkungen, die zwischen einem der Wasserstoffatome einer CHO-Gruppe des chelatisierenden Diols im *syn/anti*-Isomer und einem der Sauerstoffatome im Oxolan-Gerüst eines der chelatisierenden Dirole im *anti/anti*-Isomer vorliegen, so werden jeweils zwei Moleküle zu Dimeren verknüpft (vgl. Abbildung 3.26 auf Seite 64). Der Deskriptor des unären Graphensatzes lautet $N_1 = R_2^2(22)$.

Aufgrund der geringen Substanzmenge konnten keine weiteren spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt werden.

3.3. Verbindungen des Antimons

3.3.1. Derivate der Phenylstibonsäure

3.3.1.1. $\text{Sb}[\text{Sb}(\text{Ph})(\text{AnErytH}_{-1})(\text{AnErytH}_{-2})]_3$ (15)

Wird eine Suspension von Phenylstibonsäure und Anhydroerythrit in einem Stoffmengenverhältnis von 1:2 in Benzol am Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt, so erhält man eine klare Reaktionslösung. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum verbleibt ein farbloser Feststoff, der nach Umkristallisation aus siedendem Toluol kleine Kristalle erbrachte, die einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zugänglich gemacht werden konnten.

15 kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ mit drei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus dem Drittel eines Moleküls und ist

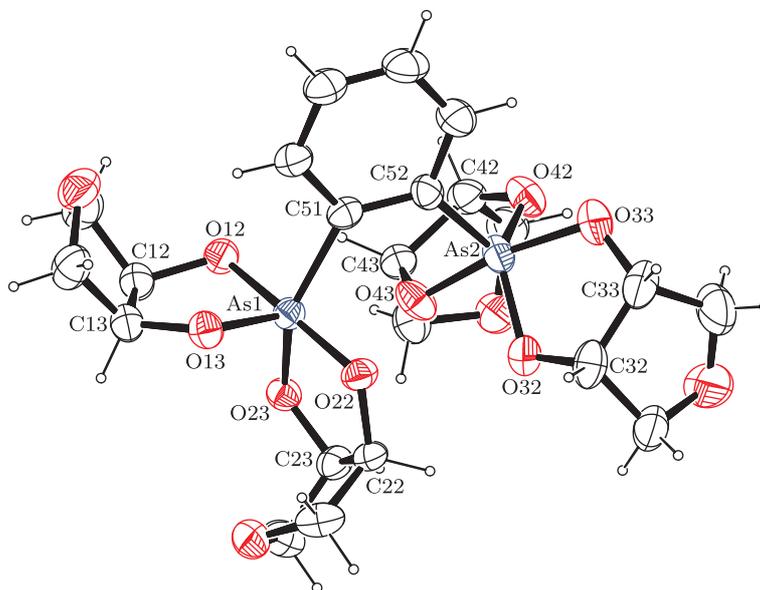


Abbildung 3.25.: Molekülstruktur von $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{As}(\text{AnErytH}_{-2})_2)_2$ (**14**). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Abstände in Å: As1–O13 1.770(3), As1–O23 1.775(3), As1–O22 1.804(3), As1–O12 1.805(3), As1–C51 1.964(4), As2–O32 1.756(3), As2–O42 1.759(3), As2–O33 1.806(4), As2–O43 1.814(3), As2–C52 1.919(5).

Winkel in °: O13–As1–O23 105.92(14), O13–As1–O22 93.48(15), O23–As1–O22 89.00(14), O13–As1–O12 89.33(15), O23–As1–O12 87.71(14), O22–As1–O12 176.16(14), O13–As1–C51 107.32(17), O23–As1–C51 146.71(18), O22–As1–C51 90.81(16), O12–As1–C51 90.85(16), O32–As2–O42 128.52(17), O32–As2–O33 88.62(16), O42–As2–O33 87.17(18), O32–As2–O43 84.61(15), O42–As2–O43 88.72(14), O33–As2–O43 167.35(18), O32–As2–C52 121.02(18), O42–As2–C52 110.40(18), O33–As2–C52 97.51(19), O43–As2–C52 95.14(18).

Torsionswinkel in °: O12–C12–C13–O13 $-4.8(5)$, O22–C22–C23–O23 $-15.7(5)$, O32–C32–C33–O33 $17.7(6)$, O42–C42–C43–O43 $0.6(5)$.

Faltungsparameter nach CREMER und POPLE [70]: As1–O12–C12–C13–O13 $Q_2 = 0.304(3)$ Å, $\phi_2 = 8.1(10)^\circ$, Briefumschlag an As1 (${}^1E, {}^{\text{As1}}E$); As1–O22–C22–C23–O23 $Q_2 = 0.141(5)$ Å, $\phi_2 = 77.6(14)^\circ$, Briefumschlag an C22 (${}^3E, {}^{\text{C22}}E$); As2–O32–C32–C33–O33 $Q_2 = 0.197(5)$ Å, $\phi_2 = 231.6(14)^\circ$, *twisted* an O32–C32 (${}^2T_3, {}^{\text{O32}}T_{\text{C32}}$); As2–O42–C42–C43–O43 $Q_2 = 0.144(4)$ Å, $\phi_2 = 182(2)^\circ$, Briefumschlag an As2 (E_1, E_{As2}); O11–C11–C12–C13–C14 $Q_2 = 0.384(6)$ Å, $\phi_2 = 3.2(9)^\circ$, Briefumschlag an O11 (${}^1E, {}^{\text{O11}}E$); O21–C21–C22–C23–C24 $Q_2 = 0.401(6)$ Å, $\phi_2 = 164.3(8)^\circ$, *twisted* an C24–O21 (${}^5T_1, {}^{\text{C24}}T_{\text{O21}}$); O31–C31–C32–C33–C34 $Q_2 = 0.270(7)$ Å, $\phi_2 = 207.1(15)^\circ$, Briefumschlag an C31 (${}^2E, {}^{\text{C31}}E$); O41–C41–C42–C43–C44 $Q_2 = 0.406(5)$ Å, $\phi_2 = 182.8(8)^\circ$, Briefumschlag an O41 (E_1, E_{O41}).

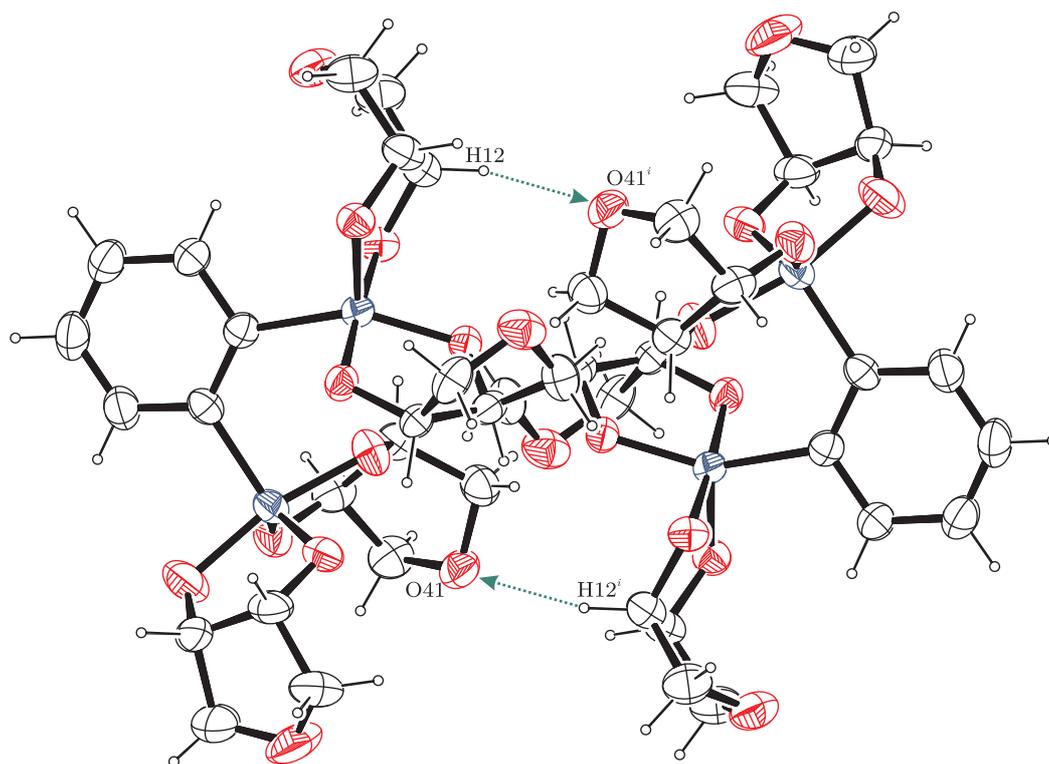


Abbildung 3.26.: Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{As}(\text{AnErytH}_{-2})_2)_2$ (**14**) mit Blickrichtung entlang $[100]$. Dargestellt sind C-H \cdots O-Kontakte (grün).

Abstand in Å: H12-O41ⁱ 2.417. Winkel in °: C12-H12-O41ⁱ 155.05. Symmetrie-Operation:
ⁱ $-x, -y, -z + 1$.

in Abbildung 3.27 auf der nächsten Seite gezeigt, das vollständige Molekül ist in Abbildung 3.28 auf Seite 67 abgebildet. Lösemittel-Moleküle treten in der Kristallstruktur nicht auf.

Das Ergebnis der Strukturlösung zeigt nicht das erwartete Reaktionsprodukt in Form eines einkernigen, phenylsubstituierten Spirostiborans. Stattdessen wird eine gemischtvalente, vierkernige Antimon-Verbindung isoliert, in deren Zentrum ein dreiwertiges Antimonatom steht. Dieses ist über jeweils ein Sauerstoffatom mit drei fünfwertigen Antimonatomen verbunden, welche jeweils für sich das Zentrum einer Spiro-Teilstruktur des Moleküls darstellen. An jedes der pentavalenten Antimonatome bindet neben der Sauerstoff-Brücke des trivalenten Antimonatoms eine Phenyl-Gruppe sowie ein chelatisierendes Anhydroerythrit-Molekül. Die fünfte Valenz wird jeweils von einem einzähnig an das Antimonatom bindenden Anhydroerythrit-Molekül abgesättigt, wobei die noch freie Hydroxyl-Gruppe im Kristall als intramolekularer Donor fungiert und die Koordinationszahl der pentavalenten Antimonatome auf sechs erhöht. Den fünfwertigen Antimonatomen kommt somit eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung zu, wohingegen das zentrale, dreiwertige Antimonatom an der Spitze einer trigonalen Pyramide steht.

Die Antimon-Sauerstoff-Bindungslänge innerhalb der Oxido-Brücke fällt in Richtung des trivalenten Antimonatoms kürzer aus als in Richtung des pentavalenten Antimonatoms. Die Sb–O-Abstände innerhalb der Spiro-Teilstrukturen der Verbindung weisen eine Zweiteilung auf, wobei die längeren Sb–O-Bindungen sowohl zu dem zur Phenyl-Gruppe *trans*-ständigen Sauerstoffatom des chelatisierenden Anhydroerythrit-Moleküls als auch zur protonierten Hydroxyl-Gruppe ausgebildet werden. Die O–Sb–O-Winkel liegen für beide Arten von Antimonatomen im Erwartungsbereich.

Die Torsionswinkel der chelatisierenden O–C–C–O-Einheiten der Diol-Moleküle konnten zu etwa 28° und 12° bestimmt werden, wobei der flachere Winkel das Sauerstoffatom der noch protonierten Hydroxyl-Gruppe beinhaltet. Eine Konformationsanalyse der Chelat-Fünfringe zeigt, dass diese jeweils in einer *twist*-Konformation vorliegen. Die Oxolan-Gerüste der Diol-Moleküle liegen sowohl in einer Briefumschlag- als auch einer *twist*-Konformation vor, wobei letztere von dem Anhydroerythrit-Molekül eingenommen wird, welches die noch protonierte Hydroxyl-Gruppe trägt.

In der Kristallstruktur von **15** tritt neben einigen C–H···O-Kontakten, deren Reichweite die Summe der van-der-Waals-Radien der an ihrer Ausbildung beteiligten Atome nicht unterschreitet, nur eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung in Erscheinung. Diese bildet sich zwischen dem Wasserstoffatom der protonierten Hydroxyl-Gruppe und dem Sauerstoffatom der Oxido-Brücke, die die beiden gemischtvalenten Antimonatome verbindet (vgl. Abbildung 3.28 auf Seite 67). Eine graphensatztheoretische Analyse des Wasserstoffbrückenbindungssystems ergibt auf unärer Ebene einen Deskriptor von $N_1 = R_3^3(12)$. Details zu den Wasserstoffbrückenbindungen können Tabelle 3.15 auf der nächsten Seite entnommen werden.

Aufgrund der geringen Substanzmenge konnten keine weiteren analytischen Untersuchungen durchgeführt werden.

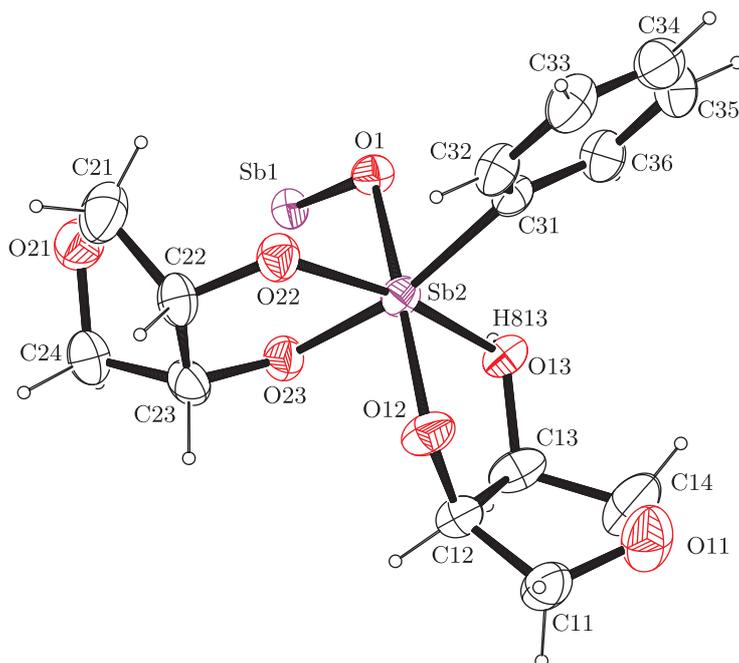


Abbildung 3.27.: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von $\text{Sb}[\text{Sb}(\text{Ph})(\text{AnErytH}_{-1})(\text{AnErytH}_{-2})]_3$ (**15**). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Abstände in Å: Sb1–O1–2.054(2), Sb1–O1ⁱ–2.054(2), Sb1–O1ⁱⁱ–2.054(2), Sb2–O22–1.961(2), Sb2–O12–1.961(2), Sb2–O23–2.018(2), Sb2–O1–2.090(2), Sb2–C31–2.111(3).

Winkel in °: O1–Sb1–O1ⁱ 84.05(9), O1–Sb1–O1ⁱⁱ 84.05(9), O1ⁱ–Sb1–O1ⁱⁱ 84.05(9), O22–Sb2–O12 94.53(10), O22–Sb2–O23 83.67(9), O12–Sb2–O23 93.31(10), O22–Sb2–O1 95.33(9), O12–Sb2–O1 164.93(9), O23–Sb2–O1 76.51(9), O22–Sb2–C31 94.78(11), O12–Sb2–C31 100.84(11), O23–Sb2–C31 165.85(10), O1–Sb2–C31 89.67(10).

Torsionswinkel in °: O12–C12–C13–O13 –12.4(4), O22–C22–C23–O23 –27.8(4).

Faltungsparameter nach CREMER und POPLÉ [70]: Sb2–O12–C12–C13–O13 $Q_2 = 0.313(3)$ Å, $\phi_2 = 18.9(7)^\circ$, *twisted* an Sb2–O12 (${}^1T_2, {}^{\text{Sb}2}T_{\text{O}12}$); Sb2–O22–C22–C23–O23 $Q_2 = 0.306(3)$ Å, $\phi_2 = 131.6(6)^\circ$, *twisted* an C23–O23 (${}^5T_4, {}^{\text{O}23}T_{\text{C}23}$); O11–C11–C12–C13–C14 $Q_2 = 0.340(5)$ Å, $\phi_2 = 15.4(8)^\circ$, *twisted* an O11–C11 (${}^1T_2, {}^{\text{O}11}T_{\text{C}11}$); O21–C21–C22–C23–C24 $Q_2 = 0.381(4)$ Å, $\phi_2 = 143.1(7)^\circ$, Briefumschlag an C24 (${}^5E, {}^{\text{C}24}E$).

Tabelle 3.15.: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoff-Brückenbindungen in $\text{Sb}[\text{Sb}(\text{Ph})(\text{AnErytH}_{-1})(\text{AnErytH}_{-2})]_3$ (**15**). D: Donoratom, A: Akzeptoratom. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle.

D	H	A	D–H	H···A	D···A	∠ D–H···A
O13	H813	O1 ⁱ	0.84	1.71	2.517(3)	159.4

Symmetrie-Operation: ${}^i -y, x - y, z$.

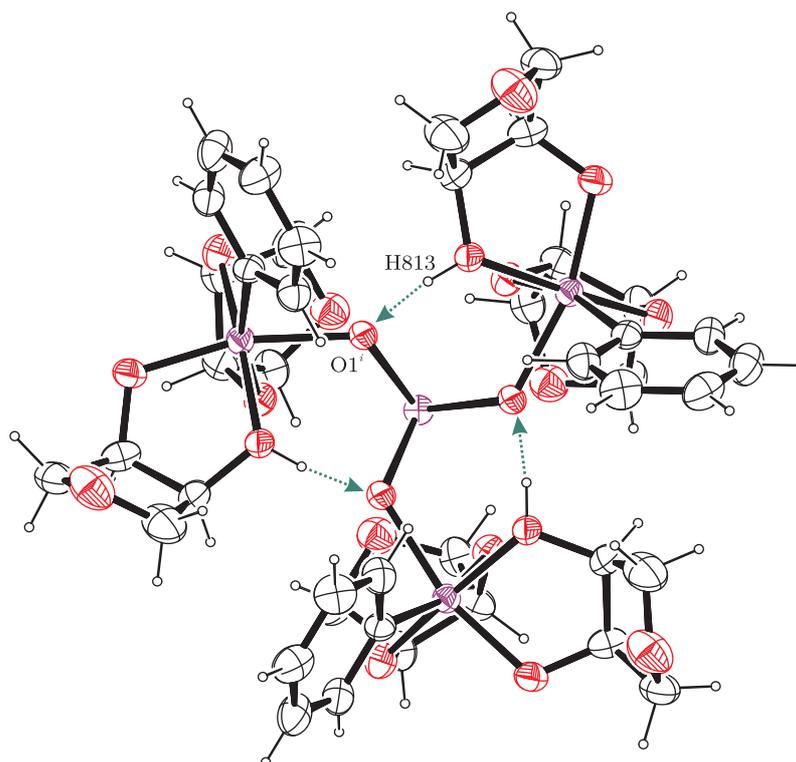


Abbildung 3.28.: Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von $\text{Sb}[\text{Sb}(\text{Ph})(\text{AnErytH}_{-1})(\text{AnErytH}_{-2})]_3$ (**15**) mit Blickrichtung entlang $[001]$. Dargestellt sind Wasserstoffbrückenbindungen (grün).

Abstand in Å: $\text{H813} \cdots \text{O1}^i$ 1.713. Winkel in °: $\text{O13-H813} \cdots \text{O1}^i$ 159.39. Symmetrie-Operation:
 $^i -y, x-y, z$.

3.3.1.2. $\text{Sb}(\text{rt}-\text{ChxdH}_{-1})(\text{rt}-\text{ChxdH}_{-2})_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (**16**)

Bringt man Phenylstibonsäure mit zwei Äquivalenten racemischem *trans*-Cyclohexan-1,2-diol in Benzol am Wasserabscheider zur Reaktion, so erhält man nach kurzer Zeit eine wasserklare Reaktionslösung. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum und anschließender Umkristallisation aus siedendem Toluol werden farblose Kristalle erhalten, die mittels einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht werden konnten.

Die Lösung der Kristallstruktur von **16** gelingt in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem vollständigen Molekül. Im Laufe der Strukturlösung und -verfeinerung konnte ein Toluol-Molekül in der Kristallstruktur lokalisiert werden.

Entgegen der erwarteten phenylsubstituierten Spirostiboran-Struktur liegt in der Verbindung ein Antimonatom vor, an welches zwei *trans*-Cyclohexan-1,2-diol-Moleküle chelatisierend binden. Die fünfte Bindungsstelle des Zentralatoms wird nicht von einer Phenyl-Gruppe, sondern von einem weiteren *trans*-Cyclohexan-1,2-diol-Molekül besetzt, welches nur einzählig an das Antimonatom bindet. Die noch freie Hydroxyl-Gruppe fungiert als intramolekularer Donor und erhöht so die Koordinationszahl des Zentralatoms auf sechs, wodurch sich das Antimonatom im Zentrum eines verzerrt-oktaedrischen Koordinationspolyeders befindet (vgl. Abbildung 3.29 auf der nächsten Seite).

Die Antimon-Sauerstoff-Abstände zeigen entsprechend der unterschiedlichen Bindungssituationen eine größere Bandbreite. Die Winkel zwischen zueinander *trans*-ständigen Sauerstoffatomen über das Zentralatom bleiben teils merklich hinter dem Erwartungswert zurück.

Eine Konformationsanalyse der Chelat-Fünfringe zeigt, dass diese sowohl in *twist*- als auch in Briefumschlagkonformation vorliegen. Die O–C–C–O-Torsionswinkel dieser Ringe liegen zwischen 40° und 69° . Die Cyclohexan-Ringe nehmen in zwei Fällen Sesselkonformation an, der dritte Cyclohexan-Ring weist eine Fehlordnung zweier Methylen-Gruppen auf, die mittels eines Splitlagen-Modells gut erfasst werden konnte.

In der Kristallstruktur von **16** existieren intermolekulare Wechselwirkungen, deren Reichweite die Summe der van-der-Waals-Radien der an ihrer Ausbildung beteiligten Atome um bis zu 0.1 \AA unterschreitet. Neben einem C–H \cdots O-Kontakt, der zwischen einer Methylen-Gruppe des die freie Hydroxyl-Gruppe tragenden Cyclohexandiol-Gerüsts und einem der Sauerstoffatome in einem Chelatrings besteht, tritt noch ein weiterer solcher Kontakt auf, der von der HCO-Gruppe des nur einzählig bindenden Cyclohexandiol-Gerüsts ausgeht. Darüber hinaus konnte eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen der freien Hydroxyl-Gruppe und einem der an das Antimonatom gebundenen Sauerstoffatome identifiziert werden (vgl. Abbildung 3.30 auf Seite 70). Insgesamt verknüpfen die intermolekularen Kontakte die einzelnen Moleküle zu unendlichen Ketten entlang $[100]$. Eine graphensatztheoretische Analyse des Wasserstoffbrückenbindungssystems ergibt auf unärer Ebene einen Deskriptor von $N_1 = R_2^2(8)$. Details zu den Wasserstoffbrückenbindungen können Tabelle 3.16 auf Seite 70 entnommen werden.

Aufgrund der insgesamt nur sehr geringen Substanzmenge konnten keine weiteren analytischen Untersuchungen durchgeführt werden.

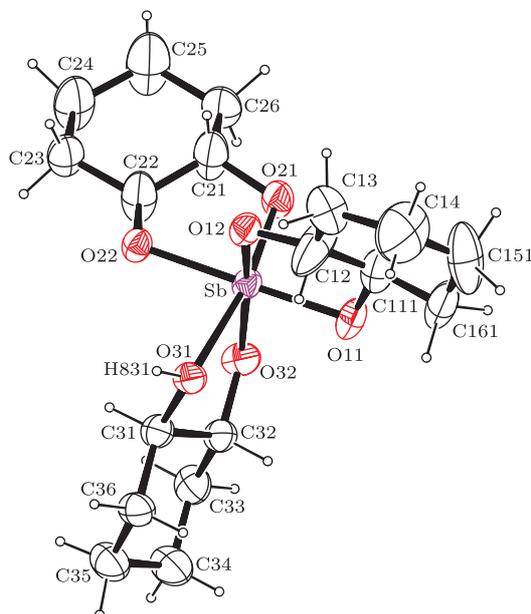


Abbildung 3.29.: Molekülstruktur von $\text{Sb}(\text{rt-ChxdH}_{-1})(\text{rt-ChxdH}_{-2})_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (**16**). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur eine der beiden modellierten Splitlagen abgebildet.

Abstände in Å: Sb–O32 1.945(2), Sb–O11 1.949(2), Sb–O21 1.955(2), Sb–O12 1.968(2), Sb–O22 2.015(2), Sb–O31 2.161(2).

Winkel in °: O32–Sb–O11 92.13(10), O32–Sb–O21 93.05(10), O11–Sb–O21 98.41(9), O32–Sb–O12 165.92(9), O11–Sb–O12 85.77(10), O21–Sb–O12 101.03(10), O32–Sb–O22 93.50(9), O11–Sb–O22 173.26(9), O21–Sb–O22 84.98(8), O12–Sb–O22 87.87(9), O32–Sb–O31 80.53(9), O11–Sb–O31 93.13(9), O21–Sb–O31 167.01(9), O12–Sb–O31 85.68(8), O22–Sb–O31 84.17(8).

Torsionswinkel in °: C112–O11–C111–C12 $-68.5(10)$, C111–O11–C112–C12 $60.9(10)$, O21–C21–C22–O22 $40.3(6)$, O31–C31–C32–O32 $-52.8(3)$.

Faltungparameter nach CREMER und POPLE^[70]: Sb–O11–C111–C12–O12 $Q_2 = 0.278(7)$ Å, $\phi_2 = 72.1(8)^\circ$, Briefumschlag an C111 (${}^3E, {}^{C111}E$); Sb–O11–C112–C12–O12 $Q_2 = 0.282(7)$ Å, $\phi_2 = 238.2(11)^\circ$, *twisted* an O11–C112 (${}^2T_3, {}^{O11}T_{C112}$); Sb–O21–C21–C22–O22 $Q_2 = 0.319(4)$ Å, $\phi_2 = 287.8(5)^\circ$, Briefumschlag an C22 (${}^4E, {}^{C22}E$); Sb–O31–C31–C32–O32 $Q_2 = 0.444(3)$ Å, $\phi_2 = 83.2(3)^\circ$, *twisted* an C31–C32 (${}^3T_4, {}^{C31}T_{C32}$); C12–C13–C14–C151–C161–C111 $Q = 0.365(17)$ Å, $\theta = 25(2)^\circ$, $\phi = 245(5)^\circ$; C12–C13–C14–C152–C162–C112 $Q = 0.39(3)$ Å, $\theta = 138(3)^\circ$, $\phi = 63(4)^\circ$; C21–C22–C23–C24–C25–C26 $Q = 0.387(5)$ Å, $\theta = 7.0(7)^\circ$, $\phi = 6(6)^\circ$; C31–C32–C33–C34–C35–C36 $Q = 0.587(4)$ Å, $\theta = 177.8(4)^\circ$, $\phi = 237(11)^\circ$.

Tabelle 3.16.: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoff-Brückenbindungen in $\text{Sb}(\text{rt}-\text{ChxdH}_{-1})(\text{rt}-\text{ChxdH}_{-2})_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (**16**). D: Donoratom, A: Akzeptoratom. Im Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle.

D	H	A	D-H	H···A	D···A	∠ D-H···A
O31	H831	O22 ⁱ	0.84	1.71	2.543(3)	172.1

Symmetrie-Operation: ⁱ $-x, -y, -z$.

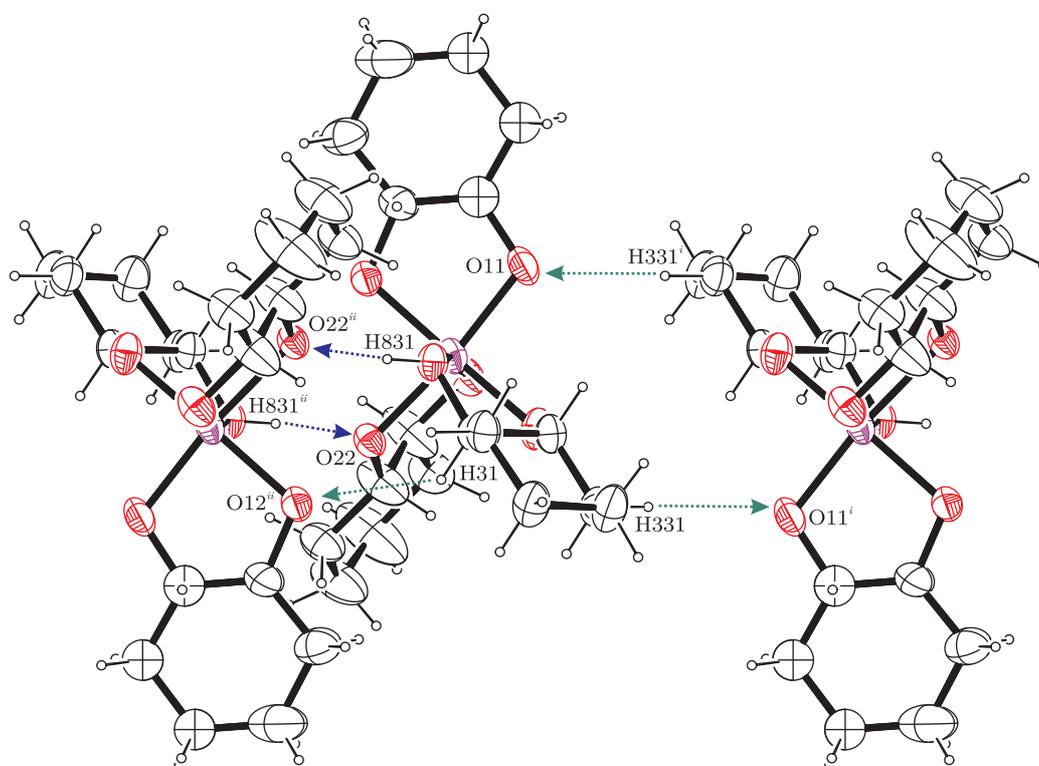


Abbildung 3.30.: Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von $\text{Sb}(\text{rt}-\text{ChxdH}_{-1})(\text{rt}-\text{ChxdH}_{-2})_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (**16**) mit Blickrichtung etwa entlang $[010]$. Dargestellt sind C-H···O-Kontakte (grün) und Wasserstoffbrückenbindungen (blau).
Abstände in Å: O11-H331ⁱ 2.587, H31-O12ⁱⁱ 2.541, H831-O22ⁱⁱ 1.708. **Winkel** in °: C33ⁱ-H331ⁱ-O11 129.54, C31-H31-O12ⁱⁱ 125.96, O31-H831-O22ⁱⁱ 172.09. **Symmetrie-Operationen:**
ⁱ $1-x, -y, -z$; ⁱⁱ $-x, -y, -z$.

4. Derivate der Orthokohlensäure

4.1. Asymmetrisches Spiroorthocarbonat

4.1.1. C(CatH₂)(BzldglcpyH₂) (17)

Zuckerderivate können Ester der Orthokohlensäure bilden. Die Umsetzung äquimolarer Mengen von 4,6-*O*-Benzyliden-methyl- α -D-glucopyranosid mit 2,2-Dichlorbenzo[1,3]dioxol in Dichlormethan in Gegenwart stöchiometrischer Mengen Pyridin ergibt nach wässrig-alkalischer Aufarbeitung ein gelbliches Öl, welches durch Lagerung bei 4 °C in kristalliner Form erhalten werden kann. Der molekulare Bau der Verbindung konnte mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gesichert werden.

17 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C*2 mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem vollständigen Molekül. Lösemittel-Moleküle treten in der Kristallstruktur nicht auf.

Abbildung 4.1 auf der nächsten Seite zeigt den molekularen Bau der Verbindung. Das Spiroatom steht im Zentrum eines tetraedrischen Koordinationspolyeders. Die C–O-Bindungslängen zum Zentralatom zeigen nur wenig Abweichung voneinander. Die Winkel um das Zentralatom entsprechen etwa dem Tetraederwinkel.

Nach einer Konformationsanalyse liegt der Chelat-Fünfring seitens des geschützten Zuckers in einer *twist*-Konformation vor, wohingegen derjenige auf Seiten des aromatischen Diols eine Briefumschlag-Konformation einnimmt. Die durch die Atome dieser Cyclen gelegten Ausgleichsebenen schneiden einander unter einem Winkel von 86°. Die zugehörigen O–C–O-Torsionswinkel unterscheiden sich mit 1° und 42° deutlich voneinander, wobei der größere Winkel am pyranoiden System ausgebildet wird. Alle sechsgliedrigen Ringe liegen in einer Sessel-Konformation vor, die Konformation des pyranoiden Systems kann mit ⁴C₁ beschrieben werden.

In der Kristallstruktur von **17** treten mehrere C–H···O-Kontakte auf, deren Reichweite die Summe der van-der-Waals-Radien der zugehörigen Atome um bis zu mehr als 0.2 Å unterschreitet. Diese gehen von einem der Wasserstoffatome einer HCO-Gruppe des Pyranosids aus, welche dem Spiroatom am nächsten liegt, und enden an einem der Sauerstoffatome des chelatisierenden Brenzkatechins (vgl. Abbildung 4.2 auf Seite 73). Hierdurch werden die Moleküle zu Ketten entlang [0 1 0] verknüpft. Eine Beschreibung dieser Wechselwirkung nach Graphensatz-Notation erfordert auf unärer Ebene einen Deskriptor $N_1 = C_1^1(5)$.

Eine Lösung von **17** in Deuteriochloroform zeigt im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum im aromatischen Bereich für die Resonanzen des Brenzkatechins einen verdoppelten Signalsatz, welcher durch die unterschiedliche chemische Umgebung aufgrund der asymmetrischen Natur des bindenden Kohlenhydrat-Derivats verursacht wird. Im Vergleich zum ungebun-

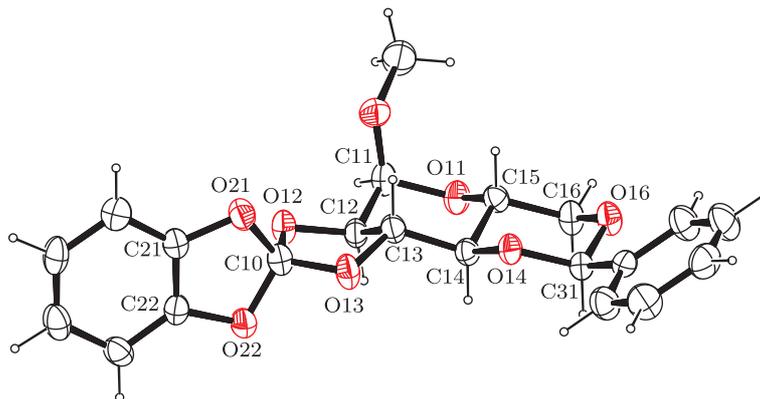


Abbildung 4.1.: Molekülstruktur von $C(\text{CatH}_{-2})(\text{BzldglcpyH}_{-2})$ (**17**). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Abstände in Å: O12–C10 1.407(3), O12–C12 1.432(3), O13–C10 1.388(3), O13–C13 1.442(3), O21–C21 1.386(3), O21–C10 1.413(4), O22–C22 1.385(3), O22–C10 1.405(3), C21–C22 1.376(4).

Winkel in °: O13–C10–O22 109.0(2), O13–C10–O12 109.1(2), O22–C10–O12 111.9(2), O13–C10–O21 112.0(2), O22–C10–O21 107.5(2), O12–C10–O21 107.3(2).

Torsionswinkel in °: O12–C12–C13–O13 $-41.6(2)$, O21–C21–C22–O22 $0.5(3)$.

Faltungsparameter nach CREMER und POPLÉ^[70]: O12–C10–O13–C13–C12 $Q_2 = 0.399(3)$ Å, $\phi_2 = 123.2(4)^\circ$, *twisted* an C13–C12 (5T_4 , ${}^{C12}T_{C13}$); O21–C10–O22–C22–C21 $Q_2 = 0.155(3)$ Å, $\phi_2 = 34.7(10)^\circ$, Briefumschlag an C10 (E_2 , E_{C10}); O11–C11–C12–C13–C14–C15 $Q = 0.630(3)$ Å, $\theta = 6.4(3)^\circ$, $\phi = 167(2)^\circ$; O14–C14–C15–C16–O16–C31 $Q = 0.592(3)$ Å, $\theta = 2.5(3)^\circ$, $\phi = 92(5)^\circ$.

Tabelle 4.1.: ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CIS-Werte für $C(\text{CatH}_{-2})(\text{BzldglcpyH}_{-2})$ (**17**). Die Angabe der aromatischen Verschiebungswerte erfolgt gemittelt aus den beiden Einzelsignalen.

	$\underline{\text{CO}_4}$	$\underline{\text{C}_\alpha}$	$\underline{\text{C}_\beta}$	$\underline{\text{C}_{\text{ipso}}}$	$\underline{\text{C}_{\text{ortho}}}$	$\underline{\text{C}_{\text{meta}}}$
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
δ	137.4	78.1	75.7	144.6	108.7	122.1
$\Delta\delta$	16.6	5.2	3.9	1.1	-6.8	0.8

denen Zucker-Derivat und zu freiem Brenzkatechin werden die zugehörigen Kohlenstoff-Resonanzen sowohl bei höherem als auch bei tieferem Feld gefunden, wobei die absoluten Verschiebungsbeträge in keiner Beziehung zur Entfernung vom zentralen Kohlenstoffatom stehen. Das Spiro-Zentrum weist – verglichen mit dem Zentralatom des Tetramethylorthocarbonats – eine signifikante Tieffeldverschiebung auf (vgl. Tabelle 4.1).

Die chemische Verschiebung der Wasserstoffatome in der Verbindung verglichen mit denen in freiem Brenzkatechin und ungebundenem 4,6-*O*-Benzyliden-methyl- α -D-glucopyranosid zeigt nur geringe Veränderungen.

Ein Infrarotspektrum zeigt die vollständige Veresterung aller Hydroxyl-Gruppen an. Ein Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak.

Die Aufarbeitungsbedingungen belegen die Stabilität der Verbindung unter wässrigen Bedingungen.

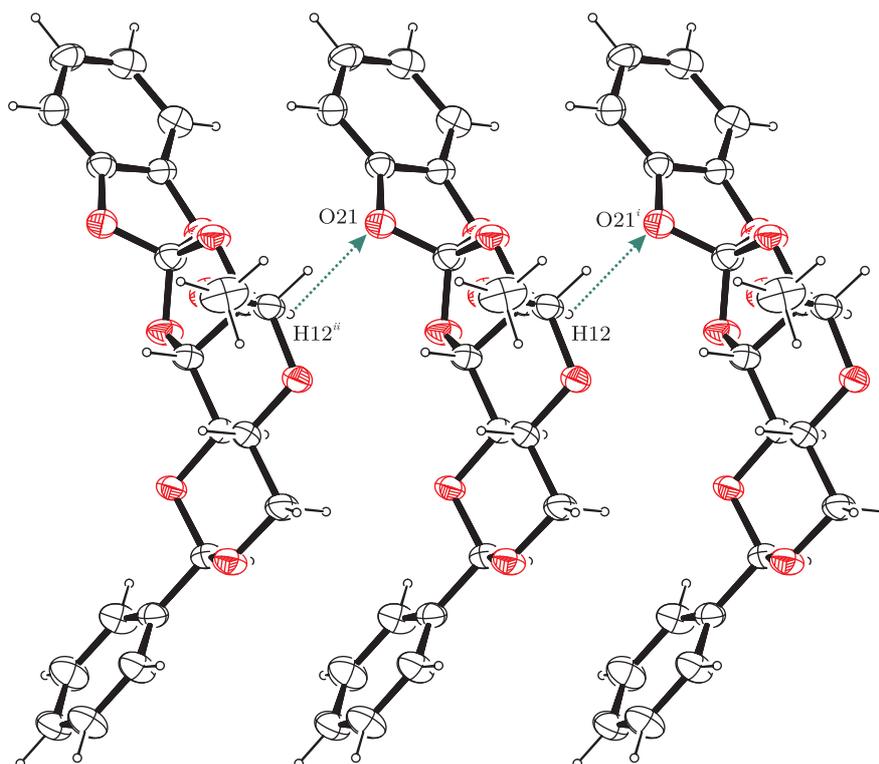


Abbildung 4.2.: Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von $C(\text{CatH}_2)(\text{BzldglcpyH}_2)$ (**17**) mit Blickrichtung entlang $[001]$. Dargestellt sind C-H \cdots O-Kontakte (grün).

Abstand in Å: H12–O21ⁱ 2.502. Winkel in °: C12–H12–O21ⁱ 125.68. Symmetrie-Operationen: ⁱ $x, y - 1, z$; ⁱⁱ $x, y + 1, z$.

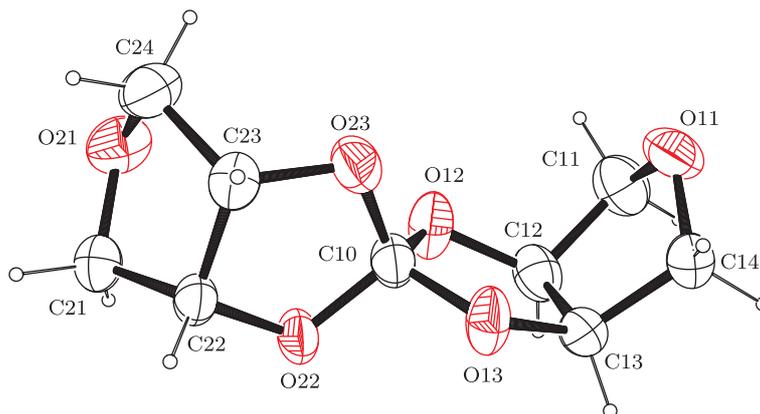


Abbildung 4.3.: Molekülstruktur von $C(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (**18**). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Abstände in Å: O12–C10 1.385(3), O12–C12 1.436(3), O13–C10 1.403(3), O13–C13 1.433(3), O22–C10 1.398(3), O22–C22 1.433(3), O23–C10 1.367(3), O23–C23 1.436(3), C12–C13 1.542(4), C22–C23 1.529(4).

Winkel in °: O23–C10–O12 110.3(2), O23–C10–O22 108.4(2), O12–C10–O22 110.2(2), O23–C10–O13 110.9(2), O12–C10–O13 107.5(2), O22–C10–O13 109.6(2).

Torsionswinkel in °: O12–C12–C13–O13 5.3(3), O22–C22–C23–O23 1.7(3).

Faltungsparameter nach CREMER und POPLÉ^[70]: O11–C11–C12–C13–C14 $Q_2 = 0.368(3)$ Å, $\phi_2 = 186.7(5)^\circ$, Briefumschlag an O11 (E_1, E_{O11}); O12–C10–O13–C13–C12 $Q_2 = 0.086(3)$ Å, $\phi_2 = 179.6(18)^\circ$, Briefumschlag an O12 (E_1, E_{O12}); O21–C21–C22–C23–C24 $Q_2 = 0.383(3)$ Å, $\phi_2 = 359.1(4)^\circ$, Briefumschlag an O21 (${}^1E, {}^{O21}E$); O22–C10–O23–C23–C22 $Q_2 = 0.067(3)$ Å, $\phi_2 = 50(2)^\circ$, *twisted* an C10–O23 (${}^3T_2, {}^{O23}T_{C10}$).

Auch die entsprechenden asymmetrischen Orthokohlensäureester mit Anhydroerythrit, *cis*-Cyclohexan-1,2-diol und *rac-trans*-Cyclohexan-1,2-diol konnten mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Die gefundenen metrischen Parameter im Festkörper sowie NMR-spektroskopischen Kenngrößen zeigen weitgehende Analogien.

4.2. Symmetrisches Spiroorthocarbonat

4.2.1. $C(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (**18**)

Wird ein Äquivalent Dichlordiphenoxymethan mit zwei Äquivalenten Anhydroerythrit in Gegenwart von Pyridin in Dichlormethan zur Reaktion gebracht, so wird nach wässrig-alkalischer Aufarbeitung ein Feststoff erhalten, der – nach Umkristallisation aus siedendem Essigsäureethylester – farblose Kristalle ergibt. Diese konnten mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse in ihrem molekularen Bau aufgeklärt werden.

Verbindung **18** kristallisiert solvensfrei in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit (vgl. Abbildung 4.3) wird von einem vollständigen Molekül gebildet.

Der Bau der Verbindung ist aus Abbildung 4.3 ersichtlich. Das Zentralatom befindet

Tabelle 4.2.: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -cis-Werte für $\text{C}(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (**18**).

	CO_4	C_α	C_β	HCO
	ppm	ppm	ppm	ppm
δ	138.4	80.6/80.4	73.6/73.5	5.0 – 4.9
$\Delta\delta$	17.6	9.1/8.9	0.7/0.6	0.7 – 0.6

sich in verzerrt-tetraedrischer Koordinationsumgebung. Eine der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungslängen zum Zentralatom bleibt in ihrer Länge hinter den anderen zurück. Die Winkel um das Zentrum der Spiroverbindung entsprechen dem Tetraederwinkel.

Die Chelat-Fünfringe liegen beidemalig in einer Briefumschlag-Konformation vor. Die Torsionswinkel zwischen den jeweils vom Diol stammenden Atomen der beiden Chelatringe betragen 5° und 2° und weisen auf eine weitgehend ekliptische Anordnung der entsprechenden Atome hin. Die Ausgleichsebenen, die durch die an der Bildung der beiden Chelatringe beteiligten Atome gelegt wurden, schneiden einander unter einem Winkel von 90° . Die Oxolan-Gerüste liegen jeweils in einer nahezu ekliptischen Konformation vor. Eine Analyse der beiden Fünfringe ergibt, dass diese ebenfalls jeweils eine Briefumschlag-Konformation einnehmen.

Die Kristallstruktur von **18** ist von zahlreichen C–H \cdots O-Kontakten geprägt, deren Länge teilweise etwas unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien der an ihrer Ausbildung beteiligten Atome liegt. Diese bestehen sowohl zwischen Wasserstoffatomen der CH_2 -Gruppen und den an das Spirozentrum bindenden Sauerstoffatomen einerseits und Wasserstoffatomen der HCO-Gruppen und dem Sauerstoffatom des Oxolan-Gerüsts andererseits, wodurch ein dreidimensionales Netzwerk aufgebaut wird (vgl. Abbildung 4.4 auf der nächsten Seite). Der Deskriptor des unären Graphensatzes dieser Wechselwirkungen lautet $N_1 = C_1^1(4)C_1^1(4)C_1^1(4)$.

Werden Kristalle von **18** in Deuteriochloroform gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht, so zeigt sich im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein der Situation im symmetrischen Spiroorthocarbonat des *cis*-Cyclopentan-1,2-diols (vgl. Supplement) vergleichbares Bild: neben einer intensitätsschwachen Resonanz bei tiefem Feld, die dem *ortho*-Kohlenstoffatom zugeordnet werden kann, treten die dem Diol zugehörigen Kohlenstoff-Signale in verdoppelter Form auf. Die Position der Resonanz des *ortho*-Kohlenstoffatoms rückt durch die Anbindung der beiden Anhydroerythrit-Ringe relativ zu Tetramethylorthocarbonat zu deutlich tieferem Feld. Im Vergleich zu ungebundenem Anhydroerythrit finden sich die entsprechenden Signale in **18** jeweils bei tieferem Feld, wobei der Verschiebungsbetrag für die beiden verschiedenen Kohlenstoff-Kerne deutliche Unterschiede aufweist (vgl. Tabelle 4.2).

Auch im Protonen-Spektrum sind Parallelen zum symmetrischen Spiroorthocarbonat des *cis*-Cyclopentan-1,2-diols erkennbar (vgl. Supplement): während die Wasserstoffatome der HCO-Gruppe im Vergleich zu freiem Anhydroerythrit eine deutliche Tiefelfeldverschiebung aufweisen, treten die Signale der CH_2 -Gruppen sowohl bei höherem als auch bei tieferem Feld in Erscheinung.

Schwingungsspektroskopisch konnten keine ungebundenen Hydroxyl-Gruppen mehr

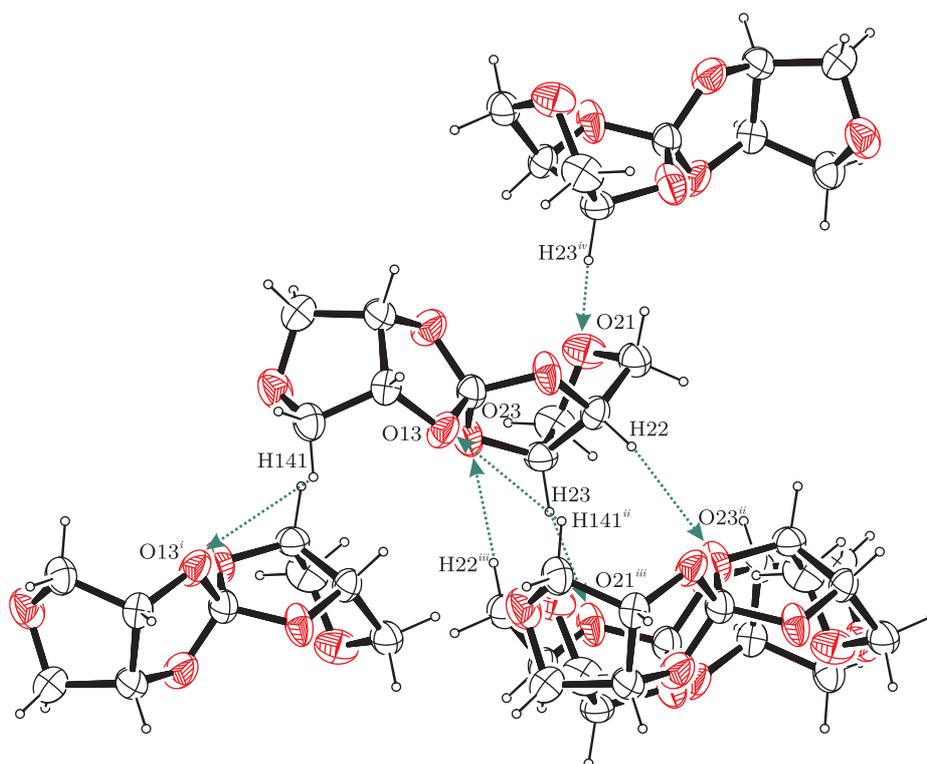


Abbildung 4.4.: Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von $C(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (**18**) mit Blickrichtung entlang $[100]$. Dargestellt sind C–H \cdots O-Kontakte (grün).

Abstände in Å: H141–O13ⁱ 2.692, H22–O23ⁱⁱ 2.705, H23–O21ⁱⁱⁱ 2.696. **Winkel** in °: C14–H141–O13ⁱ 123.87, C22–H22–O23ⁱⁱ 130.86, C23–H23–O21ⁱⁱⁱ 124.36. **Symmetrie-Operationen:** ⁱ $x, -y + \frac{3}{2}, z - \frac{1}{2}$; ⁱⁱ $x, -y + \frac{3}{2}, z + \frac{1}{2}$; ⁱⁱⁱ $-x, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{3}{2}$; ^{iv} $-x, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{3}{2}$.

nachgewiesen werden. Die Identität der Verbindung wird ferner durch ein Massenspektrum, welches den um ein Proton vermehrten Molekülionenpeak aufweist, belegt.

Die Synthesebedingungen sprechen für die Stabilität der Verbindung gegenüber Wasser.

Die sich von *cis*-Cyclohexan-1,2-diol und *rac-trans*-Cyclohexan-1,2-diol ableitenden symmetrischen Spiroorthocarbonate zeigen im Kristall und in Lösung analoges Verhalten, wobei die jeweiligen C–O-Bindungslängen zum Zentralatom keine Schwankungen aufweisen.

5. Ester der Oxosäuren vier- und sechswertiger Chalkogene

5.1. Verbindungen des Selens

5.1.1. Derivat der Selenigen Säure

5.1.1.1. $\text{Se(O)(AnErytH}_2\text{)}$ (**19**)

Erhitzt man Selendioxid und Anhydroerythrit in einem Stoffmengenverhältnis von 1:1 in Cyclohexan unter azeotroper Destillation entstehenden Reaktionswassers, so kann nach Entfernen des Lösemittels ein farbloser Feststoff isoliert werden, dessen spektroskopische Daten die Bildung eines cyclischen Selenits belegen. Unerwarteterweise konnte dieselbe Verbindung auch bei der versuchten Darstellung des sich vom Anhydroerythrit ableitenden Spiroselenurans erhalten werden, wobei die Umsetzung von Selentetrachlorid und Anhydroerythrit im Verhältnis 1:2 in Gegenwart stöchiometrischer Mengen Triethylamin in Tetrahydrofuran unter striktem Feuchtigkeitsausschluss stattfand. Die aus der konzentrierten Reaktionslösung bei 4 °C erhaltenen Kristalle ermöglichten eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.

19 kristallisiert solvensfrei in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem vollständigen Molekül.

Abbildung 5.1 auf der nächsten Seite zeigt den Bau der Verbindung. Das Selenatom steht an der Spitze eines trigonal-pyramidalen Koordinationspolyeders, das – unter Berücksichtigung des freien Elektronenpaares am Zentralatom – auch als Ψ -Tetramer beschrieben werden könnte.

Die Selen-Sauerstoff-Bindung zum einzelnen Sauerstoffatom fällt kürzer aus als diejenigen innerhalb des Chelat-Fünfrings und zeigt somit formalen Doppelbindungscharakter.

Während der Chelat-Fünfring nach einer Konformationsanalyse in einer *twist*-Konformation vorliegt, nimmt der fünfgliedrige Cyclus des Diols eine Briefumschlagkonformation ein.

In der Kristallstruktur von **19** treten zwei verschiedene $\text{Se} \cdots \text{O}$ -Kontakte auf, deren Reichweite die Summe der van-der-Waals-Radien um bis zu mehr als 0.5 Å unterschreitet. Zum einen bilden sich durch $\text{Se} \cdots \text{O}$ -Kontakte, an denen das einzelne Sauerstoffatom des Zentralatoms beteiligt ist, kooperative Ketten entlang $[1 0 0]$ aus, zum anderen verknüpfen Kontakte zwischen dem etherischen Sauerstoffatom des Oxolan-Gerüsts und Selenatomen die einzelnen Moleküle entlang der kristallographischen *b*-Achse (vgl. Abbildung 5.2 auf Seite 80). Eine Beschreibung der Kontakte nach Graphensatz-Notation gelingt auf unärer Ebene mit einem Deskriptor $N_1 = C_1^1(2)C_1^1(5)$.

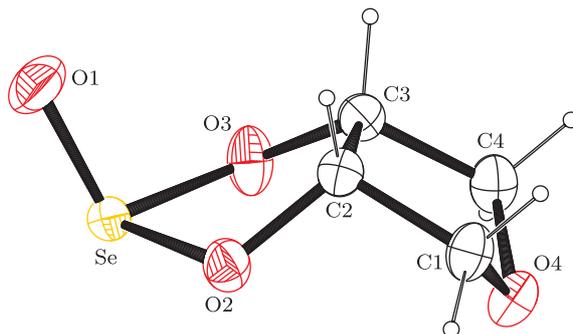


Abbildung 5.1.: Molekülstruktur von $\text{Se}(\text{O})(\text{AnErytH}_{-2})$ (**19**). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Abstände in Å: Se–O1 1.6046(16), Se–O3 1.7756(17), Se–O2 1.7784(15), O2–C2 1.444(3), O3–C3 1.442(2), C2–C3 1.545(3).

Winkel in °: O1–Se–O3 105.54(9), O1–Se–O2 104.17(8), O3–Se–O2 88.32(7).

Torsionswinkel in °: O2–C2–C3–O3 8.3(2).

Faltungsparameter nach CREMER und POPLE^[70]: Se–O2–C2–C3–O3 $Q_2 = 0.3743(16)$ Å, $\phi_2 = 191.3(3)^\circ$, *twisted* an Se–O2 (2T_1 , ${}^{\text{O}2}T_{\text{Se}}$); O4–C1–C2–C3–C4 $Q_2 = 0.389(2)$ Å, $\phi_2 = 188.7(3)^\circ$, Briefumschlag an O4 ($E_1, E_{\text{O}4}$).

Tabelle 5.1.: ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ${}^1\text{H}$ -CIS-Werte für $\text{Se}(\text{O})(\text{AnErytH}_{-2})$ (**19**).

	C_α	C_β	HCO
	ppm	ppm	ppm
δ	87.2	73.7	5.6 – 5.3
$\Delta\delta$	15.7	0.8	1.7 – 1.4

Werden Kristalle der Verbindung in Deuteriochloroform gelöst und kernresonanzspektroskopisch untersucht, so zeigt das ${}^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bemerkenswerterweise nur eine Resonanz bei 1492 ppm. Das zweite Stereoisomer der Verbindung kann im Lösungsgleichgewicht nicht detektiert werden.

Im zugehörigen ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum findet sich für die beiden Kohlenstoffatome jeweils ein Signal, welche im Vergleich zu ungebundenem Anhydroerythrit jeweils bei tieferem Feld in Resonanz treten. Dabei wird für die Methin-Gruppen ein wesentlich größerer Verschiebungsbetrag gefunden als für die Methylen-Gruppen (vgl. Tabelle 5.1).

Im Protonen-Spektrum zeigen die Wasserstoffatome der HCO-Gruppen relativ zum freien Diol eine starke Verschiebung zu tieferem Feld.

Schwingungsspektren zeigen das Fehlen freier Hydroxyl-Gruppen an. Massenspektrometrisch konnte die Identität der Verbindung mittels eines um die Masse eines Protons vermehrten Molekülionenpeaks mit typischem Selen-Isotopenmuster belegt werden.

Nach NMR-spektroskopischen Befunden wird die Verbindung in feuchtem Deuteriochloroform größtenteils in ihre Edukte gespalten.

Die entsprechenden Verbindungen mit *cis*-Cyclohexan-1,2-diol und *rac-trans*-Cyclohexan-1,2-diol zeigen spektroskopisch hiermit übereinstimmendes Verhalten. Für beide Dirole

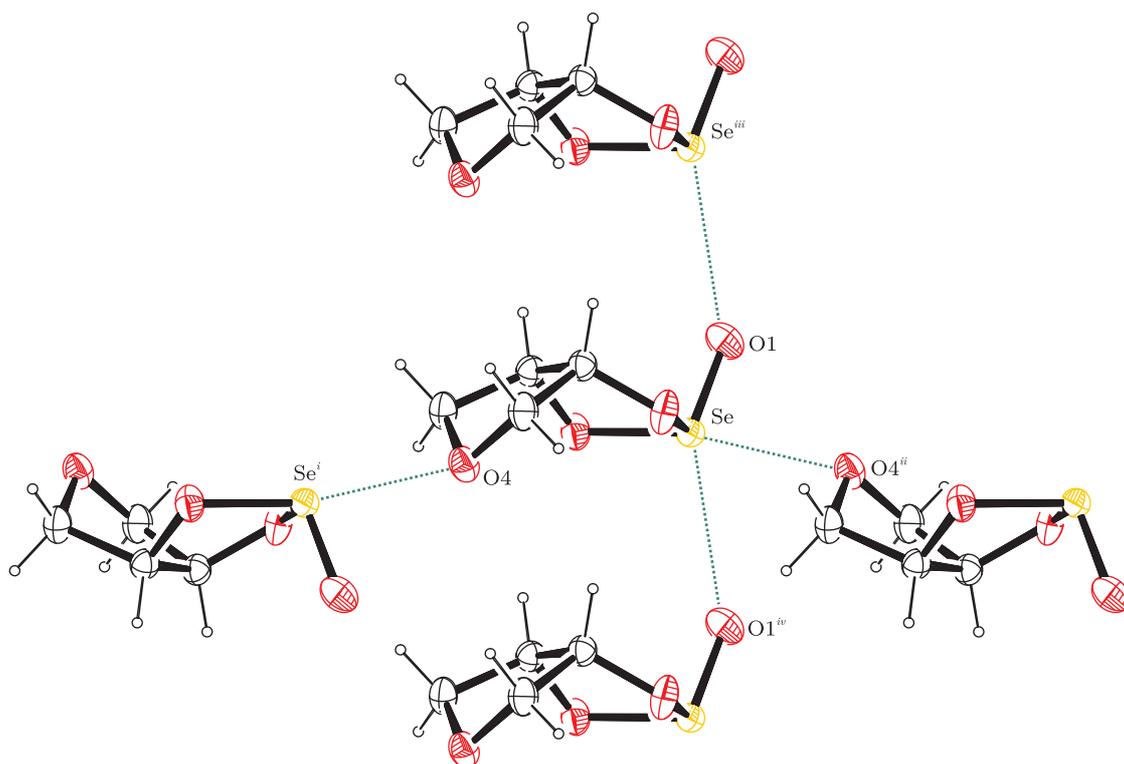


Abbildung 5.2.: Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von $\text{Se}(\text{O})(\text{AnErytH}_{-2})$ (**19**) mit Blickrichtung entlang $[001]$. Dargestellt sind $\text{Se}\cdots\text{O}$ -Kontakte (grün).

Abstände in Å: $\text{Se}-\text{O1}^{iv}$ 3.0726(18), $\text{Se}-\text{O4}^{ii}$ 2.8467(15). **Symmetrie-Operationen:**
 $^i -x + 1, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$; $^{ii} -x + 1, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$; $^{iii} x - 1, y, z$; $^{iv} x + 1, y, z$.

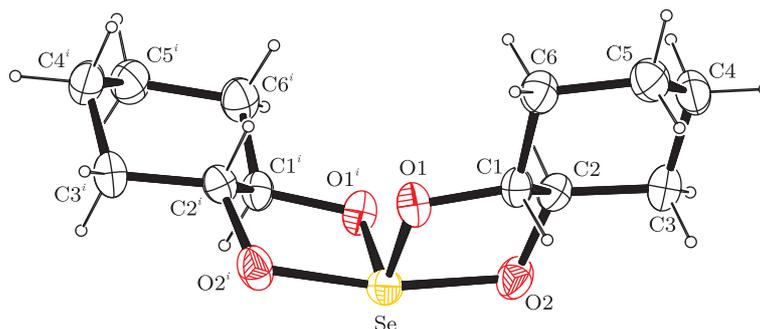


Abbildung 5.3.: Molekülstruktur von $\text{Se}(\text{rr-ChxdH}_{-2})_2$ (**20**). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Symmetrie-Operation: $^i -x, -y, z$. **Abstände** in Å: Se–O1 1.7869(14), Se–O2 1.8777(13), O1–C1 1.446(2), O2–C2 1.413(2), C1–C2 1.502(2).

Winkel in °: O1–Se–O1ⁱ 105.11(9), O1–Se–O2 87.10(5), O1ⁱ–Se–O2 85.67(6), O1–Se–O2ⁱ 85.67(6), O1ⁱ–Se–O2ⁱ 87.10(5), O2–Se–O2ⁱ 168.10(9).

Torsionswinkel in °: O1–C1–C2–O2 –48.44(18).

Faltungswinkel nach CREMER und POPLER^[70]: Se–O1–C1–C2–O2 $Q_2 = 00.4251(19)$ Å, $\phi_2 = 101.07(18)^\circ$, Briefumschlag an C2 (E_4, E_{C_2}); C1–C2–C3–C4–C5–C6 $Q = 0.598(2)$ Å, $\theta = 173.99(19)^\circ$, $\phi = 233(2)^\circ$.

konnte die Struktur des cyclischen Esters auch im Festkörper aufgeklärt werden.

5.1.2. Derivat der Orthoselenigen Säure

5.1.2.1. $\text{Se}(\text{rr-ChxdH}_{-2})_2$ (**20**)

Gibt man zu einer Lösung von Tetrakis(2,2,2-trifluorethoxy)selenuran in Dichlormethan eine doppeltmolare Menge an (1*R*,2*R*)-*trans*-Cyclohexan-1,2-diol, so kann man nach wenigen Augenblicken den Ausfall eines feinen roten Feststoffs beobachten. Nach weitergehender Reaktion der Suspension bei Raumtemperatur über Nacht resultiert jedoch eine grünliche Lösung, aus der nach Einengen und Lagerung bei 4 °C ein kristalliner Feststoff isoliert werden konnte. Dieser war für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet.

20 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem halben Molekül. Solvens-Moleküle treten in der Kristallstruktur nicht auf.

Der molekulare Bau der Verbindung ist aus Abbildung 5.3 ersichtlich. Berücksichtigt man das freie Elektronenpaar des Zentralatoms als formalen Substituenten, so ergibt sich für das Selenatom eine Ψ -trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung.

Die axialen Se–O-Bindungen übertreffen in ihrer Länge die äquatorialen. Sowohl der axiale als auch der äquatoriale O–Se–O-Winkel weisen gegenüber dem Idealwert einer trigonalen Bipyramide Stauchungen auf.

Die Chelat-Fünfringe liegen in einer Briefumschlag-Konformation vor. Die durch die an ihrer Ausbildung beteiligten Atome gelegten Ausgleichsebenen schneiden einander unter einem Winkel von gut 74°. Der zugehörige O–C–O-Torsionswinkel nähert sich

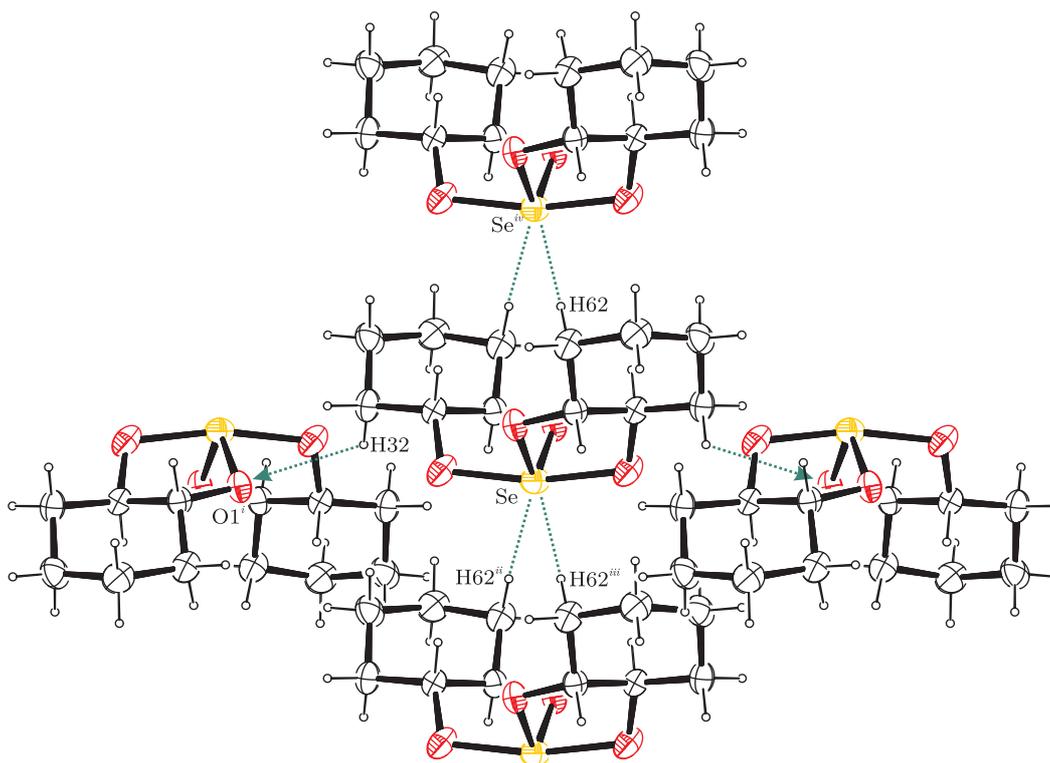


Abbildung 5.4.: Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von $\text{Se}(\text{rr-ChxdH}_2)_2$ (**20**) mit Blickrichtung entlang $[100]$. Dargestellt sind $\text{Se}\cdots\text{H}$ - und $\text{C-H}\cdots\text{O}$ -Kontakte (grün).

Abstände in Å: H32-O1^i 2.709, H62-Se^{iv} 3.045. **Winkel** in °: C3-H32-O1^i 121.27, C6-H62-Se^{iv} 169.85. **Symmetrie-Operationen:** ⁱ $-x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, -z$; ⁱⁱ $x, y, z - 1$; ⁱⁱⁱ $-x, -y, z - 1$; ^{iv} $x, y, z + 1$.

mit rund 48° bereits einer gestaffelten Anordnung der entsprechenden Atome an. Beide Cyclohexan-Ringe nehmen im Kristall Sessel-Konformationen an.

In der Kristallstruktur von **20** treten nur wenige intermolekulare Wechselwirkungen auf, deren Reichweite die Summe der van-der-Waals-Radien der jeweils zugehörigen Atome unterschreitet. Neben einigen $\text{Se}\cdots\text{H}$ -Kontakten konnte nur ein $\text{C-H}\cdots\text{O}$ -Kontakt zu einem der äquatorialen Sauerstoffatome identifiziert werden (vgl. Abbildung 5.4), wodurch die einzelnen Moleküle zu einem räumlichen Verbund verknüpft werden. Den Wechselwirkungen kommt nach Graphensatz-Theorie auf unärer Ebene ein Deskriptor $N_1 = C_1^1(5)C_1^1(5)$ zu, welcher in der Formulierung $N_1 = C_1^1(5)R_2^1(10)$ die Bildung ringförmiger Muster besser erkennen lässt.

Löst man Kristalle der Verbindung in Deuteriochloroform, so findet man im $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 1214 ppm.

Im zugehörigen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum treten für jedes Kohlenstoffatom zwei Signale auf, welche die unterschiedliche Umgebung der einzelnen Kohlenstoffatome in der Spiroverbindung widerspiegeln. Dabei treten die sauerstoffgebundenen Kohlenstoffatome durchweg bei tieferem Feld als das freie Diol in Resonanz, wohingegen alle übrigen

Tabelle 5.2.: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -CIS-Werte für $\text{Se}(\text{rr-}\text{ChxdH}_{-2})_2$ (**20**).

	$\frac{C_\alpha}{\text{ppm}}$	$\frac{C_\beta}{\text{ppm}}$	$\frac{C_\gamma}{\text{ppm}}$	$\frac{\text{HCO}}{\text{ppm}}$
δ	82.8/78.6	30.8/29.7	24.32/24.28	3.60 – 3.51/3.35 – 3.25
$\Delta\delta$	6.9/2.7	–2.2/ – 3.3	–0.1/ – 0.1	–0.2...–0.3/–0.4...–0.5

Signale Hochfeldverschiebungen erfahren (vgl. Tabelle 5.2). Der Betrag nimmt dabei mit zunehmender Zahl von Bindungen zum Selenatom ab.

Auch die Wasserstoffatome der HCO-Gruppe werden – relativ zum freien Diol – bei etwas höherem Feld detektiert.

Aufgrund der geringen Substanzmenge konnten keine weiteren analytischen Untersuchungen durchgeführt werden.

Die Substanz besitzt keine Stabilität gegenüber Feuchtigkeit: bereits kurzer Luftkontakt der kristallinen Verbindung führt zum Zerfließen des Feststoffs unter Rotfärbung. Auch in Lösung wird durch die Zugabe von Wasser nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen der vollständige Verlust des Spiromotivs beobachtet.

5.2. Verbindungen des Tellurs

5.2.1. Derivat der Orthotellurigen Säure

5.2.1.1. $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_2 \cdot 2 \text{AnEryt}$ (**21**)

Wird eine Suspension von Tellurdioxid in Anhydroerythrit in Gegenwart stöchiometrischer Mengen *para*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat erhitzt, so klart diese nach einiger Zeit vollständig auf. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fällt ein kristalliner Feststoff aus, der mittels einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse in seinem molekularen Bau gesichert werden konnte.

Die Lösung der Kristallstruktur von **21** gelingt in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält neben einem halben Molekül der tellurhaltigen Verbindung auch ein vollständiges Anhydroerythrit-Molekül. Eine Fehlordnung des etherischen Sauerstoffatoms des Solvens-Moleküls konnte mittels eines Splitlagen-Modells erfasst werden. Die beiden Lagen werden dabei zu 66.9 % und 33.1 % besetzt.

Abbildung 5.5 auf der nächsten Seite zeigt den molekularen Bau der Verbindung. Berücksichtigt man das freie Elektronenpaar des Zentralatoms als weiteren Substituenten, so kann das Koordinationspolyeder des Chalkogenatoms als Ψ -trigonal-bipyramidal beschrieben werden.

Die Tellur-Sauerstoff-Bindungslängen in der Ebene des Koordinationspolyeders bleiben hinter den entsprechenden Bindungen entlang der Achse des Polyeders zurück. Sowohl der axiale als auch der äquatoriale O–Te–O-Winkel fallen deutlich kleiner als der jeweilige Erwartungswert aus.

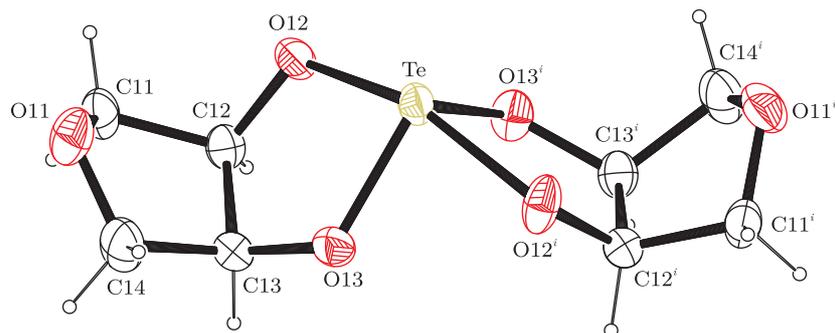


Abbildung 5.5.: Molekülstruktur von $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_2 \cdot 2 \text{AnEryt}$ (**21**). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf eine Abbildung der Solvens-Moleküle verzichtet. Symmetrie-Operation: $^i - x + 1, y, -z + \frac{1}{2}$.

Abstände in Å: Te–O13 1.9358(16), Te–O12 2.0235(16), O12–C12 1.418(3), O13–C13 1.422(3), C12–C13 1.560(3).

Winkel in °: O13–Te–O13ⁱ 100.56(10), O13–Te–O12 81.14(7), O13ⁱ–Te–O12 82.89(7), O13–Te–O12ⁱ 82.89(7), O13ⁱ–Te–O12ⁱ 81.14(7), O12–Te–O12ⁱ 154.89(11).

Torsionswinkel in °: O12–C12–C13–O13 –20.7(3).

Faltungparameter nach CREMER und POPLE^[70]: Te1–O12–C12–C13–O13 $Q_2 = 0.180(2)$ Å, $\phi_2 = 78.8(5)^\circ$, Briefumschlag an C12 ($^3E, ^{C12}E$); O11–C11–C12–C13–C14 $Q_2 = 0.387(3)$ Å, $\phi_2 = 21.8(4)^\circ$, *twisted* an O11–C11 ($^1T_2, ^{O11}T_{C11}$); O212–C21–C22–C23–C24 $Q_2 = 0.400(4)$ Å, $\phi_2 = 37.4(5)^\circ$, Briefumschlag an C21 (E_2, E_{C21}); C21–C22–C23–C24–O211 $Q_2 = 0.388(7)$ Å, $\phi_2 = 284.8(13)^\circ$, Briefumschlag an C24 ($^4E, ^{C24}E$).

Tabelle 5.3.: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoff-Brückenbindungen in $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_2 \cdot 2 \text{AnEryt}$ (21**).** D: Donoratom, A: Akzeptoratom. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle.

D	H	A	D–H	H···A	D···A	\angle D–H···A
O22	H22	O23 ⁱ	0.84	1.91	2.733(2)	167.6
O23	H23	O12 ⁱⁱ	0.84	1.85	2.688(2)	177.8

Symmetrie-Operationen: ⁱ $-x, -y, -z + 1$; ⁱⁱ $-x + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$.

Während der Chelat-Fünfring eine Briefumschlag-Konformation einnimmt, liegt das zugehörige *meso*-Oxolan-Gerüst in einer *twist*-Konformation vor. Der intracyclische O–C–O-Torsionswinkel des Chelat-Fünfrings beträgt 20°. Die durch die beiden Chelatränge gelegten Ausgleichsebenen schneiden einander unter einem Winkel von 81°. Beide *meso*-Oxolan-Gerüste der chelatisierenden Dirole weisen auf die Seite des freien Elektronenpaares am Zentralatom, womit im Kristall insgesamt das *syn/syn*-Isomer vorliegt.

Das cyclische Gerüst der Solvens-Moleküle besitzt in beiden Splitlagen Briefumschlag-Konformation.

In der Kristallstruktur von **21** treten neben $\text{Te} \cdots \text{O}$ -Kontakten, deren Reichweite die Summe der van-der-Waals-Radien der entsprechenden Atome um beinahe 0.8 Å unterschreitet, auch Wasserstoffbrückenbindungen auf. Während erstgenannte Wechselwirkungen unter ausschließlicher Beteiligung von Sauerstoffatomen der Hydroxyl-Gruppen des Solvens-Moleküls zustandekommen, treten die Wasserstoffbrückenbindungen sowohl zwischen Hydroxyl-Gruppen zweier freier Anhydroerythrit-Moleküle als auch Sauerstoffatomen in axialer Position des Spiro-Tellurans auf (vgl. Abbildung 5.6 auf der nächsten Seite). Insgesamt werden hierdurch die Bestandteile der Kristallstruktur zu Ketten entlang *c* verknüpft. Eine Beschreibung der Kontakte im Sinne der Graphensatz-Theorie gelingt für den unären Graphensatz mit einem Deskriptor $N_1 = DDD$, ein möglicher Deskriptor der binären Ebene der Wasserstoffbrückenbindungen lautet $N_2 = C_2^2(4)$. Details zu den Wasserstoffbrückenbindungen können Tabelle 5.3 entnommen werden.

Ein $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung in Deuteriochloroform zeigt – auch bei längerer Messdauer – keine Resonanzen.

Das zugehörige $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist vier Signale aus, von denen zwei freiem Anhydroerythrit zugeordnet werden können. Die beiden anderen Resonanzen werden – relativ zum ungebundenen Diol – bei tieferem Feld detektiert, wobei der Verschiebungsbetrag mit steigender Zahl von Bindungen zum Zentralatom geringer wird (vgl. Tabelle 5.4 auf der nächsten Seite). Die Verbreiterung aller vier Signale weist auf rasche Austauschreaktionen zwischen den einzelnen Stereoisomeren der Verbindung hin, an welchem das freie Anhydroerythrit-Molekül beteiligt sein muss.

Ein Protonen-Kernresonanzspektrum zeigt auch für das Wasserstoffatom der HCO-

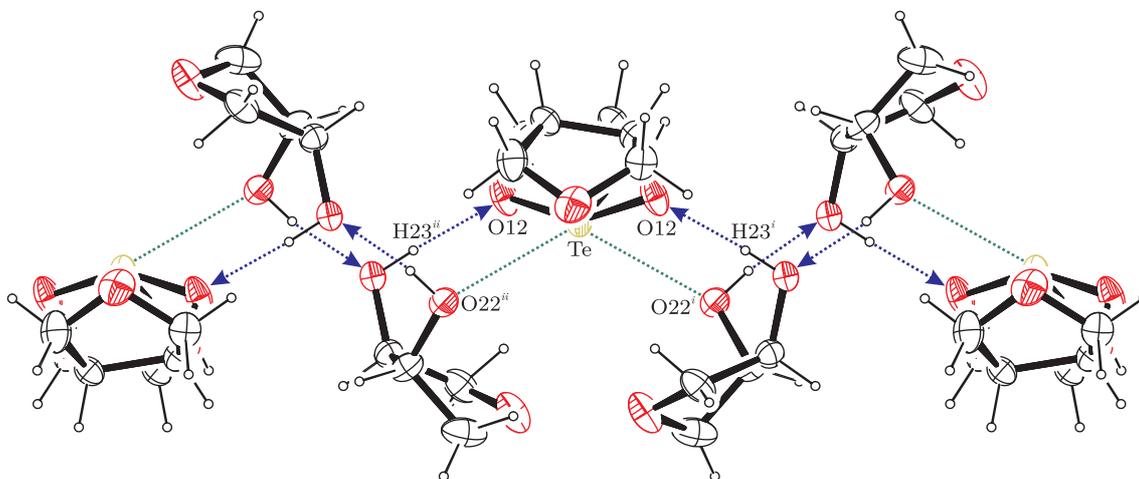


Abbildung 5.6.: Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_2 \cdot 2 \text{AnEryt}$ (**21**) mit Blickrichtung entlang $[100]$. Dargestellt sind $\text{Te} \cdots \text{O}$ -Kontakte (grün) und Wasserstoffbrückenbindungen (blau).
Abstände in Å: $\text{H}23^i\text{-O}12$ 1.849, $\text{Te-O}22^i$ 2.8205(17). **Winkel** in °: $\text{C}23^i\text{-H}23^i\text{-O}12$ 177.78.
Symmetrie-Operationen: $^i -x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$; $^{ii} x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z$.

Tabelle 5.4.: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -CIS-Werte für $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_2 \cdot 2 \text{AnEryt}$ (**21**).

	C_α	C_β	HCO
	ppm	ppm	ppm
δ	77.7	75.5	4.9/4.3
$\Delta\delta$	6.2	2.6	1.0/0.4

Gruppe im Vergleich zum freien Anhydroerythrit eine merkliche Tieffeldverschiebung.

Schwingungsspektroskopisch konnte die Anwesenheit des freien Anhydroerythrit-Moleküls anhand der charakteristischen Banden für freie Hydroxyl-Gruppen nachgewiesen werden. Ein Massenspektrum zeigt den um die Masse eines Protons vermehrten Molekülionenpeak mit typischem Tellur-Isotopenmuster.

Die Verbindung kann zwar im festen Zustand ohne äussere Veränderung oder Verlust ihrer spektroskopischen Eigenschaften unter Atmosphärenbedingungen gelagert werden. Die Zugabe von Wasser zu einer Lösung derselbigen in Deuteriochloroform führt jedoch innerhalb weniger Sekunden zum Ausfall eines farblosen, kompakten Feststoffs.

5.2.2. Derivat der Orthotellursäure

5.2.2.1. $\text{Te}(\text{EtdH}_2)_3$ (**22**)

Erhitzt man eine Suspension von *ortho*-Tellursäure in Ethylenglycol als Lösemittel über einen Zeitraum von mehreren Stunden, so erhält man eine klare Reaktionslösung, aus der beim Abkühlen und anschließender Lagerung bei 4 °C ein kristalliner Feststoff ausfällt. Dieser konnte einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zugänglich gemacht und in seinem molekularen Bau aufgeklärt werden.

22 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem vollständigen Molekül. Lösemittel-Moleküle treten in der Kristallstruktur nicht auf.

Abbildung 5.7 auf der nächsten Seite zeigt den Bau der Verbindung. Die Koordinationsumgebung des Zentralatoms kann als schwach verzerrter Oktaeder beschrieben werden.

Die Tellur-Sauerstoff-Bindungslängen bewegen sich – wie alle O–Te–O-Winkel und O–C–O-Torsionswinkel – in einem engen Bereich. Die Chelat-Fünfringe liegen ausnahmslos in *twist*-Konformation vor.

In der Kristallstruktur von **22** treten mehrere C–H···O-Kontakte auf, deren Reichweite die Summe der van-der-Waals-Radien der an ihrer Ausbildung beteiligten Atome um bis zu 0.3 Å unterschreitet. Am Aufbau dieser Kontakte sind alle Sauerstoffatome und nahezu alle Wasserstoffatome beteiligt. Betrachtet man nur die am stärksten verkürzten Kontakte, so verknüpfen diese die einzelnen Moleküle zu unendlichen Ketten entlang *b* (vgl. Abbildung 5.8 auf Seite 89). Nach einer graphensatztheoretischen Analyse kommt den Kontakten auf unärer Ebene ein Deskriptor $N_1 = C_1^1(4)$ zu.

Aufgrund der geringen Substanzmenge konnten keine weiteren analytischen Untersuchungen durchgeführt werden.

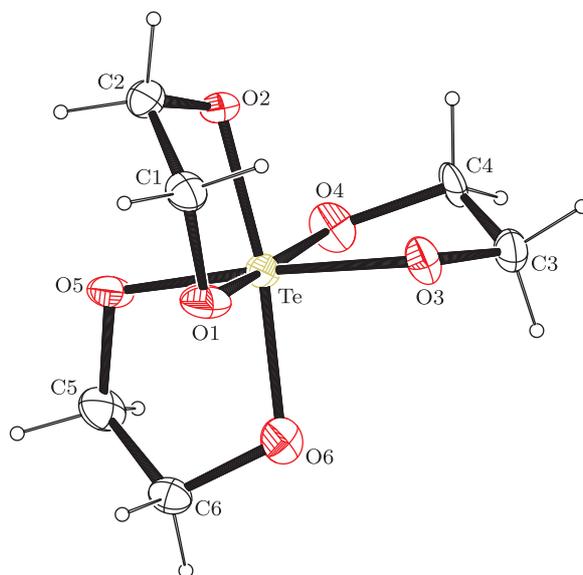


Abbildung 5.7.: Molekülstruktur von $\text{Te}(\text{EtdH}_2)_3$ (**22**). Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Abstände in Å: Te–O3 1.925(4), Te–O1 1.929(5), Te–O2 1.930(4), Te–O6 1.931(5), Te–O5 1.935(4), Te–O4 1.936(4), O1–C1 1.450(7), O2–C2 1.442(8), O3–C3 1.445(7), O4–C4 1.448(8), O5–C5 1.449(7), O6–C6 1.442(8), C1–C2 1.506(9), C3–C4 1.511(10), C5–C6 1.524(10).

Winkel in °: O3–Te–O1 89.1(2), O3–Te–O2 96.3(2), O1–Te–O2 85.51(18), O3–Te–O6 89.9(2), O1–Te–O6 87.73(19), O2–Te–O6 170.75(18), O3–Te–O5 172.7(2), O1–Te–O5 96.5(2), O2–Te–O5 88.79(19), O6–Te–O5 85.70(18), O3–Te–O4 85.93(19), O1–Te–O4 173.6(2), O2–Te–O4 91.01(18), O6–Te–O4 96.30(19), O5–Te–O4 88.8(2).

Torsionswinkel in °: O1–C1–C2–O2 $-43.8(7)$, O3–C3–C4–O4 $-42.3(7)$, O5–C5–C6–O6 $-44.0(8)$.

Faltungparameter nach CREMER und POGLE^[70]: Te–O1–C1–C2–O2 $Q_2 = 0.368(6)$ Å, $\phi_2 = 91.7(7)^\circ$, *twisted* an C1–C2 (3T_4 , ${}^{C1}T_{C2}$); Te–O3–C3–C4–O4 $Q_2 = 0.353(7)$ Å, $\phi_2 = 92.8(7)^\circ$, *twisted* an C3–C4 (3T_4 , ${}^{C3}T_{C4}$); Te–O5–C5–C6–O6 $Q_2 = 0.372(7)$ Å, $\phi_2 = 90.3(7)^\circ$, *twisted* an C5–C6 (3T_4 , ${}^{C5}T_{C6}$).

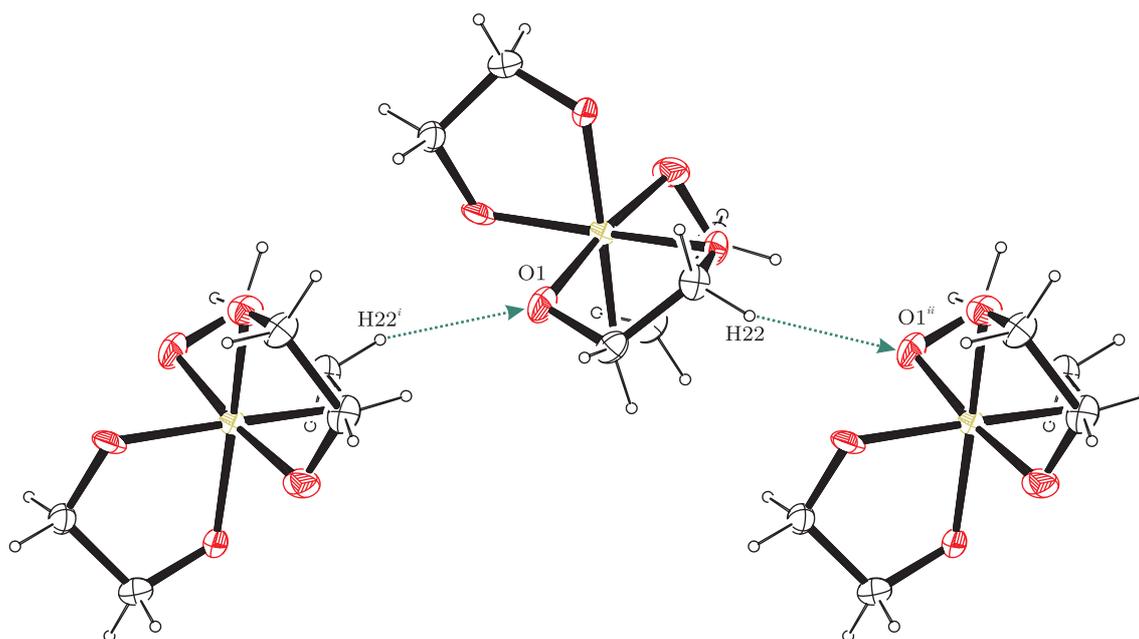


Abbildung 5.8.: Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von $\text{Te}(\text{EtdH}_{-2})_3$ (**22**) mit Blickrichtung entlang $[001]$. Dargestellt sind C–H···O-Kontakte (grün).

Abstand in Å: H22–O1ⁱⁱ 2.419. Winkel in °: C2–H22–O1ⁱⁱ 141.18. Symmetrie-Operationen:
ⁱ $-x + 2, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$; ⁱⁱ $-x + 2, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$.

Teil III.

Diskussion

6. Mechanistische und präparative Aspekte

6.1. Derivate der Oxosäuren der Pentele

Die Synthese spirocyclischer Diol-Derivate der (derivatisierten) Oxosäuren des Phosphors, Arsens und Antimons (jeweils in Oxidationsstufe +5) kann modellhaft grundsätzlich auf folgende verschiedene Arten erfolgen:

1. Ausgehend von dreiwertigen Verbindungen der genannten Elemente mit zwei substituierbaren Bindungspartnern und einer Anker-Gruppe. Durch Umsetzung mit nur einem Äquivalent eines Chelat-Bildners wird dabei zunächst nur ein Monocyclus aufgebaut. Unter oxidativen Bedingungen wird in einem zweiten Schritt dann ein zweites Äquivalent eines Chelat-Bildners unter Ausbildung des gewünschten Spirocyclus an das Zentralatom addiert (vgl. Abbildung 6.1).
2. Ausgehend von fünfwertigen, aber bereits sechsfach koordinierten Pentel-Verbindungen mit substituierbaren Bindungspartnern und Anker-Gruppe. Die Chelat-Liganden treten dabei schrittweise und unter Nutzung des Chelat-Effekts im Sinne eines Dissoziations-Assoziations- oder Assoziations-Dissoziations-Mechanismus an die Stelle der Abgangs-Gruppen und bauen das spirocyclische Motiv auf. Mit dem Austritt der letzten Abgangs-Gruppe wird der gesuchte Spirocyclus erhalten (vgl. Abbildung 6.2 auf der nächsten Seite).
3. Ausgehend von fünfwertigen, fünffach koordinierten Pentel-Verbindungen mit substituierbaren Bindungspartnern und Anker-Gruppe. Die Chelat-Bildner verdrängen dabei schrittweise und unter Nutzung des Chelat-Effekts im Sinne eines Assoziations-Dissoziations-Mechanismus die vorhandenen Abgangs-Gruppen und bauen den gewünschten Spirocyclus auf (vgl. Abbildung 6.3 auf der nächsten Seite)

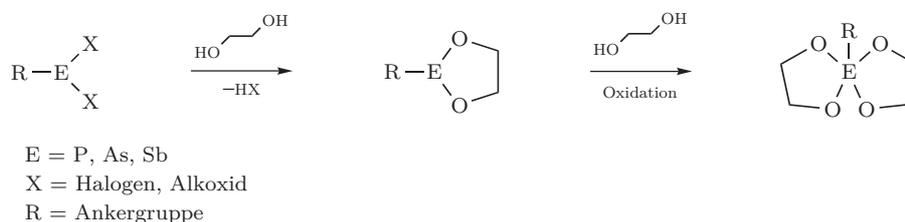


Abbildung 6.1.: Oxidative Darstellung von Spiroverbindungen aus trivalenten Edukten.

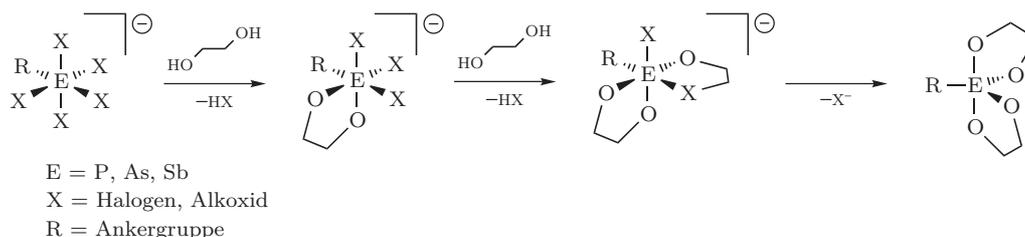


Abbildung 6.2.: Darstellung von Spiroverbindungen aus hexakoordinierten Edukten.

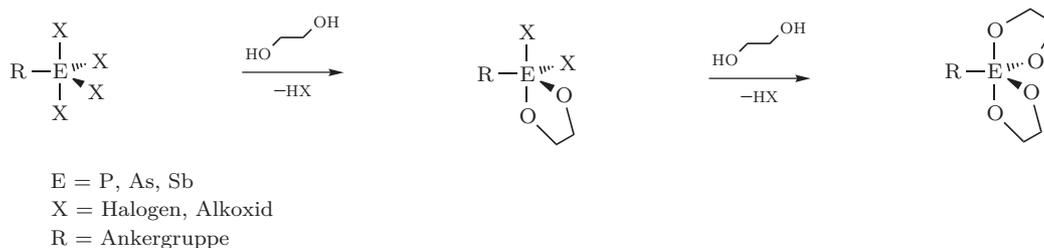


Abbildung 6.3.: Darstellung von Spiroverbindungen aus pentakoordinierten Edukten.

- Ausgehend von dreiwertigen Verbindungen mit drei substituierbaren Bindungspartnern wird zunächst mit zwei Äquivalenten eines Chelat-Bildners ein cyclisches Derivat mit in einem Fall nur monodentat gebundenem Chelat-Bildner erzeugt, welches spontan eine intramolekulare Redox-Reaktion unter Addition des Chelat-Bildners und Ausbildung des Spirocyclus (mit einem Wasserstoffatom am Spirozentrum) eingeht (vgl. Abbildung 6.4).
- Ausgehend von fünfwertigen, aber nur vierfach koordinierten Pentel-Verbindungen mit einem – formal – doppelgebundenen Bindungspartner (insbesondere Sauerstoff) und substituierbaren Bindungspartnern am Zentralatom. Die Chelat-Bildner binden hierbei schrittweise zunächst unter Substitution der einfach gebundenen Bindungspartner an das Zentralatom, abschließend wird unter Öffnung der Doppelbindung der noch freie Zahn eines bereits monodentat anbindenden Chelat-Bildners an das Zentralatom addiert (vgl. Abbildung 6.5 auf der nächsten Seite).

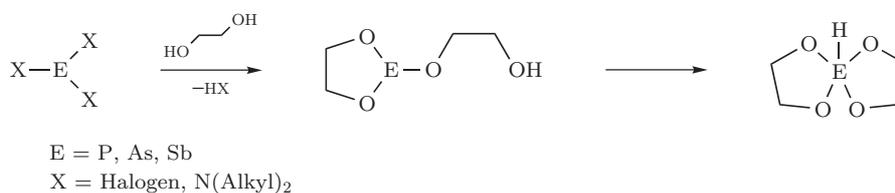


Abbildung 6.4.: Oxidative Darstellung von Spiroverbindungen aus trivalenten Edukten (intramolekular).

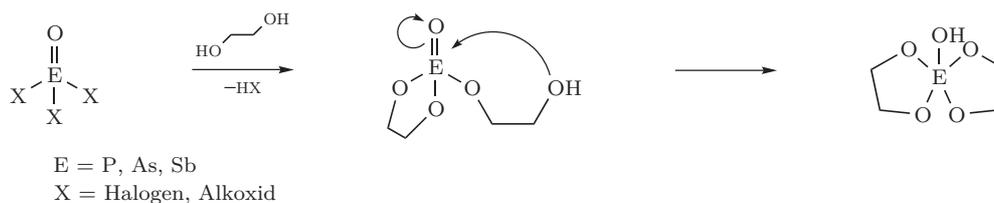


Abbildung 6.5.: Darstellung von Spiroverbindungen aus tetrakoordinierten Edukten.

Die einzelnen Synthesewege erweisen sich dabei – von einer Ausnahme abgesehen – nicht für alle drei Elemente als geeignet und müssen in zahlreichen Fällen darüberhinaus auch für bestimmte Arten von Chelat-Bildnern modifiziert werden. Die Eignung der jeweiligen Synthesewege für bestimmte Zentralatome sowie die dahinterliegenden Theorien sollen deshalb kurz kritisch beleuchtet werden.

1. Der erste skizzierte Syntheseweg wurde prinzipiell bereits für die Elemente Phosphor und Arsen in der Literatur beschrieben, wobei *N*-Chloridiisopropylamin als geeignetes Oxidationsmittel angewendet wurde. [85–88] Als Vorteil erweist sich dabei die leichte Zugänglichkeit der meisten Edukte und Intermediate. Die generelle Übertragbarkeit dieser Vorgehensweise auf die Synthese Kohlenhydrat-basierter Spirocyclen kann jedoch nicht mit letzter Sicherheit angenommen werden. Zwar gelang durch diese Vorgehensweise die chelatisierende Anbindung mehrerer Kohlenhydrat-Derivate an ein Phosphor(V)-Zentrum, jedoch liegen in allen beschriebenen Verbindung „unsymmetrische“ Spirocyclen vor, in denen das Phosphoratom an unterschiedliche Chelat-Liganden bindet. Darüberhinaus erreicht das Phosphoratom in einigen der beschriebenen Verbindungen durch intramolekulare Donor-Wirkung von Atomen, die im Nicht-Kohlenhydrat-Chelat-Bildner vorliegen, formale Hexakoordination. Letzteres Problem liegt in sehr ähnlicher Form bei einer auf diese Art und Weise erhaltenen Arsen-Verbindung vor, in welcher das Stickstoffatom des Chinolin-Anker-Substituenten die Koordinationszahl des Zentralatoms auf sechs erhöht (vgl. Abbildung 7.1 auf Seite 103). Untersuchungen über entsprechende Reaktionen mit Antimon-Verbindungen liegen nicht vor. Dieser Syntheseweg wurde aufgrund äusserst ungünstiger Löslichkeitsverhältnisse (Pentel-haltiges Edukt, Oxidationsmittel, Kohlenhydrat-Derivat) im Rahmen der experimentellen Arbeiten nicht besprochen.
2. Auch der zweite skizzierte Weg wurde im Laufe der präparativen Arbeiten nicht umgesetzt, da aus früheren Versuchen mit hexakoordiniertem Phosphor trotz einer breiten Variation der experimentellen Randbedingungen keine Verbindungen mit Chelat-Motiven erhalten werden konnten. [72]
3. Der Einsatz bereits pentakoordinierter Pentel-Verbindungen mit substituierbaren Bindungspartnern erwies sich als der einzige der beschriebenen Wege, welcher für alle drei untersuchten Elemente die Synthese spirocyclischer Verbindungen zulässt. Die Umsetzung halogensubstituierter Phenylphosphorane, Phenylarsorane

und Phenylstiborane mit Diolen, Polyolen, Kohlenhydraten und deren Derivaten erfordert dabei in vielen Fällen die Verwendung von Hilfsbasen, um Nebenreaktionen zu vermeiden. Die – speziell im Falle des Phosphors – präparativ und zeitlich aufwendige, oftmals mehrstufige Synthese der erforderlichen Ausgangssubstanzen stellt einen gravierenden Nachteil dar. Dieser Weg wurde im Laufe der präparativen Arbeiten mehrfach erfolgreich beschritten.

4. Die spontane Cyclisierung einer monocyclischen Verbindung, die einen weiteren Chelat-Liganden (der anfangs nur monodentat an das Zentralatom bindet) trägt, wurde bisher nur für Phosphor beschrieben.^[73] Die Annahme einer intramolekularen Redox-Reaktion ist jedoch nicht mit letzter Sicherheit zu belegen: zwar ergibt eine Überprüfung der Elektronegativitäten χ nach ALLRED und ROCHOW der Bindungspartner am Phosphoratom¹ im entstehenden Spirocyclus am Phosphoratom eine Oxidationsstufe von fünf, der geringe Unterschied $\chi_{\text{P}} - \chi_{\text{H}}$ lässt jedoch auch vor dem Hintergrund der nur für Elemente tabellierten Werte Zweifel an dieser Sichtweise zu. Als Alternative könnte die Cyclisierung auch als bloße Tautomerisierung betrachtet werden. Eine Übertragung dieser präparativen Herangehensweise zur Synthese von Hydrido-Spiroarsoranen wurde bereits versucht, erbrachte jedoch unklare Befunde für aliphatische und aromatische vicinale Diole.^[89,90] Im Falle des Phosphors konnten im Rahmen der experimentellen Untersuchungen zu dieser Arbeit zahlreiche Phosphor-Derivate auf diese Art und Weise gewonnen werden. Zusätzliche Versuche zur Synthese von Hydrido-Spiroarsoranen und Hydrido-Spirostiboranen verliefen ergebnislos. Die Bildung der Hydrido-Spirophosphorane beschränkt sich dabei auf sterisch nicht zu anspruchsvolle, vicinale Diole: Umsetzungen mit 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol oder Di-*tert*-butyl-ethan-1,2-diol ergaben nur ölige, teils übelriechende Reaktionsprodukte, deren physikalische Kenngrößen auf die Anwesenheit trivalenter Phosphor-Spezies hinweisen.
5. Der letzte Syntheseweg wurde in der Literatur bereits für die Elemente Arsen und Antimon beschrieben.^[91-93] Die vergleichsweise einfache Kondensation von Diolen mit Arsensäure, Phenylarsensäure, Triphenylarsanoxid, Phenylstibonsäure und Triphenylstibanoxid wurde dabei vielfach mit dem Verlust der für diese größeren Elemente ungünstigen Doppelbindung zu einem Sauerstoffatom begründet. Diese Interpretation des Reaktionsverlaufs lässt wesentliche experimentelle Befunde (beispielsweise die vergeblichen Versuche, ausgehend von monofunktionellen Alkoholen und Arsensäure bzw. Phenylarsensäure die entsprechenden Alkoxyarsorane zu synthetisieren) ausser acht. Die Synthese zahlreicher Spiroarsorane und Spirostiborane konnte im Zusammenhang mit den experimentellen Arbeiten erfolgreich durchgeführt werden. Entsprechende Versuche unter Verwendung von Phosphorsäure, Phenylphosphonsäure und Triphenylphosphanoxid verliefen trotz einer breiten Variation der experimentellen Bedingungen erfolglos.

Die Tatsache, dass zur Herstellung zahlreicher Chelat-Verbindungen von Metallen, Halb-Metallen und Nicht-Metallen mit Diolen, Polyolen und Kohlenhydraten und deren

¹Phosphor: 2.06, Wasserstoff: 2.20, Sauerstoff: 3.50.^[55]

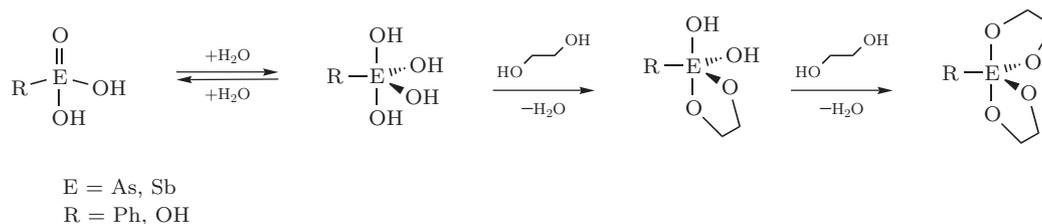


Abbildung 6.6.: Mögliche Bildungsweise spirocyclischer Arsorane und Stiborane ausgehend von freien On-Säuren.

Derivaten basische Bedingungen notwendig sind, steht dabei zunächst im Widerspruch zu den experimentellen Befunden bei der Synthese von Spiroarsoranen und -stiboranen. Diese entstehen glatt bei Verwendung der freien Arsensäure und Phenylarsonsäure und somit unter sauren Bedingungen, können aber bei versuchten Synthesen im alkalischen Milieu nicht nachgewiesen werden. Einen möglichen Erklärungsansatz hierfür könnte die wasserreichere Ortho-Form der jeweiligen Säure bieten, die unter sauren Bedingungen – vorzugsweise bei pH-Werten unterhalb des pK_{a1} -Werts der entsprechenden Säure – vermutlich im Gleichgewicht mit der wasserärmeren Meta-Form steht. An diesen Formen könnten sukzessive die ans Zentralatom bindenden Hydroxy-Gruppen durch Alkoxy-Gruppen substituiert werden, wobei sich aufgrund der zu erwartenden Ähnlichkeit der Stärke der As–OH-Bindung bzw. Sb–OH-Bindung im Vergleich zur sich bildenden As–OC-Bindung bzw. Sb–OC-Bindung und des Chelat-Effekts der Spirocyclus bevorzugt bilden sollte (vgl. Abbildung 6.6).

Damit in Einklang steht das Scheitern bei der versuchten Synthese der entsprechenden Verbindungen unter basischen Bedingungen. In diesem Fall liegt im Gleichgewicht nicht die wasserreichere Ortho-Form der Säuren, sondern eine deprotonierte Stufe der wasserärmeren Formen vor, in welcher ein Diol-Ligand nicht mit einer Hydroxy-Gruppe, sondern einem Oxido-Liganden um die Bindung an das Zentralatom konkurrieren müsste. Aufgrund der gewählten Oxidationsstufe ist ein Ligandenaustausch nach dem HSAB-Konzept deshalb nicht zu erwarten.

Dieser Erklärungsansatz scheint jedoch keine Allgemeingültigkeit zu besitzen. Der Versuch, Phosphorsäure bzw. Phenylphosphonsäure unter analogen Bedingungen – wie für die beiden schwereren Homologen erfolgreich geschehen – mit Diolen zur Reaktion zu bringen, führt nicht zum Erfolg. Vielmehr wird auch nach langen Reaktionszeiten und der Anwendung großer Diol-Überschüsse stets das unveränderte Phosphor-Edukt zurück-erhalten. Auch Versuche, die vermutete reaktivere Ortho-Form der beiden Säuren durch Zugabe stärkerer Mineralsäure zu erzeugen und so die gewünschten Zielverbindungen zu erhalten, verliefen ergebnislos. Selbst Reaktionsansätze, in denen die Extraktion von möglicherweise in Spuren gebildeter Spirophosphorane mittels organischer Lösemittel versucht wurde, brachten keine Hinweise auf eine Bildung derartiger Produkte.

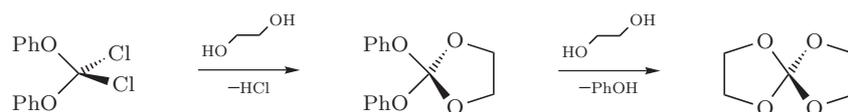
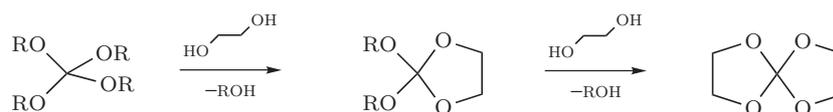


Abbildung 6.7.: Herstellung symmetrischer Spiroorthocarbonate ausgehend von Dichlordiphenoxymethan.

6.2. Derivate der Orthokohlensäure

Der Zugang zu Verbindungen mit zentralem CO₄-Fragment erfolgt über Methan-Derivate, die mit den gewünschten Diolen zur Reaktion gebracht werden. Hierbei greift man vorzugsweise auf Ausgangssubstanzen mit einer asymmetrischen Ladungsverteilung – Trichlornitromethan, ^[94] Trichloracetonitril, ^[95] *N*-Trichlormethylcarbimid-dichlorid ^[96] – zurück, die Reaktion von Tetrachlormethan gelingt nur in Ausnahmefällen und unter LEWIS-Säure-Katalyse. ^[97–100] Die Literatur kennt darüberhinaus noch folgende weitere Synthesewege, die besonders den Zugang zu spirocyclischen Orthocarbonaten ermöglichen:

1. die Umsetzung von Dichlordiphenoxymethan mit 1,2- und 1,3-Diolen in Gegenwart von Pyridin (vgl. Abbildung 6.7). ^[101] Dabei werden schrittweise zunächst die Chloratome und anschließend die Phenoxy-Gruppen gegen chelatisierend bindende Diolen ausgetauscht. Das Endprodukt stellt ein symmetrisches Spiroorthocarbonat dar. Dieser Syntheseweg wurde im Laufe der präparativen Arbeiten in zahlreichen Fällen erfolgreich beschritten. Die Phenoxy-haltige Zwischenstufe konnte für einige 1,2- und 1,3-Diolen – entgegen anderslautender Berichte ^[101] – bei geeigneter Reaktionsführung isoliert und charakterisiert werden. Die Umsetzung mit Diolen, bei denen die funktionellen Gruppen durch mehr als eine zusätzliche Methylene-Gruppe voneinander separiert sind, erbringen durchweg monocyclische Produkte mit weiterhin gebundenen Phenoxy-Gruppen.
2. die Umsetzung von Tetraalkylorthocarbonaten mit 1,2- und 1,3-Diolen, ggf. unter Säurekatalyse (vgl. Abbildung 6.8 auf der nächsten Seite). ^[102] Hierbei werden schrittweise die monodentaten Alkoxid-Liganden gegen chelatisierend bindende Diolen ausgetauscht. Die Gegenwart katalytischer Mengen *para*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat im Reaktionsgemisch erleichtert durch Protonierung der im Edukt vorhandenen Alkoxid-Bindungspartner die Substitution. Die Bildung des (symmetrischen) Spirocyclus ist aufgrund des Chelateffekts begünstigt. Die Reaktion konnte erfolgreich mit einfachen 1,2- und 1,3-Diolen durchgeführt werden. Die monocyclische Zwischenstufe wurde weder in Substanz isoliert noch spektroskopisch nachgewiesen.
3. die Umsetzung von 2,2-Dichlorbenzo[1,3]dioxol mit Diolen in Gegenwart von Pyridin (vgl. Abbildung 6.9 auf der nächsten Seite). ^[103,104] Als Reaktionsprodukte werden – nach Substitution der beiden Chloratome – ausschließlich asymmetrische Spiroorthocarbonat erhalten, wobei Brenzkatechin als gemeinsamer Chelat-Ligand



R = Me, Et

Abbildung 6.8.: Herstellung symmetrischer Spiroorthocarbonate ausgehend von Tetraalkylorthocarbonaten.

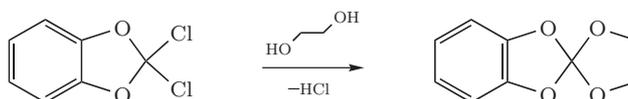


Abbildung 6.9.: Herstellung asymmetrischer Spiroorthocarbonate.

auftritt. Neben fünf- und sechsgliedrigen Chelatringen können auch größere Cyclen realisiert werden. Dieser Weg wurde im Laufe der experimentellen Arbeiten erfolgreich beschritten.

4. die Umsetzung von Kohlenstoffdisulfid mit Diolen in Gegenwart von Silbersalzen (vgl. Abbildung 6.10). Nach Literaturangaben können auf diesem Weg neben Diolen auch Hydroxycarbonsäuren und Aminoalkohole zum Aufbau spirocyclischer Orthokohlensäure-Derivate verwendet werden.^[105]

Während die skizzierten Synthesewege – mit Ausnahme des letztgenannten Wegs, der im Rahmen der präparativen Arbeiten nicht näher untersucht wurde – einerseits die Herstellung einer Vielzahl unterschiedlicher Spiroorthocarbonate erlauben, treten andererseits bei einigen Diolen, Polyolen und auch Kohlenhydraten und deren Derivaten Probleme auf. So scheint die Synthese symmetrischer Spirocyclen auf sterisch weniger anspruchsvolle Diole beschränkt zu sein. Alle Versuche, zwei Moleküle Pinakol oder 1,1'-Bicyclopentyl-1,1'-diol nach dem ersten oder zweiten Syntheseweg an ein gemeinsames zentrales Kohlenstoffatom zu binden, scheiterten trotz einer breiten Variation der experimentellen Parameter (Druck, Temperatur, Reaktionszeit, Konzentrationen). Da sowohl Pinakol als auch 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol durch Umsetzung mit Tetraethylorthosilicat bzw. Siliciumtetrachlorid zur Synthese analog gebauter neutraler Spirosilicate verwendet werden können,^[68, 106] können konformative Effekte des vicinalen Diols hierfür nicht verantwortlich sein. Vermutlich spielt in diesem Zusammenhang die Größe des Siliciuma-

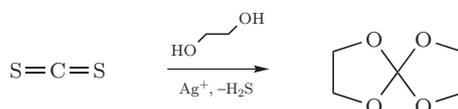


Abbildung 6.10.: Herstellung symmetrischer Spiroorthocarbonate ausgehend von Kohlenstoffdisulfid.

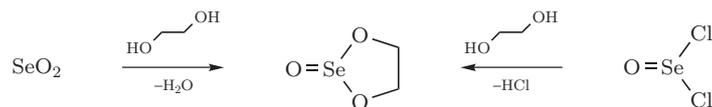


Abbildung 6.11.: Herstellung cyclischer Selenite.

toms im Verhältnis zum Kohlenstoffatom eine Rolle.² Während aber Pinakol noch zur Bildung eines asymmetrischen Spiroorthocarbonats nach dem dritten Weg befähigt war, konnte 1,1'-Bicyclopentyl-1,1'-diol auch hierfür nicht verwendet werden.

Vor diesem Hintergrund überrascht die erfolgreiche Synthese und Charakterisierung der sich nicht nur von furanoiden sondern auch von beiden pyranoiden Systemen vicinaler Diolen – *cis* und *trans* – ableitenden Spiroorthocarbonate. Die Eignung beider letztgenannter Systeme zur Synthese symmetrischer Spirosilicate wurde kürzlich mit Hinweis auf den zu großen „Biss“ pyranoider, *trans*-konfigurierter 1,2-Diolen für das hierfür zu kleine Siliciumatom ausgeschlossen^[59] und konnte erst in jüngster Zeit für Silicium selbst als irrig widerlegt werden^[107].

Alle Versuche, Polyole, Kohlenhydrate und deren Derivate sowie Aminosäuren im gewünschten Sinne zum Aufbau spirocyclischer Orthocarbonate einzusetzen, schlugen fehl. Orientierende Versuche, diese Verbindungsklassen über den in Abbildung 6.10 auf der vorherigen Seite beschriebenen Weg darzustellen, erbrachten nur die Isolation heterocyclischer Verbindungen (Oxazolidin-2-on-Derivate), die kein Spiro-Motiv enthalten. Der Grund für die Nichtreproduzierbarkeit dieser Ergebnisse ist nicht ersichtlich. Umsetzungen der genannten Chelat-Bildner nach den anderen beschriebenen Synthesewegen wurden durch die Schwerlöslichkeit dieser Edukte in den untersuchten Lösemitteln erschwert.

6.3. Derivate der Oxosäuren der Chalkogene

Zur Synthese cyclischer Selenite stehen zwei Methoden zur Verfügung: die Kondensation von Selendioxid mit Diolen und Polyolen unter azeotroper Destillation gebildeten Reaktionswassers und die Umsetzung von Diolen mit Selenylchlorid in Gegenwart einer Hilfsbase (vgl. Abbildung 6.11).

Obwohl die gewünschten Zielverbindungen auf beide Arten in hoher Ausbeute zugänglich sind, erweist sich durch die einfache Durchführung der Reaktionen der erstgenannte Weg als überlegen, da die quantitative Abtrennung des Hydrochlorids der Hilfsbase in zahlreichen Fällen erst nach mehrmaliger Filtration gelingt.

Die Darstellung der Spiroselenurane kann nur ausgehend von Selen-Verbindungen, die vier substituierbare Bindungspartner tragen – wie Selenetetrachlorid oder Tetrakis(2,2,2-trifluorethoxy)selenuran – erfolgen.^[84]

Im Gegensatz dazu sind Spirotellurane einerseits – in Anlehnung an die Verhältnisse der Arsen-Chemie – durch säurekatalysierte Kondensation des Tellurdioxids respektive der tellurigen Säure mit Diolen, andererseits – in Analogie zu den Verhältnissen der Selen-

²Kovalenzradien $r_C = 0.77 \text{ \AA}$, $r_{Si} = 1.17 \text{ \AA}$.^[55]

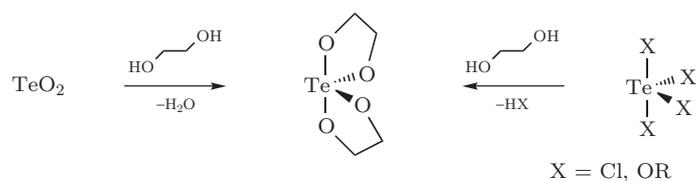


Abbildung 6.12.: Herstellung spirocyclischer Tellurane.

Chemie – durch Additions-Substitutions-Reaktionen von Diolen mit tetrakoordinierten Tellur-Edukten (Tellurtetrachlorid, Tellurtetraalkoxide) zugänglich. Beide Methoden führen hier nahezu quantitativ zu den gewünschten Zielverbindungen (vgl. Abbildung 6.12).

Zur Herstellung des Tris(ethan-1,2-diolato)-Derivats der Orthotellursäure (**22**) wird letztere in einem Überschuss des Diols mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt. Mechanistisch steht die Bildung dieser Verbindung im Einklang mit der für Arsen und Antimon beschriebenen Verdrängung von Hydroxyl-Gruppen der wasserreicheren Ortho-Form der jeweiligen On-Säuren durch die Alkoxid-Gruppen des Diols unter Nutzung des Chelat-Effekts.

7. Strukturelle Aspekte

7.1. Phosphor-Verbindungen

7.1.1. Hydrido-Spirophosphorane

Gemeinsames Merkmal aller untersuchten Hydrido-Spirophosphorane ist die ausschließliche Ausbildung von Chelat-Fünfringen, Synthese und Charakterisierung von Verbindungen dieses Typs, in welchen das Phosphoratom Teil eines sechsgliedrigen Rings ist, gelangen – ebenso wie die Synthese größerer Cyclen – nicht oder nur in äusserst geringem Ausmaß. Beispielsweise beträgt im Falle des Propan-1,3-diols der Anteil des Hydrido-Spirophosphorans gegenüber dem dreiwertiger Phosphorspezies nach NMR-spektroskopischen Befunden deutlich weniger als 1:500. Der Grund für dieses Scheitern ist nicht ersichtlich, jedoch könnten konformative Effekte, die eine Annäherung der noch freien Hydroxyl-Gruppe in der Verbindung der dreiwertigen Phosphor-Spezies an dieses Zentralatom unwahrscheinlicher werden lassen und damit einen Ringschluss erschweren, eine Rolle spielen.

Die Koordinationspolyeder des Zentralatoms entsprechen in allen Fällen trigonalen Bipyramiden, die nur im Falle des sterisch anspruchsvolleren *meso*-Hydrobenzoin als chelatisierendem Bindungspartner eine deutlichere Verzerrung in Richtung einer quadratischen Pyramide aufweist. Die Anbindung der Diole erfolgt dabei stets in axialer und äquatorialer Position am Zentralatom. Gemäß den Prinzipien der Apicophilie binden bei Verwendung von α -Hydroxycarbonsäuren als Chelat-Liganden diese ausnahmslos mit ihrer Carboxyl-Gruppe in axialer Position an das Zentralatom. Das durchweg im Laufe der Strukturverfeinerung frei gefundene Wasserstoffatom tritt immer als äquatorialer Substituent auf.

Die Längen der axialen P–O-Bindungen betragen im Falle chelatisierender Diole zwischen 1.66 Å und 1.69 Å, im Falle bindender α -Hydroxycarbonsäuren zwischen 1.71 Å und 1.74 Å. Unabhängig von der Art des Bindungspartners liegen die entsprechenden äquatorialen Bindungslängen zwischen 1.58 Å und 1.62 Å, wobei der Einfluss des Chelators – offenkettig oder cyclisch, sterisch anspruchsvoll – auf diesen Parameter nur sehr gering ausgeprägt ist. Aussagen über die Längen der P–H-Bindungen sind aufgrund der röntgenographisch für diesen Fall nicht belastbaren Daten nur von eingeschränktem Nutzen. Der gefundene Bereich, welcher von 1.24 Å bis 1.48 Å reicht, bewegt sich jedoch um den Wert, welcher für die einzigen vergleichbaren Strukturen bereits berichtet wurde. [108–111]

Bei unterschiedlichen möglichen Orientierungen der chelatisierenden Diole relativ zum phosphorgebundenen Wasserstoffatom werden in der Mehrzahl der Fälle im Kristall die *syn/syn*-Isomere beobachtet. Nur im Fall des sterisch anspruchsvolleren *meso*-Hydrobenzoin wurde das *anti/anti*-Isomer gefunden. Im Falle chelatisierender α -Hydroxycarbon-

säuren dominieren die entsprechenden *anti/anti*-Isomere. Die Ursache für diese gegenüber vicinalen Diolen umgekehrte Präferenz ist nicht klar ersichtlich, die Vermutung sterischer Gründe erscheint vor den für vicinale Diolen gefundenen Ergebnissen wenig schlüssig.

In Hydrido-Spirophosphoranen, die sich von natürlichen Aminosäuren ableiten, erfolgt die Anbindung der Aminosäuren ebenfalls über Carboxyl-Gruppen in axialer Position. Die P–O-Bindungslängen betragen 1.74 Å, die P–N-Bindungen liegen um 1.62 Å. Die P–H-Abstände decken einen Bereich von 1.29 Å bis 1.34 Å ab. Diese Werte unterscheiden sich nur unwesentlich von den entsprechenden Werten der vergleichbaren literaturbekannten Strukturen. ^[112, 113]

7.1.2. Phenyl-Spirophosphorane

In allen untersuchten phenylsubstituierten Spirophosphoranen wird das Phosphoratom von vicinalen Diolen chelatisiert. Alle Versuche, 1,3-Diolen oder weitere Vertreter der homologen Reihe als Chelatoren zu verwenden, schlugen fehl. Wie bereits im Falle der Hydrido-Spirophosphorane könnten hierfür konformative Effekte verantwortlich zeichnen, die eine Annäherung der noch freien Hydroxyl-Gruppe an das Phosphoratom unter Ringschluss erschweren.

Die Koordinationspolyeder um das Zentralatom entsprechen neben trigonalen Bipyramiden auch quadratischen Pyramiden, wobei die gegenseitigen Verzerrungen unterschiedlich stark ausfallen. Die Diolen binden dabei im ersten Fall in axial-äquatorialer Position an das Zentralatom, im letzteren Fall besetzen die Diolen die Grundfläche der quadratischen Pyramide. Es besteht kein offensichtlicher Zusammenhang zwischen dem Grad der Verzerrung und dem sterischen Anspruch des chelatisierenden Diols: so weist das trigonal-bipyramidale Koordinationspolyeder in der Reihe Pinakol → *exo-cis*-Norboman-2,3-diol → Ethan-1,2-diol eine zunehmende Verzerrung in Richtung einer quadratischen Pyramide auf.

Auch die metrischen Parameter im Kristall werden durch die Natur des chelatisierenden Diols kaum beeinflusst. So decken die P–O-Bindungen entlang der Achsen der Koordinationspolyeder einen von 1.65 Å bis 1.70 Å reichenden Bereich ab, die entsprechenden äquatorialen Bindungen messen zwischen 1.65 Å und 1.70 Å. Auffälligerweise werden die Extremwerte dabei in erster Linie im Intermediat der Substitutionsreaktion mit Pinakol, welches noch zwei Isopropoxy-Gruppen trägt, gefunden. Die Phenyl-Gruppe bindet durchweg in rund 1.82 Å Entfernung an das Zentralatom.

Obwohl nach NMR-spektroskopischen Befunden vollständige *syn/anti*-Isomerisierung im Lösungsgleichgewicht beobachtet werden kann, treten in den untersuchten Kristallen ausschließlich *anti/anti*-Isomere in Erscheinung. Diese Bevorzugung kann mit dem sterischen Anspruch der Phenyl-Gruppe erklärt werden. Die im Falle des entsprechenden phenylsubstituierten Spirosilicats mit Anhydroerythrit gefundene *syn/anti*-Konfiguration im Festkörper ^[132] lässt sich mit dem größeren Radius des Si(IV)-Zentrums im Vergleich zum P(V)-Zentrum erklären.¹

¹Der Kovalenzradius für die Koordinationszahl 4 beträgt für Si(IV) 0.40 Å und für P(V) 0.31 Å. Da für die Koordinationszahl 6 für Si(IV) 0.54 Å und für P(V) 0.52 Å angegeben wurden, ^[55] ist auch für die mittlere Koordinationszahl 5 ein größerer Kovalenzradius für Si(IV) als P(V) zu erwarten.

Da die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten phenylsubstituierten Spirophosphorane die ersten mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse in ihrem molekularen Bau gesicherten Vertreter dieser Substanzklasse darstellen, können keine Vergleiche zu Literaturwerten angestellt werden.

7.1.3. Cyclische Phenylphosphonate

Anders als im Falle der spirocyclischen Verbindungen gelingt die Synthese cyclischer Phenylphosphonate auch mit 1,3-Diolen. Die Anwendung aromatischer 1,2-Diole führt jedoch nicht zu den gewünschten cyclischen Estern, vielmehr werden zunächst ölige Produkte isoliert, welche nach längerer Lagerung unter Atmosphärenkontakt in kristalline Feststoffe übergehen. In diesen bindet das aromatische Diol als einzähniger Ligand an das Phosphoratom. Ein möglicher Erklärungsansatz für dieses abweichende Verhalten kann in der erhöhten Acidität der aromatischen gegenüber den aliphatischen Diolen gefunden werden². Demnach zeigen die cyclischen Ester der aromatischen Diole stärker den Charakter gemischter Säureanhydride, welche leichter hydrolytischer Spaltung unterliegen.

Die Natur des bindenden Diols (sterischer Anspruch, Konfiguration der Hydroxyl-Gruppen) beeinflusst die metrischen Parameter kaum: sowohl im Falle vicinaler Diole als auch von 1,3-Diolen findet sich das Phosphoratom im Zentrum eines Tetraeders wieder. Das – formal – doppeltgebundene Sauerstoffatom bindet in einem Abstand von etwa 1.46 Å an das Zentralatom. Im Gegensatz dazu decken die Längen der P–O-Bindungen einen Bereich von 1.58 Å bis 1.60 Å ab. Die Phenyl-Gruppe bindet in einer Entfernung von 1.77–1.80 Å an das Trägeratom.

In allen Fällen, in denen das chelatisierende Diol unterschiedliche Orientierungen zum doppeltgebundenen Sauerstoffatom einnehmen kann, liegen nach diffraktometrischen Untersuchungen an Einkristallen die entsprechenden *syn*-Isomere vor. Hierfür könnte der sterische Anspruch der Phenyl-Gruppe verantwortlich sein, der eine entsprechende *anti*-Ausrichtung energetisch benachteiligt.

Ein Vergleich der gefundenen Bindungslängen zwischen Phosphor und Kohlenstoff einerseits sowie der beiden P–O-Bindungslängen mit analogen, bei der CSD hinterlegten Arylphosphonaten zeigt weitgehende Übereinstimmung.

7.2. Arsen-Verbindungen

7.2.1. Hydroxy-Spiroarsorane

Wie im Falle der Spirophosphorane konnten auch bei den untersuchten Hydroxy-Spiroarsoranen nur Vertreter synthetisiert werden, in welchen das Arsenatom an zwei fünfgliedrigen Chelatringen beteiligt ist. Alle Versuche, sechs- oder siebengliedrige Chelatringe zu synthetisieren, brachten nicht den gewünschten Erfolg. Wie im Falle seines leichteren Homologen Phosphor werden hierfür ungünstige konformative Wechselwirkungen als Ursache vermutet, die eine Annäherung der noch freien Hydroxyl-Gruppe zum Ringschluss

²pK_{a1}-Werte: Brenzkatechin 10.87^[114] oder 9.85^[115]; Naphthalin-2,3-diol 8.64^[116]; Ethan-1,2-diol 14.22^[115].

am Zentralatom erschweren. Die einzige literaturbekannte Verbindung, in welcher die Beteiligung eines Arsenatoms an einem spirocyclischen System mit Chelat-Sechsringen auf der Grundlage einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gesichert werden konnte, kann in diesem Zusammenhang als irrelevant betrachtet werden, da in dieser Verbindung das Zentralatom aufgrund intramolekularer Donor-Wirkung des Hydroxychinolin-Ankersubstituenten formal Hexakoordination erreicht (vgl. Abbildung 7.1).

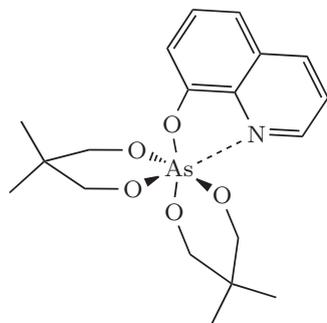


Abbildung 7.1.: Molekülstruktur des einzigen Spiroarsorans, in welchem die Beteiligung des Arsenatoms an Chelat-Sechsringen auf der Grundlage einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gesichert werden konnte. [88]

Die Arsenatome befinden sich in einigen der untersuchten Hydroxy-Spiroarsorane im Zentrum einer trigonalen Bipyramide, in anderen Vertretern dieser Substanzklasse annähernd in der Grundfläche einer quadratischen Pyramide. Die Dirole binden dabei im ersten Fall in axial-äquatorialer Position an das Zentralatom, im zweiten Fall erfolgt die Bindung in der Grundfläche der quadratischen Pyramide. Die Hydroxyl-Gruppe bindet – je nach Koordinationsumgebung des Zentralatoms – in äquatorialer (für die trigonale Bipyramide) oder in apicaler (für die quadratische Pyramide) Position an das Arsenatom. Die Art des Koordinationspolyeders um das Arsenatom zeigt dabei im Fall der offenkettigen chelatierenden Dirole keinen Zusammenhang mit deren Natur. So finden sich für die Hydroxy-Spiroarsorane der sterisch anspruchsvolleren Dirole *meso*-Butan-2,3-diol und Pinakol durchweg trigonal-bipyramidale Koordinationspolyeder, hingegen für das sterisch anspruchslose Ethan-1,2-diol ein etwa mittig zwischen den beiden Idealformen liegendes Koordinationspolyeder beschrieben wurde [117]. Für die untersuchten cyclischen 1,2-Diole ist diesbezüglich der Trend erkennbar, dass mit zunehmender Größe des „rückwärtigen“ Rings die trigonale Bipyramide als bevorzugtes Koordinati-

onspolyeder gebildet wird. Vermutlich scheint die größere Flexibilität des Cyclohexyl- und Cyclooctyl-Gerüsts gegenüber dem vier- und fünfgliedrigen Ringe dafür verantwortlich zu sein, wobei die eigentliche Ursache weiterhin nicht geklärt ist.

Die metrischen Parameter im Kristall zeigen bei systematischer Variation des chelatierenden Diols kaum Veränderungen. Die As–O-Bindungslängen entlang der axialen oder tendenziell als axial zu bezeichnenden Bindungspositionen übertreffen mit Beträgen zwischen 1.79 Å und 1.83 Å die entsprechenden äquatorialen Bindungen, die 1.75–1.77 Å messen. Die freie Hydroxyl-Gruppe bindet in durchschnittlich 1.71 Å an das Zentralatom.

Bei unterschiedlicher möglicher Orientierung der chelatierenden Dirole wird – von *cis*-Cyclohexan-1,2-diol abgesehen – jeweils das *syn/anti*-Isomer im Kristall beobachtet.

Ein Vergleich der erhaltenen metrischen Parameter der untersuchten Hydroxy-Spiroarsorane zeigt weitgehende Übereinstimmung mit den Werten, welche für die einzige vergleichbare Verbindung in der Literatur zu finden sind. [117]

7.2.2. Phenyl-Spiroarsorane

Die Synthese definierter phenylsubstituierter Spiroarsorane beschränkt sich auf Chelat-Bildner, welche die zur Bindung befähigten funktionellen Gruppen in vicinaler Position tragen. Versuche, 1,3-Diole oder Hydroxycarbonsäuren ohne α -ständige Hydroxyl-Gruppe zur Chelat-Bildung am Arsenatom einzusetzen, scheiterten. Auch in diesem Fall können hierfür konformative Effekte, die eine Annäherung der noch freien Hydroxyl-Gruppe eines einzähnig gebundenen 1,3-Diols an das Zentralatom zum Ringschluss erschweren, verantwortlich sein. Eine Besonderheit stellen die Reaktionsprodukte der Umsetzung von Phenylarsonsäure und 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol bzw. Perfluorpinakol dar, in welchen doppelte Spiromotive vorliegen. Die gezielte Bildung dieses Bindungsmusters in Abhängigkeit des sterischen Anspruchs des chelatisierenden Diols gelang bisher nicht: obwohl sich der sterische Anspruch des Pinakols von 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol in unmittelbarer Nähe der alkoholischen Kohlenstoffatome nur unwesentlich unterscheidet, wurde für Pinakol die Synthese eines einkernigen Spiroarsorans beschrieben.^[117] Andererseits führt die Kondensationsreaktion von Phenylarsonsäure und 1,1'-Bicyclopentyl-1,1'-diol zu keinem definierten Reaktionsprodukt. Auch der Versuch, durch eine Verknappung des zur Kondensation zur Verfügung stehenden Diols die Bildung eines solchen Bindungsmusters zu erzwingen, scheiterte: die Umsetzung von Phenylarsonsäure mit Anhydroerythrit in einem Verhältnis von 1:1 erbrachte nach spektroskopischen Befunden die Bildung der bereits beschriebenen Spiroverbindung neben nichtumgesetzter Phenylarsonsäure. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass das zweikernige Motiv instabiler als eine Mischung der einfachen Spiroverbindung und freier Phenylarsonsäure (und deren vermutliche Kondensationsprodukte) ist und nur in Fällen besonderer Destabilisierung der einfachen Spiroverbindung aus sterischen Gründen gebildet wird.

Während das Arsenatom sich im Falle chelatisierender 1,2-Diole in unterschiedlich stark verzerrten trigonal-bipyramidalen – im Falle racemischen und enantiomerenreinen *trans*-Cyclohexan-1,2-diols – und quadratisch-pyramidalen Koordinationsumgebungen wiederfindet, liegen in den sich von α -Hydroxycarbonsäuren ableitenden Spiroarsoranen durchweg trigonale Bipyramiden vor. Die Anbindung der Diole erfolgt in axial-äquatorialer respektive dibasaler Position, die Carbonsäuren binden – in Übereinstimmung mit den Prinzipien der Apicophilie – ausnahmslos mit ihren Carboxyl-Gruppen in axialer Position an das Zentralatom.

Während für die axialen As–O-Bindungen unabhängig von der Natur des Chelat-Liganden Längen von 1.80 Å bis 1.86 Å gefunden werden, bleiben die entsprechenden äquatorialen Bindungen im Fall der Carbonsäuren mit 1.71–1.74 Å etwas hinter dem für die Diole gefundenen Wert von 1.78 Å zurück. Die Phenyl-Gruppe bindet in einem Abstand von 1.88 Å bis 1.93 Å an das Trägeratom.

Bei möglicher unterschiedlicher Orientierung der chelatisierenden Diole werden im Festkörper alle denkbaren Stereo-Isomere gefunden, beispielsweise *anti/anti* für *cis*-Cyclohexan-1,2-diol, *syn/anti* für Anhydroerythrit und *syn/syn* für Methyl- α -D-mannopyranosid. Im Falle der α -Hydroxycarbonsäuren herrschen *syn/syn*- und *anti/anti*-Isomere vor. Ein klarer Trend des im kristallinen Zustand auftretenden Isomers in Abhängigkeit vom chelatisierenden Diol ist nicht erkennbar.

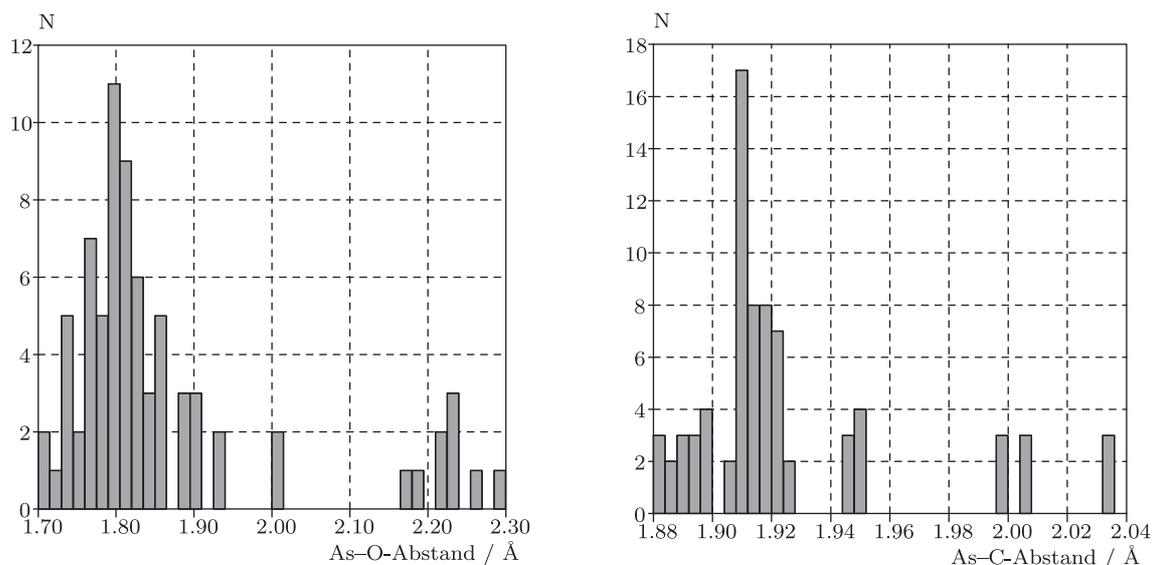


Abbildung 7.2.: Bindungslängenverteilung CCDC-hinterlegter Arsorane. Berücksichtigt wurden alle pentakoordinierten, elektroneutralen Arsen-Verbindungen mit C–As–O-Motiv.

Ein Vergleich der metrischen Parameter der in der Literatur bereits beschriebenen Strukturen von Phenyl-Spiroarsoranen zeigt weitgehende Ähnlichkeiten.^[117–120] Die gefundenen Werte weichen auch von den für Arsorane in der CSD hinterlegten Daten nicht ab (vgl. Abbildung 7.2).³

7.3. Antimon-Verbindungen

7.3.1. Phenyl-Stiborane

Die Synthese phenylsubstituierter Spirostiborane ausgehend von Phenyl-Stibonsäure gelang nur unter Anwendung sterisch anspruchsvoller 1,2-Diole wie Pinakol oder 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol oder 1,1'-Bicyclopentyl-1,1'-diol. Umsetzungen mit einfachen vicinalen Diolen führten trotz der gewählten milden Reaktionsbedingungen stets zur Abspaltung des aromatischen Substituenten. Die abgespaltene Phenyl-Gruppe kann dabei formal als Basen-Äquivalent angesehen werden. Weder 1,3-Diole noch Kohlenhydrat-Derivate konnten mit Phenyl-Stibonsäure oder deren kernsubstituierten Derivaten erfolgreich zur Reaktion gebracht werden. Im ersteren Fall kann hierbei wieder auf ungünstige konformative Effekte verwiesen werden, die eine Annäherung der noch freien Hydroxyl-Gruppe zum Ringschluss erschweren, im letzteren Fall verhindern die ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse Kondensationsreaktionen.

In allen dargestellten Spirostiboranen steht das Antimonatom im Zentrum trigonaler Bipyramiden, welche im Falle des Pinakols als chelatisierendem leicht, im Falle der

³CCDC-Recherche mit Datenstand November 2007.

Bicycloalkyl-Diole stark in Richtung quadratischer Pyramiden verzerrt sind. Die Chelat-Liganden binden dabei stets in axial-äquatorialer Position an das Zentralatom. Der Grund für die zunehmende Bevorzugung der quadratischen Pyramide als Koordinationspolyeder kann in den sterisch anspruchsvolleren Cyclopentyl- und Cyclohexyl-Gruppen vermutet werden, welchen in diesem Koordinationspolyeder ein größerer Abstand voneinander zukommt.

Andererseits beeinflusst der sterische Anspruch des chelatisierenden Diols die metrischen Parameter kaum: die Sb–O-Bindungen entlang der Achsen des Koordinationspolyeders übertreffen mit durchschnittlich 1.96 Å die entsprechenden äquatorialen Bindungen, welche zu 1.93–1.95 Å bestimmt werden konnten. Der aromatische Substituent bindet jeweils in 2.09–2.11 Å an das Trägeratom. Ein Vergleich mit den beiden literaturbekanntesten Strukturen erbringt weitgehende Übereinstimmung mit den gefundenen Werten. ^[121,122]

7.3.2. Triphenylstibanoxid-Derivate

Bringt man Suspensionen von Triphenylstibanoxid mit Diolen – in Substanz, in Dioxan oder in Dichlormethan – zur Reaktion, so beobachtet man nur im Falle vicinaler Diole ein Aufklaren des Reaktionsgemisches. Kondensationsversuche mit Brenzkatechin führten innerhalb von Sekunden zu einer Schwarzfärbung des gesamten Kolbeninhalts und belegen die bereits merklich ausgeprägte Oxidationskraft fünfwertigen Antimons⁴. Kondensationsversuche mit 1,3-Diolen führen auch nach längerer Reaktionszeit nicht zur Bildung von Verbindungen mit Chelat-Motiv, wobei die zusätzliche Methylen-Gruppe eine Annäherung der noch freien Hydroxyl-Gruppe zum Ringschluss erschweren dürfte. Die bereits früher ^[123] für dreiwertiges Antimon und Wismut beschriebene Bevorzugung *threo*-ständiger Hydroxyl-Gruppen in Polyolen konnte auch für Triphenylstibanoxid anhand schneller erfolgender Aufklärung entsprechender Reaktionsansätze bestätigt werden.

Die mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersuchten Verbindungen zeigen das Antimonatom in stark verzerrten trigonal-bipyramidalen Koordinationspolyedern oder quadratisch-pyramidal konfiguriert. Die Chelat-Liganden binden dabei immer axial-äquatorial respektive dibasal an das Zentralatom. Dabei besteht kein offensichtlicher Zusammenhang zwischen der Art des chelatisierenden Diols und der im Kristall für das Antimonatom gefundenen Koordinationsumgebung: während mit Ethan-1,2-diol als chelatisierendem Diol eine trigonale Bipyramide realisiert wird (Verzerrung nach BERRY: 22.5%), findet sich für das nur wenig anders gebaute Propan-1,2-diol eine quadratische Pyramide (Verzerrung nach BERRY: 16.1%). Ein ähnlich stark divergierendes Bild zeigt der Übergang von *cis*-Cyclopentan-1,2-diol auf Anhydroerythrit.

Wenig Einfluss besitzt die Art des chelatisierenden Diols auf Sb–O- und Sb–C-Bindungslängen. Für die Längen der Sb–O-Bindungen wird in zahlreichen Fällen eine Zerteilung mit Werten um 1.97 Å und 2.03 Å beobachtet. Die Phenyl-Gruppen binden in den meisten untersuchten Vertretern dieser Substanzklasse in 1.97–2.03 Å Entfernung an das Antimonatom. Ein Vergleich der gefundenen metrischen Parameter mit denen aller in

⁴Für saure, wässrige Lösungen wurde für den Übergang Sb³⁺/Sb⁵⁺ ein Normalpotential von 0.699 V gefunden. ^[55]

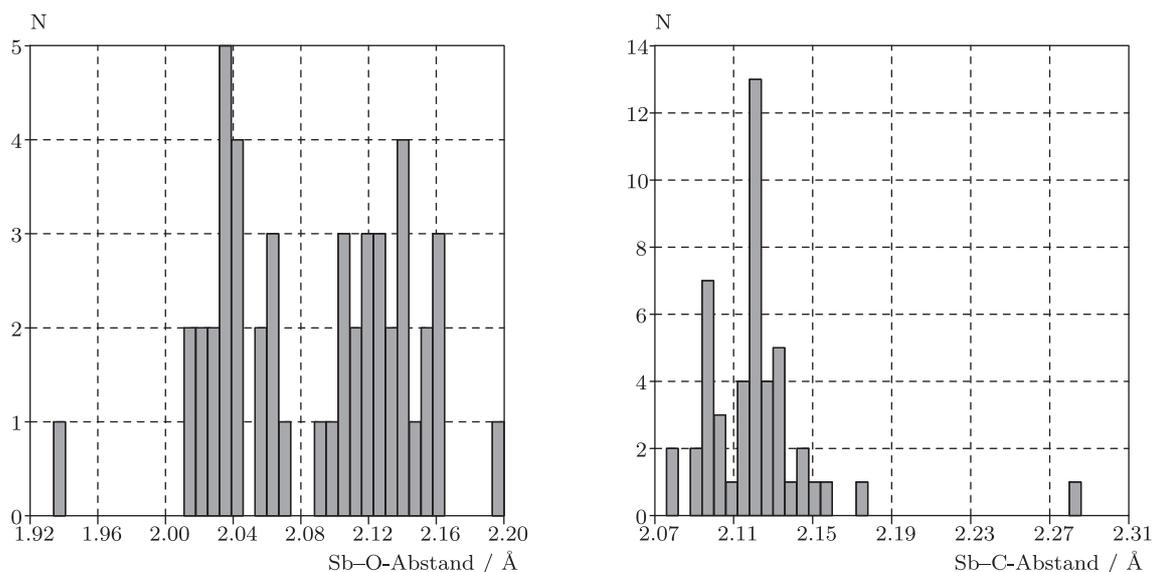


Abbildung 7.3.: Bindungslängenverteilung CCDC-hinterlegter Triphenyldioxystiborane. Berücksichtigt wurden alle pentakoordinierten, elektroneutralen Antimon-Verbindungen mit Ph_3SbO_2 -Motiv.

der CSD hinterlegten Strukturen mit Ph_3SbO_2 -Baueinheit zeigt, dass erstere im Rahmen letztgenannter liegen (vgl. Abbildung 7.3).⁵

7.3.3. Trisdiol(ato)-Stiborane

Als Reaktionsprodukt der Umsetzungen sterisch weniger anspruchsvoller vicinaler Dirole mit Phenylstibonsäure werden Trisdiol-Stiborane erhalten, in welchen die Phenyl-Gruppe durch ein weiteres, einzähnig bindendes Diol substituiert wurde. Die noch freie Hydroxyl-Gruppe fungiert als intramolekularer Donor und erhöht die Koordinationszahl des Zentralatoms auf sechs. Das Produkt der Umsetzung von Pentamethoxystiboran, welches als Verunreinigung Natriumhexamethoxyantimonat(V) enthielt, mit racemischem *trans*-Cyclohexan-1,2-diol in einem Stoffmengenverhältnis von 1:2 führt in Gestalt des Natrium-Salzes des Tris(*trans*-cyclohexan-1,2-diolato)antimonat(V)-Anions zu einer Verbindung mit echt hexakoordiniertem Antimon.

Die Koordinationsumgebung der Zentralatome entspricht durchweg verzerrten Oktaedern. Die Sauerstoff-Antimon-Bindungslängen in allen drei Verbindungen decken einen Bereich von 1.95–2.16 Å ab, wobei die längsten Sb–O-Bindungen zu den weiterhin protonierten Hydroxyl-Gruppen der pseudo-hexakoordinierten Trisdiolatosiborane gefunden werden. Die hier gefundenen Bindungslängen decken sich mit denen anderer literaturbekannter Strukturen mit SbO_6 -Motiv (vgl. Abbildung 7.4 auf der nächsten Seite).⁶

⁵CCDC-Recherche mit Datenstand November 2007.

⁶CCDC-Recherche mit Datenstand November 2007.

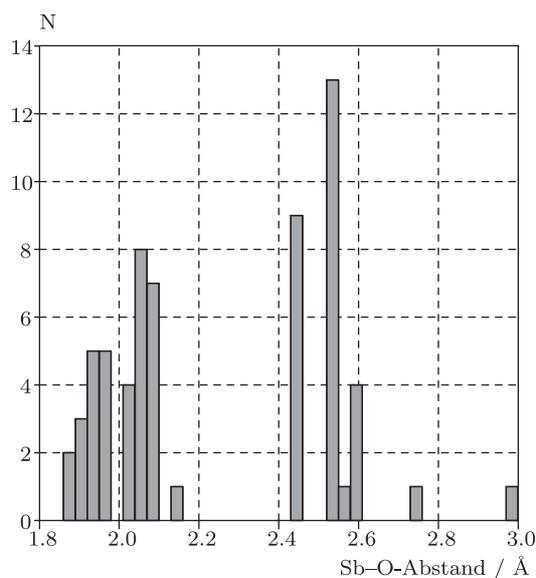


Abbildung 7.4.: Bindungslängenverteilung CCDC-hinterlegter Hexaantimonate. Berücksichtigt wurden alle Antimon-Verbindungen, in welchen mindestens ein Antimonatom von sechs Sauerstoffatomen umgeben ist.

7.4. Kohlenstoff-Verbindungen

7.4.1. Diphenoxy-Derivate der Orthokohlensäure

Umsetzungen von Dichlordiphenoxymethan mit 1,2-Diolen und 1,3-Diolen führen bei kurzer Reaktionsdauer, Umsetzungen selbigen Edukts mit 1,4-Diolen auch bei längerer Reaktionsdauer zur Bildung von Estern der Orthokohlensäure, in welchen ein chelatisierendes Diol und zwei Phenoxy-Gruppen an ein zentrales Kohlenstoffatom binden.

Die Koordinationsumgebung des Zentralatoms entspricht einem verzerrten Tetraeder. Die C–O-Bindungslängen zu den Phenoxy-Gruppen liegen mit 1.39–1.42 Å tendenziell etwas über den entsprechenden Bindungslängen zum jeweiligen Diol, die zwischen 1.38 Å und 1.40 Å betragen. Unterschiedliche C–O-Bindungslängen, welche in einem Fall für die Phenoxy-Gruppen gefunden werden, können durch den anomeren Effekt erklärt werden, der eine Verlängerung einzelner C–O-Bindungen in C–O–C–O-Einheiten bewirken kann. ^[6]

Im Vergleich zu literaturbekannten Diphenoxy-Derivaten der Orthokohlensäure zeigen sich – auch für die unterschiedlichen Größen der in dieser Arbeit untersuchten Chelatringe – gute Übereinstimmungen der Bindungslängen und -winkel.

7.4.2. Asymmetrische Spiroorthocarbonate

2,2-Dichlorbenzo[1,3]dioxol kann mit einer Vielzahl von Diolen unter Bildung spirocyclischer Produkte zur Reaktion gebracht werden, in welchen jeweils ein Molekül Brenzkatechin als konstanter Bindungspartner des zentralen Kohlenstoffatoms vorliegt.

Das Zentralatom befindet sich dabei durchweg in tetraedrischer Koordinationsumgebung. Die C–O-Bindungslängen um dieses Atom konnten für die aliphatischen Diole zu 1.37–1.40 Å bestimmt werden und fallen damit merklich kürzer aus als die entsprechenden Bindungslängen zu den Sauerstoffatomen des aromatischen Diols, welche im Bereich von 1.41–1.45 Å liegen. Sowohl zu den beiden Sauerstoffatomen des aliphatischen Diols (im Falle des sich von *trans*-Cyclohexan-1,2-diol ableitenden Spiroorthocarbonats) als auch zu den beiden Sauerstoffatomen des Brenzkatechins (im Falle der sich von den beiden bicyclischen Diolen ableitenden Spiroorthocarbonate) innerhalb eines Moleküls können unterschiedliche Bindungslängen gefunden werden. Diese Beobachtung lässt sich mit Hilfe des anomeren Effekts beschreiben. Der sterische Anspruch der chelatisierenden Diolen beeinflusst die metrischen Parameter nur wenig.

Ein Abgleich der C–O-Bindungslängen mit denjenigen von in der CCDC hinterlegten Verbindungen mit CO₄-Motiv zeigt, dass für das asymmetrische Spiroorthocarbonat des Norbornan-2,7-diols die bisher längste C–O-Bindung innerhalb einer solchen Baugruppe realisiert werden konnte (1.4557(18) Å), deren Länge vermutlich ausser durch den anomeren Effekt auch durch die in Wannenform fixierten Hydroxyl-Gruppen verursacht wird.

7.4.3. Symmetrische Spiroorthocarbonate

Umsetzungen von Dichlordiphenoxymethan mit 1,2-Diolen und 1,3-Diolen oder Umesterungen von Tetramethylorthocarbonat mit den entsprechenden Diolen führen bei genügend langer Reaktionsdauer zur Bildung symmetrischer Spiroorthocarbonate.

Das zentrale Kohlenstoffatom steht jeweils im Zentrum eines verzerrten Tetraeders. Die von diesem Atom ausgehenden C–O-Bindungslängen betragen zwischen 1.36 Å und 1.40 Å. Die teilweise zu verzeichnenden Unterschiede dieser Bindungslängen innerhalb eines Moleküls gehen dabei auf den anomeren Effekt zurück und sind besonders für die symmetrischen Spiroorthocarbonate des *meso*-Butan-2,3-diols und des *exo-cis*-Norbornan-2,3-diols ausgeprägt, bei denen C–O-Bindungslängen-Unterschiede von bis zu 0.04 Å beobachtet werden können. Ein maßgeblicher Einfluss des sterischen Anspruchs des chelatisierenden Diols, der Konfiguration der bindenden Hydroxyl-Gruppen oder der Größe des Chelatrings konnte nicht beobachtet werden.

Die für die in dieser Arbeit beschriebenen Bindungslängen und -winkel liegen im Rahmen der für andere in der Literatur beschriebenen Spiroorthocarbonate.

7.5. Selen-Verbindungen

7.5.1. Cyclische Selenite

In allen untersuchten cyclischen Seleniten steht das Selenatom an der Spitze einer verzerrten, trigonalen Pyramide, die unter Berücksichtigung des freien Elektronenpaares am Zentralatom auch als stark verzerrter Ψ -Tetraeder beschrieben werden kann.

Die intracyclischen Se–O-Bindungslängen übertreffen mit 1.78–1.82 Å deutlich die Bindung zu den exocyclischen Sauerstoffatomen, welche zu Werten zwischen 1.60 Å und

1.63 Å bestimmt werden konnten. Dieser deutlich kleinere Wert steht dabei im Einklang mit dem – formalen – Doppelbindungscharakter dieser letztgenannten Bindung. Die Winkel, welche von den Sauerstoffatomen über das Selenatom eingeschlossen werden, weichen mit 90° bis 105° deutlich vom Tetraederwinkel ab. Im Sinne des VSEPR-Modells könnte eine Erklärung für die Verzerrung dieser Winkel in der stereochemischen Aktivität des freien Elektronenpaars gesehen werden. Bindungstheoretische Betrachtungen für diese Verbindungsklasse zeigen jedoch den hohen s-Charakter dieses Elektronenpaars, welcher nach einer Auftragung der zugehörigen NBO mit einer nur geringen Dezentrierung vom Zentralatom einhergeht, womit diese Interpretation als unzureichend anzusehen ist. [53, 124]

In Fällen, in denen das chelatisierende Diol unterschiedliche Orientierungen zum exocyclischen Sauerstoffatom einnehmen kann, wird im Kristall ausnahmslos das jeweilige *anti*-Isomer vorgefunden. Hierfür könnten sterische Gründe, welche eine Orientierung des „Diol-Rückgrats“ zu diesem Atom energetisch benachteiligen, verantwortlich sein.

Dominierendes Merkmal in den Kristallstrukturen cyclischer Selenite stellen heteropolare Se···O-Kontakte dar, deren Länge die Summe der van-der-Waals-Radien der beteiligten Atome um bis zu 0.7 Å unterschreitet.⁷ Diese bewirken eine Erhöhung der Koordinationszahl des Selenatoms und die Verknüpfung der einzelnen Moleküle zu Dimeren, Ketten und ähnlichen Mustern, wobei eine enge Rückkopplung zwischen dem sterischen Anspruch des chelatisierenden Diols und der Art der intermolekularen Kontakte besteht.

Ein Vergleich der in der Literatur für ähnliche Verbindungen berichteten metrischen Parameter zeigt weitgehende Übereinstimmung mit den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten. [53, 124, 126]

7.5.2. Derivate der Orthoselenigen Säure

Die untersuchten Spiroselenurane weisen augenscheinlich große Ähnlichkeiten mit den entsprechenden Spiroverbindungen der Pnicogene auf, wobei die Rolle des fünften Substituenten vom freien Elektronenpaar des Zentralatoms übernommen wird.

Das Selenatom befindet sich dabei in einer bisphenoidalen Koordinationsumgebung, die unter Berücksichtigung des freien Elektronenpaars als Ψ -trigonal-bipyramidal beschrieben werden kann. Die Abweichung in Richtung einer quadratischen Pyramide als Koordinationspolyeder ist dabei nur gering ausgeprägt.

Während die axialen Se–O-Bindungen eine durchschnittliche Länge von 1.87 Å aufweisen, betragen die entsprechenden äquatorialen Bindungen nur etwa 1.78 Å. Die intraäquatorialen O–Se–O-Winkel bleiben mit gemittelt 104° merklich hinter dem Erwartungswert einer trigonalen Bipyramide zurück. Die entsprechenden axialen Winkel betragen um 168°. Nach quantenchemischen Befunden kann diese Verzerrung nicht auf die stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaars, welches weitestgehend s-Charakter aufweist und nach einer Auftragung des zugehörigen NBO mit einer nur geringen Dezentrierung vom Zentralatom, zurückgeführt werden und steht damit im Widerspruch zu früheren Interpretationsansätzen. [127] Nach einer Analyse der Bindungssituation liegt entlang der

⁷ $r_{\text{O}} = 1.52 \text{ \AA}$, $r_{\text{Se}} = 1.90 \text{ \AA}$. [125]

Achse des Koordinationspolyeders eine 4-Elektronen-3-Zentren-Bindung vor. Die gering ausgeprägte stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaars manifestiert sich in der Kompression des axialen O–Se–O-Winkels.

Ein Vergleich der metrischen Parameter mit denen der einzigen vergleichbaren, literaturbekannten Struktur – es handelt sich hierbei um das Pinakol-Derivat^[127] – zeigt weitgehende Übereinstimmung bezüglich der Bindungslängen und dem Winkel zwischen den axialen Substituenten. Der äquatoriale O–Se–O-Winkel der hier untersuchten Verbindungen weist demgegenüber nochmals eine deutliche Stauchung auf.

Die Kristallstruktur des Tetrakis(2,2,2-trifluorethoxy)selenurans zeigt als Besonderheit deutliche Unterschiede der beiden axialen Se–O-Bindungslängen. Nach quantenchemischen Berechnungen für das isolierte Molekül in der Gasphase stellt diese verzerrte Struktur jedoch ein Minimum der Potentialhyperfläche dar. Eine Ursache für diese in den Spiroselenuranen nicht beobachtete Varianz der axialen Se–O-Bindungen ist nicht ersichtlich.

Anders als in den cyclischen Seleniten spielen Se–O-Kontakte in den Derivaten der orthoselenigen Säure keine bedeutende Rolle.

7.6. Tellur-Verbindungen

7.6.1. Derivate der Orthotellurigen Säure

Wie im Falle der spirocyclischen Derivate der orthoselenigen Säure zeigen die korrespondierenden Tellur-Verbindungen ebenfalls große Ähnlichkeiten im molekularen Bau mit den Spiroverbindungen der Pnicogene. Auch in diesem Fall nimmt ein freies Elektronenpaar den Platz des Ankersubstituenten ein.

Die Koordinationsumgebung des Zentralatoms kann unter Berücksichtigung des freien Elektronenpaars als pseudo-trigonal-bipyramidal beschrieben werden. Stärkere Verzerrungen in Richtung einer quadratischen Pyramide konnten nicht beobachtet werden.

Die axialen Te–O-Bindungslängen übertreffen mit durchschnittlich 2.02 Å deutlich die entsprechenden äquatorialen Bindungslängen, die um 1.94 Å liegen. Die Winkel zwischen den Sauerstoffatomen in der äquatorialen Ebene des Koordinationspolyeders schwanken mit 95–101° merklich und zeigen starke Abweichungen gegenüber dem Erwartungswert einer trigonalen Bipyramide, selbiges gilt für die korrespondierenden axialen Winkel, welche einen Bereich von 155° bis 165° abdecken. Auch in diesem Fall erbringen quantenchemische Betrachtungen den weitgehenden s-Charakter des freien Elektronenpaars, welches damit keine signifikante stereochemische Aktivität besitzen sollte. Auch dieser Befund steht im Widerspruch zu früheren Erklärungsansätzen der strukturellen Verhältnisse im Molekül.^[127] Die axiale Bindung kann als 4-Elektronen-3-Zentren-Bindung beschrieben werden.

In allen untersuchten Verbindungen, in denen das chelatisierende Diol unterschiedliche Orientierungen relativ zum freien Elektronenpaar des Zentralatoms einnehmen kann, wird das *syn/syn*-Isomer gefunden. Der letztgenannte Befund spricht dabei auch dafür, dass die bisherige Klassifizierung des freien Elektronenpaares als stereochemisch beein-

flussendem Faktor eine zu große Rolle beigemisst wurde, da in diesem Fall konsequenterweise auch die entsprechenden *anti/anti*-Isomere vorherrschen müssten.

Ein Vergleich der metrischen Parameter mit denen der einzigen vergleichbaren, literaturbekannten Struktur – es handelt sich hierbei um das Pinakol-Derivat ^[127] – zeigt, dass alle Te–O-Bindungen und der Winkel zwischen den axialen Sauerstoffatomen bei tendenziell etwas größeren Werten gefunden werden. Lediglich der äquatoriale O–Te–O-Winkel weist eine teils deutliche Kompression auf.

Die Strukturen der beiden untersuchten offenkettigen Tellurane – $\text{Te}(\text{OCH}_3)_4$ und $\text{Te}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_4$ – zeigen in geringerem Ausmaß die bereits bei dem sich von 2,2,2-Trifluorethanol ableitenden Selenuran beschriebenen Unterschied der beiden axialen Bindungslängen.

Die Kristallstrukturen der untersuchten Tellurane werden von heteropolaren $\text{Te} \cdots \text{O}$ -Kontakten geprägt, deren Länge die Summe der van-der-Waals-Radien der entsprechenden Atome um bis zu mehr als 0.8 Å unterschreitet.⁸ Diese bewirken eine Erhöhung der Koordinationszahl des Telluratoms und die Verknüpfung der einzelnen Moleküle zu Dimeren und Ketten.

7.6.2. Derivat der Orthotellursäure

Im bisher einzigen mittels einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersuchten Vertreter eines Trisdiolatotellurats(VI) liegt ein verzerrt-oktaedrisch koordiniertes Telluratom vor. Die Te–O-Bindungslängen betragen um 1.93 Å. Die O–Te–O-Winkel einander gegenüberliegender Sauerstoffatome weichen etwas vom Erwartungswert einer linearen Anordnung von Atomen ab.

Intermolekularer Kontakte unter Beteiligung des Telluratoms spielen in der Kristallstruktur keine Rolle.

⁸ $r_{\text{O}} = 1.52 \text{ \AA}$, $r_{\text{Te}} = 2.06 \text{ \AA}$. ^[125]

8. NMR-spektroskopische Aspekte

8.1. Phosphor-Verbindungen

8.1.1. Hydrido-Spirophosphorane

syn/anti-Isomerisierung im Lösungsgleichgewicht konnte für alle hierfür geeigneten Verbindungen, die sich von 1,2-Diolen ableiten, kernresonanzspektroskopisch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -Spektrum nachgewiesen werden. Das phosphorgebundene Wasserstoffatom wird bei tiefem Feld in einem Bereich von 6.9 ppm bis 8.3 ppm gefunden. Die Phosphor-Resonanzen liegen bei hohem Feld zwischen -18 ppm und -40 ppm. Durch die Bindung an das Phosphoratom erfahren die Resonanzen der P–OC-Kohlenstoffatome der chelatisierenden Dirole relativ zum ungebundenen Diol Verschiebungen zu höherem und tieferem Feld, welche zwischen rund -2 ppm und 4 ppm liegen. Auch für die Kohlenstoffatome, welche durch mehr als zwei Bindungen vom Spiro-Zentrum getrennt sind, kann kein einheitliches Verschiebungsmuster festgestellt werden. Ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen dem sterischen Anspruch des Diols und dem durch die Bindung an das Phosphoratom verursachten *coordination induced shift* ist nicht zu erkennen. Die P–H-Kopplungskonstanten der untersuchten Verbindungen betragen zwischen 780 Hz und 840 Hz.

Im Falle der sich von α -Hydroxycarbonsäuren ableitenden Hydrido-Spirophosphorane können im Regelfall bei Einsatz enantiomerenreiner Edukte jeweils zwei unterschiedliche Spezies, im Falle racemischer Edukte jeweils drei Spezies detektiert werden, welche durch die unterschiedliche Orientierung der Carbonsäuren bei der Bildung der Chelatringe resultieren. Die Signale der Verbindungen werden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durchweg zwischen -35 ppm und -50 ppm gefunden. Die Kohlenstoffatome der Carboxyl-Gruppen treten – relativ zur freien Carbonsäure – bei deutlich höherem Feld in Resonanz, wobei der Verschiebungsbetrag zwischen 7.0 ppm und 11.6 ppm liegt. Im Gegensatz dazu erfahren die alkoholischen Kohlenstoffatome merkliche Verschiebungen zu tieferem Feld, deren Betrag jedoch durchweg geringer ausgeprägt ist als der der jeweiligen Hochfeldverschiebung der Carboxyl-Gruppe und einen Bereich von rund 4.8 ppm bis 9.4 ppm überstreicht. Das phosphorgebundene Wasserstoffatom wird etwa zwischen 8.0 ppm und 7.5 ppm gefunden. Die P–H-Kopplungskonstante konnte zu Werten zwischen 900 Hz und 940 Hz bestimmt werden.

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen von Hydrido-Spirophosphoranen, die sich von natürlichen Aminosäuren ableiten, zeigen in den Phosphor-Spektren – mit Ausnahme des Glycins – jeweils zwei Signale, welche durch die möglichen unterschiedlichen Orientierungen der Aminosäuren bei der Bildung des Spiromotivs verursacht werden. Die Resonanzen werden dabei zwischen -57 ppm und -70 ppm gefunden, was auf die

Bindung des weniger elektronegativen Stickstoffatoms zurückzuführen sein könnte. Die phosphorgebundenen Wasserstoffatome treten bei etwas höherem Feld als in den entsprechenden Diol- und Carbonsäure-gestützten Spirophosphoranen in Resonanz. Der Betrag der P–H-Kopplungskonstanten bleibt mit nur rund 820 Hz ebenfalls deutlich hinter den zuvor beschriebenen Verbindungsklassen zurück. Aussagen über Verschiebungseffekte der Kohlenstoff-Signale in Relation zur freien Aminosäure können aufgrund der ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse der freien Aminosäuren und der eingeschränkten Existenzfähigkeit der Hydrido-Spirophosphorane in LEWIS-basischen Lösemitteln nicht gemacht werden: protische und/oder LEWIS-basische Lösemittel, in welchen Aminosäuren gelöst werden können, führen zum Abbau des Spiromotivs zugunsten der entsprechenden dreiwertigen Phosphor-Spezies.

8.1.2. Phenyl-Spirophosphorane

NMR-spektren der Verbindungen zeigen in allen Fällen, in denen dies aufgrund der Symmetrie der chelatisierenden Dirole möglich ist, vollständige *syn/anti*-Isomerisierung im Lösungsgleichgewicht. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt dabei für das Spiroprodukt Resonanzen um etwa -26 ppm. Ausgehend von der Resonanz des phosphorhaltigen Edukts (z.B. Phenyltetraethoxyphosphoran, Phenyltetrakis(2,2,2-trifluorethoxy)phosphoran) kann dabei ein Verschiebungsinkrement von etwa 15 ppm Richtung Tieffeld pro gebildetem Chelatrings festgestellt werden.^[72,128] Die Langsamkeit der Umsetzungen sowie die Isolation des Spiroprodukts neben unumgesetztem Phosphoran im Falle des Phenyltetrakis(2,2,2-trifluorethoxy)phosphorans kann dabei auf die sterische Hinderung des Ligandenaustausches durch die voluminösen Alkoholat-Gruppen zurückgeführt werden, welche im ethoxy- und im *iso*-propoxysubstituierten Phenylphosphoran nicht in diesem Ausmaß zu beobachten ist.

Die Bindung der Dirole an das Phosphoratom bewirkt insgesamt nur eine geringe Veränderung der chemischen Verschiebungen der sich jeweils entsprechenden Kohlenstoffatome relativ zum ungebundenen Diol, die in der Mehrzahl der Fälle Richtung Tieffeld gerichtet ist.

8.1.3. Cyclische Phenylphosphonate

Die prinzipiell unterschiedliche mögliche *syn*- und *anti*-Orientierung hierfür geeigneter Dirole relativ zum – formal – doppeltgebundenen Sauerstoffatom bei der Chelatisierung des Zentralatoms kann im Lösungsgleichgewicht nachgewiesen werden. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt für alle untersuchten Verbindungen, in denen das Phosphoratom Teil eines Chelat-Fünfrings ist, Signale zwischen 30 ppm und 40 ppm. Die Vergrößerung des Chelatrings um nur eine Methylen-Gruppe bewirkt demgegenüber eine merkliche Verschiebung zu höherem Feld, in den untersuchten Verbindungen bewegen sich die zugehörigen Phosphor-Resonanzen nur zwischen 15 ppm und 20 ppm.

Durch die Bindung an das Phosphoratom erfahren die P–OC-Kohlenstoffatome der chelatisierenden Dirole im Falle der Chelat-Fünfringe relativ zum freien Diol Tieffeldverschiebungen von 2.2–13.0 ppm. Die daran anschließenden Kohlenstoffatome zeigen dagegen

kein einheitliches Verschiebungsverhalten mehr und werden sowohl bei höherem als auch bei tieferem Feld als im zugehörigen freien Diol registriert. Im Falle der Chelat-Sechsringe werden für diejenigen Kohlenstoffatome, welche nur zwei Bindungen vom Zentralatom entfernt sind, Verschiebungen zu tieferem Feld um 5.0 ppm detektiert, ein einheitliches Bild für die „rückwärtigen“ Kohlenstoffatome konnte nicht erhalten werden.

8.2. Arsen-Verbindungen

8.2.1. Hydroxy-Spiroarsorane

Auch im Falle der Hydroxy-Spiroarsorane kann bei hierfür geeigneten Liganden NMR-spektroskopisch *syn/anti*-Isomerisierung im Lösungsgleichgewicht festgestellt werden. Die Bindung an das zentrale Arsenatom bewirkt hierbei für die sauerstoffgebundenen Kohlenstoffatome relativ zum freien Chelat-Liganden insgesamt nur geringe Veränderungen in der chemischen Verschiebung, die sowohl zu höherem als auch zu tieferem Feld gerichtet sein kann. Der Bereich reicht dabei von -1.9 ppm bis 2.9 ppm. Die chemischen Verschiebungen derjenigen Kohlenstoffatome, die mehr als zwei Bindungen vom Zentralatom entfernt sind, zeigen ein ähnliches Bild, wobei der Bereich in beide Feldrichtungen geringfügig erweitert ist. Ein einheitlicher Zusammenhang zwischen der Art des chelatisierenden Diols und dem Ausmaß und der Richtung des *coordination induced shift* ist nicht ersichtlich.

8.2.2. Phenyl-Spiroarsorane

Der Ersatz der Hydroxyl-Gruppe am Arsenatom durch eine Phenyl-Gruppe bewirkt bei den untersuchten Spiroarsoranen, welche sich von vicinalen Diolen ableiten, in qualitativer Hinsicht keine signifikanten Veränderungen der absoluten und relativen NMR-Verschiebungen, jedoch kann das Auftreten von *syn/anti*-Isomeren zusätzlich anhand der entsprechenden Resonanzen im Verschiebungsbereich aromatischer Kohlenstoffatome in den zugehörigen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren belegt werden, womit diese als diagnostische Sonde eingesetzt werden kann. Auswirkungen auf den *coordination induced shift* konnten – im Vergleich zu den Hydroxy-Spiroarsoranen – weder hinsichtlich der Beträge noch der Richtung der Verschiebung festgestellt werden. Am Beispiel des sich von Anhydroerythrit ableitenden Phenyl-Spiroarsorans konnte dabei gezeigt werden, dass es sich tatsächlich um Isomerisierungsreaktionen im Lösungsgleichgewicht handelt und nicht etwa bereits alle drei Isomere im Festkörper nebeneinander vorliegen. Hierzu wurde dem Reaktionsansatz zur Synthese dieser Verbindung das Lösemittel vollständig entzogen und vom verbleibenden Feststoff ein Pulverdiffraktogramm angefertigt. Ein Vergleich der so erhaltenen Reflexe mit den mittels PLATON^[136] aus den Beugungsdaten am Einkristall simulierten zeigt vollständige Übereinstimmung und belegt die Phasenreinheit der untersuchten Probe. Hieraus kann auf die Einstellung der Isomeren-Verhältnisse in Lösung geschlossen werden, aus welcher unter geeigneten Bedingungen jeweils die (kristalline) Abscheidung des Isomers mit der geringsten Löslichkeit erfolgt.

Werden α -Hydroxycarbonsäuren als Chelat-Liganden für das Arsenatom gewählt, so finden sich aufgrund der unterschiedlichen Orientierungsmöglichkeiten der Säure-Moleküle bei Bindung an das Zentralatom im Falle enantiomerenreiner Edukte zwei Spezies, im Falle racemischer Ausgangsmaterialien drei Spezies im Lösungsgleichgewicht. Analog zu den Verhältnissen in den untersuchten Hydrido-Spirophosphoranen erfahren die Kohlenstoffatome der Carboxyl-Gruppen durch die Bindung an das Arsenatom relativ zur ungebundenen Carbonsäure durchweg Verschiebungen zu höherem Feld, wobei die Verschiebung mit Beträgen um 8.0 ppm allerdings weniger stark ausgeprägt ist als beim leichteren Homologen. Auch die alkoholischen Kohlenstoffatome weisen mit Tieffeldverschiebungen zwischen 4.3 ppm und 6.2 ppm Ähnlichkeiten mit den Verhältnissen in den entsprechenden Hydrido-Spirophosphoranen auf.

8.3. Antimon-Verbindungen

Aufgrund der Beschränkung der Synthese phenylsubstituierter Spirostiborane auf sterisch anspruchsvollere Chelat-Liganden wie Pinakol und 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol können keine Aussagen über mögliche *syn/anti*-Isomerisierung getroffen werden, da entsprechende Beispielverbindungen präparativ nicht zugänglich waren. Für die untersuchten Beispiele zeigt sich für die sauerstoffgebundenen Kohlenstoffatome im Vergleich zu den entsprechenden Kohlenstoffatomen des freien Chelat-Liganden durchweg ein leichter Tieffeldshift, der mit rund 1.6–2.1 ppm jedoch nur schwach ausgeprägt ist. Auch diejenigen Kohlenstoffatome, die mehr als zwei Bindungen vom Zentralatom entfernt sind, werden tendenziell bei tieferem Feld gefunden, wobei die Auswirkungen der Bindung an das Zentralatom teilweise nurmehr sehr schwach ausgeprägt sind.

Im Falle der sich von Triphenylstibanoxid ableitenden Diol-Verbindungen zeigt sich ein davon abweichendes Bild: hierbei erfahren die sauerstoffgebundenen Kohlenstoffatome durchweg leichte Verschiebungen zu höherem Feld um bis zu 2.9 ppm.

8.4. Kohlenstoff-Verbindungen

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen an asymmetrischen Spiroorthocarbonaten, in denen als gemeinsamer Bindungspartner Brenzkatechin vorliegt, zeigen bei C_s -symmetrischen Chelat-Liganden für die Kohlenstoffatome des aromatischen Systems aufgrund der nicht mehr gegebenen chemischen Äquivalenz der Kohlenstoffatome die erwarteten sechs Signale, welche jeweils in drei Gruppen eng beieinanderliegender Resonanzen registriert werden. Im Falle der symmetrischen Spiroorthocarbonate bewirkt die Brechung der Symmetrie der Chelat-Liganden am Spiro-Zentrum ebenfalls die Detektion der einzelnen Kohlenstoffatome in Form von Gruppen engbenachbarter Zweier-Signale.

Vergleicht man die chemische Verschiebung des zentralen Kohlenstoffatoms in den untersuchten asymmetrischen und symmetrischen Spiroorthocarbonaten mit derjenigen des Zentralatoms in Tetramethylorthocarbonat, so bewirkt der Einbau dieses Atoms in Chelat-Fünfringe eine deutliche Tieffeldverschiebung zwischen 11.8 ppm und 19.0 ppm, wobei die Beträge im Falle offenkettiger Chelat-Liganden und chelatisierender pyranoider

Systeme etwas geringer ausfallen als für furanoide Systeme. Im Gegensatz dazu führt die Bildung von Chelat-Sechsringen am Zentralatom im Falle symmetrischer Spiroorthocarbonate durchweg zu Verschiebungen zu höherem Feld, deren Betrag mit bis zu 6.7 ppm jedoch wesentlich schwächer ausgeprägt ist.

Die sauerstoffgebundenen Kohlenstoffatome der Chelat-Liganden werden – relativ zum jeweils freien Diol – in den meisten Fällen bei tieferem Feld gefunden, wobei die Verschiebungen zwischen knapp 0.0 ppm und 9.0 ppm liegen. Die stärksten Veränderungen in ihrer chemischen Verschiebung weisen dabei die Resonanzen furanoider Diole auf, welche diejenigen offenkettiger und pyranoider Systemen merklich übertreffen. Dagegen werden die Kohlenstoffatome derjenigen Bindungspartner, welche Chelat-Sechsringe aufbauen, kaum in ihrer chemischen Verschiebung beeinflusst. Diejenigen Kohlenstoffatome, welche durch mehr als zwei Bindungen vom Zentralatom getrennt sind, treten dagegen tendenziell bei höherem Feld in Resonanz, wobei Hochfeldverschiebungen von bis zu 11.0 ppm beobachtet werden konnten.

8.5. Selen-Verbindungen

Während der Verschiebungsbereich von Spiroselenuranen mit fünfgliedrigen Chelat-Ringen im $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu Werten zwischen 1200 ppm und 1300 ppm bestimmt werden konnte, finden sich die Selen-Resonanzen cyclischer Selenite mit Chelat-Fünfringen um 1450 ppm. Das Auftreten von *syn/anti*-Isomeren für Spiroselenurane konnte anhand der Umsetzungen tetrakoordinierter Selen-Edukte mit *meso*-Butan-2,3-diol, *meso*-Hydrobenzoin, *cis*-Cyclohexan-1,2-diol und *cis*-Cyclooctan-1,2-diol eindeutig nachgewiesen werden. Auch cyclische Selenite zeigen in Lösung das Auftreten des *syn*- und des *anti*-Isomers bei hierfür geeigneten Liganden.

Durch die Bindung an das tetravalente Zentralatom treten die sauerstoffgebundenen Kohlenstoffatome im Vergleich mit den korrespondierenden Atomen der freien Diole durchweg bei tieferem Feld in Resonanz, wobei der Verschiebungsbetrag der untersuchten cyclischen Selenite mit Werten zwischen 6.9 ppm und 14.8 ppm den der entsprechenden Spiroselenurane deutlich übertrifft. Die Kohlenstoffatome, welche mehr als zwei Bindungen vom Zentralatom entfernt sind, werden dagegen tendenziell eher bei höherem Feld detektiert.

8.6. Tellur-Verbindungen

Die untersuchten Tellur-Verbindungen zeigen – soweit möglich – in Lösung vollständige *syn/anti*-Isomerisierung. In den $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren weisen die vierfach koordinierten Spirotellurane Resonanzen zwischen 1500 ppm und 1600 ppm auf. Der *coordination induced shift* der sauerstoffgebundenen Kohlenstoffatome ist mit Beträgen von 1–3 ppm gering ausgeprägt und zu tieferem Feld gerichtet.

9. Stabilität unter protischen Bedingungen

9.1. Phosphor-Verbindungen

Alle synthetisierten Spirophosphorane wurden hinsichtlich ihrer Stabilität unter protischen Bedingungen überprüft. Keine der untersuchten Verbindungen weist – weder im kristallinen Zustand noch in Lösung – Stabilität gegenüber Wasser auf. Längerer Luftkontakt oder die Zugabe von Wasser führt zum Verlust des Spiromotivs unter Bildung von Phosphorverbindungen mit formaler P–O-Doppelbindung. Auch die Zugabe von Methanol führt zum Abbau der Spiroverbindungen. Einzige Ausnahme hiervon stellt das Hydrido-Spirophosphoran der kernperfluorierten Mandelsäure dar, welches nach mehrstündiger Lagerung an Laboratmosphäre nach NMR-spektroskopischen Befunden neben Phosphor-Spezies ohne Spiromotiv weiterhin – wenn auch in geringem Umfang – nachgewiesen werden kann. Vor diesem Hintergrund ist jedoch eher von Inertheit denn von Stabilität gegenüber Wasser auszugehen. Der Grund für die Instabilität gegenüber hydrolytischer Spaltung ist in der großen Bindungsenergie der sich bildenden – formalen – P–O-Doppelbindung zu suchen, welche die Spaltung von P–O-Einfachbindungen energetisch bevorzugt.¹

Die dargestellten cyclischen Phenylphosphonate zeigen in dieser Hinsicht kein einheitliches Bild: während einige Vertreter dieser Verbindungsklasse über einen langen Zeitraum unter Atmosphärenbedingung ohne sichtbare Veränderung gelagert werden können, zerfließen andere unter diesen Bedingungen nach wenigen Tagen. Umkristallisationsversuche erbrachten in diesen Fällen keine isolierbaren Feststoffe mehr. Die erhöhte Empfindlichkeit der sich von aromatischen Diolen ableitenden cyclischen Ester lässt sich vor dem Hintergrund der erhöhten Acidität dieser Dirole verstehen, welche diesen Estern verstärkt den Charakter gemischter Säureanhydride verleihen. Letztgenannte zeichnen sich gegenüber Estern durch eine erhöhte Reaktivität gegenüber nucleophilen Angriffen aus und erleichtern somit die hydrolytische Spaltung.^[130]

Der cyclische Ester des Anhydroerythrits und der Orthophosphorsäure weist – unabhängig vom pH-Wert – keine Stabilität gegenüber Wasser auf.

Die Darstellung oder Isolation von Phosphor-Verbindungen mit Spiromotiv unter protischen Bedingungen gelang in keinem Fall.

9.2. Arsen-Verbindungen

Untersuchungen über die Stabilität von Spiroarsoranen unter wässrigen oder protischen Bedingungen erbringen ein von den korrespondierenden Spirophosphoranen deutlich ab-

¹Energie(P–O): ca. 310 kJ mol⁻¹, Energie(P=O): ca. 741 kJ mol⁻¹.^[129]

weichendes Bild. So konnten alle Hydroxy-Spiroarsorane unter protischen Bedingungen in Methanol synthetisiert und daraus auch umkristallisiert werden. In den Kristallstrukturen werden in mehreren Fällen nicht nur Methanol-, sondern auch Kristallwasser-Moleküle gefunden. Nach NMR-spektroskopischen Befunden bewirkt dabei in Lösung nur das Kristallwasser – nicht das Methanol – die Spaltung von As–O-Bindungen, die durch zusätzliche Gabe von Wasser verstärkt werden kann. Trotzdem werden weiterhin die entsprechenden Spiroarsorane im Lösungsgleichgewicht detektiert.

Im Falle der phenylsubstituierten Spiroarsorane wird weder durch Zugabe von Wasser noch von wässriger Salzsäure ($c = 1 \text{ M}$) zu einer Lösung der Verbindungen in Deuteriochloroform oder Deuteromethanol Hydrolyse beobachtet. Einzige Ausnahmen hiervon stellen die Derivate des *trans*-Cyclohexan-1,2-diols sowie des Methyl- α -D-mannopyranosids dar, welche auf Zugabe von Wasser oder Säure bereits merklich (im Falle des einfachen Diols) oder vollständig (im Falle des Glycosids) in die Eduktkomponenten gespalten werden. Ein möglicher Erklärungsansatz für die Labilität des sich von *trans*-Cyclohexan-1,2-diol ableitenden Spiroarsorans könnte die Spannung im Chelatring sein, welche durch die Bindung des pyranoiden Systems verursacht wird. Hiermit steht das Scheitern der Synthese eines entsprechenden Hydroxy-Spiroarsorans im Einklang, welches unter den gewählten experimentellen Bedingungen fortlaufend in Kontakt mit dem bei der Kondensation gebildeten Reaktionswasser stand.

Die erfolgreiche Synthese des Spiroarsorans ausgehend von Pinakol und Phenylarsonsäure aus wässriger Lösung belegt die hohe Bildungstendenz des Spiromotivs. Dabei kann auch in Anwesenheit eines Äquivalents Natriumhydroxid noch die Bildung der Spiroverbindung nachgewiesen werden. Erst in Anwesenheit eines Phosphatpuffersystems erfolgt keine Kondensation der beiden Komponenten mehr. Dieser Befund steht im Einklang mit dem eingangs beschriebenen Bildungsmechanismus spirocyclischer Arsorane, welcher die wasserreichere Ortho-Form der Arsensäure als mögliche Zwischenstufe formuliert.

9.3. Antimon-Verbindungen

Alle untersuchten Spiroverbindungen, in denen Antimon als Zentralatom auftritt, zeigen keine Stabilität gegenüber Wasser. Die Zugabe selbigens zu einer Lösung der Verbindungen in aprotischen Lösemitteln führt ausnahmslos zum Ausfall farbloser, kompakter Feststoffe. Nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen liegen in diesen Suspensionen jeweils freie Dirole vor. Auch die Anwesenheit mehrerer Phenyl-Gruppen in den Triphenylstibanoxid-Derivaten ändert nichts an diesem Befund. Ein möglicher Erklärungsansatz hierfür könnte in dem für Antimon bereits merklich ausgeprägten Bestreben der Hexakoordination zu suchen sein: die Zugabe von Wasser führt dabei im Gleichgewicht zur Spaltung von Sb–OC-Bindungen unter Freisetzung der entsprechenden Säure. Diese führt – unter Polykondensation – das Antimon schrittweise in das entsprechende polymere Anhydrid der Säure über, in welchem dieses Element Hexakoordination erreicht. Die Schwerlöslichkeit dieser Verbindung verhindert dabei die Rückreaktion und entzieht somit das antimonhaltige Edukt dem eingangs formulierten Gleichgewicht.

In keinem Fall gelang es, in Gegenwart von Wasser Spirostiborane zu synthetisieren.

9.4. Kohlenstoff-Verbindungen

Obwohl die Zugabe von Wasser zu Lösungen symmetrischer und asymmetrischer Spiroorthocarbonate in aprotischen Lösemitteln nach NMR-spektroskopischen Befunden nicht zur Spaltung von C–O-Bindungen führt, kann nicht auf die thermodynamische Stabilität dieser Verbindungen gegen Hydrolyse geschlossen werden. Eine kinetische Hemmung der Hydrolyse, welche eine Detektion der C–O-Spaltungen im zeitlichen Rahmen der Untersuchungen nicht erlaubte, kann nicht ausgeschlossen werden. Damit im Einklang steht die Unempfindlichkeit der Verbindungen, welche zwar aus dem Reaktionsgemisch auch nach Kontakt mit wässriger Natronlauge gewonnen werden können, unter sauren Bedingungen jedoch gespalten werden. Die im Vergleich zu den sich von *trans*-Cyclohexan-1,2-diol ableitenden Spiroarsoranen überraschenderweise verringerte Tendenz zur Hydrolyse lässt sich vor dem Hintergrund der fehlenden d-Orbitale des Zentralatoms erklären, welche den nucleophilen Angriff eines Wasser-Moleküls erschweren oder zumindest verlangsamen. Diese Annahme könnte auch die Empfindlichkeit der mit den symmetrischen Spiroorthocarbonaten vergleichbaren Spiroorthosilicate gegenüber hydrolytischer Spaltung schlüssig erklären.

9.5. Selen-Verbindungen

Die Untersuchungen zur Hydrolysestabilität der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten cyclischen Selenite weichen teilweise von den Ergebnissen anderer Arbeiten^[53,124] ab: neben Fällen, in denen die Zugabe von Wasser zu Lösungen der Substanzen nach NMR-spektroskopischen Befunden zu freien Diolen und Seleniger Säure hydrolysiert werden, konnte in einigen Fällen – insbesondere bei sterisch anspruchsvolleren Diolen – keine Spaltung von Se–O-Bindungen detektiert werden. Auch in diesem Fall ist – insbesondere vor dem Hintergrund zuverlässiger, anderslautender experimenteller Befunde^[53,124] – eher von einer kinetischen Hemmung der Se–O-Bindungsspaltung auszugehen, welche eine Detektion im zeitlichen Rahmen der durchgeführten Hydrolyseexperimente nicht erlaubte.

Alle dargestellten Spiroselenurane besitzen keine Stabilität unter protischen Bedingungen. Bereits längerer Kontakt mit der Atmosphäre führt zum Zerfließen der Verbindungen unter Rotfärbung und Entwicklung knoblauchartig-riechender Gase, welche auf eine Zersetzung der Verbindung unter Redoxreaktionen hinweisen. Die Zugabe von Wasser zu Lösungen der Substanzen in aprotischen Lösemitteln führt nach NMR-spektroskopischen Befunden zum vollständigen Zerfall des Spiromotivs unter Bildung der cyclischen Selenite sowie freier Seleniger Säure. Ein plausibler Grund für dieses Verhalten könnte in der Schrāganalogie dieses Elements zu Phosphor liegen, welche eine Bevorzugung einer – formalen – Se–O-Doppelbindung gegenüber entsprechender Einfachbindungen möglich erscheinen lässt.

Versuche, Spiroselenurane unter wässrigen Bedingungen zu synthetisieren, wurden vor diesem Hintergrund nicht durchgeführt.

9.6. Tellur-Verbindungen

Die untersuchten Tellur-Verbindungen weisen in Abhängigkeit von Koordinationszahl und Oxidationsstufe des Zentralatoms stark unterschiedliches Verhalten bei Kontakt mit Wasser auf. Während alle untersuchten Spirotellurane, in denen das Zentralatom vierwertig vorliegt, zwar über einen langen Zeitraum unter Atmosphärenbedingungen gelagert werden können, führt die Zugabe von Wasser zu einer Lösung derselbigen in aprotischen Lösemitteln zum sofortigen Ausfall eines farblosen, kompakten Feststoffs. Kernresonanzspektren dieser Suspensionen zeigen ausschließlich freie Diolen, Tellur-Resonanzen konnten in keinem Fall mehr beobachtet werden. Auch die Lagerung der gelösten Verbindungen unter Luftkontakt führt nach wenigen Stunden zur Bildung farbloser Schlieren. Die erfolgende Hydrolyse der Verbindungen könnte dabei im Zusammenhang mit der Tendenz zur Hexakoordination des Tellurs liegen: führt die Spaltung von Te–OC-Bindungen im Gleichgewicht zur Freisetzung Orthotelluriger Säure, so könnte diese rascher Polykondensation mit nachfolgender Abscheidung polymeren Tellurdioxids unterliegen. Letzteres entzieht sich dabei aufgrund seiner Schwerlöslichkeit dem Gleichgewicht und verschiebt dieses zugunsten der Ausgangsmaterialien.

Im Gegensatz dazu zeigt das dargestellte Derivat des sechswertigen Tellurs keine Empfindlichkeit gegenüber protischen Bedingungen, wobei diese Beobachtung auch auf kinetische Inertheit des bereits hexakoordinierten Zentralatoms zurückzuführen sein könnte.

Syntheseversuche von Spirotelluranen unter protischen Bedingungen wurden vor dem Hintergrund bereits laufender Untersuchungen ^[131] nicht vorgenommen.

10. Vergleichende Betrachtungen zu den Spirocyclen einzelner Elemente

10.1. Phosphor, Arsen, Antimon, Selen, Tellur

Vergleicht man das Verhalten der untersuchten spirocyclischen Verbindungen der Pnicogene und der schweren Chalkogene, so lassen sich einige strukturelle und spektroskopische Trends erkennen, die im Folgenden kurz erläutert werden sollen.

In der Reihe Phosphor–Arsen–Antimon nehmen in Übereinstimmung mit der zunehmenden Größe des Zentralatoms die Bindungslängen zu den Sauerstoffatomen bzw. dem in allen Fällen vorhandenen Ankersubstituenten zu, wobei der unmittelbare Vergleich für letztgenannten Bindungspartner auf die Phenyl-Gruppe beschränkt ist. Die auftretenden Koordinationspolyeder decken den gesamten Bereich von nahezu unverzerrten trigonalen Bipyramiden bis hin zu quadratischen Pyramiden ab. In allen Fällen, in denen α -Hydroxycarbonsäuren als Chelat-Bildner eingesetzt wurden, erfolgt die Anbindung im Einklang mit den Prinzipien der Apicophilie. Für Phosphor und Arsen konnten bei hierfür geeigneten Liganden alle Beispiele unterschiedlich konfigurierter Stereoisomere im Sinne der *syn/anti*-Isomerie im Festkörper nachgewiesen werden.

Auch der Übergang Selen–Tellur bedingt größere Element–Sauerstoff-Bindungslängen. Die Verzerrung der Ψ -trigonal-bipyramidalen Koordinationsumgebung hinsichtlich der Bindungswinkel ist dabei für das schwerere Chalkogen stärker ausgeprägt.

Für alle untersuchten Verbindungen der genannten Elemente konnte bei hierfür geeigneten Bindungspartnern im Lösungsgleichgewicht *syn/anti*-Isomerisierung beobachtet werden. Der *coordination induced shift* für α -ständige Kohlenstoffatome nimmt dabei in der Reihe Phosphor–Arsen–Antimon und beim Übergang Selen–Tellur in seinem Betrag ab.

Protolysebeständigkeit kann nur für einige der untersuchten Spiroarsoran-Verbindungen beobachtet werden, alle anderen beschriebenen spirocyclischen Verbindungen erleiden in Lösung und im Festkörper in Gegenwart von Wasser Hydrolyse. Dabei zeigt sich für die Spiroarsoran-Verbindungen darüberhinaus auch eine deutliche Bildungstendenz in protischen Medien unter sauren Bedingungen. Für einige der untersuchten Substanzen – insbesondere den Derivaten der Orthokohlensäure – kann eine kinetische Hemmung der Hydrolyse angenommen werden.

10.2. Parallelen zu Silicium

Die dargestellten spirocyclischen Verbindungen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Pnicogene und Chalkogene zeigen deutliche Parallelen zu analogen Verbindungen

des pentakoordinierten Siliciums. Dabei beschränkt sich die Analogie nicht nur auf die Verhältnisse im Festkörper, auch in Lösung kann für diese Substanzklasse die *syn/anti*-Isomerisierung bei geeigneten Chelat-Bildnern beobachtet werden. Eine vergleichende Gegenüberstellung der sich von Anhydroerythrit ableitenden Spirocyclen pentakoordinierten Siliciums, Phosphors und Arsens im kristallinen Zustand zeigt Abbildung 10.1 auf der nächsten Seite. Deutlich erkennbar ist die Analogie der gefundenen *syn/anti*-Isomere der einander entsprechenden Silicium- und Arsen-Verbindungen.

Am Beispiel des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der sich von *cis*-Cyclopentan-1,2-diol ableitenden phenylsubstituierten Spiroverbindungen des Siliciums und des Arsens wird das parallele Verhalten der beiden Verbindungsklassen im gelösten Zustand ersichtlich (vgl. Abbildung 10.2 auf Seite 125), welche durch vollständige *syn/anti*-Isomerisierung geprägt ist.

Die Untersuchung spirocyclischer Derivate der Orthokohlensäure erbrachte weitgehende Übereinstimmung hinsichtlich analoger Verbindungen des tetrakoordinierten Siliciums sowohl im Kristall als auch in Lösung. Hierdurch wird die Eignung der Orthokohlensäureester als Modell zur Untersuchung präparativ nur schwer zugänglicher spirocyclischer Ester der Orthokieselsäure unterstrichen. Abbildung 10.3 auf Seite 125 zeigt am Beispiel der beiden sich von Anhydroerythrit ableitenden, symmetrischen Spirocyclen den Grad der Übereinstimmung im kristallinen Zustand.

Trotz der großen Ähnlichkeiten der als Modell für entsprechenden siliciumhaltigen Analoga gewählten spirocyclischen Verbindungen der Pnicogene, der schwereren Chalkogene und des Kohlenstoffs zeigen sich jedoch auch Grenzen der Vergleichbarkeit. So gelingt mit Arsen, Phosphor und Selen – im Gegensatz zu Silicium – auch die Synthese, Isolierung und röntgenographische Charakterisierung von sich von vicinalen Hydroxyl-Gruppen an pyranoiden Systemen ableitenden Diolen.

Darüberhinaus zeigen sich in einer abschließenden Betrachtung der Existenzbereiche der einzelnen Verbindungen unter wässrigen Bedingungen in Abhängigkeit des pH-Werts deutliche Unterschiede (vgl. Abbildung 10.4 auf Seite 126). Diese stehen dabei teilweise im Einklang mit dem in Abschnitt 6.1 auf Seite 91 beschriebenen Mechanismus, welcher auf der Annahme der wasserreicheren Orthoform der jeweiligen Säuren beruht. Für Silicium würde die entsprechende isoelektronische $\text{Si}(\text{OH})_5^-$ -Spezies in Betracht zu ziehen sein, welche nur im Alkalischen existent sein dürfte. Es muss jedoch betont werden, dass die nichterfolgende Hydrolyse der Spirocyclen und cyclischen Ester in den gewählten Untersuchungsintervallen nicht notwendigerweise die thermodynamische Stabilität der Substanzen gegenüber der Spaltung von Element-Sauerstoff-Bindungen belegt, sondern möglicherweise auf einer kinetischen Hemmung derselben beruht.

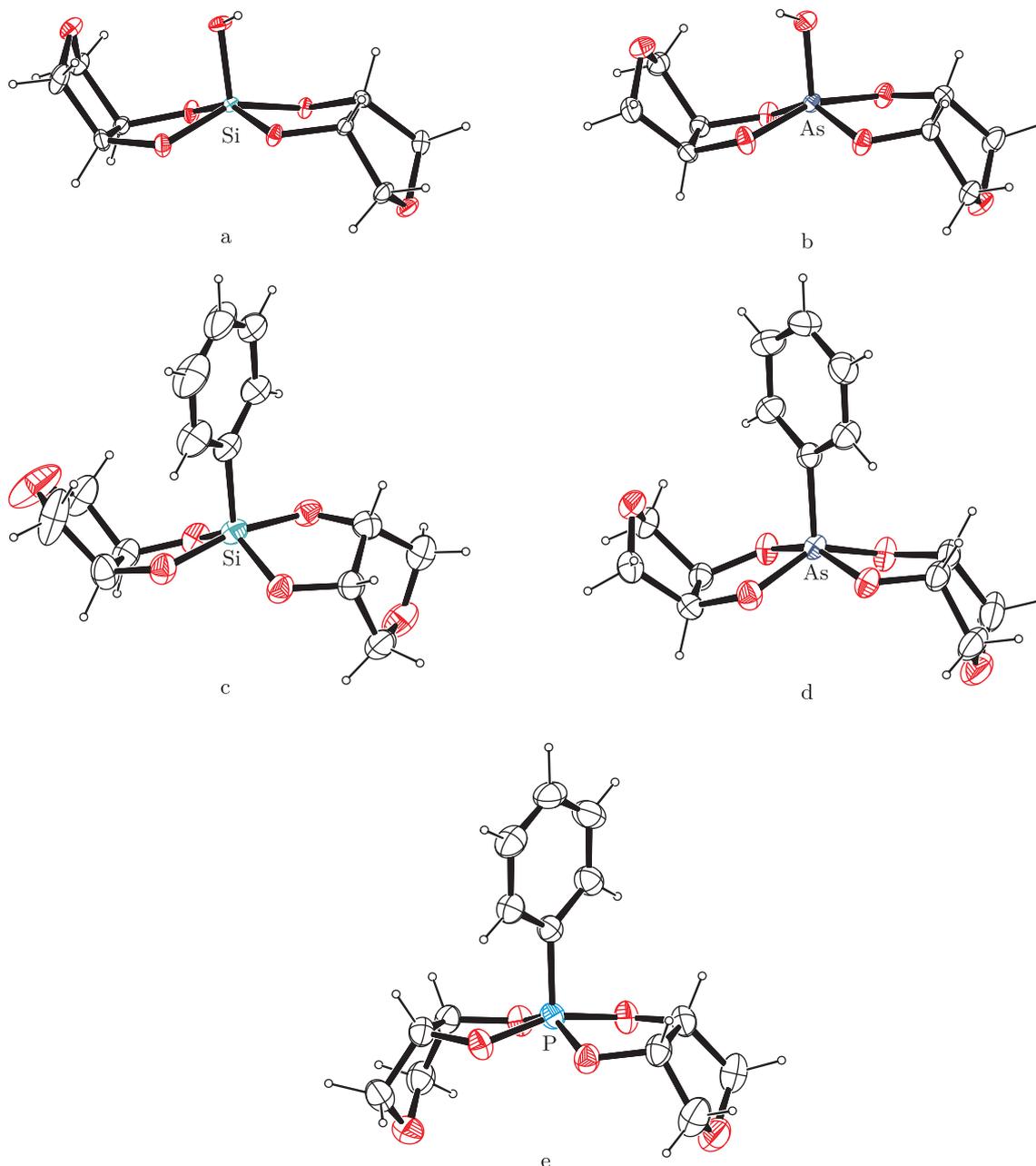


Abbildung 10.1.: Vergleichende Gegenüberstellung pentakoordinierter spirocyclischer Verbindungen des Siliciums, des Phosphors und des Arsens mit Anhydroerythrit. Die Struktur des Hydroxido-Silicats (a) wurde anhand des Natrium-Salzes ^[68], die Struktur des phenylsubstituierten Silicats (c) anhand des Kalium-18-Krone-6-Salzes ^[132] erhalten.

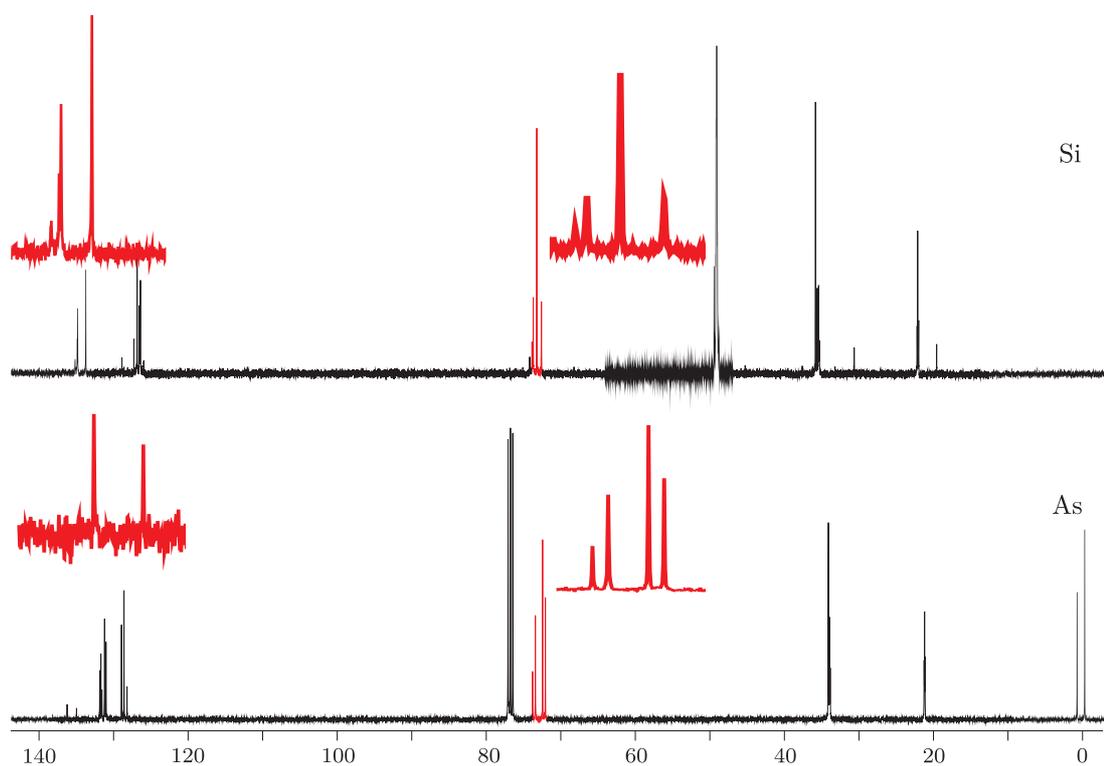


Abbildung 10.2.: Vergleichende Gegenüberstellung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der sich von *cis*-Cyclopentan-1,2-diol ableitenden, phenylsubstituierten Spiroverbindungen pentavalenten Siliciums und Arsens. Die Signalgruppen eines der aromatischen Kohlenstoffatome und der jeweils sauerstoffgebundenen Kohlenstoffatome wurden vergrößert dargestellt (rot).

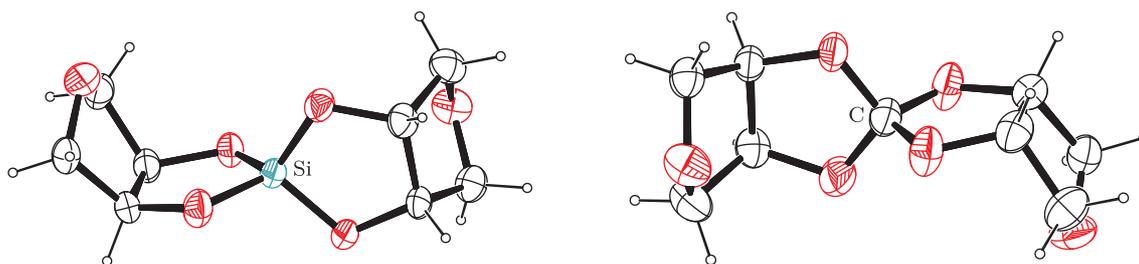


Abbildung 10.3.: Vergleichende Gegenüberstellung tetrakoordinierter spirocyclischer Verbindungen des Siliciums und des Kohlenstoffs mit Anhydroerythrit als chelatisierendem Bindungspartner.

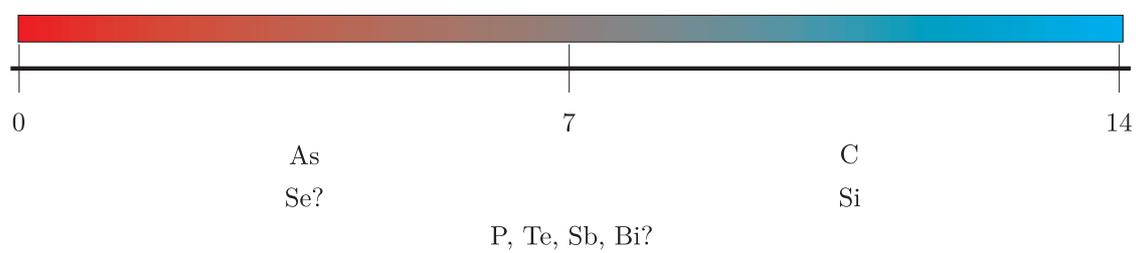


Abbildung 10.4.: Überblick über die Existenzbereiche untersuchter Spirocyclen unter wässrigen Bedingungen in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Teil IV.

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten zahlreiche – zumeist einkernige – spirocyclische Verbindungen dargestellt werden, welche sich formal von Diolen, Polyolen, Aminosäuren und Kohlenhydraten und deren Derivaten einerseits und der wasserreicheren Ortho-Form der Kohlensäure, der Phosphorsäure, der Arsensäure, der Antimonsäure, der Selenigen Säure, der Tellurigen Säure und der Tellursäure und deren Derivaten andererseits ableiten. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Charakterisierung der Verbindungen im Festkörper mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und in Lösung mittels kernresonanzspektroskopischer Methoden, welche belastbare Kenngrößen – Bindungsparameter und NMR-Verschiebungen – der einzelnen Verbindungsklassen erbringen sollten. Die gewonnenen Erkenntnisse über Synthesebedingungen und Stabilitäten unter wässrigen Bedingungen sollten alternative Zugänge zur Frage der Chemie der kohlenhydratbasierten Silicium-Chemie ermöglichen.

10.3. Phosphor-Verbindungen

Im ersten Teil der Arbeit wurden Spiroverbindungen des pentavalenten Phosphors, welche ein Wasserstoffatom als äquatorialen Ankersubstituenten tragen, synthetisiert. Als chelatisierende Bindungspartner kamen hierbei neben offenkettigen auch cyclische vicinale Diole zum Einsatz, welche als Modellverbindungen charakteristischer Baueinheiten von Kohlenhydraten dienen. Die Aufklärung der Molekülstrukturen der sich von Anhydroerythrit und *cis*-Cyclohexan-1,2-diol ableitenden Hydrido-Phosphorane mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und *trans*-Cyclohexan-1,2-diol mittels ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie belegt die Eignung furanoider und pyranoider Systeme zur Chelatisierung kleiner Zentralatome, womit erstmalig die prinzipielle Eignung dieser Anordnung von Hydroxyl-Gruppen auch für die Bindung an pentakoordiniertes Silicium belegt werden konnte. Die erfolgreiche, quantitative Synthese des ersten symmetrischen, sich von Methyl- β -D-ribofuranosid ableitenden Hydrido-Spirophosphorans konnte mittels kernresonanzspektroskopischer Methoden bestätigt werden. Das Auftreten von *syn/anti*-Isomerie als typische Eigenschaft pentakoordinierter Spiro-Moleküle bei Anwesenheit C_2 -symmetrischer Liganden konnte durchweg beobachtet werden. Die analytischen Daten erlaubten die Aufstellung eines Inkrementsystems für NMR-Verschiebungen von Wasserstoff, Kohlenstoff und Phosphor, die auch bei noch unbekanntem Vertretern dieser Substanzklasse eindeutige Aussagen über Bindungsmodi erlaubt. Die Eignung von α -Hydroxycarbonsäuren und natürlicher Aminosäuren zur Bildung von Hydrido-Spirophosphoranen konnte an zahlreichen Beispielen belegt und ebenfalls für die Formulierung allgemeingültiger Regeln hinsichtlich NMR-Verschiebungen verwendet werden.

Die Umsetzung geeigneter phosphorhaltiger Edukte mit offenkettigen und cyclischen Diolen stellte einen Zugang zu phenylsubstituierten Spirophosphoranen dar, die vergleichende Aussagen zu den entsprechenden pentakoordinierten Phenyl-Spirosilicaten ermöglichte. Die Aufklärung der Molekülstruktur des sich von Anhydroerythrit ableitenden Phenyl-Spirophosphorans belegt das analoge Verhalten beider Zentralatome in dieser Verbindungsklasse. In einem Fall gelang die Strukturaufklärung eines Intermediats von Ligandenaustauschreaktionen mit Diolen an pentakoordiniertem Phosphor.

Die Bevorzugung vicinaler Hydroxyl-Gruppen vor in 1,3-Stellung angeordneten Hydroxyl-Gruppen bei der Bildung spirocyclischer Muster konnte festgestellt werden.

Cyclische Phosphate und Phenylphosphonate, welche als Modellverbindung für mögliche homologe Konkurrenzprodukte der Umsetzung von Arsensäure und Phenylarsonsäure (vgl. nächster Absatz) angesehen wurden, konnten für eine repräsentative Auswahl von Diolen – inklusive der furanoiden und pyranoiden Modellsysteme – synthetisiert und charakterisiert werden. Der cyclische Phosphorsäureester des Anhydroerythrits stellt erst das zweite Beispiel einer auch mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gesicherten Vertreters dieser Substanzklasse dar. Erstmals wurden Regeln für NMR-spektroskopische Kenngrößen cyclischer Phosphate und Phenylphosphonate formuliert.

Alle beschriebenen Verbindungen – mit Ausnahme der Phenylphosphonate – zeigen in Lösung Instabilität gegenüber Wasser, dessen Zugabe – unabhängig vom pH-Wert der endgültigen Lösung – ausnahmslos den Abbau des Spiro-Motivs bewirkt. Auch Methanol führt – im Gegensatz zu Ethanol, Isopropanol und 2,2,2-Trifluoroethanol – zum Zerfall der Spirophosphorane zugunsten von Phosphonaten.

10.4. Arsen-Verbindungen

Ausgangspunkt der Untersuchungen arsenbasierter Spiroverbindungen war die Synthese hydroxysubstituierter Spiroarsorane offenkettiger und cyclischer vicinaler Diole ausgehend von Arsensäure-Hemihydrat. Die Synthese aller Vertreter dieser Substanzklasse erfolgte dabei unter protischen Bedingungen. Die Aufklärung der Kristallstruktur des sich von Anhydroerythrit ableitenden Hydroxy-Spiroarsorans belegt die Analogie zu den korrespondierenden pentakoordinierten Spirosilicaten und zeigt die Eignung furanoider, *cis*-konfigurierter Systeme zur Bindung an dieses Zentralatom. Die erfolgreiche Synthese des sich von *cis*-Cyclohexan-1,2-diol ableitenden Hydroxy-Spiroarsorans beweist wiederum die Eignung – auch kleiner – Zentralatom zur Chelat-Bildung mit vicinalen Hydroxyl-Gruppen an pyranoiden Systemen. Die Kondensation des *rac-trans*-Cyclohexan-1,2-diols führte unter den gegebenen Bedingungen nicht zu einem definierten Reaktionsprodukt. Versuche zur Chelatisierung von α -Hydroxycarbonsäuren, Aminosäuren, Aminoalkoholen, Hydroxythiolen und Kohlenhydraten und deren Derivaten erbrachten in keinem Fall Verbindungen mit Spiro-Motiv. Die Umsetzung von Arsensäure mit 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol in Methanol führte zu einem Ersatz der Hydroxyl-Gruppe durch eine Methoxy-Gruppe – ein Befund, welcher für alle anderen homologen Vertreter dieser Diol-Familie nicht beobachtet wird. Umsetzungen mit aromatischen Diolen führten trotz der gewählten Stöchiometrie ausnahmslos zur Anlagerung dreier Diole an einem Arsenatom. In Lösung zeigen die Verbindungen – soweit möglich – *syn/anti*-Isomerisierung. Ein kernresonanzspektroskopisches Verschiebungsinkrement-System für diese Substanzklasse konnte entwickelt werden.

Kondensationsreaktionen vicinaler Diole mit Phenylarsonsäure ermöglichten die Synthese phenylsubstituierter Spiroarsorane. Neben offenkettigen Diolen konnten mit Anhydroerythrit, *cis*-Cyclohexan-1,2-diol und racemischem sowie enantiomerenreinem *trans*-Cyclohexan-1,2-diol auch die drei Modellsysteme für Kohlenhydrate erfolgreich zur Bil-

dung der Spiro-Verbindungen eingesetzt werden. Die Umsetzung mit Methyl- α -D-mannopyranosid ermöglichte die Synthese des ersten kohlenhydratbasierten Spiroarsorans, dessen molekularer Bau auch auf Grundlage einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte. Die Umsetzung mit weiteren Methyl-Glycosiden der Pentosen und Hexosen erbrachte nach NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Befunden ebenfalls die Bildung einkerniger Spiroarsorane. Parallelen zur *syn/anti*-Isomerisierung der entsprechenden phenylsubstituierten Spirosilicate in Lösung wurden beobachtet. Anhand des erhaltenen Datenmaterials konnten die charakteristischen NMR-Verschiebungen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gefunden werden, welche bei unbekanntem Verbindungen die Identifizierung bestimmter Bindungsmodi erlaubt. Kondensationsreaktionen mit mehrwertigen oder asymmetrischen Alkoholen führten in jedem Fall zu Produktgemischen, deren Trennung in definierte Einzelverbindungen nicht gelang.

Der Einsatz der sterisch anspruchsvolleren Dirole 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol und Perfluorpinakol führte zur Bildung zweikerniger Verbindungen, die als doppelte Spiroverbindungen pentavalenten Arsens aufgefasst werden können und damit ein neues Bindungsmuster der Arsen-Chemie darstellen. Der Versuch einer gezielten Darstellung weiterer Vertreter dieser neuen Substanzklasse ausgehend von äusserst ähnlich gebauten Diolen scheiterte und belegt die Notwendigkeit weiterer Untersuchungen auf diesem Gebiet.

Kondensationsreaktionen von Phenylarsensäure mit α -Hydroxycarbonsäuren führten zur Bildung einkerniger, phenylsubstituierter Spiroarsorane, deren molekularer Bau im kondensierten Zustand ausnahmslos den Prinzipien der Apicophilie folgt. Ein System von NMR-Verschiebungen für Kohlenstoff-Resonanzen für diese Substanzklasse konnte aufgestellt werden.

Durch Umesterung von Tetramethoxyphenylarsoran mit D-Xylose konnte ein zweikerniges Spiroarsoran gewonnen und in seinem molekularen Bau gesichert werden, in welchem das Kohlenhydrat als teilmethylierter – aber noch reduzierend wirkender – Ligand in offenkettiger Form als Chelat-Ligand fungiert. Der Abstand der beiden Arsenatome in dieser Verbindung entspricht dabei in etwa demjenigen der katalytisch aktiven Zentren in Xylose-Isomerase. Umesterungsversuche von Tetramethoxyphenylarsoran und Pentamethoxyarsoran mit ungeschützten Kohlenhydraten in Methanol führten – auch in Gegenwart basischer Agenzien – zur Bildung von Chelat-Verbindungen des Arsens, denen eine Methylierung der Kohlenhydrate vorausgeht. Die Verteilung der isomeren und epimeren Methylglycoside entspricht dabei oftmals nicht der unter klassischen FISCHER-Bedingungen beobachteten.

Eine Reihe kernsubstituierter Phenylarsensäure-Derivate mit elektronenziehenden und elektronenschiebenden Substituenten wurde synthetisiert und mit repräsentativen Vertretern vicinaler Dirole in Form von Spiroverbindungen charakterisiert.

Ausgehend von mehrwertigen aromatischen und aliphatischen Arsenensäuren konnten durch Kondensation mit repräsentativen Vertretern vicinaler Dirole neue Bindungsmodi an pentavalentem Arsen realisiert werden, welche in einem Fall die Prinzipien der Apicophilie verletzen.

Kondensationsversuche von Triphenylarsanoxid mit Diolen und Kohlenhydrat-Derivaten in Anlehnung an eine Literaturvorschrift führten nur zu Bildung von kristallinen Addukten ohne Chelat-Motiv. Die Umsetzung entsprechender Triphenyldihalogenoarsorane mit

selbigen Chelatbildnern ergab nach NMR-spektroskopischen Befunden die Bildung der gewünschten Produkte in Lösung.

Darstellungsversuche von Trisdiolatoarsenat(V)-Verbindungen hatten in keinem Fall das gewünschte Zielprodukt. Stattdessen wurde neben einem methoxysubstituierten Spiroarsoran und dem Arsenat-Salz eines aromatischen Amins ein zweikerniges Spiroarsoran erhalten, in welchem die Verbrückung durch ein Diol vermittelt wird. Die Reaktion von Pentakis-(2,2,2-trifluorethoxy)arsoran mit dem Dikaliumsalz des Ethan-1,2-diols bewirkte nach $^{75}\text{As}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Befunden die Bildung der gesuchten anionischen Komponente in Lösung.

Untersuchungen zur Hydrolysestabilität erbrachten ein heterogenes Bild. Während im Falle der hydroxysubstituierten Spiroarsorane zwar in einigen Fällen röntgenographisch die Anwesenheit von Wasser-Molekülen im Kristall bestätigt werden konnte, führt dies in Lösung bereits merklich zur Spaltung von As–O-Bindungen, welche durch die zusätzliche Gabe von Wasser noch verstärkt werden kann. Mit Ausnahme der sich von *trans*-Cyclohexan-1,2-diol und vom Methyl- α -D-mannopyranosid ableitenden, diolbasierten, phenylsubstituierten Spiroarsorane führt weder die Lagerung unter Atmosphärenbedingungen noch die Zugabe von Wasser zu einer Lösung der phenylsubstituierten Spiroarsorane zur Hydrolyse.

Am Beispiel der Reaktion Pinakol-Phenylarsonsäure konnten die Möglichkeiten und Grenzen der Synthese von phenylsubstituierten Spiroarsoranen aus wässrigen Systemen abgeleitet werden und durch die Bestimmung des pH-Existenzbereichs dieses Spiroarsorans die Grundlagen für ein neues Konzept der Bildung und Stabilität von Diolestern „saurer“ Elemente dargelegt werden.

10.5. Antimon-Verbindungen

Die Synthese von Spiroverbindungen des pentavalenten Antimons erwies sich als schwer planbar. Die Umsetzung von Phenylstibonsäure und deren Derivaten mit Diolen unter Bedingungen analog zur Synthese der korrespondierenden Arsen-Verbindungen führt nur bei Verwendung der sterisch anspruchsvollen Diole Pinakol und 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol zur Bildung des bekannten Spiro-Motivs. Parallel durchgeführte Kondensationsreaktionen mit Ethan-1,2-diol und racemischem *trans*-Cyclohexan-1,2-diol führten – auch unter milden Reaktionsbedingungen – zur Abspaltung der antimongebundenen Phenyl-Gruppe unter Bildung pseudo-hexakoordinierter Trisdiolatostiborane. Die Umsetzung mit Anhydroerythrit führt zur Bildung einer vierkernigen, gemischtvalenten Verbindung, in welcher ein Teil der Antimonatome – für sich genommen – als Untereinheit das Motiv der phenylsubstituierten Spiroverbindung zeigt.

Reaktionen zwischen Diolen, Polyolen, Kohlenhydraten und deren Derivaten sowie α -Hydroxycarbonsäuren und Triphenylstibanoxid führen – in Abhängigkeit von den gewählten Bedingungen bei der Synthese des antimonhaltigen Edukts – zu ein- und mehrkernigen, teils gemischtvalenten Antimon-Diol-Verbindungen, in welcher eine variable Zahl der antimongebundenen Phenyl-Gruppen abgespalten wurde.

Umesterungsversuche von Pentamethoxystiboran und *trans*-Cyclohexan-1,2-diol führ-

ten zur Bildung des Natriumsalzes des Tris-(*trans*-Cyclohexan-1,2-diolato)antimonat(V).

Weitere Umsetzungen von (kernsubstituierter) Phenylstibonsäure, Triphenylstibanoxid und Pentamethoxystiboran mit anderen Diolen, Polyolen und Kohlenhydrate und deren Derivate als Chelatbildner erbrachten die ausschließliche Eignung vicinaler Hydroxyl-Gruppen zur Chelatisierung des Antimonatoms; 1,3-Diole zeigten in keinem Fall Umsetzungen. Alle Versuche, einkristalline Verbindungen zu erhalten, scheiterten.

Für die erhaltenen einkernigen phenylsubstituierten Spirostiborane konnte ein Verschiebungsinkrement der Kohlenstoffatome erhalten werden.

Die Verbindungen zeigten keine Stabilität gegenüber Wasser.

10.6. Kohlenstoff-Verbindungen

Die Synthese symmetrischer und asymmetrischer (spirocyclischer) Derivate der Orthokohlensäure sollte Einblicke in die Chemie des tetrakoordinierten Siliciums ermöglichen. Die Umsetzung von Dichlordiphenoxymethan mit einer großen Zahl offenkettiger und cyclischer Diole führte zur Bildung symmetrischer Spiroorthocarbonate. Die Molekülstrukturen der Spiroverbindungen, die sich von Anhydroerythrit, *cis*-Cyclohexan-1,2-diol und *trans*-Cyclohexan-1,2-diol ableiten, konnten auf der Grundlage von Einkristall-Röntgenstrukturanalysen aufgeklärt werden. Auch diese Ergebnisse belegen die Fähigkeit furanoider und pyranoider Systeme zur Chelatisierung kleiner Zentralatome, womit erstmalig die prinzipielle Eignung dieser Anordnung von Hydroxyl-Gruppen auch für die Bindung an tetrakoordiniertes Silicium möglich erscheint. Die geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen ermöglicht die Isolation der Zwischenstufe der Substitutionsreaktionen an Dichlordiphenoxymethan.

Ausgehend von 2,2,-Dichlorbenzo[1,3]dioxol gelang die Synthese zahlreicher asymmetrischer Spiroderivate der Orthokohlensäure, in welchen die *ortho*-Phenylendioxy-Gruppe als konstanter Asymmetriefaktor fungiert.

Für alle Substanzen konnten Regeln für charakteristische NMR-Verschiebungen erarbeitet werden, welche bei unbekanntem Verbindungen Aussagen über Bindungsmodi erlaubt.

Anders als im Falle der zuvor beschriebenen Verbindungen können auch Diole, deren Hydroxyl-Gruppen sich nicht in vicinaler Position befinden, chelatisierend an das Kohlenstoffatom binden. Im Gegensatz zu Silicium ist die Bildung spirocyclischer Verbindungen bei Kohlenstoff auf sterisch wenig anspruchsvolle Diole beschränkt: alle Versuche, Pinakol oder 1,1'-Bicyclopentyl-1,1'-diol als Chelatbildner einzusetzen, schlugen fehl.

Versuche, an diese Modellverbindungen angelehnte Derivate ausgehend von Polyolen oder Kohlenhydraten und deren Derivaten zu synthetisieren, scheiterten in vielen Fällen. Nur für ein Derivat des Methyl- α -D-Glucopyranosids konnte die Bildung einer Spiroverbindung auch mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eindeutig belegt werden.

Die Zugabe von Wasser zu Lösungen der Substanzen in Deuteriochloroform führten nach NMR-spektroskopischen Befunden nicht zur Spaltung von C-O-Bindungen.

10.7. Selen-Verbindungen

Ausgehend von tetrakoordiniertem Selen konnten durch Substitutionsreaktionen Spiroselenurane synthetisiert werden, deren erfolgreiche Synthese insbesondere auf der Grundlage von $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren belegt werden konnte. In zwei Fällen gelang die Aufklärung der Molekülstrukturen mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und zeigt auch die prinzipielle Eignung *trans*-konfigurierter vicinaler Hydroxyl-Gruppen zur Chelatisierung des Selenatoms in dieser Substanzklasse.

Umsetzungen von Selenylchlorid und Selendioxid mit Diolen führen unter geeigneten Reaktionsbedingungen zur Bildung einer größeren Zahl cyclischer Selenite. Das erhaltene Datenmaterial – insbesondere NMR-spektroskopische Kenngrößen – erlaubt erste Aussagen über Bindungsmodi des Selen an bisher unbekanntes Verbindungen.

Die Umsetzung von Anhydroerythrit mit Selentetrachlorid führte – trotz strikt aprotischer Arbeitsweise – nicht zur Bildung des entsprechenden Spiroselenurans. Stattdessen konnte das cyclische Selenit diesen Diols erhalten werden.

Kontakt mit Wasser führt im Falle der Spiroselenurane zum Abbau des Spiromotivs unter Freisetzung der entsprechenden cyclischen Selenite. Letztere werden in Lösung durch Kontakt mit Wasser ebenfalls hydrolytisch gespalten, wobei der Zerfall in einigen Fällen erst nach mehreren Tagen vollständig ist.

10.8. Tellur-Verbindungen

Kondensationsreaktionen von Tellurdioxid mit vicinalen Diolen unter Säurekatalyse führten zur Bildung spirocyclischer Derivate der tellurigen Säure. Anhand des sich von *cis*-Cyclopentan-1,2-diol ableitenden Spirotellurans konnte exemplarisch NMR-spektroskopisch die *syn/anti*-Isomerisierung dieser Verbindungsklasse im Lösungsgleichgewicht nachgewiesen werden.

Für die synthetisierten Vertreter konnte auf der Grundlage kernresonanzspektroskopischer Daten ein erstes Modell zur Vorhersage der Bindungsmodi des Tellurs an bisher unbekanntes Verbindungen erarbeitet werden.

Orientierende Versuche belegen die Haltbarkeit der Verbindungen im kondensierten Zustand bei Lagerung unter atmosphärischen Bedingungen, zeigen jedoch die hydrolytische Zersetzung in Lösung bei Kontakt mit Feuchtigkeit an.

Das Tris(ethan-1,2-diolato)tellurat(VI) stellt den bisher einzigen Vertreter dieser Substanzklasse dar.

10.9. Weitere interessante präparative Ergebnisse

Neben zahlreichen weiteren einfachen Diolen, α -Hydroxycarbonsäuren und Syntheseintermediaten konnten die Molekülstrukturen wichtiger Verbindungen in ihrem molekularen Bau auf der Grundlage von Einkristall-Röntgenstrukturanalysen aufgeklärt werden.

Im Laufe der experimentellen Arbeiten konnte durch die Aufklärung der Kristallstruktur von Phenylstibonsäure als zwölkerniger Antimon-Phenyl-Oxo-Cluster ein mehr als

100-jähriges Rätsel der Molekül-Chemie gelöst werden.

Die Molekülstruktur des Tetrakis-(2,2,2-trifluorethoxy)selenurans stellt das erste Beispiel eines mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärten Oxyselenurans mit einwertigen Alkoholat-Gruppen dar. Die Verzerrung der axialen Se–O-Bindungslängen, welche im Widerspruch zu den Erwartungen des VSEPR-Modells steht, wird durch quantenchemische Berechnungen gestützt.

Mit Cyclobutan-1,2-dion konnte die Molekülstruktur der Stammverbindung eines bisher nur in sterisch überfrachteten Molekülen beobachteten Baumotivs der organischen Chemie erhalten werden.

Mit der Aufklärung der Molekülstruktur des Tetrachlorphenylarsorans konnte die bisher höchsthalogenierte, einkernige und neutrale Arsenverbindung in ihrem molekularen Bau gesichert werden

Das α -Thiophenquecksilberchlorid stellt das erste Beispiel eines quecksilberderivatierten Heterocyclus dar, welcher in seinem molekularen Bau gesichert werden konnte.

10.10. Quantenchemische Berechnungen

Die Ergebnisse der durchgeführten quantenchemischen Berechnungen an synthetisierten Verbindungen sowie ausgewählten Modellverbindungen zeigten gute Übereinstimmungen mit den experimentell gefundenen Werten für Bindungslängen und -winkel. Der Vergleich stereoisomerer Verbindungen erlaubte – im Rahmen der Fehlertoleranz der angewendeten Methode – qualitative Abschätzungen über relative Stabilitäten der einzelnen Konfigurations-Isomere.

Die Berechnung von NMR-Verschiebungen repräsentativer Vertreter der einzelnen Verbindungsklassen konnte im Rückgriff auf experimentelle Werte zur Ableitung linearer Beziehungen verwendet werden. Dieser erlauben einerseits die eindeutige Zuordnung von NMR-Signalen bisher nicht charakterisierter Verbindungen, andererseits werden Vorausagen über zu erwartende Verschiebungsbereiche ermöglicht.

Mittels NBO-Analysen konnte die Bindungssituation der entsprechenden Spiroverbindungen aufgeklärt und beschrieben werden.

Double, double toil and trouble,
fire burn and caldron bubble

*(Shakespeare - Die drei Hexen
aus Macbeth)*

Teil V.

Experimenteller Teil

11. Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Umsetzungen mit Phosphanen, Phosphoranen, Arsanen, Arsoranen, Stibanen, Stiboranen, Selenuranen und Telluranen sowie Selenylchlorid, Dichlordiphenoxymethan und 2,2-Dichlor-benzo[1,3]-dioxol wurden – soweit nicht anders angegeben – unter Inertbedingungen durchgeführt.

Hierzu wurden alle verwendeten Glasgeräte und Apparaturen, NMR-Rohre und Pasteurpipetten vor Arbeitsbeginn mindestens fünf Minuten bei ca. 550 °C im Vakuum ($p = 1.1 \cdot 10^{-2}$ mbar) ausgeheizt. Voll- und Messpipetten wurden vor Gebrauch ebenfalls mindestens fünf Minuten unter ständigem Stickstoffdurchstrom bei 550 °C ausgeheizt.

Alle präparativen Arbeitsschritte sowie das Abfüllen von Substanzproben für NMR-spektroskopische, schwingungsspektroskopische, massenspektrometrische, optische und röntgenstrukturanalytische Untersuchungen sowie für die Elementaranalysen wurden unter Verwendung der üblichen Schlenk-Technik in geschlossenen Systemen oder unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) durchgeführt. Der verwendete Stickstoff der Reinheit 5.0 entstammte der zentralen Hausleitung und wurde ohne weitere Aufbereitung eingesetzt.

Die Synthese der als Edukte eingesetzten Phosphane, Phosphorane, Arsane, Arsorane, Stibane, Stiborane, Selenurane und Tellurane erfolgte durchgehend in Dreihals- und Zweihalskolben, die Umsetzungen der genannten Substanzen mit Diolen, Polyolen, Aminosäuren, Hydroxycarbonsäuren, Kohlenhydraten und deren Derivaten wurden sowohl in Schlenk-Kolben als auch in Schlenk-Rohren sowie – in seltenen Fällen – teilweise einfachen Rundkolben ohne besondere Schutzgasvorrichtung vorgenommen.

Zur Dosierung von Flüssigkeiten wurden bei Mengen über 2.0 mL Glaspipetten verwendet, bei darunterliegenden Volumina wurde vorzugsweise auf Eppendorf-Pipetten zurückgegriffen. Die verwendeten Einwegtips wurden keiner besonderen Vorbehandlung oder Trocknung unterzogen. Die Einwaage hygroskopischer Feststoffe erfolgte für Reaktionen unter Beteiligung hydrolyseempfindlicher Substanzen in Schlenk-Gefäßen, die Zugabe fester Substanzen zum Reaktionsgemisch erfolgte in diesem Fall stets im kontinuierlichen Stickstoffgegenstrom.

Reaktionen mit Arsensäure, Phenylarsonsäure sowie deren kernsubstituierten Derivaten, Phenylstibonsäure sowie deren kernsubstituierten Derivaten, Methanbisarsonsäure, *o*-Phenylendiarsonsäure, *p*-Phenylendiarsonsäure, Selendioxid und Tellurdioxid wurden ohne besondere Schutzmaßnahmen gegen Luftfeuchtigkeit und/oder Sauerstoffzutritt durchgeführt. Neben normalen Rundkolben kamen hierbei auch Reagenzgläser sowie kleine Rollrand-Präparatgläser als Reaktionsgefäße zum Einsatz.

Die genauen Trocknungsmethoden aller sonstigen Edukte sowie der verwendeten Lösemittel können Tabelle 11.1 auf der nächsten Seite entnommen werden.

Die im Laufe der Synthesen eingesetzten verdünnten Säuren wurden durch Mischen

Tabelle 11.1.: Trocknungsmethoden der verwendeten Reagenzien und Lösemittel.

Lösemittel	Trocknungsmethode
Acetonitril	Calciumhydrid
Benzol	Molekularsieb 4 Å
	Natrium-Benzophenon
Chloroform	Molekularsieb 4 Å
Cyclohexan	Molekularsieb 4 Å
Dichlormethan	Molekularsieb 4 Å
Diethylether	Molekularsieb 4 Å
	Natrium-Benzophenon
Ethan-1,2-diol	Molekularsieb 4 Å
Tetrahydrofuran	Molekularsieb 4 Å
	Natrium-Benzophenon
Toluol	Molekularsieb 4 Å

der entsprechenden konzentrierten Säuren mit Wasser hergestellt, die verwendeten verdünnten Laugen wurden durch Lösen der entsprechenden Hydroxide jeweils frisch vor Beginn der Synthese angesetzt.

Die Raum-Dichten der Masse flüssiger Produkte und Intermediate wurde durch Auswaage eines definierten Substanzvolumens und anschließender Umrechnung auf g cm^{-3} bestimmt.

Eine Optimierung der Ausbeuten der nachfolgend beschriebenen Synthesen erfolgte in keinem Fall.

12. Analytische Methoden – Verwendete Geräte

12.1. NMR-Spektroskopie

Kernmagnetische Resonanzspektren wurden an Spektrometern des Typs *JEOL Eclipse 270*, *JEOL Eclipse 400* und *JEOL EX-400* aufgenommen. Die Auswertung der Daten erfolgte mit den Programmpaketen DELTA der Firma JEOL und NUTS der Firma ACORN.

Die Verschiebungswerte der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie wurden – falls dem Lösemittel kein TMS hinzugefügt worden war – jeweils auf das Signal des deuterierten Lösemittels als sekundärem, internen Standard bezogen.^[133] Wurden direkt Reaktionslösungen ohne deuteriertes Lösemittel NMR-spektroskopisch untersucht, so wurden jeweils 0.1 mL TMS als primärer interner Standard zugegeben. In allen anderen Fällen wurden externe Standards verwendet, die Tabelle 12.1 entnommen werden können.

Hochfeldverschiebungen werden jeweils durch negative, Tieffeldverschiebungen durch positive Zahlenwerte angegeben.

Sofern nicht anders vermerkt, handelt es sich bei den aufgeführten Signalen jeweils um einzelne Linien (Singulets).

12.2. Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktometrische Messungen an Einkristallen wurden an Diffraktometern des Typs *Nonius Kappa CCD*, *Stoe IPDS* und *Oxford XCalibur 3* durchgeführt.

Die Kristallauswahl erfolgte an Mikroskopen des Typs *LEICA MZ6* mit Polarisations-Einrichtung. Hierzu wurden die Kristalle nach Bedarf in Paraffinöl, Silikonöl oder vollständig entgastem, perfluoriertem Paraffinöl polarisationsoptisch überprüft und die zu

Tabelle 12.1.: Verwendete externe Standards für die NMR-Spektroskopie.

NMR-aktiver Kern	externer Standard
^{14}N	H_3CNO_2
^{15}N	H_3CNO_2
^{31}P	<i>ortho</i> -Phosphorsäure ($w = 85\%$)
^{77}Se	$\text{Se}(\text{CH}_3)_2$
^{125}Te	$\text{Te}(\text{CH}_3)_2$

vermessenden Kristalle mit etwas Schliffett auf der Goniometernadel befestigt. Für Messungen bei Raumtemperatur wurde der zu untersuchende Kristall mit Zwei-Komponenten-Klebstoff der Marke *UHU* fixiert.

Für Untersuchungen bei tiefer Temperatur (-73 °C und -173 °C) wurden die Kristalle für die gesamte Dauer der Messung unter einen kontinuierlichen Stickstoffstrom gebracht. Die Kühlung wurde mittels eines *Cryostream* der Firma OXFORD CRYOSYSTEMS vorgenommen.

Die Strukturlösung erfolgte mit den Programmpaketen SIR97^[134] und SHELXS-97^[135], die Strukturverfeinerung mittels SHELXL-97^[135]. Die Ergebnisse der Strukturverfeinerung wurden mit PLATON^[136] analysiert und auf mögliche höhere Symmetrie hin überprüft.

Im Laufe der Strukturverfeinerung wurde bei Datensätzen, welche die Flächen des jeweils vermessenen Kristalls umfassten, eine Absorptionskorrektur durchgeführt, deren Details den Tabellen im Anhang entnommen werden können. Neben Korrekturen auf numerischer Basis mittels des Programms X-RED^[137] der Firma STOE & CIE GMBH – in einigen Fällen wurde hierbei zunächst eine Optimierung der Kristallgestalt mit Hilfe des Programms X-SHAPE^[138] selbiger Firma vorgenommen – wurde bei Datensätzen, welche auf dem Diffraktometer der Marke *Oxford XCalibur 3* erstellt wurden, eine analytische Absorptionskorrektur mit dem im Programm PLATON^[136] implementierten Algorithmus nach DE MEULENAER und TOMPA verwendet^[139]. Selbiges gilt – von wenigen Ausnahmen abgesehen – für sämtliche Messungen am Diffraktometer der Marke *Stoe IPDS*. Bei röntgenographischen Studien, welche am Diffraktometer des Typs *Nonius Kappa CCD* nach Austausch des Graphitmonochromators gegen einen Spiegel durchgeführt wurden, konnten weder numerische, noch analytische Absorptionskorrekturen angewendet werden. In diesen Fällen lagen bereits von Beginn an durch die Scalepack-Software^[140] korrigierte Daten vor. Bei Bedarf – d.h. in Fällen, in denen nach vollständiger Identifikation des Zellinhalts das Produkt aus dem linearen Absorptionskoeffizienten μ und dem einer dem Rauminhalt des vermessenen Kristalls entsprechenden Kugel zugehörigen Radius einen Wert von ≥ 0.2 erreicht oder überschreitet – konnte eine weitergehende Korrektur mit Hilfe des Programms SADABS^[141] vorgenommen werden.

Die graphische Darstellung der Strukturen sowie die Abbildungen der Zellplots erfolgte mit Hilfe von ORTEP 3^[142].

Die Analyse intermolekularer Kontakte erfolgte mit MERCURY^[143] und Schakal 99^[144].

12.3. Massenspektrometrie

Massenspektren wurden mit einem Spektrometer des Typs *JEOL JMS-700* angefertigt. Hochauflösende Massenspektren wurden an einem Spektrometer der Marke *Finnigan MAT 95* gemessen.

12.4. CHN-Elementaranalysen

Die Bestimmung des prozentualen Massengehalts der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel der synthetisierten Verbindungen wurde an einem *Elementar Vario EL* System vorgenommen.

Die Bestimmung des prozentualen Massengehalts der Halogene Chlor, Brom und Iod erfolgte nach der Methode von W. SCHÖNIGER^[145,146] und wurde mit Hilfe eines *Metrohm Titroprocessor 672* durchgeführt.

Die Untersuchung arsen- und quecksilberhaltiger, sowie in zahlreichen Fällen antimonhaltiger Proben war hinsichtlich der Gefahr der Abscheidung schwer entfernbare Verbrennungsprodukte auf den Absorbersäulen des CHN-Analysators nicht möglich.

Eine Elementaranalyse wurde als korrekt eingestuft, wenn die absolute Abweichung bei weniger oder gleich 0.3 % (feste Substanz) bzw. weniger oder gleich 0.5 % (flüssige Substanz) vom theoretisch ermittelten Wert lag. In einigen Fällen konnte aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der zu untersuchenden Substanzen kein dieser Maxime entsprechendes Analysenergebnis erhalten werden. Die erhaltenen Werte werden jedoch in jedem Fall bei den jeweiligen Verbindungen angeführt.

12.5. ICP-AES-Analysen

Die Bestimmung des prozentualen Massengehalts von Metallen, Halbmetallen sowie Phosphor, Schwefel, Selen und Tellur wurde an einem *Varian-VISTA Simultan-Spektrometer* mit Autosampler sowie einem *Perkin Elmer 1100B* mit Graphitrohr-Einheit *HGA 700* und Autosampler durchgeführt.

Der Aufschluss der Substanzen erfolgte durch Zersetzung mit Salpetersäure und Perchlorsäure, gegebenenfalls unter erhöhten Druck- und Temperaturbedingungen. Bei Bedarf wurde eine Mikrowelle eingesetzt.

12.6. Schwingungsspektroskopie

Infrarot-Spektren wurden sowohl an einem *Perkin Elmer Spectrum BX* FT-IR-Gerät mit einer *Smiths DuraSAMPLIR II* ATR-Einheit, als auch an einem *JASCO FT-IR-460-Plus*-Gerät mit einer *JASCO PIKE MIRacle* ATR-Einheit in Substanz gemessen.

Die Aufnahme von IR-Spektren hydrolyse- und sauerstoffempfindlicher Substanzen wurde an einem Bruker IFS 66v/S FTIR Spektrometer vorgenommen. Die Messung der Proben erfolgte in Substanz, als KBr-Pressling oder als Nujol-Verreibung.

12.7. Raman-Spektroskopie

Raman-Spektren wurden mittels eines *Perkin Elmer 2000 NIR* FT-Raman-Spektrometers (Nd-YAG-Laser, $\lambda = 1064$ nm) gemessen. Die Proben wurden als Reinsubstanz in gewöhnlichen Glasröhrchen (\varnothing 1 mm) mit einer Laser-Leistung von 100 mW in 100 Scans vermessen.

12.8. UV-VIS-Spektroskopie

UV-VIS-Spektren in Lösung wurden auf einem Spektrometer des Typs *Varian CARY 50 Bio UV-Visible Spectrophotometer* in Quarzglas-Küvetten gemessen. Eine Thermostatisierung der Proben erfolgte nicht, die Probenkammer wurde nicht evakuiert.

Die Messungen erfolgten im Bereich zwischen 1100 nm und 190 nm, wobei eine Scan-Geschwindigkeit von 300 nm min⁻¹ gewählt wurde.

12.9. Brechungsindex-Messungen

Brechungsindices flüssiger Verbindungen wurden auf einem *Schmidt-Haensch DUR W2* System in Reflexion bei einer Temperatur von 25 °C ermittelt. Die Thermostatisierung der Flüssigkeitsfilme erfolgte mittels eines *HAAKE B5* Wasserbades mit einer *Haake F6* Steuerungseinheit.

12.10. Drehwert-Bestimmung

Die Messung des optischen Drehwerts chiraler Proben wurde auf einem *Jasco P-1020 Polarimeter* System durchgeführt. Die Probe wurde dazu im jeweils genannten Lösemittel in einer Glas-Küvette vorgelegt und mittels eines *HAAKE Fisions F3* Wasserbades auf 25 °C temperiert.

12.11. Schmelzpunkt-Bestimmungen

Schmelzpunkte fester Proben wurden mit einem *Büchi B-540* Schmelzpunktmessgerät in unverschlossenen Glaskapillaren bestimmt. Die erhaltenen Werte sind jeweils nicht korrigiert.

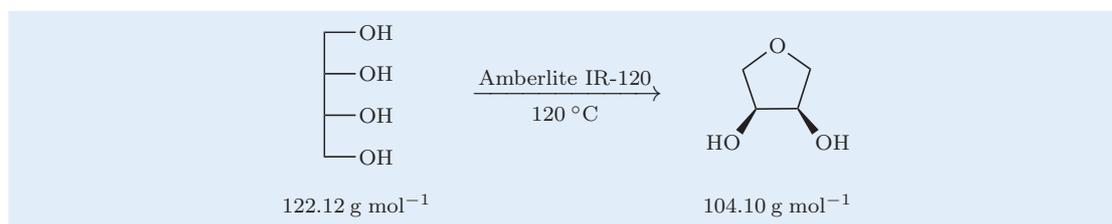
13. Chemikalien, Reagenzien und Lösemittel

Substanz	CAS-Nr.	Reinheit/Spezifikation	Bezugsquelle
Acetonitril	75-05-8	für die Spektroskopie UVASOL®	MERCK
Amberlite IR-120	39389-20-3	LAB	MERCK
Benzol	71-43-2	purum; free of thiophene; ≥ 99 % (GC)	Fluka
		99.5 %	GRÜSSING
		zur Synthese	MERCK
		analytical reagent	NormaPur
Celite	91053-39-3	Filterhilfsmittel, leicht gegläht	Fluka
Chloroform-d ₁	865-49-6	99.8 atom % D	Aldrich
		d, 99.8 %	Cambridge Isotope Laboratories, Inc.
		99.8 %	Deutero GmbH
		99.80 %D, H ₂ O < 0.01 %	euriso-top
Cyclohexan	110-82-7	für die Spektroskopie UVASOL®	MERCK
Cyclohexanon	108-94-1	puriss p.a. ≥ 99.5 % (GC)	Fluka
Dichlormethan	75-09-2	extra dry, with molecular sieves, water < 50ppm, stab.	ACROS
		puriss. p.a., ≥ 99.9 %	Fluka
Diethylether	60-29-7	p.a.	Staub
Dimethylsulfoxid-d ₆	2206-27-1	99.9 Atom % D	Aldrich
meso-Erythrit(ol)	149-32-6	99.0 %	ACROS
		BioChemica, ≥ 99.0 % HPLC	Fluka
		99 %	Alfa Aesar
Kaliumcarbonat	584-08-7	p.a.	Fluka
		Analytical reagent grade	Fisher Scientific
Magnesium	7439-95-4	z.S.	Fluka
Magnesiumsulfat	7487-88-9	99 % reinst DAC, entwässert	GRÜSSING
Molekularsieb 4 Å	70955-01-0	8 to 12 mesh	ACROS
		1 – 2 mm	Avocado
		0.3 nm	MERCK
Natriumchlorid	7647-14-5	p.a.	MERCK
n-Pentan	109-66-0	p.a.	Staub
Phenylarsonsäure	98-05-5	97 %	ACROS
Quecksilber(II)chlorid	7487-94-7	p.a.	ACROS
		puriss. p.a. ACS; ≥ 99,5 % (KT)	Fluka
		analytical reagent	VWR

Substanz	CAS-Nr.	Reinheit/Spezifikation	Bezugsquelle
Tetrahydrofuran	109-99-9	ultratrocken, mit Molekularsieb, Wasser <50ppm puriss.; absolute; over molecular sieves ($H_2O \leq 0.005\%$)	ACROS Fluka
Titantetrachlorid	7550-45-0	99 % purum, $\geq 98.0\%$ (AT)	ABCR Fluka
Toluol	108-88-3	puriss., absolut, über Molekular- sieb, ($H_2O \leq 0.005\%$), $\geq 99.7\%$ (GC)	
Tris(<i>N,N</i> -dimethylamino)phosphan	Fluka 1608-26-0	purum, $\geq 97.0\%$ (GC)	Fluka
Wasser	7732-18-5	deionisiert	Hausanlage

13.1. Synthese von Edukten

13.1.1. Synthese von Anhydroerythrit



Literatur: F. H. OTEY, C. L. MEHLTRETTER, A simple preparation of 1,4-anhydroerythritol, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 1673.

Ausgangsstoffe: *meso*-Erythrit, saurer Ionentauscher Amberlite IR-120, Molekularsieb (4 Å), Dichlormethan (absoluiert nach Tabelle 11.1 auf Seite 137).

Durchführung: In einem 250-mL-Rundkolben werden 50.00 g (409 mmol) *meso*-Erythrit und 5.04 g Amberlite IR-120 vermengt. Der Kolbeninhalt wird anschließend unter Rühren mit einem Heizpilz aufgeschmolzen und das entstehende Rohprodukt sofort über eine Vigreux-Kolonnen im Vakuum laufend abdestilliert ($p = 3.5$ mbar, $T = 113$ °C am Kopf der Kolonne).

Zur Trocknung wird das gesamte Rohprodukt in 150 mL Dichlormethan aufgenommen und die Lösung drei Tage über 35 g Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt. Nach Filtration vom Trockenmittel (einmaliges Nachspülen mit 25 mL Dichlormethan) wird das Lösemittel im Vakuum vollständig abgezogen und das verbleibende, schwachgelbliche Öl abschließend ein weiteres Mal destilliert (identische Temperatur- und Druckbedingungen).

Man erhält eine farblose, wasserklare, ölige und geruchlose Flüssigkeit, die bei Lagerung bei 4 °C langsam zu einem farblosen, kristallinen Feststoff erstarrt.

Ausbeute: 31.29 g (301 mmol), 73.6 % d. Th.

Erscheinungsbild: Nahezu farb- und geruchlose, niederviskose, wasserklare Flüssigkeit, $\rho = 1.38$ g cm⁻³.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 270.2 MHz, 24 °C) δ /ppm: 4.71 (d, 2 H, $J = 3.79$ Hz, OH), 4.04–3.96 (m, 2 H, CHOH), 3.76–3.71 (m, 2 H, CH₂O), 3.47–3.42 (m, 2 H, CH₂O).

¹³C{¹H}-NMR (DMSO-d₆, 67.9 MHz, 26 °C) δ /ppm: 72.1 (CH₂O), 70.9 (CHOH).

Elementaranalyse C₄H₈O₃, gefunden (berechnet): C 45.99% (46.15%), H 7.89% (7.75%).

MS (DEI⁺) m/z (rel. Intensität): 105 (48, [M+H]⁺), 104 (13, [M]⁺), 87 (43, [M-OH]⁺), 70 (0.4, [M-2OH]⁺).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ (Intensität): 3381 (s), 2949 (s), 2877 (s), 1466 (m), 1416 (m), 1364 (m), 1335 (m), 1213 (m), 1128 (s), 1058 (s), 992 (m), 904 (m), 874 (m), 736 (w), 661

(w), 558 (w), 418 (w).

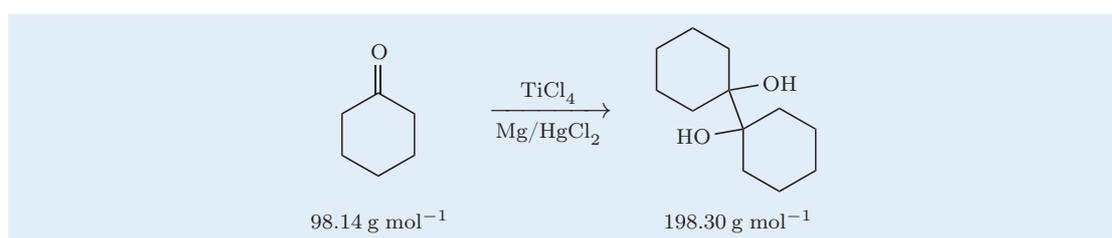
Raman (in Substanz) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ (Intensität): 3363 (22), 2954 (100), 2880 (81), 1478 (51), 1294 (28), 1215 (37), 1125 (29), 989 (26), 907 (54), 859 (89), 735 (22), 562 (43), 388 (32).

UV-VIS (Acetonitril) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: keine diskreten Absorptionsmaxima im Bereich zwischen 195.0 nm und 1100.0 nm.

UV-VIS (Cyclohexan) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: keine diskreten Absorptionsmaxima im Bereich zwischen 195.0 nm und 1100.0 nm.

Brechungsindex: $n_{\text{D}}^{25} = 1.4733$.

13.1.2. Synthese von 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol



Literatur: E. J. COREY, R. L. DANHEISER, S. CHANDRASEKARAN, New Reagents for the Intermolecular Pinacolic Coupling of Ketones and Aldehydes, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 260–265.

Ausgangsstoffe: Cyclohexanon, Quecksilber(II)chlorid, Magnesium, Titan-tetrachlorid, Tetrahydrofuran (absoluiert nach Tabelle 11.1 auf Seite 137), Diethylether, *n*-Pentan, Kaliumcarbonat, Natriumchlorid, Wasser, Magnesiumsulfat, Celite.

Durchführung: In einem 1000-mL-Dreihalskolben mit zwei aufgesetzten Tropftrichtern und Druckausgleichsventil werden 1.74 g (6.40 mmol) Quecksilber(II)chlorid in 100 mL Tetrahydrofuran gelöst, unter kräftigem Rühren mit 5.83 g (240 mmol) Magnesium-Spänen versetzt und 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die graue, trübe Flüssigkeit wird anschließend mit Hilfe einer Pipette abgezogen und der zurückbleibende Feststoff dreimal mit jeweils 50 mL Tetrahydrofuran etwa eine Minute digerierend gewaschen. Anschließend wird das mattgraue Amalgam in 200 mL Tetrahydrofuran aufgenommen.

Hierzu tropft man unter Kühlung mittels eines Isopropanol-Trockeneis-Bades auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ über einen Zeitraum von 30 Minuten 13.16 mL (22.76 g, 120 mmol) Titan-tetrachlorid, wobei jeder Tropfen unter heftigem Zischen, deutlicher Erwärmung und starker Gas- und Rauchentwicklung mit dem Amalgam reagiert, gleichzeitig fällt ein gelb-grüner Feststoff aus.

Anschließend wird bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ über einen Zeitraum von 40 Minuten eine Lösung von 8.29 mL (7.85 g, 80.0 mmol) Cyclohexanon in 80 mL Tetrahydrofuran zum Reaktionsgemisch getropft und der Ansatz weitere 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Der Kolbeninhalt färbt sich dabei intensiv blauschwarz.

Zur Beendigung der Reaktion werden dem Ansatz dann in kleinen Portionen insgesamt 20 mL gesättigter, wässriger Kaliumcarbonat-Lösung hinzugefügt (deutliche Gasentwicklung), der Kolbeninhalt weitere 15 Minuten bei 0 °C gerührt, mit 500 mL Diethylether verdünnt und anschließend mit Hilfe von Celite über eine Nutsche filtriert.

Der Filterkuchen wird noch zweimal mit je 150 mL Diethylether gewaschen und die vereinigten organischen Phasen werden im Scheidetrichter fünfmal mit jeweils etwa 50 mL gesättigter, wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen, wodurch die anfänglich blauschwarze organische Phase klar gelb wird.

Diese wird über Magnesiumsulfat getrocknet, nach Filtration vom Trockenmittel am Rotationsverdampfer von den flüchtigen Komponenten befreit und der erhaltene, gelbe, Feststoff aus siedendem *n*-Pentan-Diethylether (Volumenverhältnis 1:1) umkristallisiert.

Man erhält farblose, klare, gutausgebildete, glänzende Kristallnadeln von dumpfem Geruch.

Ausbeute: 5.67 g (28.6 mmol), 71.5 % d. Th.

Erscheinungsbild: Farblose Kristallnadeln von dumpfem Geruch.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 270.2 MHz, 23 °C) δ/ppm: 3.54 (s, 2 H, OH), 1.61–1.23 (m, 8 H, CH₂), 1.08–0.94 (m, 2 H, CH₂).

¹³C{¹H}-NMR (DMSO-d₆, 67.9 MHz, 26 °C) δ/ppm: 74.2 (COH), 29.9 (CH₂), 25.7 (CH₂), 21.5 (CH₂).

Elementaranalyse C₁₂H₂₂O₂, gefunden (berechnet): C 72.49 % (72.68 %), H 11.45 % (11.18 %).

MS (DEI⁺) *m/z* (rel. Intensität): 198 (0.2, [M]⁺), 181 (0.1, [M – OH]⁺), 164 (0.2, [M – 2OH]⁺), 99 (100, [M – C₆H₁₁O]⁺).

IR (in Substanz) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ (Intensität): 3454 (m), 3345 (w), 2932 (s), 2852 (m), 1446 (m), 1350 (m), 1310 (w), 1248 (w), 1191 (w), 1178 (w), 1123 (m), 1107 (m), 1073 (w), 1059 (w), 1035 (m), 1018 (w), 959 (s), 929 (w), 907 (m), 868 (w), 841 (m), 817 (m), 793 (w), 703 (w), 666 (w).

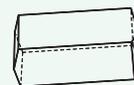
Raman (in Substanz) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ (Intensität): 2936 (100), 2853 (46), 1465 (9), 1450 (26), 1349 (10), 1283 (21), 1075 (12), 1048 (23), 981 (10), 972 (11), 855 (33), 842 (15), 708 (49), 514 (10), 438 (8), 346 (7), 281 (42).

UV-VIS (Acetonitril) λ_{max} /nm: keine diskreten Absorptionsmaxima im Bereich zwischen 195.0 nm und 1100.0 nm.

UV-VIS (Cyclohexan) λ_{max} /nm: keine diskreten Absorptionsmaxima im Bereich zwischen 195.0 nm und 1100.0 nm.

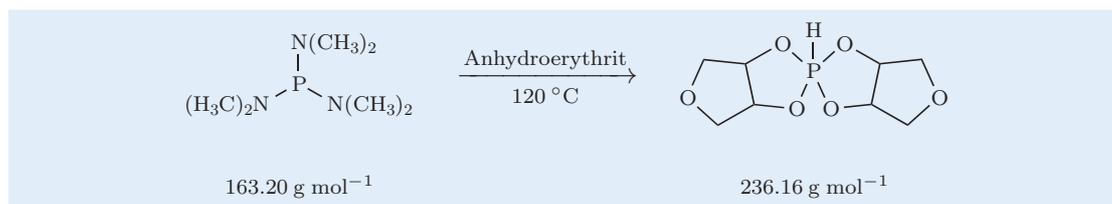
Schmelzpunkt: 129.8–130.7 °C (scharf).

Röntgenstrukturanalyse: vgl. Supplement; geeignete Kristalle durch Umkristallisation aus siedendem *n*-Pentan-Diethylether (Volumenverhältnis 1:1). Farbloses Plättchen, Datensatz mo131, Kristallsystem: triklin, Raumgruppe: $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 9.9040(5) \text{ \AA}$, $b = 10.0271(18) \text{ \AA}$, $c = 17.984(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 73.77(2)^\circ$, $\beta = 86.765(13)^\circ$, $\gamma = 83.574(9)^\circ$, $V = 1703.4(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 6$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.160 \text{ g cm}^{-3}$, $T = 200(2) \text{ K}$.



13.2. Synthese der kristallinen Verbindungen

13.2.1. Synthese von $\text{P(H)(AnErytH}_2)_2$ (1)



Literatur: H. J. LUCAS, F. W. MITCHELL, JR., C. N. SCULLY, Cyclic Phosphites of Some Aliphatic Glycols, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 5491–5497; É. E. NIFANT'EV, M. K. GRACHEV, S. YU. BURMISTROV, L. K. BASYANINA, Quantitative Investigation of the Effect of Amine Hydrochloride on the Alcoholysis of Tervalent Phosphorus Acids, *Russ. J. Gen. Chem.* **1988**, *58*, 895–899 (Original: *Zhur. Obsh. Khim.* **1987**, *58*, 1011–1015).

Ausgangsstoffe: Tris(*N,N*-dimethylamino)phosphan, Anhydroerythrit (synthetisiert nach Vorschrift 13.1.1 auf Seite 145), Toluol (absoluiert nach Tabelle 11.1 auf Seite 137).

Durchführung: In einem 100-mL-Schlenk-Kolben werden 3.64 mL (3.26 g, 20.0 mmol) Tris(*N,N*-dimethylamino)phosphan und 3.02 mL (4.16 g, 40.0 mmol) Anhydroerythrit in 20 mL Toluol vorgelegt und für vier Stunden unter Rückfluss erhitzt.

Nach beendeter Heizphase lässt man den Kolbeninhalt über Nacht auf Raumtemperatur erkalten, wodurch ein farbloser, kristalliner Feststoff erhalten wird.

Man erhält kleine, farblose Kristallplättchen von dumpfem Geruch.

Ausbeute: 1.42 g (6.01 mmol), 30.1 % d. Th.

Erscheinungsbild: Kleine, farblose Kristallplättchen von dumpfem Geruch.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270.2 MHz, 22 °C) δ/ppm : 7.26 (d, $J = 832 \text{ Hz}$, PH), 7.15 (d, $J = 831 \text{ Hz}$, PH), 7.13 (d, $J = 822 \text{ Hz}$, PH), 4.64–4.53 (m, HCO), 4.09–3.88 (m, CH_2), 3.50–3.41 (m, CH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 67.9 MHz, 25 °C) δ/ppm : 75.5 (d, $J_{\text{PC}} = 1.8 \text{ Hz}$, CH), 74.7 (d, $J_{\text{PC}} = 3.2 \text{ Hz}$, CH_2), 74.66 (CH_2), 74.5 (CH), 74.3 (d, $J_{\text{PC}} = 2.1 \text{ Hz}$, CH_2), 74.2 (d,

$J_{\text{PC}} = 1.2 \text{ Hz}$, CH_2), 74.1 (d, $J_{\text{PC}} = 1.2 \text{ Hz}$, CH), 73.8 (CH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 109.4 MHz, 25 °C): -18, -20, -22.

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 109.4 MHz, 25 °C) δ/ppm : -18 (dq, $^1J_{\text{PH}} = 833 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PH}} = 16.4 \text{ Hz}$), -20 (dq, $^1J_{\text{PH}} = 822 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PH}} = 12.0 \text{ Hz}$), -22 (dm, $^1J_{\text{PH}} = 832 \text{ Hz}$).

Elementaranalyse $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_6\text{P}$, gefunden (berechnet): C 40.65 % (40.69 %), H 6.26 % (5.55 %).

ICP-AES $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_6\text{P}$, gefunden (berechnet): P 12.48 % (13.12 %).

MS (DCI^+) m/z (rel. Intensität): 237 ($[\text{M}^+\text{H}]^+$), 151 ($[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2^+\text{H}]^+$).

IR (in Substanz) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ (Intensität): 2988 (w), 2940 (m), 2901 (w), 2844 (m), 2725 (w), 2675 (w), 2647 (w), 2439 (w), 1463 (w), 1448 (w), 1374 (w), 1352 (w), 1336 (w), 1286 (w), 1263 (w), 1233 (w), 1204 (w), 1103 (s), 1060 (m), 1032 (s), 996 (w), 947 (m), 906 (s), 891 (s), 845 (s), 782 (m), 728 (s), 711 (s), 652 (m), 631 (m), 584 (w).

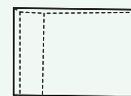
Raman (in Substanz) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ (Intensität): 2995 (100), 2981 (43), 2942 (67), 2906 (38), 2845 (44), 2437 (32), 1462 (37), 1337 (14), 1264 (17), 1205 (13), 1106 (16), 1057 (22), 945 (31), 913 (38), 869 (22), 817 (8), 757 (41), 730 (48), 588 (17), 526 (25), 481 (12), 336 (25), 183 (18).

UV-VIS (Acetonitril) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: keine diskreten Absorptionsmaxima im Bereich zwischen 195.0 nm und 1100.0 nanometer.

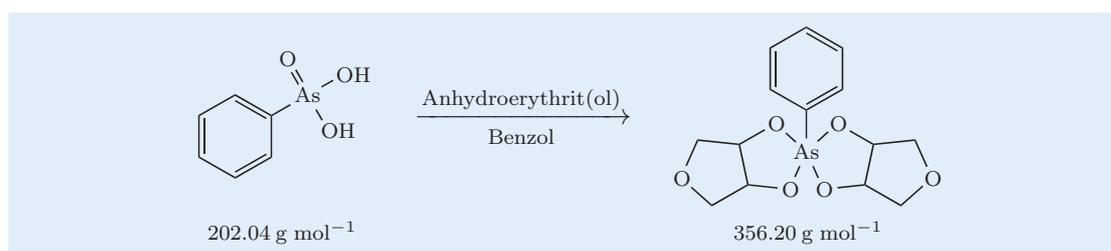
UV-VIS (Cyclohexan) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: keine diskreten Absorptionsmaxima im Bereich zwischen 195.0 nm und 1100.0 nanometer.

Schmelzpunkt: 110.9–113.5 °C (scharf).

Röntgenstrukturanalyse: vgl. Abschnitt 3.1.1.1 auf Seite 9; geeignete Kristalle unmittelbar aus auskristallisiertem Produkt. Farbloser Block, Datensatz ln469, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: $P 2_1$ (Nr. 4), $a = 4.5249(5) \text{ \AA}$, $b = 18.1917(19) \text{ \AA}$, $c = 6.3825(6) \text{ \AA}$, $\beta = 110.497(6)^\circ$, $V = 492.12(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.594 \text{ g cm}^{-3}$, $T = 200(2) \text{ K}$.



13.2.2. Synthese von $\text{As}(\text{Ph})(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (6)



Literatur: E. J. SALMI, K. MERIVUORI, E. LAAKSONEN, Über die Kondensationsprodukte von Alkyl- und Arylarsensäuren mit Alkoholen, Glykolen und α -Oxycarbonsäuren, *Suomen Kemistilehti B* **1946**, 19B, 102–108.

Ausgangsstoffe: Phenylarsensäure, Anhydroerythrit (synthetisiert nach Vorschrift 13.1.1)

auf Seite 145), Benzol (absolutiert nach Tabelle 11.1 auf Seite 137), Toluol (absolutiert nach Tabelle 11.1 auf Seite 137).

Durchführung: In einem 100-mL-Schlenk-Kolben werden 1.01 g (5.00 mmol) Phenylarsonsäure und 0.754 mL (1.04 g, 10.0 mmol) Anhydroerythrit in 50 mL Benzol vorgelegt und die so erhaltene Suspension am Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt.

Nach etwa 5 Stunden verbleibt etwas farbloser Rückstand, der mittels einer Schlenk-Fritte abgetrennt wird. Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösemittel befreit und der erhaltene schwachgelbe Feststoff aus etwa 6 mL siedendem Toluol umkristallisiert.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisiert das Produkt innerhalb von zwei Tagen aus.

Man erhält mittelgroße, farb- und geruchlose, wasserklare Kristallplättchen und -blöckchen.

Ausbeute: 1.323 g (3.71 mmol), 74.2 % d. Th.

Erscheinungsbild: Farb- und geruchlose, mittelgroße, wasserklare Kristallplättchen und -blöckchen.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270.2 MHz, 23 °C) δ/ppm : 7.92–7.79 (m, H_{ar}), 7.60–7.39 (m, H_{ar}), 7.23–7.13 (m, H_{ar}), 4.63–4.60 (m, CH), 4.26–4.22 (m, CH), 4.00–3.95 (m, CH), 3.74–3.60 (m, CH), 3.49–3.44 (m, CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 67.9 MHz, 24 °C) δ/ppm : 136.3 (C_{ar}), 134.9 (C_{ar}), 134.2 (C_{ar}), 132.7 (C_{ar}), 132.5 (C_{ar}), 132.2 (C_{ar}), 131.2 (C_{ar}), 131.0 (C_{ar}), 129.6 (C_{ar}), 129.1 (C_{ar}), 128.5 (C_{ar}), 128.2 (C_{ar}), 75.0 (CH_2), 74.9 (CH_2), 74.8 (CH_2), 74.7 (CH_2), 72.4 (HCO), 72.2 (HCO), 71.34 (HCO), 71.33 (HCO).

Elementaranalyse $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{AsO}_6$, gefunden (berechnet): nicht möglich wegen Arsen.

ICP-AES $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{AsO}_6$, gefunden (berechnet): As 20.17 % (21.03 %).

MS (DEI^+) m/z (rel. Intensität): 356 (1, $[\text{M}]^+$), 254 (88, $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3]^+$), 152 (100, $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3]^+$).

IR (in Substanz) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ (Intensität): 2966 (m), 2956 (m), 2941 (m), 2868 (m), 1481 (w), 1470 (w), 1455 (w), 1439 (m), 1367 (w), 1339 (w), 1310 (w), 1290 (w), 1279 (w), 1266 (w), 1212 (w), 1122 (w), 1109 (s), 1083 (m), 1068 (s), 1029 (s), 1000 (m), 928 (s), 910 (m), 902 (m), 851 (m), 830 (s), 745 (m), 732 (m), 693 (m), 685 (m), 683 (m), 646 (s), 610 (m).

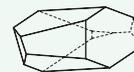
Raman (in Substanz) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ (Intensität): 3073 (39), 3007 (26), 2973 (34), 2955 (48), 2942 (42), 2871 (26), 1579 (19), 1463 (14), 1289 (12), 1228 (12), 1183 (9), 1160 (10), 1083 (10), 1064 (10), 1044 (20), 1025 (18), 1003 (47), 937 (20), 913 (12), 850 (18), 730 (9), 681 (7), 649 (100), 614 (12), 505 (12), 472 (12), 427 (13), 342 (31), 302 (14), 276 (29), 218 (13), 202 (18).

UV-VIS (Acetonitril) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 257.6 nm, 263.1 nm, 269.5 nm.

UV-VIS (Cyclohexan) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 263.5 nm.

Schmelzpunkt: ab 134.1 °C „Verglasung“, ab 160.5 °C Schmelze (sehr unscharf).

Röntgenstrukturanalyse: vgl. Abschnitt 3.2.2.1 auf Seite 28; geeignete Kristalle nach Umkristallisation. Farbloser Block, Datensatz in 212, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: $P 2_1/c$ (Nr. 14), $a = 8.1670(1) \text{ \AA}$, $b = 16.5850(3) \text{ \AA}$, $c = 10.7640(2) \text{ \AA}$, $\beta = 104.4420(7)^\circ$, $V = 1411.91(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.676 \text{ g cm}^{-3}$, $T = 200 \text{ K}$.



Teil VI.
Anhang

14. Abbildungen und Angaben zu den Kristallstrukturen

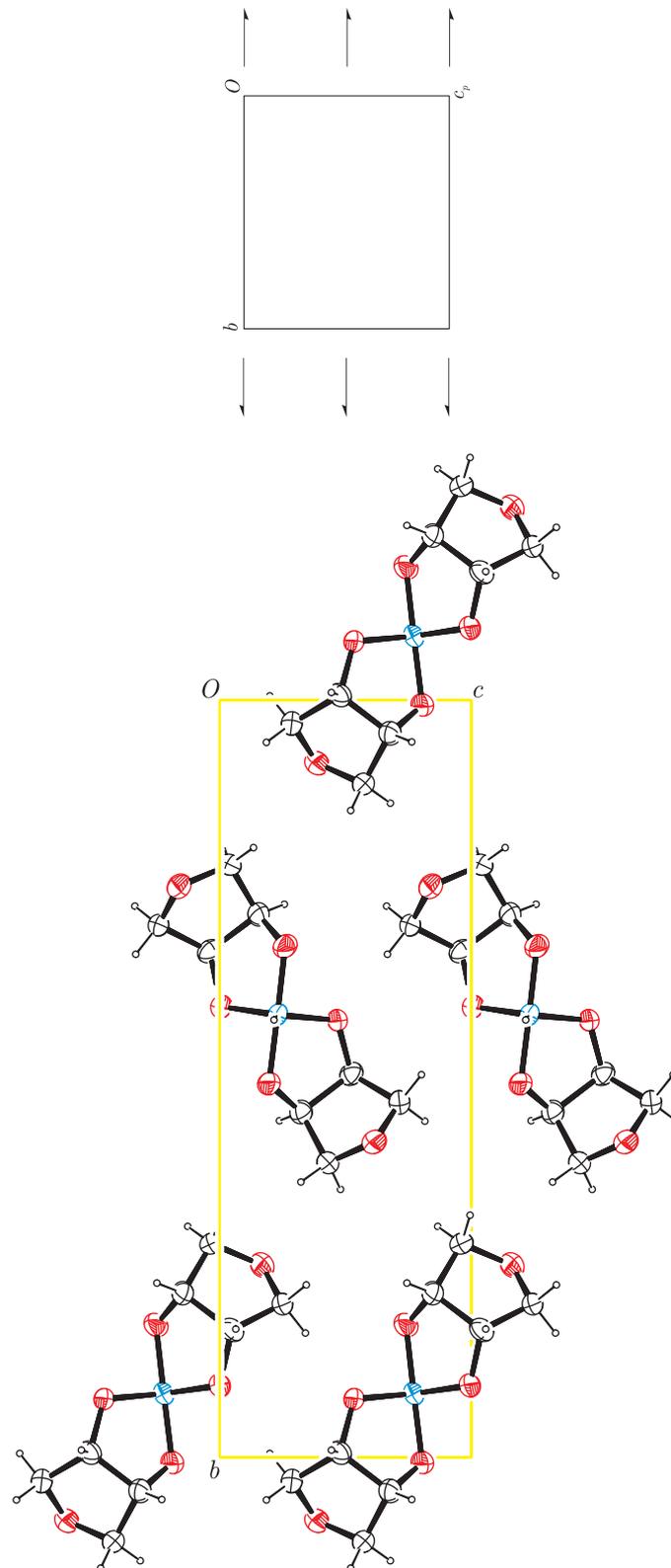


Abbildung 14.1.: Projektion der Elementarzelle von $P(H)(AnErytH_{-2})_2$ (1) entlang $[\bar{1}00]$.
 Das Diagramm zeigt die allgemeine Anordnung der Symmetrie-Elemente der Raumgruppe $P2_1$ für diese Blickrichtung.

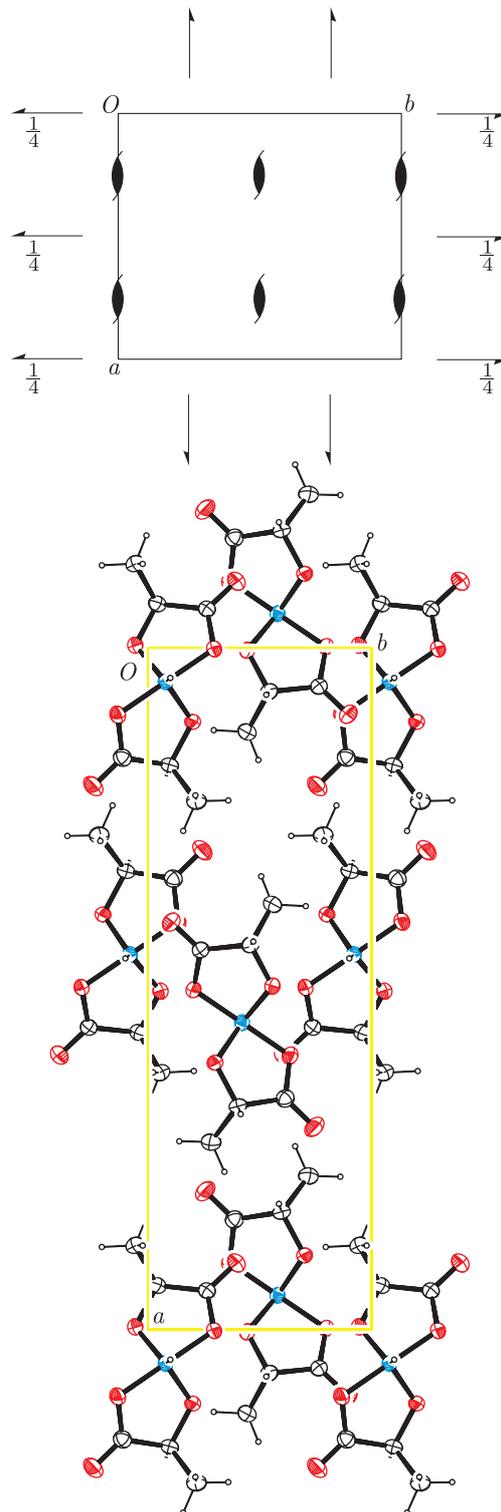


Abbildung 14.2.: Projektion der Elementarzelle von $P(H)(s\text{-LactacH}_2)_2$ (**3**) entlang $[00\bar{1}]$. Das Diagramm zeigt die allgemeine Anordnung der Symmetrie-Elemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ für diese Blickrichtung.

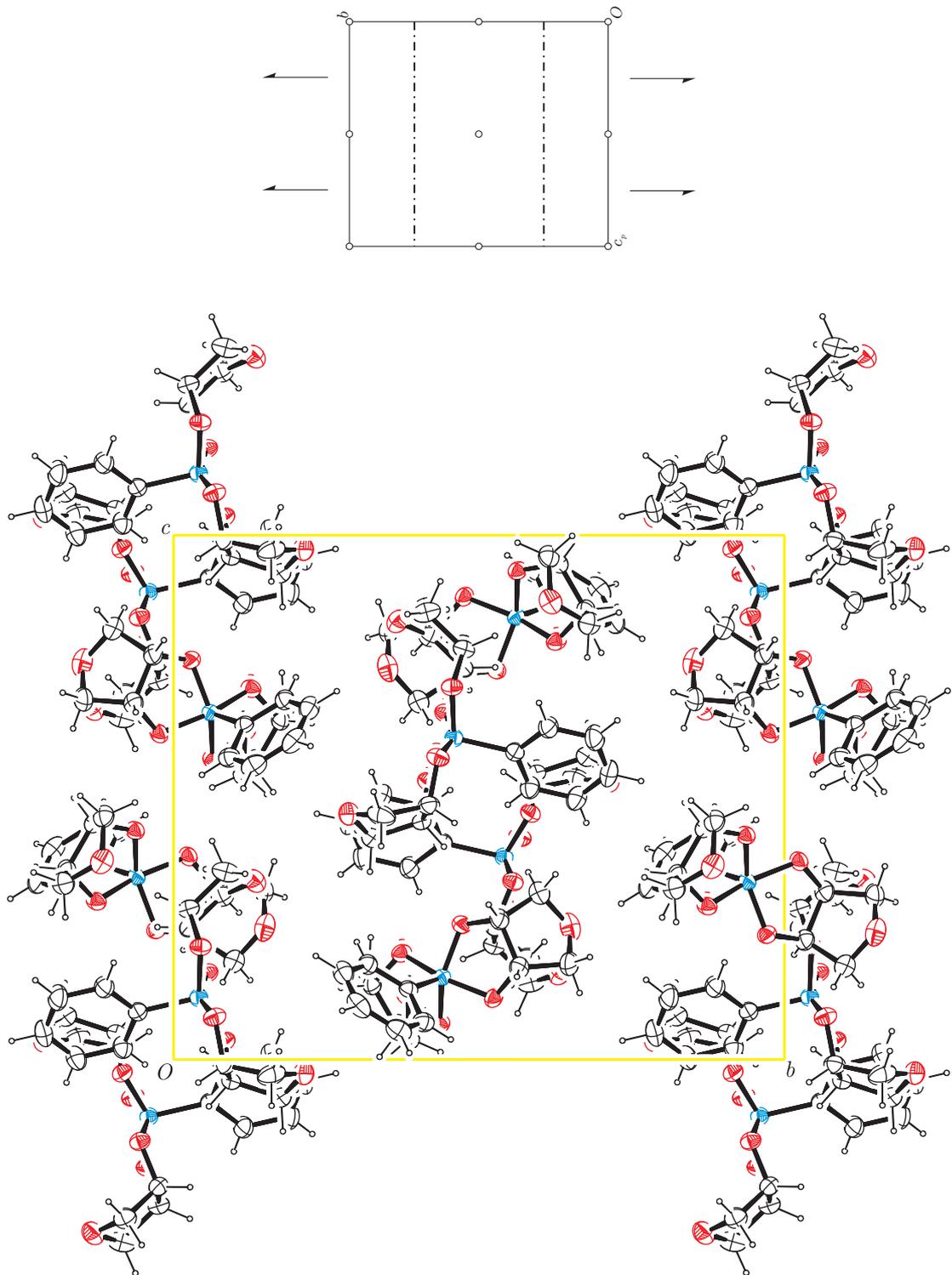


Abbildung 14.3.: Projektion der Elementarzelle von $P(\text{Ph})(\text{AnErytH}_2)_2$ (4) entlang $[\bar{1}00]$. Das Diagramm zeigt die allgemeine Anordnung der Symmetrie-Elemente der Raumgruppe $P2_1/n$ für diese Blickrichtung.

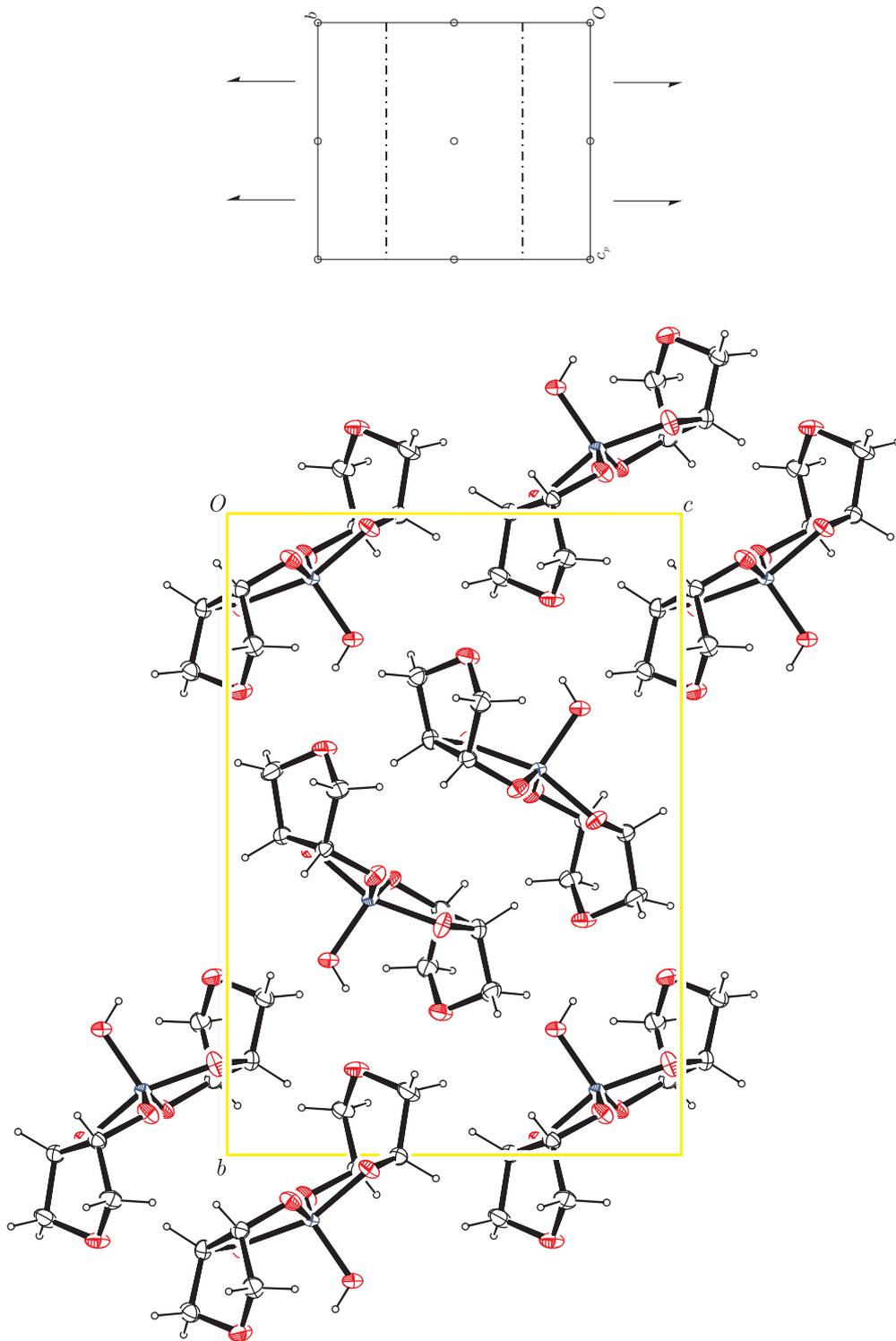


Abbildung 14.4.: Projektion der Elementarzelle von $\text{As(OH)(AnErytH}_{-2})_2$ (**5**) entlang $[100]$. Das Diagramm zeigt die allgemeine Anordnung der Symmetrie-Elemente der Raumgruppe $P2_1/n$ für diese Blickrichtung.

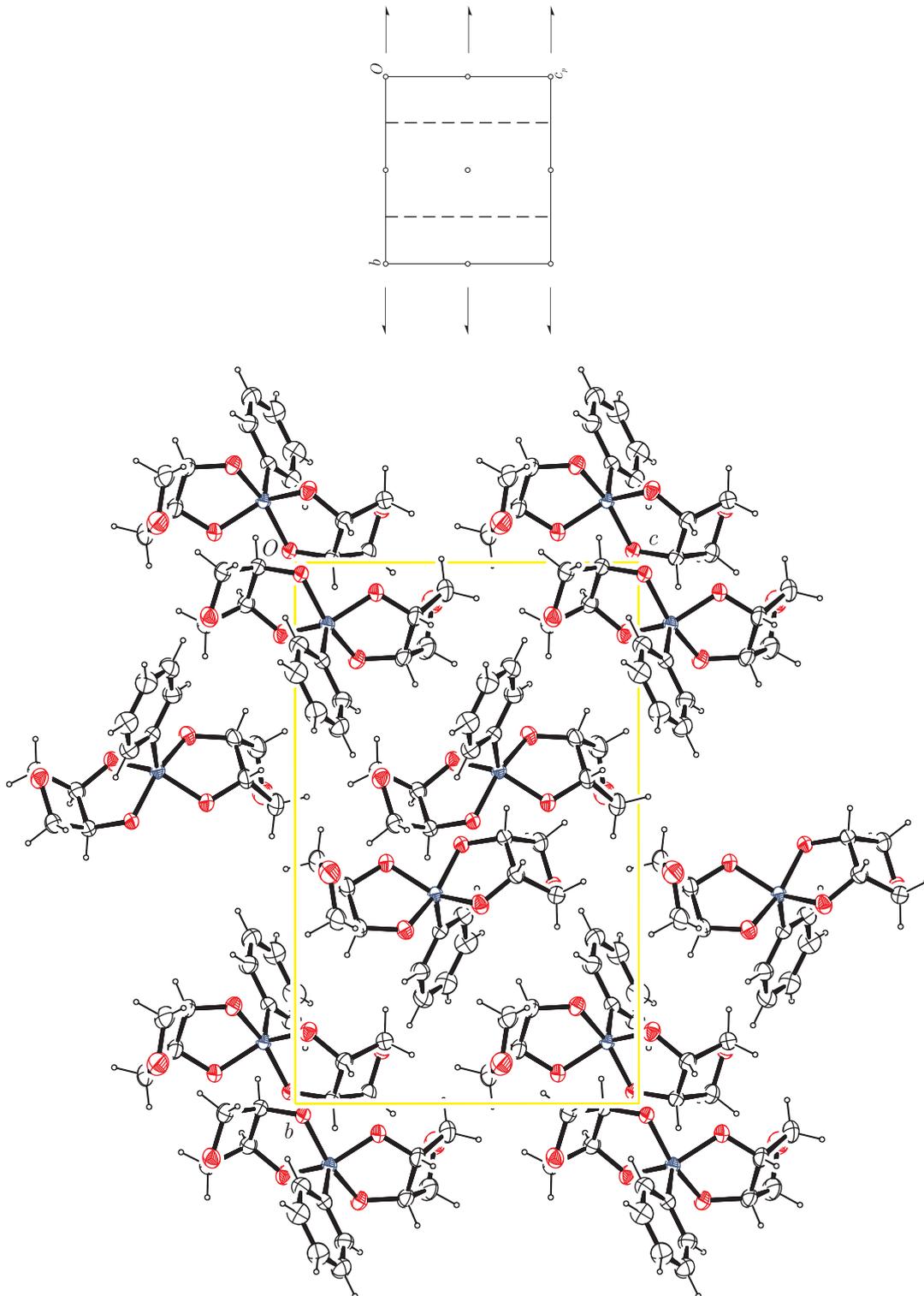


Abbildung 14.5.: Projektion der Elementarzelle von $\text{As(Ph)(AnErytH}_2)_2$ (**6**) entlang $[\bar{1}00]$. Das Diagramm zeigt die allgemeine Anordnung der Symmetrie-Elemente der Raumgruppe $P2_1/c$ für diese Blickrichtung.

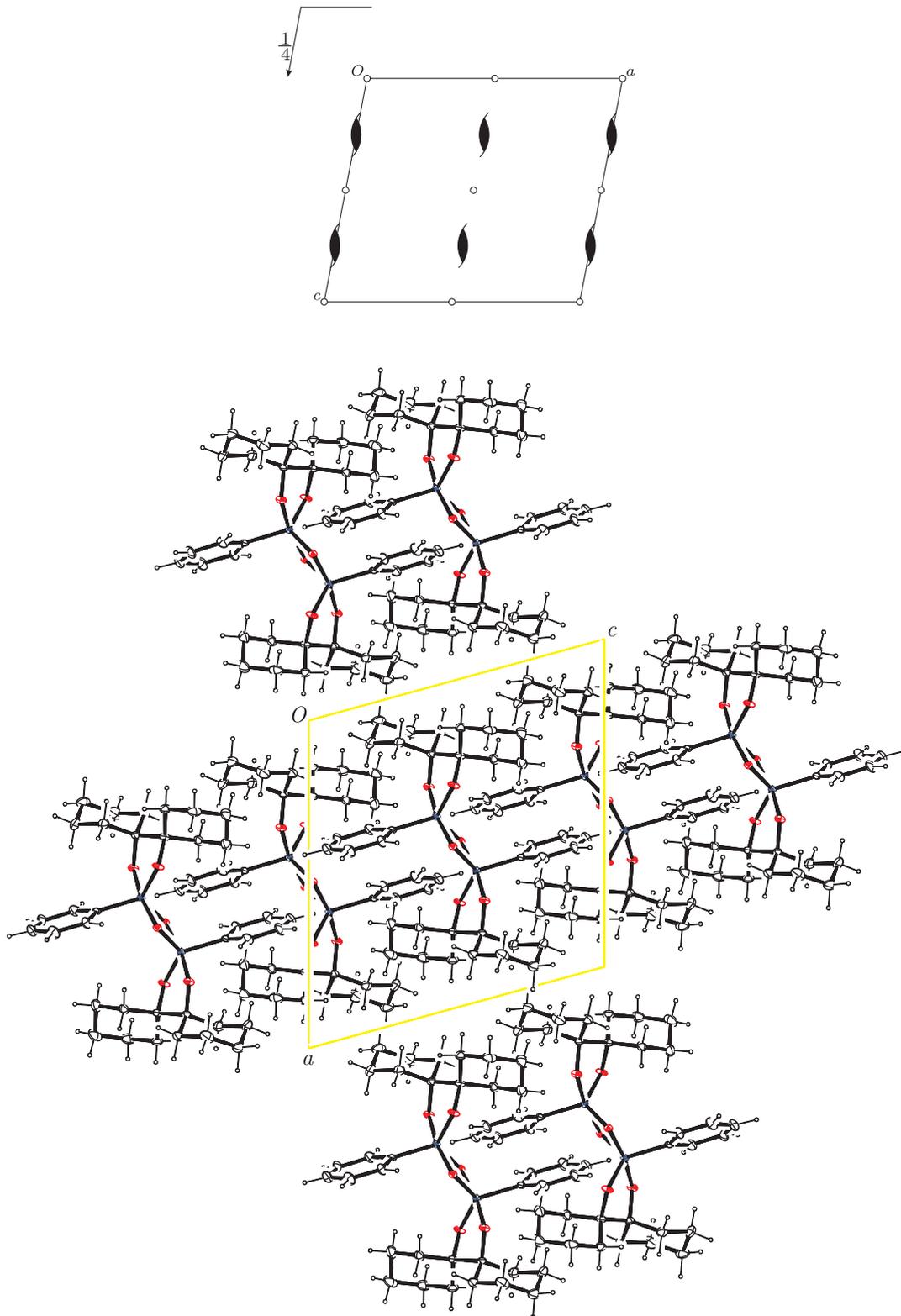


Abbildung 14.6.: Projektion der Elementarzelle von $[\text{PhAs}(\text{BchxdH}_{-2})_2\text{O}]_2$ (**7**) entlang $[010]$. Das Diagramm zeigt die allgemeine Anordnung der Symmetrie-Elemente der Raumgruppe $P2_1/c$ für diese Blickrichtung.

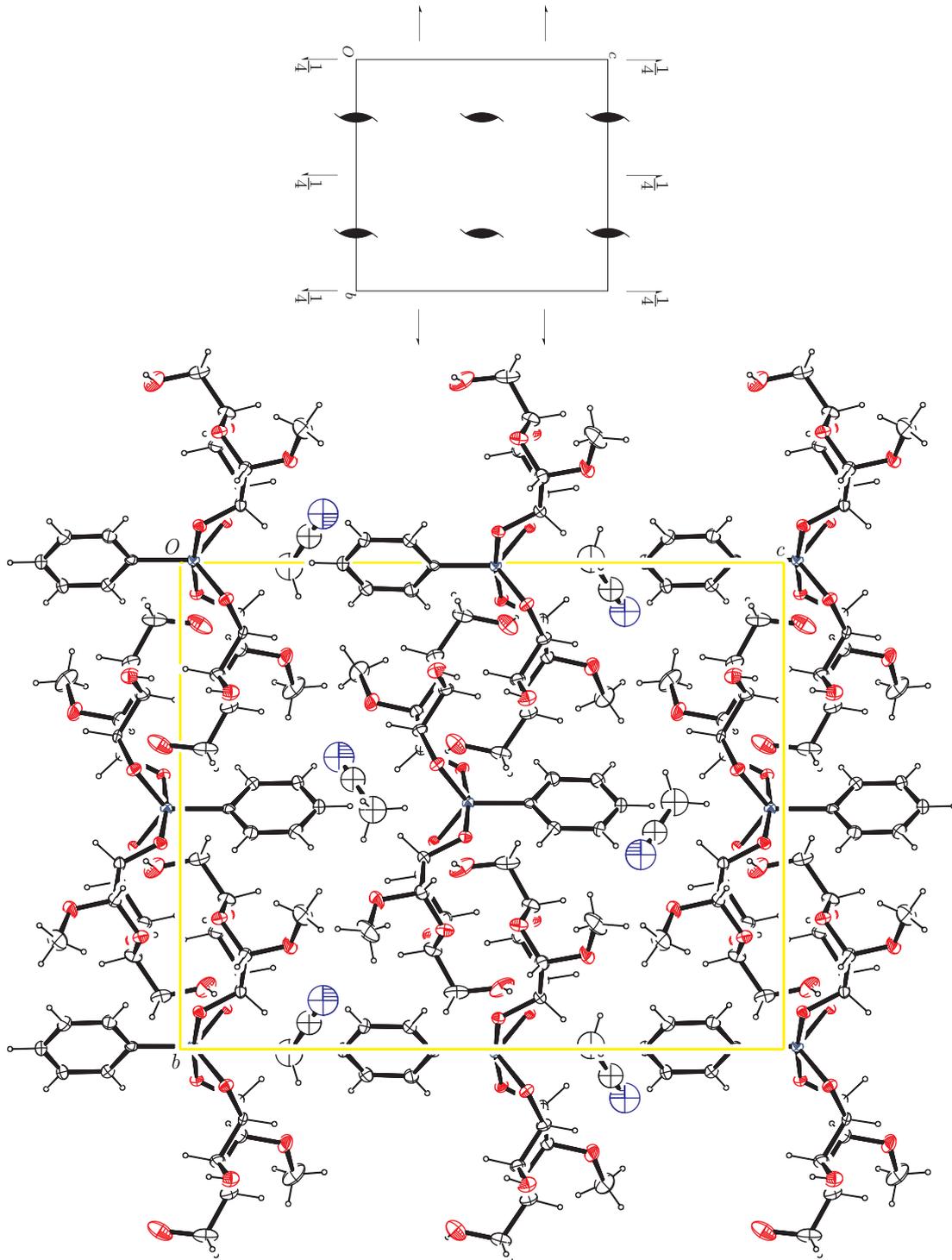


Abbildung 14.7.: Projektion der Elementarzelle von $\text{As(Ph)(Me-}\alpha\text{-D-Manp}_{2,3}\text{H}_{-2})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**9**) entlang $[\bar{1}00]$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur eine der beiden Splitlagen abgebildet. Das Diagramm zeigt die allgemeine Anordnung der Symmetrie-Elemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ für diese Blickrichtung.

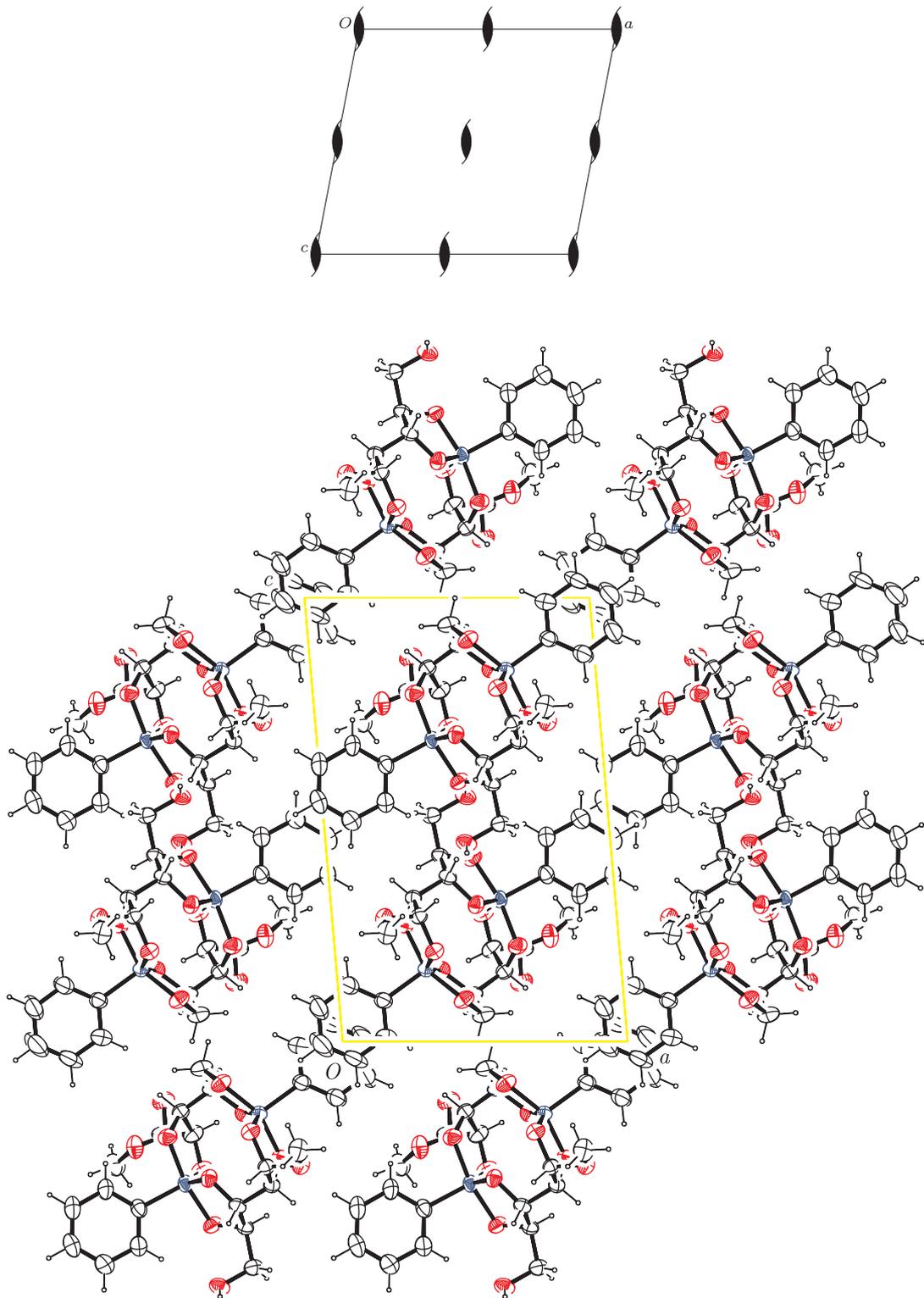


Abbildung 14.8.: Projektion der Elementarzelle von $\text{As}_2(\text{Ph})_2(\text{mm-Xyl}_{1,2,3,4}\text{H}_{-4})(\text{mm-Xyl}_{2,3,4,5}\text{H}_{-4})$ (10) entlang $[010]$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur eine der beiden Splitlagen abgebildet. Das Diagramm zeigt die allgemeine Anordnung der Symmetrie-Elemente der Raumgruppe $P2_1$ für diese Blickrichtung.

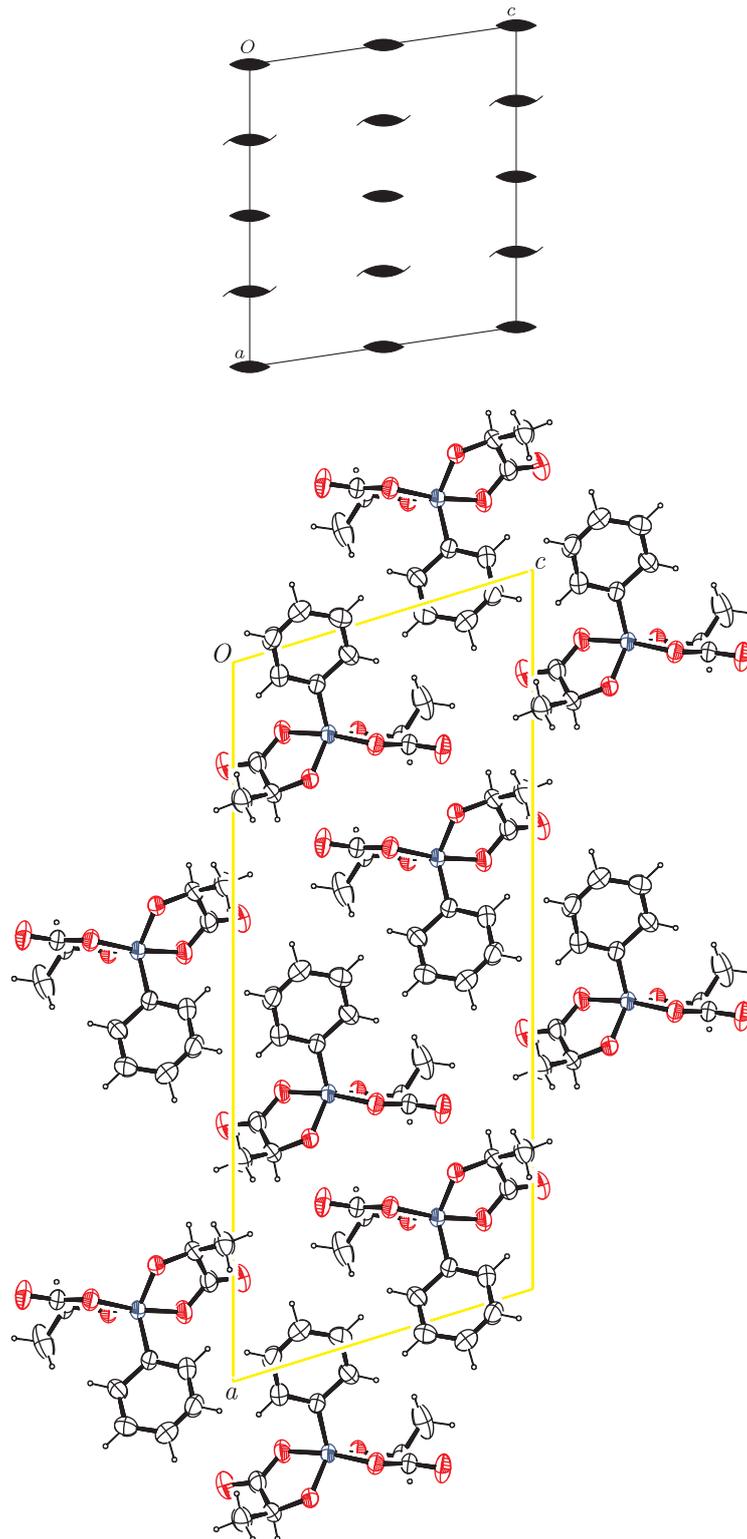


Abbildung 14.9.: Projektion der Elementarzelle von $\text{As}(\text{Ph})(\text{LactacH}_2)_2$ (11) entlang $[010]$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur eine der beiden Splitlagen abgebildet. Das Diagramm zeigt die allgemeine Anordnung der Symmetrie-Elemente der Raumgruppe $C2$ für diese Blickrichtung.

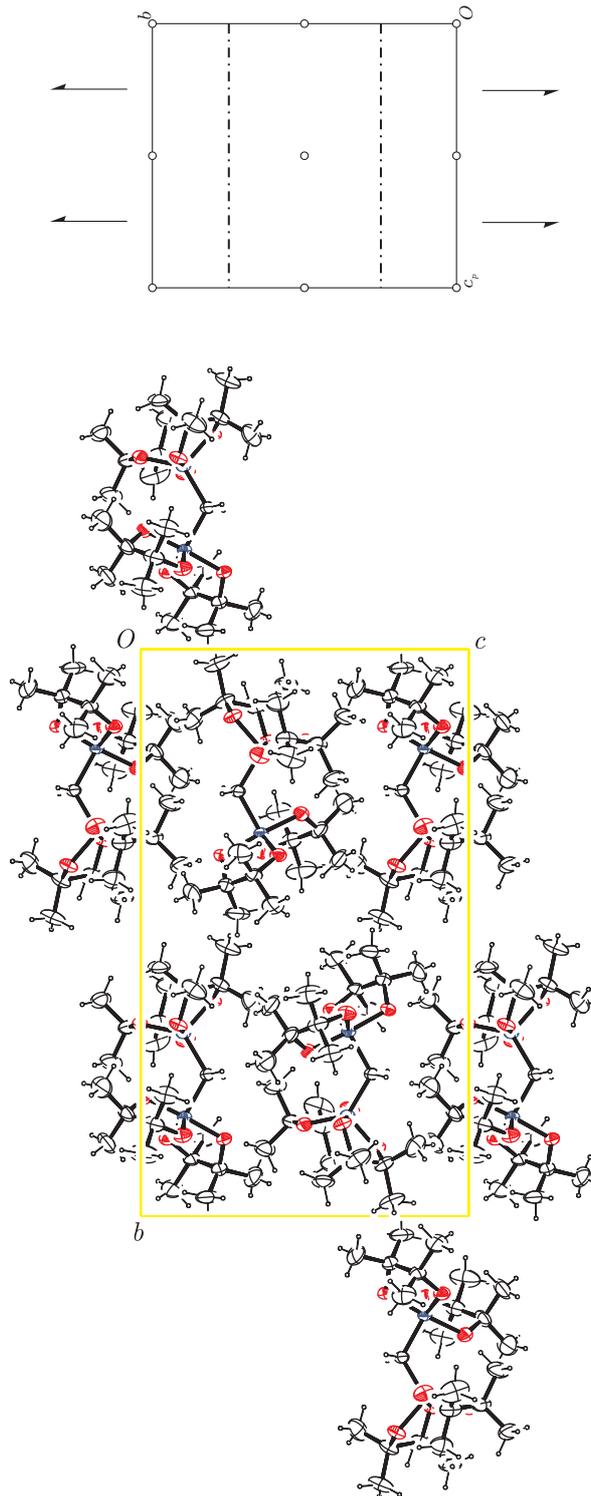


Abbildung 14.10.: Projektion der Elementarzelle von $\text{CH}_2[\text{As}(\text{PinaH}_{-2})_2]_2$ (12) entlang $[100]$. Das Diagramm zeigt die allgemeine Anordnung der Symmetrie-Elemente der Raumgruppe $P2_1/n$ für diese Blickrichtung.

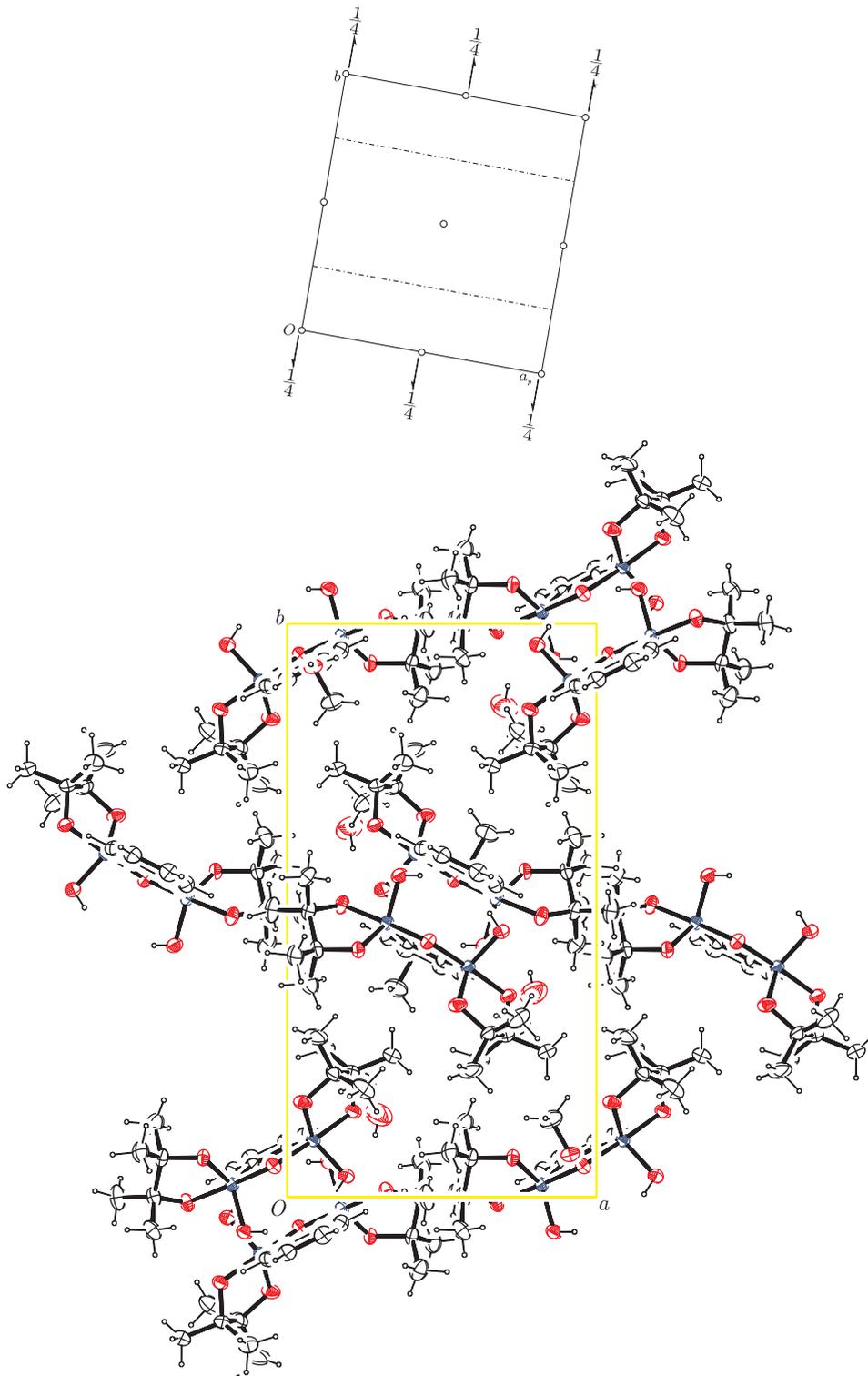


Abbildung 14.11.: Projektion der Elementarzelle von $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{As}(\text{PinaH}_{-2})(\text{OH}))_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**13**) entlang $[00\bar{1}]$. Das Diagramm zeigt die allgemeine Anordnung der Symmetrie-Elemente der Raumgruppe $P2_1/n$ für diese Blickrichtung.

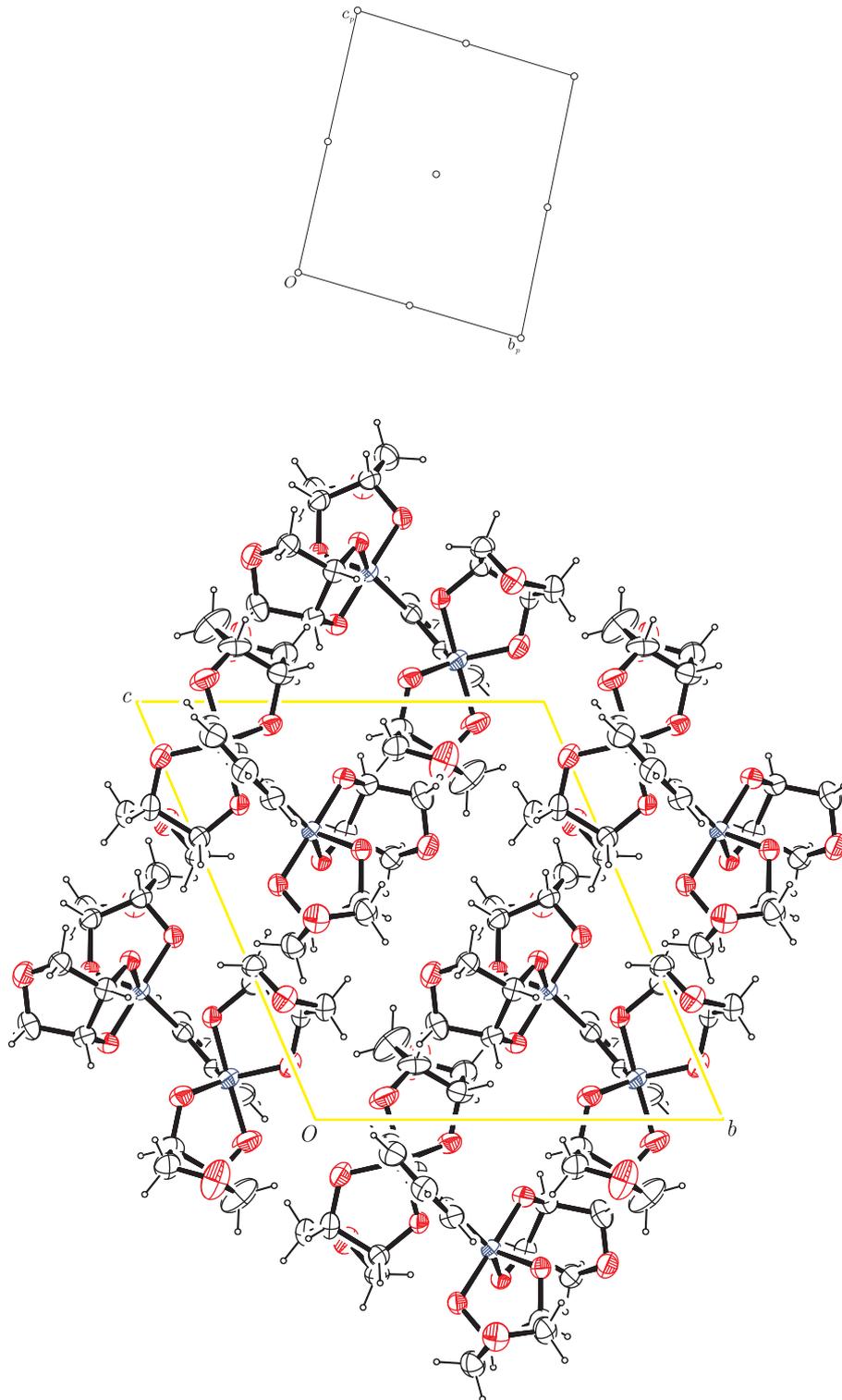


Abbildung 14.12.: Projektion der Elementarzelle von $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{As}(\text{AnErytH}_{-2})_2)_2$ (14) entlang $[\bar{1}00]$. Das Diagramm zeigt die allgemeine Anordnung der Symmetrie-Elemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ für diese Blickrichtung.

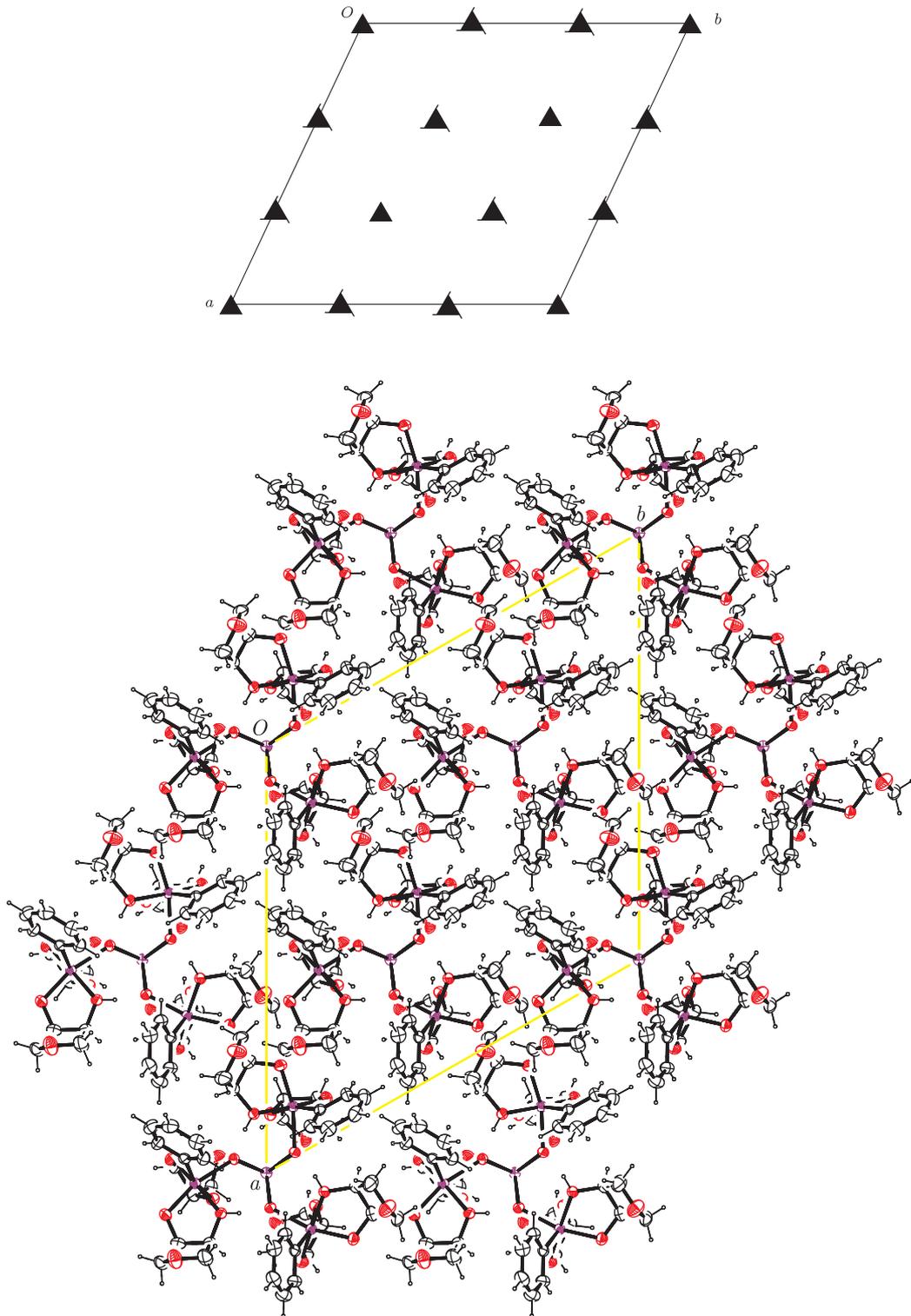


Abbildung 14.13.: Projektion der Elementarzelle von $\text{Sb}[\text{Sb}(\text{Ph})(\text{AnErytH}_{-1})(\text{AnErytH}_{-2})]_3$ (**15**) entlang $[00\bar{1}]$. Das Diagramm zeigt die allgemeine Anordnung der Symmetrie-Elemente der Raumgruppe $R3$ für diese Blickrichtung.

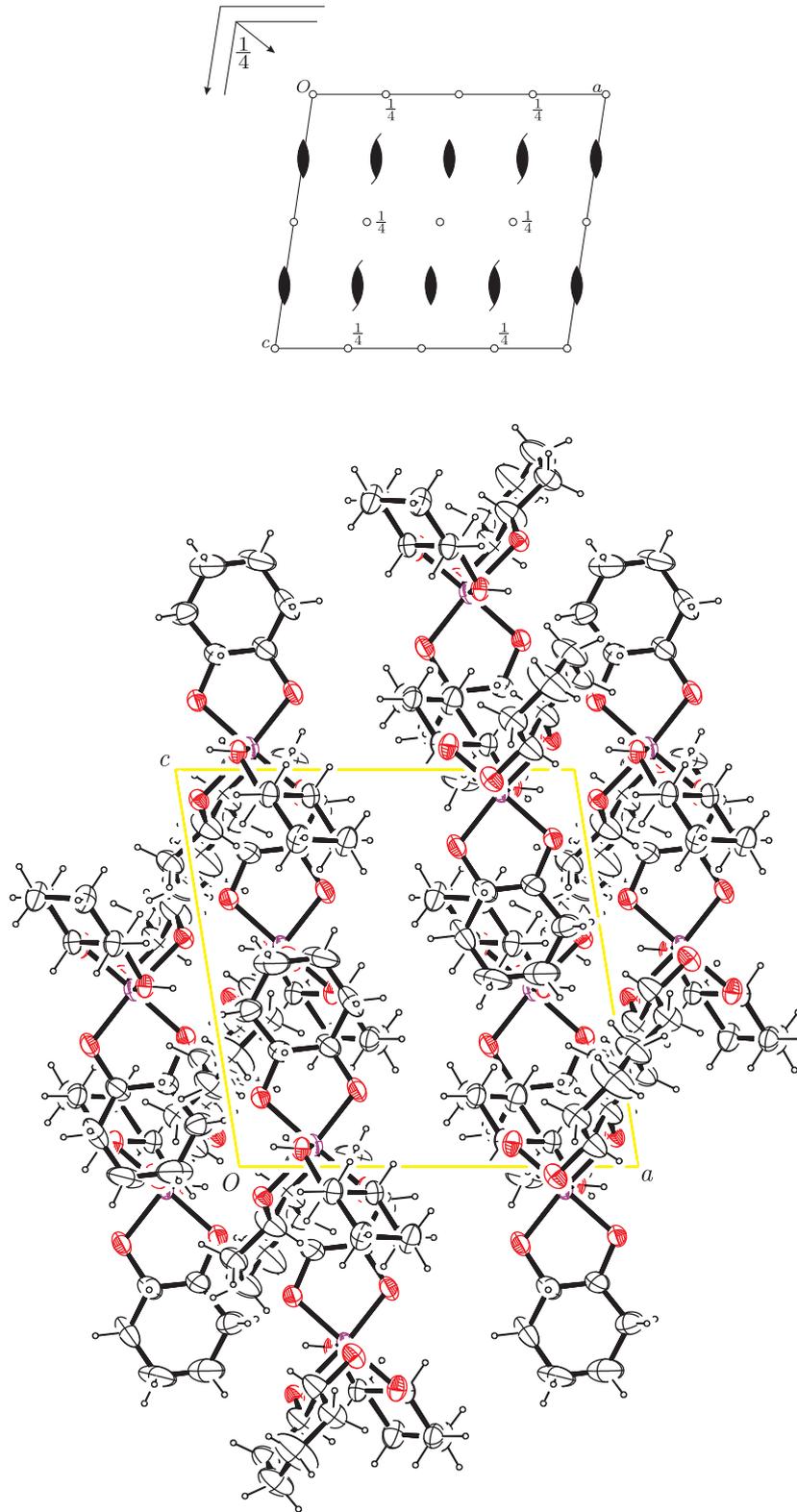


Abbildung 14.14.: Projektion der Elementarzelle von $\text{Sb}(\text{rt-ChxdH}_{-1})(\text{rt-ChxdH}_{-2})_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (16) entlang $[010]$. Das Diagramm zeigt die allgemeine Anordnung der Symmetrie-Elemente der Raumgruppe $C2/c$ für diese Blickrichtung.

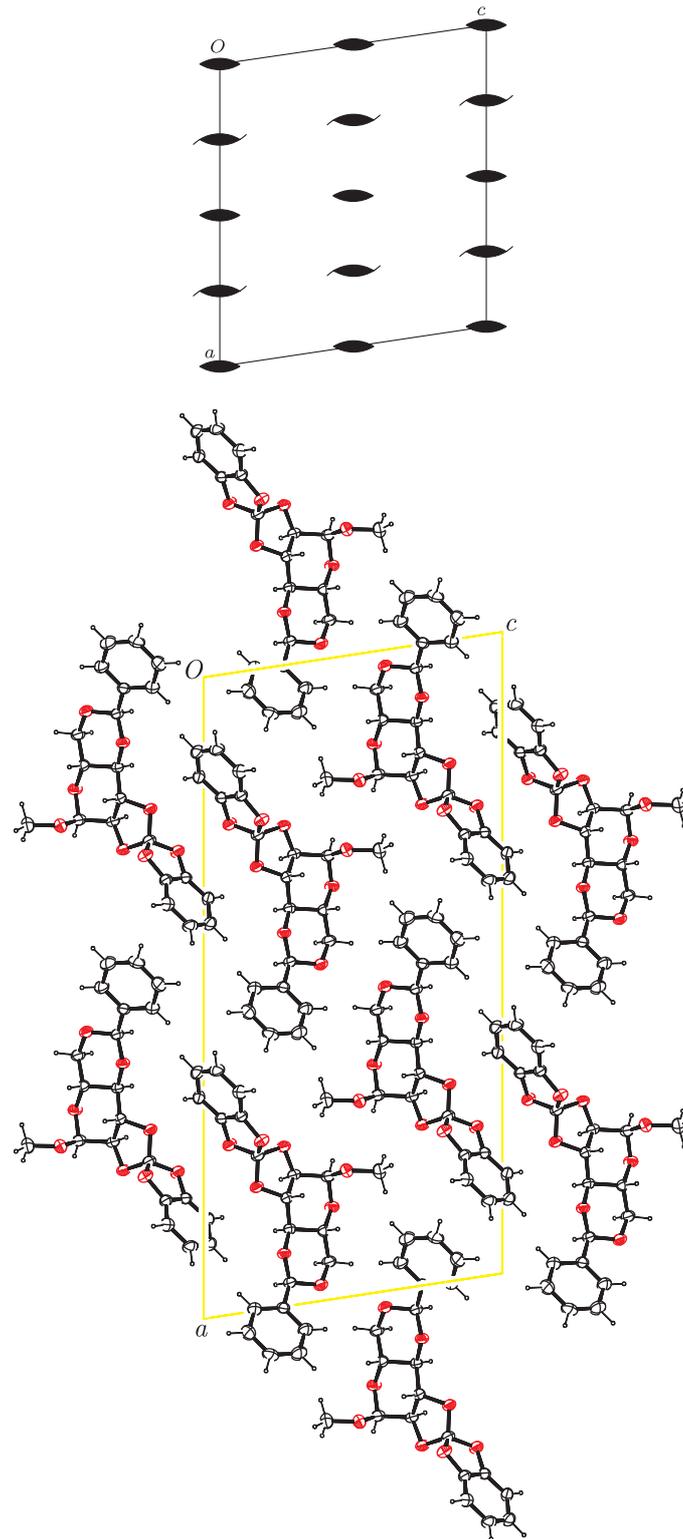


Abbildung 14.15.: Projektion der Elementarzelle von $C(\text{CatH}_2)(\text{BzldglcpyH}_2)$ (**17**) entlang $[010]$. Das Diagramm zeigt die allgemeine Anordnung der Symmetrie-Elemente der Raumgruppe $C2$ für diese Blickrichtung.

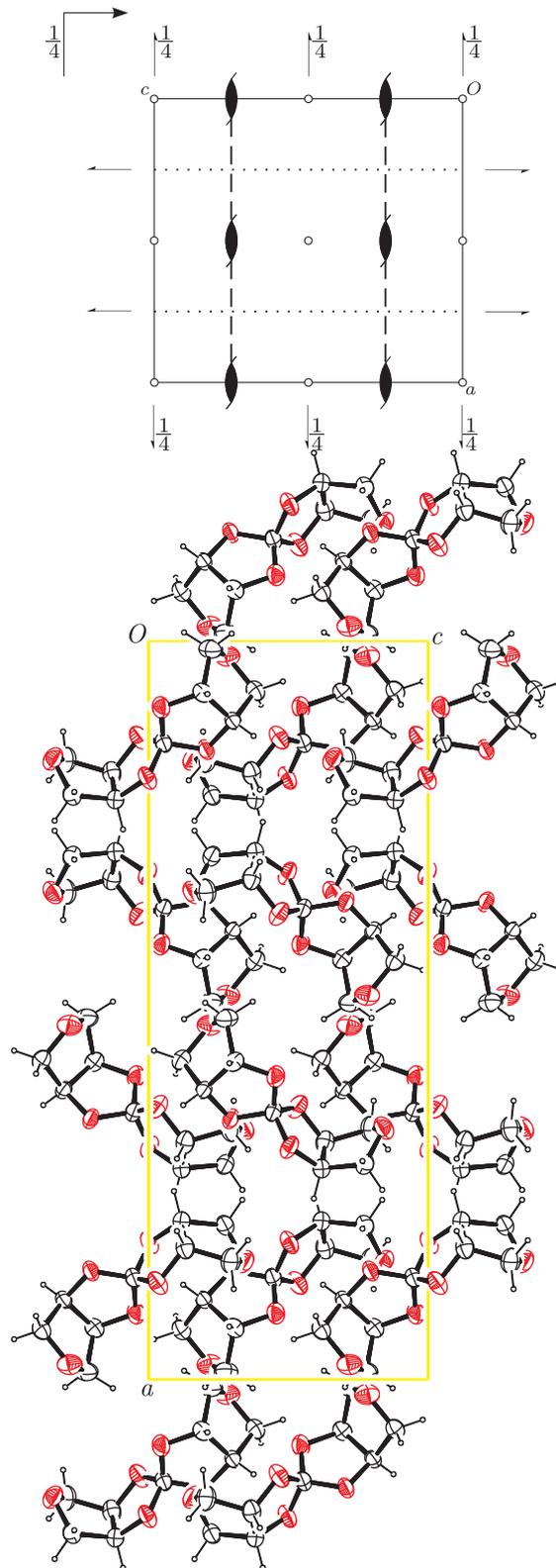


Abbildung 14.16.: Projektion der Elementarzelle von $C(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (**18**) entlang $[010]$. Das Diagramm zeigt die allgemeine Anordnung der Symmetrie-Elemente der Raumgruppe $Pbca$ für diese Blickrichtung.

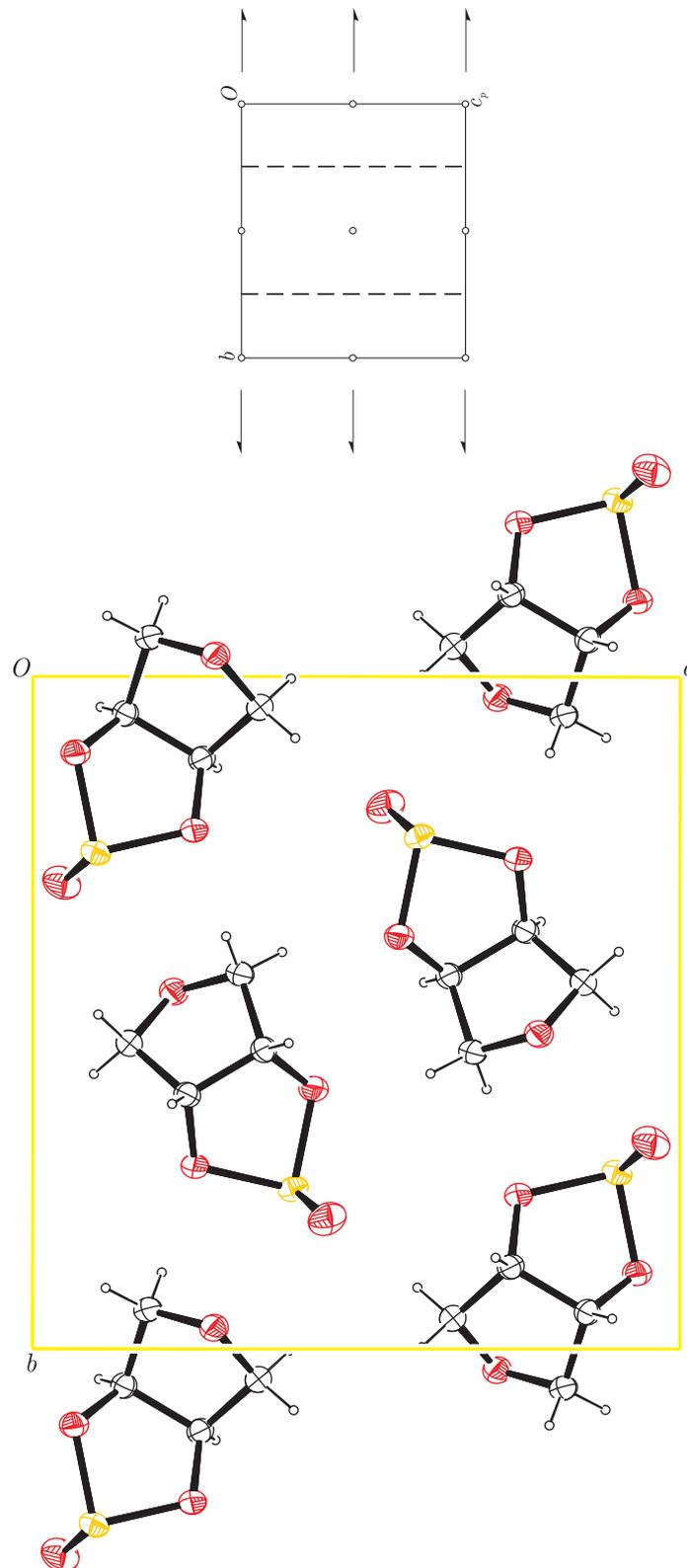


Abbildung 14.17.: Projektion der Elementarzelle von $\text{Se(O)(AnErytH}_2\text{)}$ (**19**) entlang $[\bar{1}00]$.
 Das Diagramm zeigt die allgemeine Anordnung der Symmetrie-Elemente der Raumgruppe $P2_1/c$ für diese Blickrichtung.

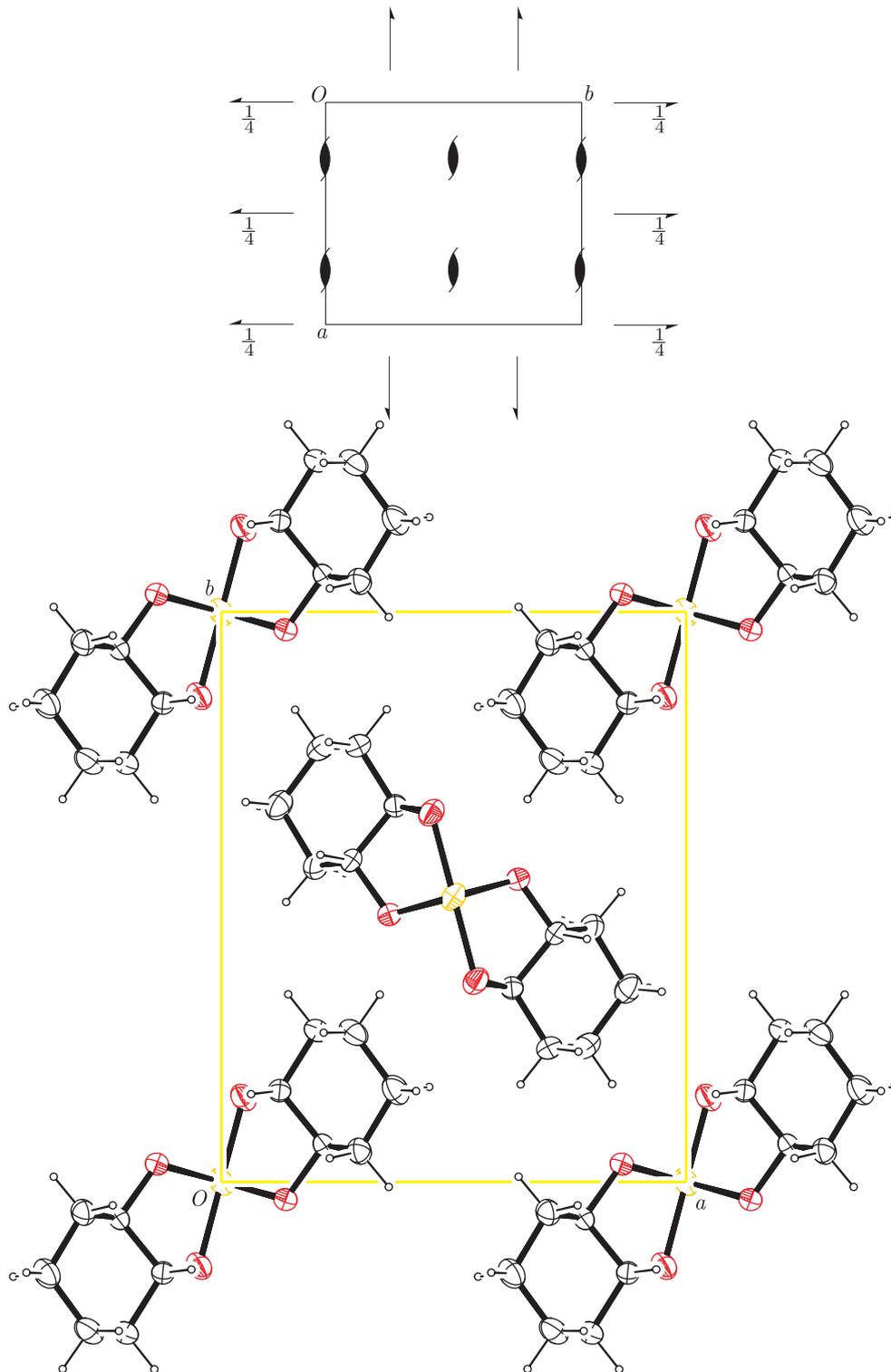


Abbildung 14.18.: Projektion der Elementarzelle von $\text{Se}(\text{rr-ChxdH}_2)_2$ (**20**) entlang $[00\bar{1}]$. Das Diagramm zeigt die allgemeine Anordnung der Symmetrie-Elemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ für diese Blickrichtung.

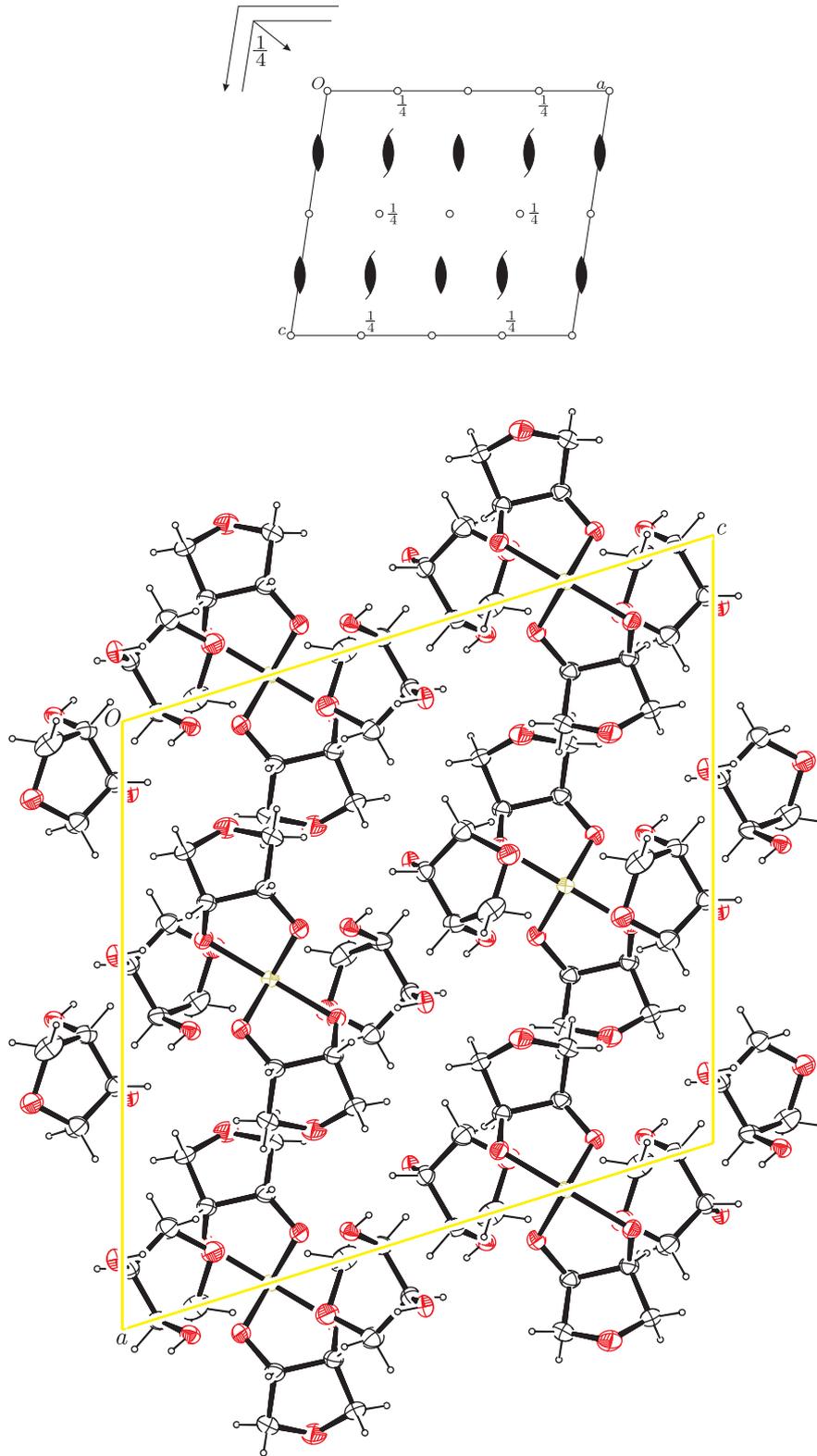


Abbildung 14.19.: Projektion der Elementarzelle von $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_2 \cdot 2 \text{AnEryt}$ (**21**) entlang $[00\bar{1}]$. Das Diagramm zeigt die allgemeine Anordnung der Symmetrie-Elemente der Raumgruppe $C2/c$ für diese Blickrichtung.

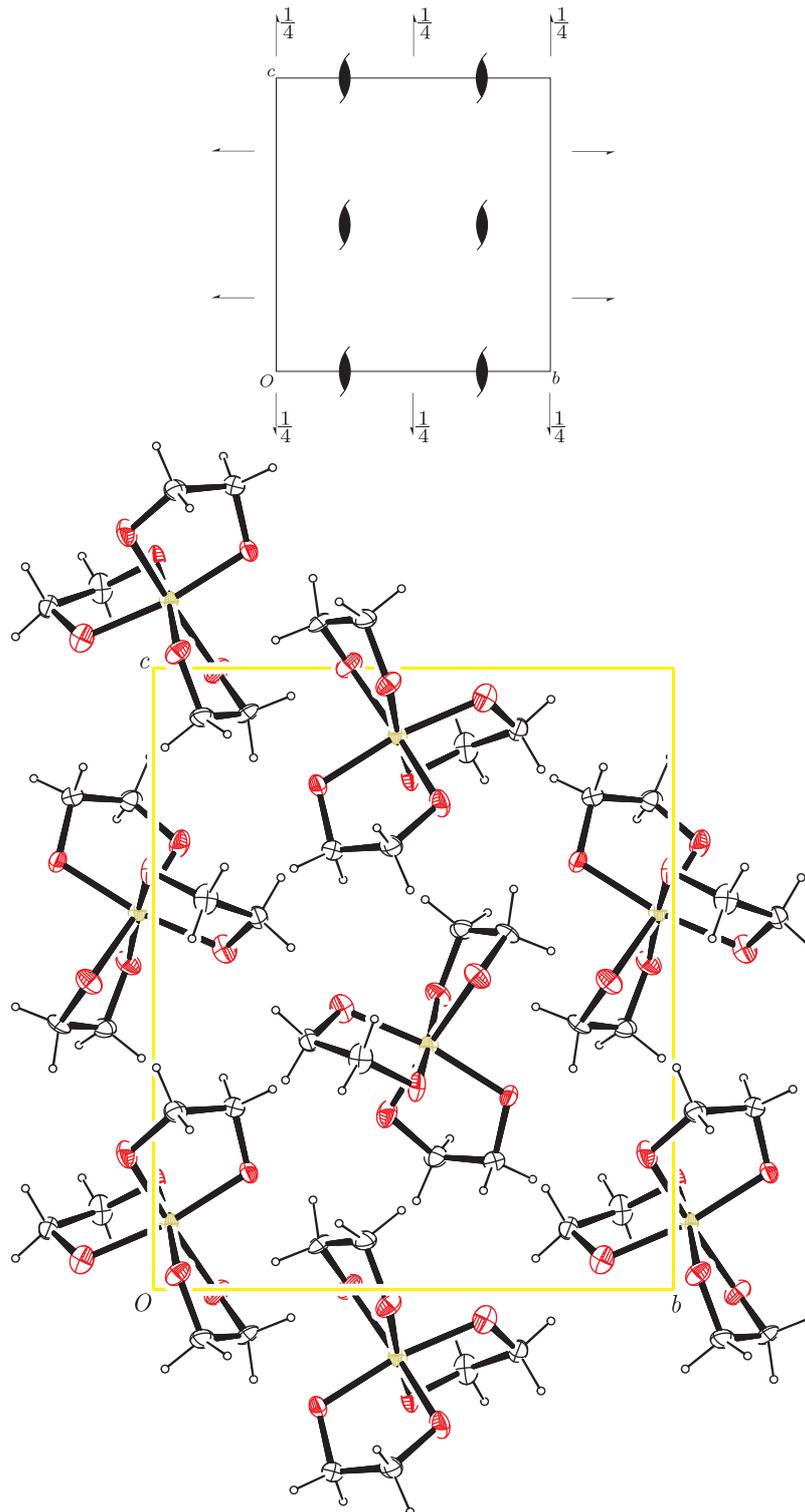


Abbildung 14.20.: Projektion der Elementarzelle von $\text{Te}(\text{EtdH}_2)_3$ (**22**) entlang $[\bar{1}00]$. Das Diagramm zeigt die allgemeine Anordnung der Symmetrie-Elemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ für diese Blickrichtung.

Tabelle 14.1.: Angaben zur Strukturbestimmung von P(H)(AnErytH₋₂)₂ **1**, P(H)(s-LactacH₋₂)₂ **3** und P(Ph)(AnErytH₋₂)₂ **4**.

	P(H)(AnErytH ₋₂) ₂ 1	P(H)(s-LactacH ₋₂) ₂ 3	P(Ph)(AnErytH ₋₂) ₂ 4
Datensatz	ln469	kn242	in309
Summenformel	C ₈ H ₁₃ O ₆ P	C ₆ H ₉ O ₆ P	C ₁₄ H ₁₇ O ₆ P
<i>formula moiety</i>	C ₈ H ₁₃ O ₆ P	C ₆ H ₉ O ₆ P	C ₁₄ H ₁₇ O ₆ P
<i>M</i> (g mol ⁻¹)	236.15	208.10	312.25
Farbe	farblos	farblos	farblos
Habitus	Block	Plättchen	Block
Dimensionen (in mm)	0.22 × 0.16 × 0.14	0.26 × 0.18 × 0.06	0.23 × 0.17 × 0.07
<i>T</i> /K	200(2)	200(2)	200(2)
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung (in kW)	3.025	3.025	4.000
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Raumgruppen-Nummer	4	19	14
Hall-Symbol	P 2yb	P 2ac 2ab	-P 2yn
<i>a</i> /Å	4.5249(5)	20.1046(4)	10.6182(2)
<i>b</i> /Å	18.1917(19)	6.5487(2)	17.5440(3)
<i>c</i> /Å	6.3825(6)	6.4856(2)	15.2449(3)
α /°	90.00	90.00	90.00
β /°	110.497(6)	90.00	95.8100(10)
γ /°	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> /Å ³	492.12(9)	853.89(4)	2825.32(9)
<i>Z</i>	2	4	8
ρ_{calc} /(g cm ⁻³)	1.594	1.619	1.468
μ /(mm ⁻¹)	0.287	0.318	0.220
Absorptionskorrektur	—	—	numerisch
Transmissionsfaktoren	—	—	0.9636–0.9849
gemessene Reflexe	2835	1872	49009
<i>unique reflections</i>	1993	1872	6459
<i>R</i> _{int}	0.0266	0.0000	0.0905
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0476	0.0211	0.0644
θ /°	3.41–27.49	3.27–27.08	3.22–27.47
<i>completeness</i>	0.951	0.994	0.997
Reflexe für Metrik	10939	12317	19687
beobachtete Reflexe (<i>I</i> > 2 $\sigma(I)$)	1712	1792	4167
Wichtung <i>x, y</i>	0.0421, 0.3447	0.0321, 0.2800	0.0552, 0.0000
Extinktion	—	—	—
Verfeinerung H-Atome	refU	gemischt	refU
Flack-Parameter	0.04(15)	0.02(10)	—
Reflexe	1993	1872	6459
Parameter	141	125	380
Restraints	1	0	0
Daten / Parameter	14.13	14.98	17.00
<i>R</i>	0.0445	0.0275	0.0463
w <i>R</i> ₂	0.1044	0.0683	0.1118
<i>S</i>	1.027	1.092	1.017
<i>shift/error</i> _{max}	0.000	0.001	0.001
$\Delta\rho_{\text{min}}$ /(e Å ⁻³)	-0.321 (0.78 Å, P)	-0.235 (0.73 Å, P)	-0.442 (0.70 Å, P)
$\Delta\rho_{\text{max}}$ /(e Å ⁻³)	0.319 (1.24 Å, O13)	0.242 (0.74 Å, C22)	0.251 (1.43 Å, H441)
Struktur-Lösung	SHELXS-97	SIR97	SIR97

Tabelle 14.2.: Angaben zur Strukturbestimmung von $\text{As(OH)(AnErytH}_{-2})_2$ (**5**), $\text{As(Ph)(AnErytH}_{-2})_2$ (**6**) und $[\text{PhAs(BchxdH}_{-2})\text{O}]_2$ (**7**).

	$\text{As(OH)(AnErytH}_{-2})_2$ 5	$\text{As(Ph)(AnErytH}_{-2})_2$ 6	$[\text{PhAs(BchxdH}_{-2})\text{O}]_2$ 7
Datensatz	in296	in212	i125
Summenformel	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{AsO}_7$	$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{AsO}_6$	$\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{As}_2\text{O}_6$
<i>formula moiety</i>	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{AsO}_7$	$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{AsO}_6$	$\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{As}_2\text{O}_6$
M (g mol ⁻¹)	296.10	356.20	728.60
Farbe	farblos	farblos	colouress
Habitus	Stab	Block	Block
Dimensionen (in mm)	$0.33 \times 0.07 \times 0.06$	$0.15 \times 0.10 \times 0.06$	$0.134 \times 0.121 \times 0.04$
T/K	200(2)	200(2)	200(2)
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$	$\text{MoK}\alpha$	$\text{MoK}\alpha$
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	Stoe
Anode	Drehanode	Drehanode	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung (in kW)	4.000	4.050	2.75
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$	$P 2_1/c$	$P 2_1/c$
Raumgruppen-Nummer	14	14	14
Hall-Symbol	-P 2yn	-P 2ybc	-P 2ybc
$a/\text{Å}$	6.51500(10)	8.16660(10)	13.3870(11)
$b/\text{Å}$	14.8272(3)	16.5853(3)	10.3560(7)
$c/\text{Å}$	10.5483(2)	10.7640(2)	12.4200(10)
$\alpha/^\circ$	90.00	90.00	90.00
$\beta/^\circ$	99.0490(10)	104.4410(10)	105.514(5)
$\gamma/^\circ$	90.00	90.00	90.00
$V/\text{Å}^3$	1006.28(3)	1411.87(4)	1659.1(2)
Z	4	4	2
$\rho_{\text{calc}}/(\text{g cm}^{-3})$	1.955	1.676	1.458
$\mu/(\text{mm}^{-1})$	3.398	2.433	2.059
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.4936–0.8322	0.8041–0.9099	0.7588–0.8686
gemessene Reflexe	14808	27700	13937
<i>unique reflections</i>	2312	3232	3988
R_{int}	0.0542	0.0841	0.1284
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0309	0.0463	0.1696
$\theta/^\circ$	3.37–27.52	3.14–27.50	2.52–28.10
<i>completeness</i>	0.994	0.996	0.984
Reflexe für Metrik	6887	15506	4772
beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	2051	2499	2283
Wichtung x, y	0.0280, 0.4221	0.0398, 0.2765	0.0000, 0.0000
Extinktion	—	—	—
Verfeinerung H-Atome	gemischt	refU	constrained
Flack-Parameter	—	—	—
Reflexe	2312	3232	3988
Parameter	150	191	200
Restraints	0	0	0
Daten / Parameter	15.41	16.92	19.94
R	0.0226	0.0339	0.0421
wR_2	0.0574	0.0809	0.0709
S	1.047	1.031	0.752
<i>shift/error</i> _{max}	0.000	0.000	0.001
$\Delta\rho_{\text{min}}/(e \text{ Å}^{-3})$	-0.782 (0.66 Å, As)	-0.814 (0.85 Å, As)	-0.812 (0.94 Å, As)
$\Delta\rho_{\text{max}}/(e \text{ Å}^{-3})$	0.515 (0.56 Å, O11)	0.452 (1.35 Å, O21)	0.575 (0.48 Å, As)
Struktur-Lösung	SIR97	SIR97	SIR97

Tabelle 14.3.: Angaben zur Strukturbestimmung von As(Ph)(Me- α -D-Manp2,3H₋₂)₂ · CH₃CN (**9**) und As(Ph)(LactacH₋₂)₂ (**11**).

	As(Ph)(Me- α -D-Manp2,3H ₋₂) ₂ · CH ₃ CN 9	As(Ph)(LactacH ₋₂) ₂ 11
Datensatz	lo058	kn562
Summenformel	C ₂₂ H ₃₂ AsNO ₁₂	C ₁₂ H ₁₃ AsO ₆
<i>formula moiety</i>	C ₂₀ H ₂₉ AsO ₁₂ , C ₂ H ₃ N	C ₁₂ H ₁₃ AsO ₆
<i>M</i> (g mol ⁻¹)	577.41	328.14
Farbe	farblos	farblos
Habitus	Block	Plättchen
Dimensionen (in mm)	0.34 × 0.33 × 0.23	0.28 × 0.10 × 0.02
<i>T</i> /K	200(2)	200(2)
Strahlung	MoK α	MoK α
Diffraktometer	Nonius	Nonius
Anode	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung (in kW)	2.00	3.025
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>C</i> 2
Raumgruppen-Nummer	19	5
Hall-Symbol	<i>P</i> 2ac 2ab	<i>C</i> 2y
<i>a</i> /Å	9.1751(6)	23.7935(11)
<i>b</i> /Å	15.0294(10)	5.8260(3)
<i>c</i> /Å	18.4998(11)	10.2953(3)
α /°	90.00	90.00
β /°	90.00	107.311(3)
γ /°	90.00	90.00
<i>V</i> /Å ³	2551.1(3)	1362.50(10)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{calc} /(g cm ⁻³)	1.503	—
μ /(mm ⁻¹)	1.396	2.513
Absorptionskorrektur	analytisch	—
Transmissionsfaktoren	0.7092–0.7956	—
gemessene Reflexe	14779	3059
<i>unique reflections</i>	5866	3059
<i>R</i> _{int}	0.0443	0.0000
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0630	0.0352
θ /°	3.97–27.54	3.57–27.43
<i>completeness</i>	0.995	0.994
Reflexe für Metrik	—	13195
beobachtete Reflexe (<i>I</i> > 2 $\sigma(I)$)	4838	2610
Wichtung <i>x, y</i>	0.0432, 0.0000	0.0410, 0.9111
Extinktion	—	—
Verfeinerung H-Atome	refU	refU
Flack-Parameter	–0.011(8)	–0.010(13)
Reflexe	5866	3059
Parameter	326	210
Restraints	0	1
Daten / Parameter	17.99	14.57
<i>R</i>	0.0352	0.0349
<i>wR</i> ₂	0.0848	0.0819
<i>S</i>	1.007	1.055
<i>shift/error</i> _{max}	0.006	0.003
$\Delta\rho_{\text{min}}$ /(e Å ⁻³)	–0.464 (0.51 Å, C992)	–0.867 (0.94 Å, As)
$\Delta\rho_{\text{max}}$ /(e Å ⁻³)	1.196 (0.84 Å, As)	0.228 (1.29 Å, H22)
Struktur-Lösung	SHELX-97	SIR97

Tabelle 14.4.: Angaben zur Strukturbestimmung von $\text{As}_2(\text{Ph})_2(\text{mm}-\text{Xyl1,2,3,4H}_{-4})(\text{mm}-\text{Xyl2,3,4,5H}_{-4})$ (**10**) und $\text{CH}_2[\text{As}(\text{PinaH}_{-2})_2]_2$ (**12**).

	$\text{As}_2(\text{Ph})_2(\text{mm}-\text{Xyl1,2,3,4H}_{-4})(\text{mm}-\text{Xyl2,3,4,5H}_{-4})$ 10	$\text{CH}_2[\text{As}(\text{PinaH}_{-2})_2]_2$ 12
Datensatz	ln241	lo011
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{As}_2\text{O}_{12}$	$\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{As}_2\text{O}_8$
<i>formula moiety</i>	$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{As}_2\text{O}_{12}$	$\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{As}_2\text{O}_8$
M (g mol ⁻¹)	660.32	628.49
Farbe	farblos	farblos
Habitus	Block	Block
Dimensionen (in mm)	0.10 × 0.09 × 0.09	0.35 × 0.28 × 0.25
T/K	200(2)	200(2)
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$	$\text{MoK}\alpha$
Diffraktometer	Nonius	KappaCCD
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung (in kW)	3.025	2.00
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1$	$P 2_1/n$
Raumgruppen-Nummer	4	14
Hall-Symbol	$P 2yb$	$-P 2yn$
$a/\text{Å}$	0.2421(3)	10.6020(8)
$b/\text{Å}$	7.8556(2)	22.5609(15)
$c/\text{Å}$	16.1300(6)	12.9520(13)
$\alpha/^\circ$	90.00	90.00
$\beta/^\circ$	94.8719(17)	91.941(7)
$\gamma/^\circ$	90.00	90.00
$V/\text{Å}^3$	1293.10(7)	3096.2(4)
Z	2	4
$\rho_{\text{calc}}/(\text{g cm}^{-3})$	1.696	1.348
$\mu/(\text{mm}^{-1})$	2.649	2.199
Absorptionskorrektur	—	analytisch
Transmissionsfaktoren	—	0.5631–0.6600
gemessene Reflexe	5780	17484
<i>unique reflections</i>	5780	7063
R_{int}	0.0000	0.0470
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0426	0.0783
$\theta/^\circ$	3.27–27.49	3.84–27.50
<i>completeness</i>	0.997	0.987
Reflexe für Metrik	20408	—
beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	5049	3978
Wichtung x, y	0.0301, 1.8078	0.0546, 0.0000
Extinktion	—	—
Verfeinerung H-Atome	refU	refU
Flack-Parameter	-0.010(11)	—
Reflexe	5780	7063
Parameter	364	334
Restraints	1	0
Daten / Parameter	15.88	21.15
R	0.0398	0.0384
wR_2	0.0878	0.1174
S	1.031	1.013
<i>shift/error</i> _{max}	0.000	0.000
$\Delta\rho_{\text{min}}/(e \text{Å}^{-3})$	-0.816 (0.70 Å, As2)	-0.688 (0.78 Å, As2)
$\Delta\rho_{\text{max}}/(e \text{Å}^{-3})$	0.950 (0.78 Å, As2)	1.362 (0.94 Å, O12)
Struktur-Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97

Tabelle 14.5.: Angaben zur Strukturbestimmung von $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{As}(\text{PinaH}_{-2})(\text{OH}))_2\text{O}$ (**13**) und $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{As}(\text{AnErytH}_{-2})_2)_2$ (**14**).

	$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{As}(\text{PinaH}_{-2})(\text{OH}))_2\text{O}$ 13	$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{As}(\text{AnErytH}_{-2})_2)_2$ 14
Datensatz	ko002	kn063
Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{As}_2\text{O}_9$	$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{As}_2\text{O}_{12}$
<i>formula moiety</i>	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{As}_2\text{O}_7, 2 (\text{CH}_4\text{O})$	$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{As}_2\text{O}_{12}$
M (g mol ⁻¹)	572.34	634.28
Farbe	farblos	farblos
Habitus	Block	Block
Dimensionen (in mm)	$0.27 \times 0.15 \times 0.08$	$0.10 \times 0.08 \times 0.04$
T /K	200(2)	200(2)
Strahlung	MoK α	MoK α
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Anode	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung (in kW)	2.00	2.250
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
Raumgruppen-Nummer	14	2
Hall-Symbol	-P 2yn	-P 1
$a/\text{Å}$	10.7767(7)	9.3680(6)
$b/\text{Å}$	19.8694(11)	11.0800(6)
$c/\text{Å}$	12.2397(8)	12.8790(9)
$\alpha/^\circ$	90.00	111.645(2)
$\beta/^\circ$	98.948(5)	105.001(3)
$\gamma/^\circ$	90.00	92.020(3)
$V/\text{Å}^3$	2588.9(3)	1187.41(13)
Z	4	2
$\rho_{\text{calc}}/(\text{g cm}^{-3})$	1.468	1.774
$\mu/(\text{mm}^{-1})$	2.624	2.880
Absorptionskorrektur	analytisch	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.6271–0.8198	0.758–0.891
gemessene Reflexe	13376	6919
<i>unique reflections</i>	5103	3792
R_{int}	0.0845	0.0513
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0864	0.0830
$\theta/^\circ$	4.07–26.06	3.15–24.17
<i>completeness</i>	0.996	0.996
Reflexe für Metrik	—	3674
beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	3744	2855
Wichtung x, y	0.0361, 0.0000	0.0000, 0.7735
Extinktion	—	—
Verfeinerung H-Atome	refU	constrained
Flack-Parameter	—	—
Reflexe	5103	3792
Parameter	295	326
Restraints	0	0
Daten / Parameter	17.30	11.63
R	0.0454	0.0425
wR_2	0.1019	0.0953
S	0.995	1.042
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
$\Delta\rho_{\text{min}}/(e \text{ Å}^{-3})$	-0.632 (0.90 Å, As2)	-0.447 (1.57 Å, O43)
$\Delta\rho_{\text{max}}/(e \text{ Å}^{-3})$	0.652 (0.91 Å, C32)	0.379 (0.75 Å, O22)
Struktur-Lösung	SIR97	SIR97

Tabelle 14.6.: Angaben zur Strukturbestimmung von $\text{Sb}[\text{Sb}(\text{Ph})(\text{AnErytH}_{-1})(\text{AnErytH}_{-2})]_3$ (**15**) und $\text{Te}(\text{EtdH}_{-2})_3$ (**22**) .

	$\text{Sb}[\text{Sb}(\text{Ph})(\text{AnErytH}_{-1})(\text{AnErytH}_{-2})]_3$ 15	$\text{Te}(\text{EtdH}_{-2})_3$ 22
Datensatz	mn423	lo122
Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{O}_{21}\text{Sb}_4$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{Te}$
<i>formula moiety</i>	$\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{O}_{21}\text{Sb}_4$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{Te}$
M (g mol ⁻¹)	1381.85	307.76
Farbe	farblos	farblos
Habitus	Block	Plättchen
Dimensionen (in mm)	0.10 × 0.06 × 0.05	0.28 × 0.20 × 0.06
T /K	200(2)	100(2)
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$	$\text{MoK}\alpha$
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung (in kW)	3.025	2.00
Kristallsystem	trigonal	orthorhombisch
Raumgruppe	$R\bar{3}$	$P2_12_12_1$
Raumgruppen-Nummer	146	19
Hall-Symbol	$R\bar{3}$	$P2ac2ab$
$a/\text{Å}$	19.4107(4)	6.7520(5)
$b/\text{Å}$	19.4107(4)	10.520(3)
$c/\text{Å}$	11.1520(3)	12.6755(11)
$\alpha/^\circ$	90.00	90.00
$\beta/^\circ$	90.00	90.00
$\gamma/^\circ$	120.00	90.00
$V/\text{Å}^3$	3638.86(14)	900.4(3)
Z	3	4
$\rho_{\text{calc}}/(\text{g cm}^{-3})$	1.892	2.270
$\mu/(\text{mm}^{-1})$	2.282	3.302
Absorptionskorrektur	—	numerisch
Transmissionsfaktoren	—	0.4598–0.7863
gemessene Reflexe	10441	2593
<i>unique reflections</i>	3712	1045
R_{int}	0.0226	0.0226
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0241	0.0248
$\theta/^\circ$	3.64–27.53	3.87–24.14
<i>completeness</i>	0.995	0.831
Reflexe für Metrik	16005	—
beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	3555	994
Wichtung x, y	0.0203, 4.0334	0.0454, 0.0000
Extinktion	—	—
Verfeinerung H-Atome	refU	refU
Flack-Parameter	-0.028(17)	0.51(5)
Reflexe	3712	1045
Parameter	204	120
Restraints	1	0
Daten / Parameter	18.20	8.71
R	0.0210	0.0248
wR_2	0.0457	0.0594
S	1.116	1.058
<i>shift/error</i> _{max}	0.000	0.000
$\Delta\rho_{\text{min}}/(e \text{Å}^{-3})$	-0.501 (0.79 Å, Sb2)	-0.690 (1.02 Å, Te)
$\Delta\rho_{\text{max}}/(e \text{Å}^{-3})$	0.761 (1.40 Å, H33)	1.537 (1.19 Å, O5)
Struktur-Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97

Tabelle 14.7.: Angaben zur Strukturbestimmung von $C(\text{CatH}_{-2})(\text{BzldglcpyH}_{-2})$ (**17**), $C(\text{AnErytH}_{-2})_2$ (**18**) und $\text{Se}(\text{O})(\text{AnErytH}_{-2})$ (**19**).

	$C(\text{CatH}_{-2})(\text{BzldglcpyH}_{-2})$ 17	$C(\text{AnErytH}_{-2})_2$ 18	$\text{Se}(\text{O})(\text{AnErytH}_{-2})$ 19
Datensatz	ln416	ko050	kn330
Summenformel	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_8$	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6$	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Se}$
<i>formula moiety</i>	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_8$	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6$	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Se}$
M (g mol ⁻¹)	400.37	216.19	197.05
Farbe	farblos	farblos	farblos
Habitus	Block	Block	Stab
Dimensionen (in mm)	$0.13 \times 0.07 \times 0.04$	$0.37 \times 0.26 \times 0.16$	$0.20 \times 0.03 \times 0.01$
T/K	200(2)	200(2)	200
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$	$\text{MoK}\alpha$	$\text{MoK}\alpha$
Diffraktometer	Nonius	KappaCCD	KappaCCD
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung (in kW)	3.025	2.00	3.025
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	'monoclinic'
Raumgruppe	$C2$	$Pbca$	$P2_1/c$
Raumgruppen-Nummer	5	61	14
Hall-Symbol	$C2y$	$-P2ac2ab$	$-P2ybc$
$a/\text{Å}$	27.8221(12)	23.384(2)	4.37100(10)
$b/\text{Å}$	5.10820(10)	8.9841(8)	11.72630(40)
$c/\text{Å}$	13.0090(5)	8.7927(8)	11.41580(40)
$\alpha/^\circ$	90.00	90.00	90.0000
$\beta/^\circ$	98.7102(18)	90.00	100.7805(21)
$\gamma/^\circ$	90.00	90.00	90.0000
$V/\text{Å}^3$	1827.53(11)	1847.2(3)	574.797(31)
Z	4	8	4
$\rho_{\text{calc}}/(\text{g cm}^{-3})$	1.455	1.555	2.277
$\mu/(\text{mm}^{-1})$	0.112	0.133	6.465
Absorptionskorrektur	multi-scan	analytisch	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.985–0.996	0.9700–0.9828	—
gemessene Reflexe	17337	7455	2561
<i>unique reflections</i>	2340	1625	1317
R_{int}	0.0562	0.0512	0.0176
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0399	0.0341	0.0244
$\theta/^\circ$	3.14–27.59	4.15–25.00	3.47–27.48
<i>completeness</i>	0.989	0.994	0.999
Reflexe für Metrik	11294	—	7085
beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	1770	1381	1181
Wichtung x, y	0.0524, 0.4733	0.0494, 1.5422	0.0246, 0.3168
Extinktion	—	—	—
Verfeinerung H-Atome	refU	refU	refU
Flack-Parameter	0.2(12)	—	—
Reflexe	2340	1625	1317
Parameter	264	137	80
Restraints	1	0	0
Daten / Parameter	8.86	11.86	16.46
R	0.0430	0.0601	0.0212
wR_2	0.1008	0.1378	0.0532
S	1.070	1.147	1.070
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.000	0.000
$\Delta\rho_{\text{min}}/(e \text{Å}^{-3})$	-0.246 (0.88 Å, C15)	-0.188 (0.51 Å, C14)	-0.476 (0.59 Å, Se)
$\Delta\rho_{\text{max}}/(e \text{Å}^{-3})$	0.167 (1.92 Å, O22)	0.336 (1.11 Å, H12)	0.440 (0.86 Å, O3)
Struktur-Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97	SHELXS-97

Tabelle 14.8.: Angaben zur Strukturbestimmung von $\text{Se}(\text{rr-ChxdH}_{-2})_2$ (**20**) und $\text{Te}(\text{AnErytH}_{-2})_2 \cdot 2 \text{AnEryt}$ (**21**).

	Se(rr-ChxdH ₋₂) ₂ 20	Te(AnErytH ₋₂) ₂ · 2 AnEryt 21
Datensatz	mn177	kn032
Summenformel	C ₁₂ H ₂₀ O ₄ Se	C ₁₆ H ₂₈ O ₁₂ Te
<i>formula moiety</i>	C ₁₂ H ₂₀ O ₄ Se	C ₈ H ₁₂ O ₆ Te, 2 (C ₄ H ₈ O ₃)
<i>M</i> (g mol ⁻¹)	307.24	539.98
Farbe	farblos	farblos
Habitus	Stab	Plättchen
Dimensionen (in mm)	0.27 × 0.09 × 0.07	0.12 × 0.07 × 0.03
<i>T</i> /K	200(2)	200(2)
Strahlung	MoK α	MoK α
Diffraktometer	KappaCCD	Nonius
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung (in kW)	3.025	2.250
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Raumgruppen-Nummer	18	15
Hall-Symbol	P 2 2ab	-C 2yc
<i>a</i> /Å	9.8871(4)	15.6387(3)
<i>b</i> /Å	12.2221(5)	8.3365(2)
<i>c</i> /Å	5.3288(2)	15.8218(3)
α /°	90.00	90.00
β /°	90.00	107.6460(10)
γ /°	90.00	90.00
<i>V</i> /Å ³	643.94(4)	1965.66(7)
<i>Z</i>	2	4
$\rho_{\text{calc}}/(\text{g cm}^{-3})$	1.585	1.825
$\mu/(\text{mm}^{-1})$	2.917	1.577
Absorptionskorrektur	multi-scan	—
Transmissionsfaktoren	0.66015–0.815	—
gemessene Reflexe	4822	4316
<i>unique reflections</i>	1455	2254
<i>R</i> _{int}	0.0325	0.0154
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0317	0.0251
θ /°	3.33–27.43	3.21–27.47
<i>completeness</i>	0.999	0.996
Reflexe für Metrik	7803	2403
beobachtete Reflexe (<i>I</i> > 2 $\sigma(I)$)	1383	2123
Wichtung <i>x, y</i>	0.0199, 0.1186	0.0309, 3.7078
Extinktion	—	—
Verfeinerung H-Atome	refU	refU
Flack-Parameter	-0.014(13)	—
Reflexe	1455	2254
Parameter	79	143
Restraints	0	0
Daten / Parameter	18.42	15.76
<i>R</i>	0.0229	0.0227
w <i>R</i> ₂	0.0538	0.0635
<i>S</i>	1.120	1.079
<i>shift/error</i> _{max}	0.000	0.000
$\Delta\rho_{\text{min}}/(e \text{ \AA}^{-3})$	-0.437 (0.82 Å, Se)	-0.503 (0.12 Å, H212)
$\Delta\rho_{\text{max}}/(e \text{ \AA}^{-3})$	0.330 (1.70 Å, O1)	0.704 (1.76 Å, Te)
Struktur-Lösung	SHELXS-97	SIR97

Literaturverzeichnis

- [1] M. C. ETTER, J. C. MACDONALD, J. BERNSTEIN, Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1990**, *46*, 256–262.
- [2] J. BERNSTEIN, L. SHIMONI, R. E. DAVIS, N.-L. CHANG, Muster aus H-Brücken: ihre Funktionalität und ihre graphentheoretische Analyse in Kristallen, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1689–1708 (Patterns in Hydrogen Bonding: Functionality and Graph Set Analysis in Crystals, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1555–1573).
- [3] D. H. MEADOWS, D. L. MEADOWS, J. RANDERS, W. W. BEHRENS III, *The Limits to growth – a report for the Club of Rome’s project for the predicament of mankind*, Universe Books, New York, **1972**.
- [4] J. LEHMANN, *Kohlenhydrate: Chemie und Biologie*, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**, 155–156.
- [5] K. WEISSERMEL, H.-J. ARPE, *Industrielle Organische Chemie*, 5. Auflage, Wiley VCH, Weinheim, **1998**.
- [6] T. K. LINDHORST, *Essentials of Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, 2. Auflage, Wiley VCH, Weinheim, **2003**.
- [7] M. ACHTERNBOSCH, P. KLÜFERS, Polyol Metal Complexes. V.† Structure of (2,2'-Bipyridyl- $\kappa^2 N, N'$)[*meso*-oxolane-3,4-diolato(2-)- $\kappa^2 O, O'$]palladium(II) 6.5-Hydrate, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1993**, *50*, 175–178.
- [8] R. AHLRICHS, M. BALLAUFF, K. EICKORN, O. HANEMANN, G. KETTENBACH, P. KLÜFERS, Aqueous Ethylenediamine Dihydroxo Palladium(II): A Coordinating Agent for Low- and High-Molecular Weight Carbohydrates, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 175–178.
- [9] X. KÄSTELE, P. KLÜFERS, T. KUNTE, Diammin-dihydroxo-palladium(II), ein neues Agens für die Komplexierung von Kohlenhydraten, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2042–2044.
- [10] P. KLÜFERS, T. KUNTE, Ein Übergangsmetallkomplex von D-Glucose, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4356–4358 (A Transition Metal Complex of D-Glucose, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4210–4212).

- [11] P. KLÜFERS, T. KUNTE, Copper(II) and Palladium(II) Complexes of the Reducing Sugar Lyxose, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1285–1289.
- [12] P. KLÜFERS, T. KUNTE, Palladium(II) Complexes of the Reducing Sugars D-Arabinose, D-Ribose, *rac*-Mannose, and D-Galactose, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2013–2018.
- [13] T. ALLSCHER, P. KLÜFERS, O. LABISCH, On the basics of carbohydrate–metal chemistry: complexes of palladium(II) with hydroxyaldehyde and -ketone hydrates, *Carbohydr. Res.* **2007**, *342*, 1419–1426.
- [14] T. ALLSCHER, X. KÄSTELE, G. KETTENBACH, P. KLÜFERS, T. KUNTE, Sugar-Alcohol Complexes of Palladium(II): On the Variable Rigidity of Open-Chain Carbohydrate Ligands, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1037–1045.
- [15] N. HABERMANN, G. JUNG, M. KLAASSEN, P. KLÜFERS, Kupfer(II)-Komplexe mit mehrfach deprotoniertem Ethylenglycol, Anhydro-erythrit oder Methyl- α -D-Mannopyranosid als Liganden, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 809–814.
- [16] R. FUCHS, N. HABERMANN, P. KLÜFERS, Sandwichartige Mehrkernkomplexe aus deprotoniertem β -Cyclodextrin und Kupfer(II)-Ionen, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 895–897 (Multinuclear Sandwich-type Complexes of Deprotonated β -Cyclodextrin and Copper(II) Ions, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 852–854).
- [17] M. KLAASSEN, P. KLÜFERS, Lithium-bis(oxolandiolo)cuprat-Tetrahydrat und lithium- μ -propantriolato-cuprat-Hexahydrat — zwei homoleptische Kupfer(II)-Komplexe mit Polyolat-Liganden aus den mehrfach deprotonierten Polyolen Anhydro-erythrit und Glycerol, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 661–668.
- [18] N. HABERMANN, M. KLAASSEN, P. KLÜFERS, Ethylendiamin-Kupfer(II)-komplexe mit Polyolat-ionen aus *rac-trans*-Cyclohexan-1,2-diol, Erythritol und Methyl- α -D-mannopyranosid. Herstellung und Kristallstrukturen von $[(\text{Ethylendiamin})\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[(\mu\text{-Ethylendiamin})\text{Cu}_2(\text{Ethylendiamin})_2(\mu'\text{-meso-Butantetraolat}(4-))] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $[(\text{Ethylendiamin})\text{Cu}(\alpha\text{-D-ManpOMeH}_2^{[2,3]^{2-}})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Carbohydr. Res.* **1993**, *241*, 9–23.
- [19] P. KLÜFERS, J. SCHUHMACHER, Lineare Koordinationspolymere mit Kupfer(II) und vierfach deprotonierten Zuckeralkoholen, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1839–1841 (Linear Coordination Polymers of Copper(II) and Fourfold Deprotonated Sugar Alcohols, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1742–1744).
- [20] M. KLAASSEN, P. KLÜFERS, Polyol Metal Complexes. VI.† Structure of Lithium Bis[methyl α -L-rhamnopyranosid-(2,3)-ato(2-)]cuprate(II) Tetrahydrate, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1994**, *50*, 686–688.

- [21] M. KLAASSEN, P. KLÜFERS, Polyol Metal Complexes. VIII. *R,R-trans*-Diaminocyclohexane- $\kappa N,N'$ Methyl- β -D-xylopyranosid-2,3-ato- $\kappa O^2,O^3$ Aqua Copper Dihydrate, $[(R,R\text{-chxn})(H_2O)Cu(Me\text{-}\beta\text{-D-Xylp2,3H}_{-2})] \cdot 2H_2O$, – a Copper Complex with a Twofold Deprotonated Xylose Derivative as a Ligand, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1631–1634.
- [22] P. KLÜFERS, J. SCHUHMACHER, Ein sechzehnkerniges Polyolatometallat aus Kupfer(II)-Ionen und mehrfach deprotoniertem D-Sorbit, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2290–2292 (A Hexadecanuclear Polyolatometalate of Copper(II) Ions and Multideprotonated D-Sorbitol, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2119–2121).
- [23] C. GACK, P. KLÜFERS, A Homoleptic Cuprate(II) Complex with Deprotonated 1,6-Anhydro- β -D-glucose (Levoglucozan) Ligands, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1996**, *52*, 2972–2975.
- [24] P. KLÜFERS, H. PIOTROWSKI, J. SCHUHMACHER, Mehrkernige Cuprate(II) mit deprotoniertem Glycerin als Ligand, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 191–199.
- [25] P. KLÜFERS, H. PIOTROWSKI, J. UHLENDORF, Homoleptic Cuprates(II) with Multiply Deprotonated α -Cyclodextrin Ligands, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 191–199.
- [26] P. KLÜFERS, G. KRAMER, H. PIOTROWSKI, J. SENKER, Polyol-Metall-Komplexe, 43. Galactarato-Komplexe mit Aluminium und Kupfer(II), *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2002**, *57*, 1446–1453.
- [27] P. KLÜFERS, T. KUNTE, Polyol-Metall-Komplexe. 47 Kristalline D-Mannose-Kupfer(II)-Komplexe aus Fehlingscher Lösung, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 553–557.
- [28] M. GOTTSCHALDT, R. WEGNER, H. GÖRLS, P. KLÜFERS, E.-G. JÄGER, D. KLEMM, Binuclear copper(II) complexes of 5-*N*-(β -ketoen)amino-5-deoxy-1,2-*O*-isopropylidene- α -D-glucofuranoses: synthesis, structure, and catecholoxidase activity, *Carbohydr. Res.* **2004**, *339*, 1941–1952.
- [29] S. HERDIN, P. KLÜFERS, T. KUNTE, H. PIOTROWSKI, μ -Dulcitolato- $O^{2,3,4,5}$ -Komplexe mit Amin-Kupfer(II)- und -Nickel(II)-Metallfragmenten, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 701–705.
- [30] J. BURGER, C. GACK, P. KLÜFERS, Fünffach deprotonierte D-Mannose als Ligand in homoleptischen, zweikernigen Metallaten des dreiwertigen Eisens, Vanadiums, Chroms, Aluminiums und Galliums, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2950–2951 (Fivefold Deprotonated D-Mannose as Ligand in Homoleptic Dinuclear Metalates of Trivalent Iron, Vanadium, Chromium, Aluminium, and Gallium, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2647–2649).

- [31] J. BURGER, P. KLÜFERS, Polyol-Metall-Komplexe. 17 Kristalline Eisen(III)-Komplexe mit zweifach deprotonierten Anhydroerythrit-Liganden, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1740–1748.
- [32] J. BURGER, P. KLÜFERS, Polyol-Metall-Komplexe. 25 *rac*-Mannose, *rac*-Arabit und L-Threit als deprotonierte Liganden in Ferraten(III), *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1547–1554.
- [33] J. BURGER, P. KLÜFERS, Ein polyolat- und calciumstabilisierter Fe₁₄-Oxocluster aus wässrig-alkalischer Lösung, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 801–804 (Stabilization of Iron Clusters by Polyolato Ligands and Calcium Ions: An Fe₁₄ Oxocluster from Aqueous Alkaline Solution, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 776–779).
- [34] A. GEISSELMANN, P. KLÜFERS, C. KROPFGANS, P. MAYER, H. PIOTROWSKI, Carbohydrate–Metal Interactions Shaped by Supramolecular Assembling, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 946–949 (Carbohydrate–Metal Interactions Shaped by Supramolecular Assembling, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 924–927).
- [35] S. HERDIN, G. KETTENBACH, P. KLÜFERS, Polyol Metal Complexes, 45. D-Glucopyranosides as Ligands in Nickel Complexes, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2004**, *59*, 134–139.
- [36] P. KLÜFERS, O. KROTZ, M. OSSBERGER, Oxorhenium(V) Complexes of Carbohydrate Ligands, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1919–1923.
- [37] M. HINRICHS, F. R. HOFBAUER, P. KLÜFERS, Towards Carbohydrate Derivatives of the Re^I(CO)₃ Fragment, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4675–4683.
- [38] M. HINRICHS, F. R. HOFBAUER, P. KLÜFERS, M. SUHANJI, Oxacalix[3]arene Complexes with the Re(CO) Fragment, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6688–6693.
- [39] J. BURGER, P. KLÜFERS, Synthese und Struktur von Cobalt(III)-Komplexen mit doppelt deprotoniertem Anhydroerythrit, Methyl- α -D-mannopyranosid und Methyl- β -D-galactopyranosid, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 75–79.
- [40] J. BURGER, P. KLÜFERS, Polyol-Metall-Komplexe. 33 Struktur eines homoleptischen Bis-xylytolato(5-)-dicobaltats(III), *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 359–360.
- [41] M. BARTH, X. KÄSTELE, P. KLÜFERS, Nitrosyl Ruthenium Diolato Complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1353–1359.
- [42] A. GEISSELMANN, P. KLÜFERS, B. PILAWA, Homoleptische Mangan(III,III)- und Mangan(III,IV)-Komplexe mit deprotonierter D-Mannose als Ligand aus wässriger Lösung, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1181–1184 (Binuclear Homoleptic Manganese(III,III) and Manganese(IV,III) Complexes with Deprotonated D-Mannose from Aqueous Solution, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1119–1121).

- [43] P. KLÜFERS, J. SCHUHMACHER, Sechzehnfach deprotonierte γ -Cyclodextrin-Tori als Anionen in einem sechzehn-kernigen Blei(II)-alkoxid, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1925–1927 (Sixteenfold Deprotonated γ -Cyclodextrin Tori as Anions in a Hexadecanuclear Lead(II) Alkoxide, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1863–1865).
- [44] P. KLÜFERS, J. SCHUHMACHER, Blei(II)-*meso*-oxolan-3,4-diolat(2-)-monohydrat – ein polymeres Blei-alkoxid aus wässriger Lösung, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 19–22.
- [45] P. KLÜFERS, P. MAYER, J. SCHUHMACHER, $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3)_2] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3)_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ – zwei homoleptische Bis-polyolato-metallate mit Beryllium und Blei, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1373–1379.
- [46] K. BENNER, J. IHRINGER, P. KLÜFERS, D. MARINOV, Cyclodextrin Bucket Wheels: An Oligosaccharide Assembly Accommodates Metal(IV) Centers, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5950–5954 (Cyclodextrin Bucket Wheels: An Oligosaccharide Assembly Accommodates Metal(IV) Centers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5818–5822).
- [47] K. BENNER, P. KLÜFERS, A combined X-ray and NMR study of borate esters of furanoidic cis-1,2-diols, *Carbohydr. Res.* **2000**, *327*, 287–292.
- [48] P. KLÜFERS, O. LABISCH, Polyol-Metall-Komplexe. 44 Phenylboronsäureester der C_4 -Zuckeralkohole Erythrit und L-Threit, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1441–1445.
- [49] K. BENNER, P. KLÜFERS, O. LABISCH, Borate esters of the methyl D-glucopyranosides, *Carbohydr. Res.* **2007**, *243*, 2801–2806.
- [50] P. KLÜFERS, P. MAYER, Polyol-Metal Complexes. 26.† A Three-Dimensional Triply-Connected Alkoxo-Metal Net in a Carbohydrate-Bismuth(III) Complex, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1998**, *54*, 583–586.
- [51] P. KLÜFERS, P. MAYER, Polyol Metal Complexes. Part 54 Multiply Deprotonated Purine Nucleosides as Ligands in Bismutates and Antimonates, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 903–907.
- [52] P. KLÜFERS, P. MAYER, Polyol-Metall-Komplexe. 27 Bis-diolato-antimonat(III) mit Guanosin als Diol, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1496–1498.
- [53] P. KLÜFERS, M. M. REICHVILSER, Toward Carbohydrate Derivatives with a Markedly Acidic Centre: Structures and Reactions of Selenium(IV) Diolates, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 384–396.
- [54] F. W. ROESSNER, unveröffentlichte Forschungsergebnisse.
- [55] A. F. HOLLEMAN, E. WIBERG, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin · New York, **1995**.

- [56] K. BENNER, P. KLÜFERS, J. SCHUHMACHER, Ein molekularer Doppelsecherringsilicat-Cyclodextrin-Verbund aus wäßrig-alkalischer Lösung, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 783–785 (A Molecular Composite Constructed in Aqueous Alkaline Solution from a Double Six-Ring Silicate and α -Cyclodextrin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 743–745).
- [57] K. BENNER, P. KLÜFERS, M. VOGT, Wasserstoffverbrückte Zuckeralkohol-Trimere als sechszählige Silicium-Chelatliganden in wässriger Lösung, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1088–1093 (Hydrogen-Bonded Sugar-Alcohol Trimers as Hexadentate Silicon Chelators in Aqueous Solution, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1058–1062).
- [58] P. KLÜFERS, F. KOPP, M. VOGT, Monosaccharides as Silicon Chelators: Penta-coordinate Bis(diolato)(phenyl)silicates with the *cis*-Furanose Isomers of Common Pentoses and Hexoses, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4538–4545.
- [59] X. KÄSTELE, P. KLÜFERS, F. KOPP, J. SCHUHMACHER, M. VOGT, Silicon Chelation in Aqueous and Nonaqueous Media: The Furanoidic Diol Approach, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6326–6346.
- [60] K. BENNER, P. KLÜFERS, J. SCHUHMACHER, Diolato-silicat- und -germanat-Ionen aus wäßrig-alkalischer Lösung, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 541–543.
- [61] P. KLÜFERS, C. VÖGLER, Polyol Metal Complexes. Part 55 Germanes with Alkylendioxy Substituents, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 908–912.
- [62] S. D. KINRADE, J. W. DEL NIN, A. S. SCHACH, T. A. SLOAN, K. L. WILSON, C. T. G. KNIGHT, Stable five- and sixcoordinated silicate anions in aqueous solution, *Science* **1999**, *285*, 1542–1545.
- [63] S. D. KINRADE, E. W. DEGUNS, A.-M. GILLSON, C. T. G. KNIGHT, Complexes of penta- and hexa-oxo silicon with furanoidic vicinal *cis*-diols in aqueous solution, *Dalton Trans.* **2003**, 3713–3716.
- [64] S. D. KINRADE, R. J. BALEC, A. S. SCHACH, J. WANG, C. T. G. KNIGHT, The structure of aqueous penta-oxo silicon complexes with *cis*-1,2-dihydroxycyclopentane and furanoidic vicinal *cis*-diols, *Dalton Trans.* **2004**, 3241–3243.
- [65] R. TACKE, R. BERTERMANN, C. BURSCHKA, S. DRAGOTA, M. PENKA, I. RICHTER, Spirocyclic Zwitterionic $\lambda^5\text{Si}$ -Silicates with Two Bidentate Ligands Derived from α -Amino Acids or α -Hydroxycarboxylic Acids: Synthesis, Structure, and Stereodynamics, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14493–14505.
- [66] J. B. LAMBERT, G. LU, S. R. SINGER, V. M. KOLB, Silicate Complexes of Sugars in Aqueous Solution, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9611–9625.

- [67] X. KÄSTELE, P. KLÜFERS, R. TACKE, Not Unhydrolyzed at pH 8, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3286–3288 (Not Unhydrolyzed at pH 8, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3212–3214).
- [68] M. VOGT, Polyolato-Komplexe des Siliciums in Festkörper und Lösung – Modellverbindungen für die Mobilisierung von Silicium in Organismen, Promotion, LMU München, **2003**.
- [69] M. SANCHEZ, R. WOLF, R. BURGADA, F. MATHIS, N° 123. — Sur quelques composés hétérocycliques du phosphore, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 773–781.
- [70] D. CREMER, J. A. POPLE, A General Definition of Ring Puckering Coordinates, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354–1358.
- [71] J. C. A. BOYENS, The conformation of six-membered rings, *J. Cryst. Molec. Struct.* **1978**, *8*, 317–320.
- [72] R. BETZ, Phosphor(v)-Diolato-Chelatkomplexe, Diplomarbeit, LMU München, **2003**.
- [73] R. BURGADA, D. HOUALLA, R. WOLF, Phosphoranes with phosphorus-hydrogen bonds, *C. R. Acad. Sci. Serie C* **1967**, *264*, 356–359.
- [74] D. B. DENNEY, D. Z. DENNEY, P. J. HAMMOND, Y.-P. WANG, Preparation and Chemistry of Penta- and Hexacoordinated Phosphorus Compounds Containing Trifluoroethoxy Groups, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *103*, 1785–1789.
- [75] B. ENGLUND, Über einige Verbindungen von α -Glykolen mit Arsensäure und Arsen-essigsäure, *J. Prakt. Chem.* **1928**, *120*, 179–184.
- [76] O. LABISCH, Offenkettige Monosaccharide als Liganden, Promotion, LMU München, **2006**.
- [77] T. MALLON, M. WIEBER, Salze der Tris[1,2-äthandiolato(2-)]- und der Tris[2,3-butandiolato(2-)]arsensäure, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *455*, 13–15.
- [78] E. FISCHER, Ueber die Glucoside der Alkohole, *Chem. Ber.* **1893**, *26*, 2400–2412.
- [79] T. K. M. SHING, Y. C. LEUNG, K. W. YEUNG, Catalytic asymmetric epoxidation of alkenes with arabinose-derived uloses, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 2159–2168.
- [80] C. FENIOU, M. GRIGNON, B. LACOURT, H. PONTAGNIER, B. REZZONICO, Nouvelle méthode de préparation du D-ribose, *Offenlegungsschrift EP 0 215 722 A1*, **1987**.
- [81] A. LUBINEAU, J.-C. FISCHER, High-yielding one-step conversion of D-glucose and D-galactose to the corresponding α and β methyl-D-glucofuranosides and galactofuranosides, *Synth. Commun.* **1991**, *21*, 815–818.

- [82] K. BOCK, C. PEDERSEN, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Monosaccharides, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1983**, *41*, 27–66.
- [83] H. BART, I. Über die Synthese aromatischer Arsinsäuren, *Ann.* **1922**, *429*, 55–103.
- [84] D. B. DENNEY, D. Z. DENNEY, P. J. HAMMOND, Y. F. HSU, Preparation and NMR Studies of Tetraalkoxyselenuranes and Tetraalkoxytelluranes, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2340–2347.
- [85] N. V. TIMOSHEVA, A. CHANDRASEKARAN, R. R. HOLMES, Biologically Relevant Phosphoranes: Structural Characterization of a Nucleotidyl Phosphorane, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12474–12475.
- [86] N. V. TIMOSHEVA, A. CHANDRASEKARAN, R. R. HOLMES, Biologically Relevant Phosphoranes: Structural Characterization of Glucofuranose- and Xylofuranose-Based Phosphoranes, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3113–3123.
- [87] N. V. TIMOSHEVA, A. CHANDRASEKARAN, R. R. HOLMES, Biologically Relevant Phosphoranes: Synthesis and Structural Characterization of Glucofuranose-Derived Phosphoranes with Penta- and Hexacoordination at Phosphorus, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10836–10848.
- [88] M. A. SAID, K. C. K. SWAMY, M. VEITH, V. HUCH, First Structural Study of a Stable Arsenic Containing 1,3,2-Dioxarsenane Rings and an N→As Donor-Acceptor Bond: Arsenic vs Phosphorus Chemical Behavior, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6627–6630.
- [89] V. S. GAMAYUROVA, N. A. NIYAZOV, 1,3,2-Dioxaarsolanes. Attempts to Synthesize Hydridospiroarsoranes, *J. Gen. Chem. USSR* **1985**, *55*, 2210–2216 (Original: *Zhur. Obshch. Khim.* **1985**, *55*, 2489–2493).
- [90] V. S. GAMAYUROVA, N. A. NIYAZOV, R. L. YUSUPOV, Reaction of Tetrahalopyrocatechols with Trialkyl Arsenites and Arsenic Trichloride, *J. Gen. Chem. USSR* **1985**, *55*, 2217–2220 (Original: *Zhur. Obshch. Khim.* **1985**, *55*, 2497–2500).
- [91] V. S. GAMAYUROVA, V. K. GORDEEV, B. D. CHERNOKAL'SKII, Esterification of Arsine Oxides with Diols, *J. Gen. Chem. USSR* **1979**, *49*, 708–713 (Original: *Zhur. Obshch. Khim.* **1979**, *49*, 817–822).
- [92] V. S. GAMAYUROVA, N. A. NIYAZOV, F. G. KHALITOV, Reaction of Tertiary Arsine Oxides with Dibasic Carboxylic Acids, *J. Gen. Chem. USSR* **1985**, *55*, 2213–2216 (Original: *Zhur. Obshch. Khim.* **1985**, *55*, 2493–2496).
- [93] F. NERDEL, J. BUDDRUS, K. HÖHER, Reaktionen von Glykolen mit Antimon(V)-acetat und Triphenylstibinoxid. Zwischenprodukte bei der Glykolspaltung, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 124–131.
- [94] H. BASSETT, Über das vierfach-basische kohlensaure Aethyl, *Ann. Chem. Pharm.* **1864**, *132*, 54–61.

- [95] P. SPEH, W. KANTLEHNER, Orthokohlensäureester, *Offenlegungsschrift DE 2 249 460*, **1973**.
- [96] K. FINDEISEN, K. WAGNER, H. HOLTSCHMIDT, Reaktionen der substituierten 1,3,3-Trichloro-2-aza-propene [N-(1,1)-Dichloro-alkyl)-imidchloride], *Synthesis* **1972**, 599–605.
- [97] M. E. HILL, D. T. CARTY, D. TEGG, J. C. BUTLER, A. F. STANG, Metal Halide Catalyzed Ortho Ester Formation, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 411–415.
- [98] M. E. HILL, Process for the production of heat-stable fluorinated orthocarbonates, and novel compounds produced thereby, *Offenlegungsschrift US 3 426 078*, **1969**.
- [99] M. E. HILL, Orthoesters of 2,2,2-trinitroethanol, *Offenlegungsschrift US 3 306 939*, **1967**.
- [100] T. H. CHAN, J. F. HARROD, P. VAN GHELUWE, Reaction of cuprous phenoxides with carbon tetrachloride. A synthesis of aryl orthocarbonates, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 4409–4412.
- [101] P. MUES, H.-J. BUYSCH, Ein neuer Zugang zu Spiroorthocarbonaten und neuen Orthokohlensäure-Derivaten, *Synthesis* **1990**, 249–252.
- [102] T. ENDO, K. MIZUTANI, T. OGASAWARA, H. KATO, Verfahren zur Herstellung von Spiroorthocarbonaten, *Offenlegungsschrift DE 32 25 818*, **1983**.
- [103] H. GROSS, J. RUSCHE, H. BORNOWSKI, Über α -Halogenäther, XVII: Umsetzungen von Brenzcatechin-Dichlormethylenäther mit O- und N-funktionellen Verbindungen, *Ann. Chem.* **1964**, *675*, 142–150.
- [104] S. KOMATSU, T. TAKATA, T. ENDO, Synthesis and Properties of Poly(monocyclic orthocarbonate)s, *Macromolecules* **1992**, *25*, 7286–7293.
- [105] I. SHIBUYA, Y. GAMA, M. SHIMIZU, Silver(I) Ion-mediated Desulfurization-Condensation of Carbon Disulfide with Some Hydroxyl Compounds, *Heterocycles* **1998**, *48*, 461–464.
- [106] D. SCHOMBURG, Starke Verzerrung der Tetraedergeometrie bei einem Spirosilicat : Molekülstruktur von Bis(tetramethylethylenedioxy)silan, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 52 (Strong Distortion of the Tetrahedral Geometry in a Spirosilicate: Molecular Structure of Bis(tetramethylethylenedioxy)silane, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 65).
- [107] J. SCHULTEN, Silicium-Bindungsstellen an D-Ribose, D-Glucose und -Derivaten, Masterarbeit, LMU München, **2009**.
- [108] V. F. ZHELTUKHIN, A. I. DOVBYSH, D. N. SADKOVA, A. B. DOBRYNIN, O. N. KATAEVA, I. A. LITVINOV, V. A. ALFONSOV, Synthesis of stereoisomeric

- P—H-spirophosphoranes based on hydrobenzoin, *Russ. Chem. Bull.* **2002**, *177*, 1255–1269 (Original: *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* **2005**, *8*, 1877–1880).
- [109] C. D. MONTGOMERY, S. J. RETTIG, B. SHURMER, Crystal Structure of the spirophosphorane (OCMe₂C(O)O)₂PH, *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 1060–1063.
- [110] H. WUNDERLICH, 2-*tert*-Butyl-2,2'-spirobi(1,3,2-benzodioxaphosphole), *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1978**, *34*, 2015–2017.
- [111] A. MUNOZ, H. GORNITZKA, A. ROCHAL, Spirophosphoranes D'α-Cetoacides. Structure Cristalline. Induction Asymetrique, *Phosphorous, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2002**, *177*, 1255–1269.
- [112] L. YU, Z. LIU, H. FANG, Y.-F. ZHAO, (3*S*,8*S*)-3,8-Dimethyl-1,6-dioxa-4,9-diaza-5λ⁵-phosphaspiro[4.4]nonane-2,7-dione, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2005**, *61*, o261–o262.
- [113] S.-X. CAO, J.-M. LIU, Y.-L. XIE, X.-C. LIAO, Y.-F. ZHAO, (3*S*,8*S*)-3,8-Diisopropyl-1,6-dioxa-4,9-diaza-5λ⁵-phosphaspiro[4.4]nonane-2,7-dione, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2006**, *62*, o4642–o4643.
- [114] J. LACOUR, C. GINGLINGER, C. GRIVET, G. BERNARDINELLI, Synthese und Trennung der Enantiomere des konfigurationsstabilen Tris(tetrachlorbenzoldiolato)phosphat(v)-Ions, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 660–662 (Synthesis and Resolution of the Configurationally Stable Tris(tetrachlorobenzenediolato)phosphate(v) Ion, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 608–610).
- [115] D. R. LIDE, *Handbook of Chemistry and Physics*, 74th ed., CRC Press, **1993**.
- [116] J. T. VAN GERMERT, Infrared spectra of hydroxynaphthalenes, *Aust. J. Chem.* **1968**, *21*, 2203–2213.
- [117] H. GOLDWHITE, R. G. TELLER, Structures of Two Spiroarsoranes and Their Dynamic implications, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5357–5362.
- [118] R. O. DAY, J. M. HOLMES, A. J. SAU, J. R. DEVILLERS, R. R. HOLMES, J. A. DEITERS, Crystal Structures of Two Phenyl Spiroarsoranes. The First Truly Rectangular-Pyramidal Arsenic(V) Compound, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2127–2132.
- [119] R. H. FISH, R. S. TANNOUS, Synthesis, Structural Elucidation, and Stereochemistry of Five-Coordinate Organoarsenic Catecholates, *Organometallics* **1982**, *1*, 1238–1240.
- [120] R. R. HOLMES, R. O. DAY, A. C. SAU, Synthesis and Molecular Structure of Spiroarsoranes Differing in Ring Unsaturation. Distortion Coordinates for Five-Coordinated Arsenic, *Organometallics* **1985**, *4*, 714–720.

- [121] M. WIEBER, N. BAUMANN, H. WUNDERLICH, H. RIPPSTEIN, Struktur eines spirocyclischen Phenylstibonsäureesters, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *133*, 183–186.
- [122] R. R. HOLMES, R. O. DAY, V. CHANDRASEKHAR, J. M. HOLMES, Pentacoordinated molecules. 68. Distortion coordinate for nonrigid five-coordinated antimony. Synthesis and structure of oxygen- and sulfur-containing cyclic organostiboranes, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 163–168.
- [123] P. MAYER, Strukturelle Charakterisierung von Antimon(III)- und Bismut(III)- sowie Cadmium(II)- und Zink(II)-Komplexen mit mehrfach deprotonierten Polyolen, Dissertation, Universität Karlsruhe, **1997**.
- [124] M. M. REICHVILSER, Cyclische Selenite von Kohlenhydraten, Masterarbeit, LMU München, **2007**.
- [125] A. BONDI, van der Waals Volumes and Radii, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [126] D. DAKTERNIEKS, R. W. GABLE, B. F. HOSKINS, The Structure of Selenium(IV) Oxo Pinacolate (4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2 λ^4 -dioxaselenole 2-Oxide), *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1989**, *45*, 206–208.
- [127] R. O. DAY, R. R. HOLMES, Crystal Structures of a Tetraoxy Spirocyclic Selenurane and Tellurane. Lone Pair Effects, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3071–3075.
- [128] D. B. DENNEY, D. Z. DENNEY, P. J. HAMMOND, Y.-P. WANG, Preparation and Chemistry of Penta- and Hexacoordinated Phosphorus Compounds Containing Trifluoroethoxy Groups, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1785–1789.
- [129] R. B. DOBROTIN, Energetics of Single and Multiple Bonds with Oxygen, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1972**, *17*, 615–616 (Original: *Zh. Neorg. Khim.* **1972**, textit17, 1179–1181).
- [130] H. G. O. BECKER, W. BERGER, G. DOMSCHKE, E. FANGHÄNEL, J. FAUST, M. FISCHER, F. GENTZ, K. GEWALD, R. GLUCH, R. MAYER, K. MÜLLER, D. PAVEL, H. SCHMIDT, K. SCHOLLBERG, K. SCHWETLICK, E. SEILER, G. ZEPPENFELD, *Organikum – Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 21. Auflage, Wiley VCH, Weinheim, **2001**.
- [131] F. W. ROESSNER, λ^4 -, λ^5 - und λ^6 -Spirotellurane, Promotion, LMU München, **im Verlauf**.
- [132] F. KOPP, Diolato-arylsilicate und Alkylendioxysilane, Promotion, LMU München, **2007**.
- [133] H. E. GOTTLIEB, V. KOTLYAR, A. NUDELMAN, NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.

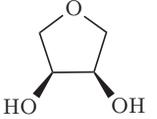
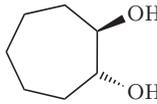
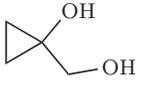
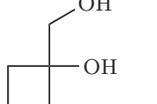
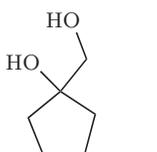
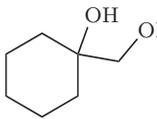
- [134] A. ALTOMARE, M. C. BURLA, M. CAVALLI, C. GIACOVAZZO, A. GAGLIARDI, A. G. G. MOLITERNI, G. POLIDORI, R. SPAGNA, SIR97: A New Tool For Crystal Structure Determination and Refinement, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119.
- [135] G. M. SHELDRICK, A short history of SHELX, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.
- [136] A. L. SPEK, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, Niederlande, **2009**.
- [137] STOE & CIE GMBH DARMSTADT, X-RED 1.09, STOE Data Reduction Program, **1997**.
- [138] STOE & CIE GMBH DARMSTADT, STOE X-SHAPE 1.02, Crystal Optimisation for numerical Absorption Correction, **1996/1997**.
- [139] J. DE MEULENAER, H. TOMPA, The Absorption Correction in Crystal Structure Analysis, *Acta. Crystallogr.* **1965**, *19*, 1014–1018.
- [140] Z. OTWINOWSKI, W. MINOR, Methods in Enzymology, Vol. 276, Macromolecular Crystallography, Part A, (edited by C. W. CARTER, JR., R. M. SWEET), Academic Press, New York, **1997**, 307–326.
- [141] G. M. SHELDRICK, SADABS 2.10, Bruker AXS Inc. Madison, **2003**.
- [142] L. J. FARRUGIA, ORTEP-3 for Windows – a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI), *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.
- [143] C. F. MACRAE, P. R. EDGINGTON, P. MCCABE, E. PIDCOCK, G. P. SHIELDS, R. TAYLOR, M. TOWLER, J. VAN DE STREEK, *Mercury: visualization and analysis of crystal structures*, *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39*, 453–457.
- [144] E. KELLER, SCHAKAL 99. A Computer Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, Universität Freiburg, Freiburg, Deutschland, **1999**.
- [145] W. SCHÖNIGER, Eine mikroanalytische Schnellbestimmung von Halogenen in organischen Substanzen, *Mikrochim. Acta* **1955**, *43*, 123–129.
- [146] W. SCHÖNIGER, Die mikroanalytische Schnellbestimmung von Halogenen und Schwefel in organischen Verbindungen, *Mikrochim. Acta* **1956**, *44*, 869–876.

Übersicht der synthetisierten Verbindungen

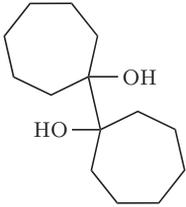
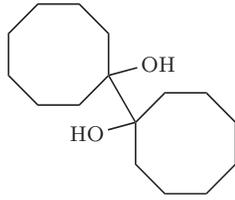
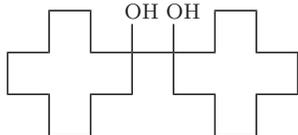
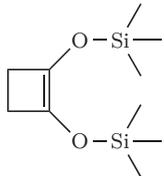
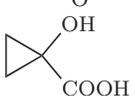
Die folgende Zusammenstellung führt alle im Rahmen der experimentellen Arbeiten dieser Dissertation erfolgreich synthetisierten Verbindungen tabellarisch auf.

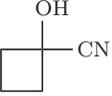
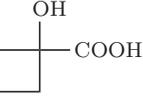
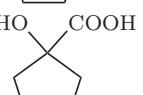
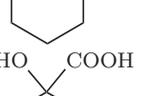
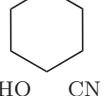
Ein Sternchen (*) zu Beginn einer Zeile weist daraufhin, daß der molekulare Bau dieser gelisteten Verbindung erstmalig auf der Grundlage einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gesichert werden konnte.

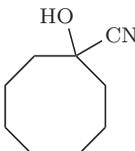
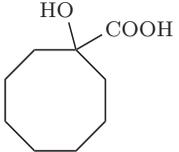
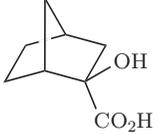
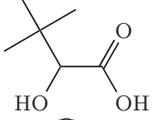
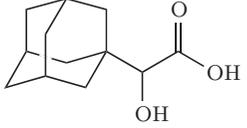
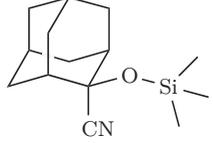
Ein Blitz (ζ) zu Beginn einer Zeile zeigt an, daß die gesuchte Verbindung nach der beschriebenen Methode nicht dargestellt werden konnte.

Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
Anhydroerythrit		$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$	104.10
* <i>cis</i> -Cycloheptan-1,2-diol		$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	130.18
* <i>rac-trans</i> -Cycloheptan-1,2-diol		$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	130.18
⚡ 1-(Hydroxymethyl)-cyclopropanol		$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	88.11
1-(Hydroxymethyl)-cyclobutanol		$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	102.13
1-(Hydroxymethyl)-cyclopentanol		$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	116.16
* 1-(Hydroxymethyl)-cyclohexanol		$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	130.18
* <i>exo-cis</i> -Norbornan-2,3-diol		$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$	128.17

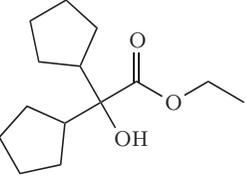
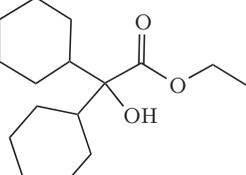
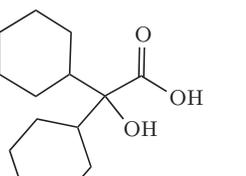
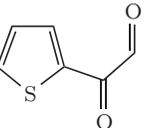
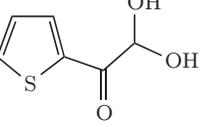
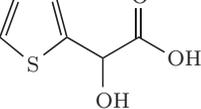
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
<i>exo</i> -2,3-Epoxybicyclo[2.2.1]heptan		C ₇ H ₁₀ O	110.15
<i>exo/endo</i> -Norbornan-2,7-diol		C ₇ H ₁₂ O ₂	128.17
* <i>cis</i> -1,2-Dimethylcyclobutan-1,2-diol		C ₆ H ₁₂ O ₂	116.16
2,3-Bis-(trimethylsilyloxy)-buta-1,3-dien		C ₁₂ H ₂₆ O ₂ Si ₂	258.50
1,1'-Bicyclopropyl-1,1'-diol		C ₆ H ₁₀ O ₂	114.14
* Bicyclobutyl-1,1'-diol		C ₈ H ₁₄ O ₂	142.20
Bicyclohexyl-1,1'-diol		C ₁₂ H ₂₂ O ₂	198.30

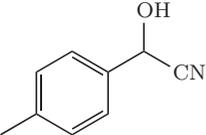
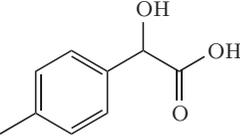
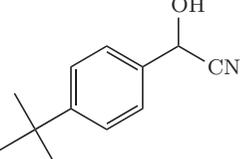
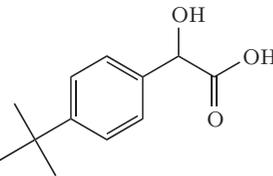
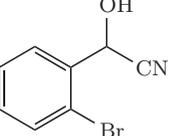
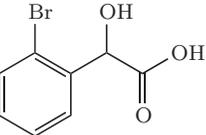
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* Bicycloheptyl-1,1'-diol		$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$	226.36
* Bicyclooctyl-1,1'-diol		$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$	254.41
⚡ 1,1'-Bicyclododecyl-1,1'-diol		$\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{O}_2$	366.62
1,2-Bis(trimethylsilyloxy)-cyclobuten		$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Si}_2$	230.45
* Cyclobutan-1,2-dion		$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$	84.07
* 1-Hydroxy-cyclopropan-1-carbonsäure		$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$	102.09

Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
Cyclobutanoncyanhydrin		$\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}$	97.12
* 1-Hydroxy-cyclobutan-1-carbonsäure		$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$	116.12
Cyclopentanoncyanhydrin		$\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$	111.14
* 1-Hydroxy-cyclopentan-1-carbonsäure		$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$	130.14
Cyclohexanoncyanhydrin		$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}$	125.17
* 1-Hydroxy-cyclohexan-1-carbonsäure		$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$	144.17
Cycloheptanoncyanhydrin		$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}$	139.19
* 1-Hydroxy-cycloheptan-1-carbonsäure		$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$	158.19

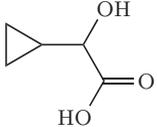
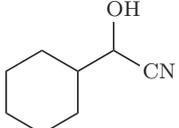
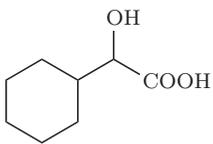
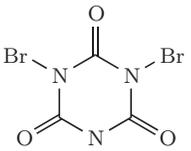
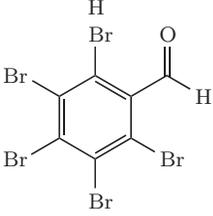
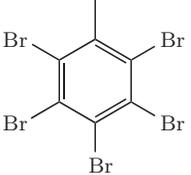
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
Cyclooctanoncyanhydrin		$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}$	153.22
* 1-Hydroxy-cyclooctan-1-carbonsäure		$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$	172.22
* <i>endo</i> -2-Hydroxynorbornan-2-carbonsäure		$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$	156.18
* <i>tert</i> -Butylglycolsäure		$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$	132.16
* 1-Adamantylglycolsäure		$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$	210.27
* 2- <i>endo</i> -Cyano-2- <i>exo</i> -Trimethylsiloxycyanhydrin		$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{NOSi}$	249.42

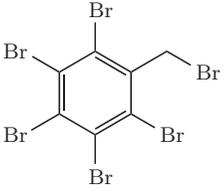
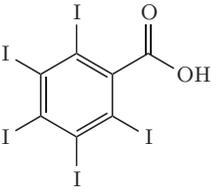
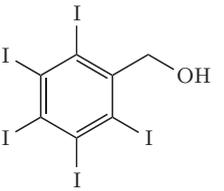
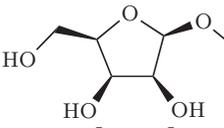
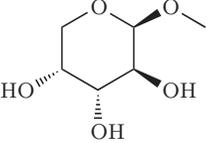
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
2-Adamantylglycolsäure		$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$	210.27
1,1-Dicyclopropyl-prop-2-in-1-ol		$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$	136.19
* 1,1,4,4-Tetracyclopropyl-but-2-in-1,4-diol		$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2$	246.34
* 2,2-Dicyclopropylglycolsäure		$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$	156.18
2-Trimethylsilyloxy-2,2-dicyclopropylacetonitril		$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NOSi}$	209.36
Dicyclopropylketoncyanhydrin		$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$	137.18

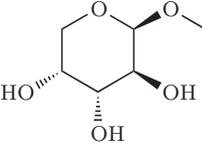
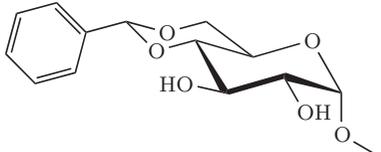
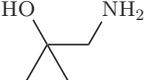
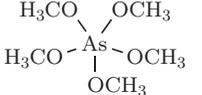
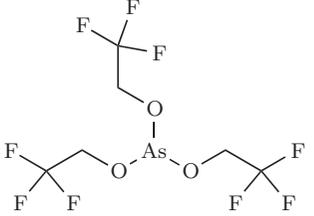
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
2,2-Dicyclopentylglycolsäureethylester		$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3$	240.34
* 2,2-Dicyclohexylglycolsäureethylester		$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_3$	268.39
2,2-Dicyclohexylglycolsäure		$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3$	240.34
2-Thiophenglyoxal		$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$	140.16
2-Thiophenglyoxal-Hydrat		$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3\text{S}$	158.18
* 2-Thiophenglycolsäure		$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$	158.18

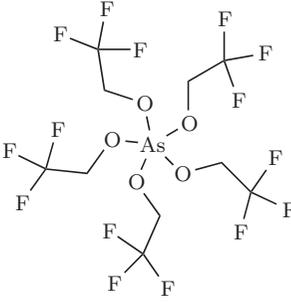
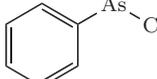
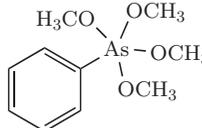
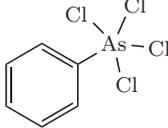
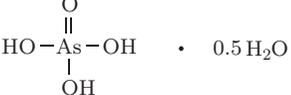
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* <i>para</i> -Methylbenzaldehydcyanhydrin		C ₉ H ₉ NO	147.17
⚡ <i>para</i> -Methylmandelsäure		C ₉ H ₁₀ O ₃	166.17
<i>para-tert</i> -Butylbenzaldehydcyanhydrin		C ₁₂ H ₁₅ NO	189.25
⚡ <i>para-tert</i> -Butylmandelsäure		C ₁₂ H ₁₆ O ₃	208.25
* <i>ortho</i> -Brombenzaldehydcyanhydrin		C ₈ H ₆ BrNO	212.04
⚡ <i>ortho</i> -Brommandelsäure		C ₈ H ₇ BrO ₃	231.04

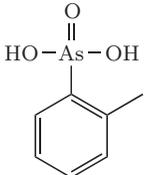
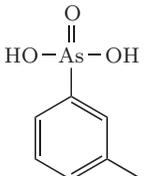
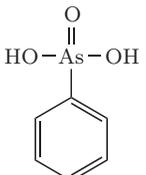
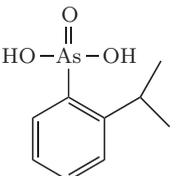
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* <i>ortho</i> -Iodbenzylbromid		C ₇ H ₆ BrI	296.93
* N-(2-Iodphenylmethyl)hexamethylenetetraminiumbromid		C ₁₃ H ₁₈ BrIN ₄	437.12
* <i>ortho</i> -Iodbenzaldehyd		C ₇ H ₅ IO	232.02
* <i>ortho</i> -Nitrobenzaldehydcyanhydrin		C ₈ H ₆ N ₂ O ₃	178.14
* <i>ortho</i> -Nitromandelsäure		C ₈ H ₇ NO ₅	197.14
Cyclopropylmethanol		C ₄ H ₈ O	72.11
Cyclopropylcarbaldehyd		C ₄ H ₆ O	70.09
Cyclopropylcarbaldehydcyanhydrin		C ₅ H ₇ NO	97.12

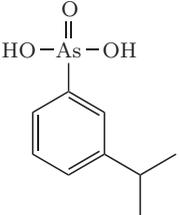
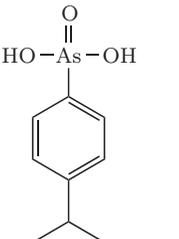
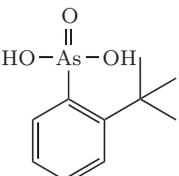
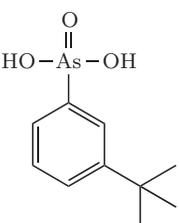
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
⚡ Cyclopropylglycolsäure		$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$	116.12
Cyclohexanaldehydcyanhydrin		$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}$	139.19
* Cyclohexylglycolsäure		$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$	158.19
Dibromisocyanursäure		$\text{C}_3\text{HBr}_2\text{N}_3\text{O}_3$	286.87
⚡ Pentabrombenzaldehyd		$\text{C}_7\text{HBr}_5\text{O}$	500.60
Pentabromtoluol		$\text{C}_7\text{H}_3\text{Br}_5$	486.62

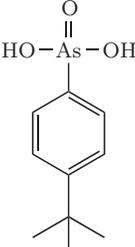
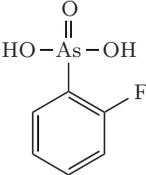
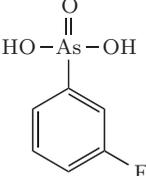
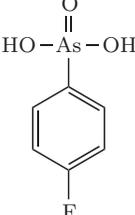
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
⚡ Pentabrombenzylbromid		$\text{C}_7\text{H}_2\text{Br}_6$	565.51
* Pentaiodbenzoesäure		$\text{C}_7\text{H}_5\text{I}_5\text{O}_2$	751.60
⚡ Pentaiodbenzylalkohol		$\text{C}_7\text{H}_3\text{I}_5\text{O}$	737.62
Me- β -D-Ribofuranosid		$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$	164.16
Me- β -L-Arabinopyranosid		$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$	164.16

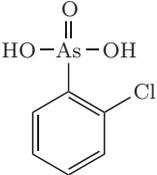
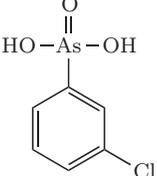
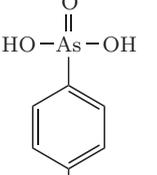
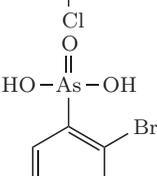
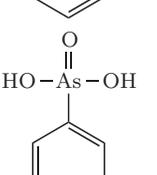
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
Me- β -D-Arabinopyranosid		$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$	164.16
4,6-O-Benzyliden- α -D-glucopyranosid		$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6$	282.29
1-Amino-2-methyl-propan-2-ol		$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}$	89.14
Pentamethoxyarsoran		$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{AsO}_5$	230.09
Tris(2,2,2-trifluoroethoxy)arsan		$\text{C}_6\text{H}_6\text{AsF}_9\text{O}_3$	372.02

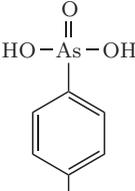
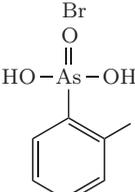
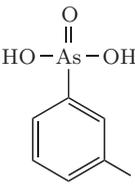
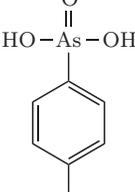
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
Pentakis(2,2,2-trifluorethoxy)arsoran		$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{AsF}_{15}\text{O}_5$	570.08
Dichlorphenylarsan		$\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCl}_2$	222.93
* Phenyltetramethoxyarsoran		$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{AsO}_4$	276.16
* Tetrachlorphenylarsoran		$\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCl}_4$	293.84
Arsensäure		$\text{H}_4\text{AsO}_4 \cdot 5$	150.95

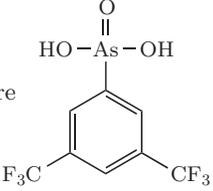
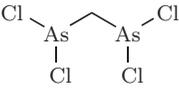
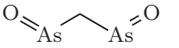
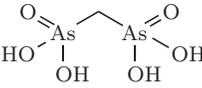
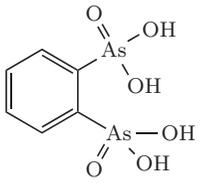
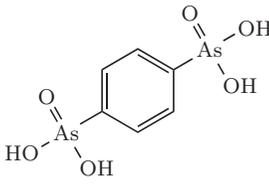
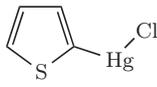
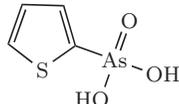
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* <i>ortho</i> -Methyl-phenylarsonsäure		$\text{C}_7\text{H}_9\text{AsO}_3$	216.07
<i>meta</i> -Methyl-phenylarsonsäure		$\text{C}_7\text{H}_9\text{AsO}_3$	216.07
<i>para</i> -Methyl-phenylarsonsäure		$\text{C}_7\text{H}_9\text{AsO}_3$	216.07
⚡ <i>ortho</i> -iso-Propyl-phenylarsonsäure		$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{AsO}_3$	244.12

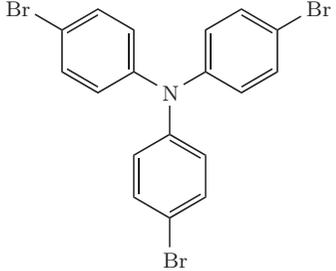
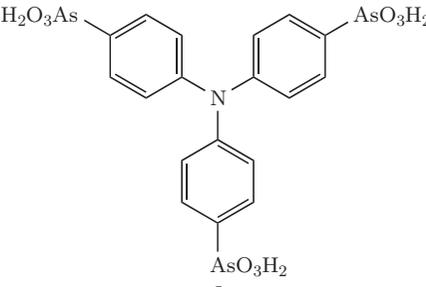
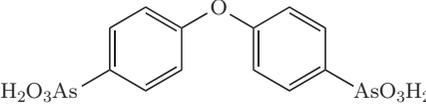
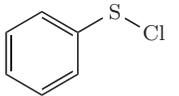
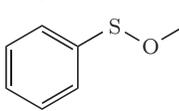
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
⚡ <i>meta-iso</i> -Propyl-phenylarsonsäure		$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{AsO}_3$	244.12
⚡ <i>para-iso</i> -Propyl-phenylarsonsäure		$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{AsO}_3$	244.12
⚡ <i>ortho-tert</i> -Butyl-phenylarsonsäure		$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{AsO}_3$	258.15
⚡ <i>meta-tert</i> -Butyl-phenylarsonsäure		$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{AsO}_3$	258.15

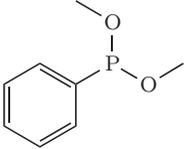
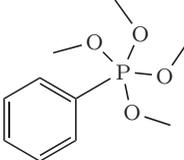
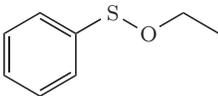
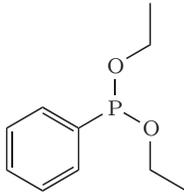
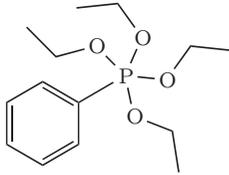
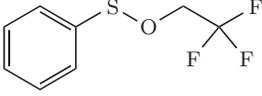
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
⚡ <i>para-tert</i> -Butyl-phenylarsonsäure		$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{AsO}_3$	258.15
<i>ortho</i> -Fluor-phenylarsonsäure		$\text{C}_6\text{H}_6\text{AsFO}_3$	220.03
* <i>meta</i> -Fluor-phenylarsonsäure		$\text{C}_6\text{H}_6\text{AsFO}_3$	220.03
<i>para</i> -Fluor-phenylarsonsäure		$\text{C}_6\text{H}_6\text{AsFO}_3$	220.03

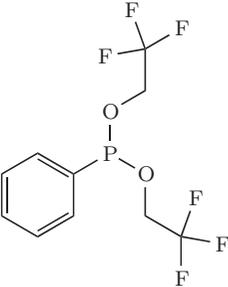
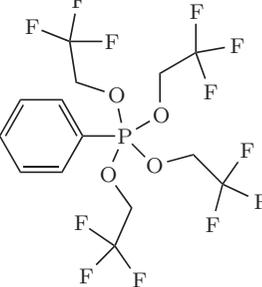
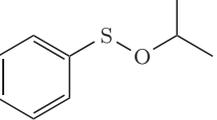
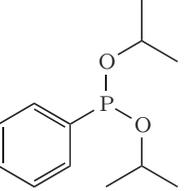
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* <i>ortho</i> -Chlor-phenylarsonsäure		$\text{C}_6\text{H}_5\text{AsClO}_3$	236.48
⚡ <i>meta</i> -Chlor-phenylarsonsäure		$\text{C}_6\text{H}_5\text{AsClO}_3$	236.48
⚡ <i>para</i> -Chlor-phenylarsonsäure		$\text{C}_6\text{H}_5\text{AsClO}_3$	236.48
* <i>ortho</i> -Brom-phenylarsonsäure		$\text{C}_6\text{H}_5\text{AsBrO}_3$	280.94
* <i>meta</i> -Brom-phenylarsonsäure		$\text{C}_6\text{H}_5\text{AsBrO}_3$	280.94

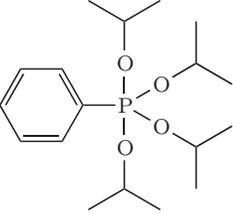
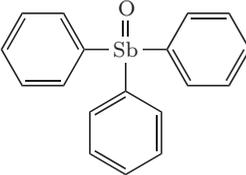
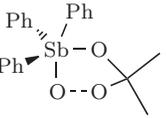
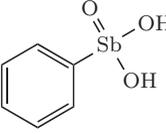
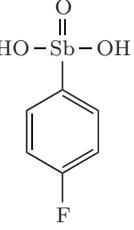
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* <i>para</i> -Brom-phenylarsonsäure		$\text{C}_6\text{H}_5\text{AsBrO}_3$	280.94
⚡ <i>ortho</i> -Iod-phenylarsonsäure		$\text{C}_6\text{H}_5\text{AsIO}_3$	327.94
⚡ <i>meta</i> -Iod-phenylarsonsäure		$\text{C}_6\text{H}_5\text{AsIO}_3$	327.94
⚡ <i>para</i> -Iod-phenylarsonsäure		$\text{C}_6\text{H}_5\text{AsIO}_3$	327.94

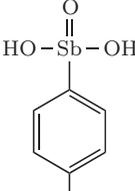
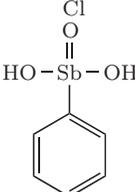
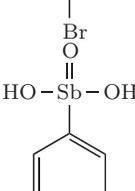
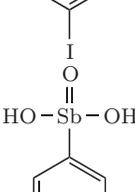
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
z 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylarsonsäure		$\text{C}_8\text{H}_5\text{AsF}_6\text{O}_3$	338.04
* Methanbisdichlorarsan		$\text{CH}_2\text{As}_2\text{Cl}_4$	305.68
Methandiarsenoxid		$\text{CH}_2\text{As}_2\text{O}_2$	195.87
* Methylenbisarsensäure		$\text{CH}_6\text{As}_2\text{O}_6$	263.90
<i>ortho</i> -Phenylendiarsensäure		$\text{C}_6\text{H}_8\text{As}_2\text{O}_6$	325.97
* <i>para</i> -Phenylendiarsensäure		$\text{C}_6\text{H}_8\text{As}_2\text{O}_6$	325.97
* <i>alpha</i> -Thiophenquecksilberchlorid		$\text{C}_4\text{H}_3\text{ClHgS}$	319.18
<i>alpha</i> -Thiophenarsonsäure		$\text{C}_4\text{H}_5\text{AsO}_3\text{S}$	208.07

Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
Tris(<i>para</i> -bromphenyl)amin		$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Br}_3\text{N}$	482.01
⚡ Tris(<i>para</i> -phenylarsonsäure)amin		$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{As}_3\text{NO}_9$	617.10
⚡ Diphenyloxan- <i>p,p</i> -diarsonsäure		$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{As}_2\text{O}_7$	418.06
Sulfensäurechlorid		$\text{C}_6\text{H}_5\text{ClS}$	144.62
Phenylsulfensäuremethylester		$\text{C}_7\text{H}_8\text{OS}$	140.20

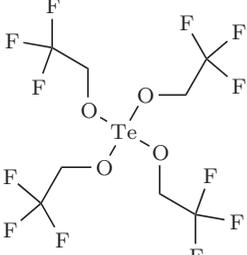
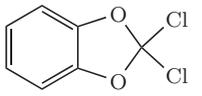
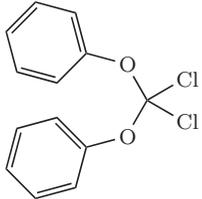
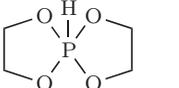
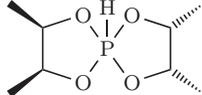
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
Dimethoxyphenylphosphan		$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{P}$	170.15
Tetramethoxyphenylphosphoran		$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{P}$	232.21
Phenylsulfensäureethylester		$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{OS}$	154.23
Diethoxyphenylphosphan		$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{P}$	198.20
Tetraethoxyphenylphosphoran		$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{P}$	288.32
Phenylsulfensäure-2,2,2-trifluorethylester		$\text{C}_8\text{H}_7\text{F}_3\text{OS}$	208.20

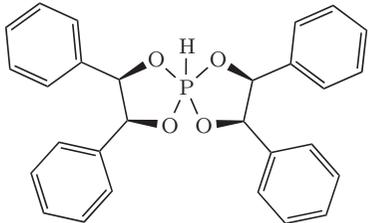
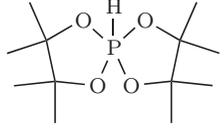
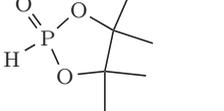
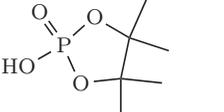
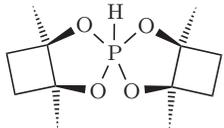
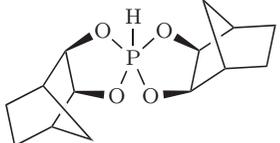
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
Bis(2,2,2-trifluorethoxy)phenylphosphan		$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{F}_6\text{O}_2\text{P}$	306.14
Tetrakis(2,2,2-trifluorethoxy)phenylphosphoran		$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{F}_{12}\text{O}_4\text{P}$	504.21
Phenylsulfensäure-isopropylester		$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{OS}$	168.26
Di(isopropoxy)phenylphosphan		$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{P}$	226.25

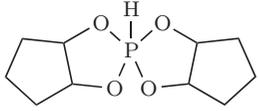
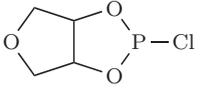
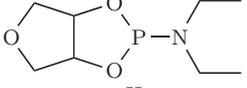
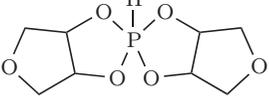
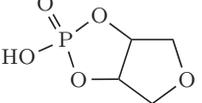
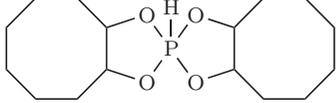
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
Tetraisopropoxyphenylphosphoran		$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{P}$	344.43
Triphenylstibanoxid		$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{OSb}$	369.07
Triphenylstibanoxid		$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Sb}$	443.15
* Phenylstibonsäure		$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{Sb}$	248.88
<i>para</i> -Fluor-phenylstibonsäure		$\text{C}_6\text{H}_6\text{FO}_3\text{Sb}$	266.87

Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
<i>para</i> -Chlor-phenylstibonsäure		$\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}_3\text{Sb}$	283.32
<i>para</i> -Brom-phenylstibonsäure		$\text{C}_6\text{H}_5\text{BrO}_3\text{Sb}$	327.77
<i>para</i> -Iod-phenylstibonsäure		$\text{C}_6\text{H}_5\text{IO}_3\text{Sb}$	374.77
<i>para</i> -Trifluormethyl-phenylstibonsäure		$\text{C}_7\text{H}_5\text{F}_3\text{O}_3\text{Sb}$	316.88

Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
Pentamethoxystiboran		$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{O}_5\text{Sb}$	276.93
Dichlorphenylstiban		$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{Sb}$	269.77
* Tetrakis(2,2,2-trifluoroethoxy)selenuran		$\text{C}_8\text{H}_8\text{F}_{12}\text{O}_4\text{Se}$	475.09
* Tetramethoxytelluran		$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Te}$	251.74

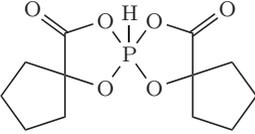
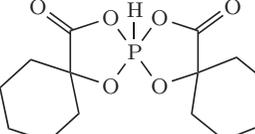
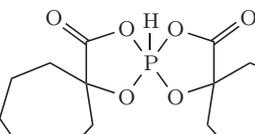
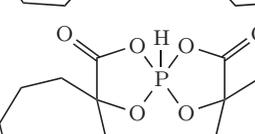
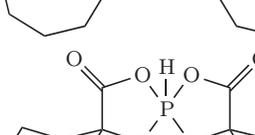
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* Tetrakis(2,2,2-trifluorethoxy)telluran		$\text{C}_8\text{H}_8\text{F}_{12}\text{O}_4\text{Te}$	523.73
* 2,2-Dichlor-benzo[1,3]dioxol		$\text{C}_7\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_2$	191.01
* Dichlordiphenoxymethan		$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_2$	269.12
<i>N,N</i> -Diethylaminethylenglycol-phosphit		$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{P}$	163.15
* P(H)(EtdH ₋₂) ₂		$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_4\text{P}$	152.09
* P(H)(<i>m</i> -ButdH ₋₂) ₂		$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_4\text{P}$	208.19

Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* P(H)(m-HdbzH ₋₂) ₂		C ₂₈ H ₂₅ O ₄ P	456.47
* P(H)(PinaH ₋₂) ₂		C ₁₂ H ₂₅ O ₄ P	264.30
* P(H)(O)(PinaH ₋₂)		C ₆ H ₁₃ O ₃ P	164.14
* P(O)(OH)(PinaH ₋₂)		C ₆ H ₁₃ O ₄ P	180.14
* P(H)(DmcbtdH ₋₂) ₂		C ₁₂ H ₂₁ O ₄ P	260.27
* P(H)(ec-NordH ₋₂) ₂		C ₁₄ H ₂₁ O ₄ P	284.29

Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* P(H)(CptdH ₋₂) ₂		C ₁₀ H ₁₇ O ₄ P	232.21
* Anhydroerythritchlorophosphit		C ₄ H ₆ ClO ₃ P	168.52
N,N-Diethylaminanhydroerythritphosphit		C ₈ H ₁₆ NO ₃ P	205.19
* P(H)(AnErytH ₋₂) ₂		C ₈ H ₁₃ O ₆ P	236.16
* P(O)(OH)(AnErytH ₋₂)		C ₄ H ₇ O ₅ P	166.07
* P(H)(c-ChxdH ₋₂) ₂		C ₁₂ H ₂₁ O ₄ P	260.27
P(H)(rt-ChxdH ₋₂) ₂		C ₁₂ H ₂₁ O ₄ P	260.27
* P(H)(CoctdH ₋₂) ₂		C ₁₆ H ₂₉ O ₄ P	316.37

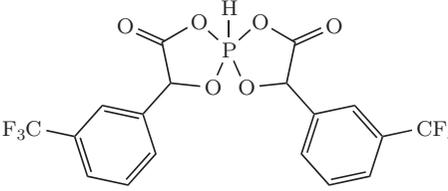
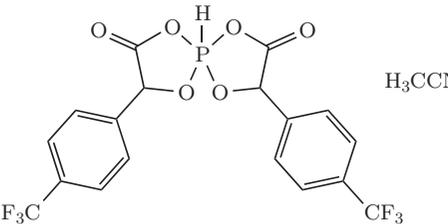
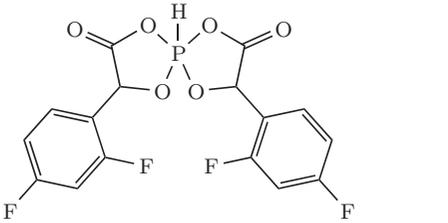
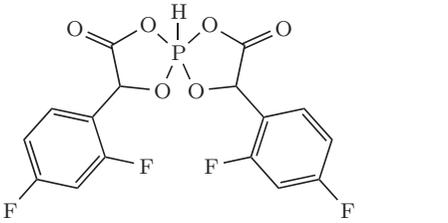
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
P(H)(Me- β -D-Ribf _{2,3} H ₋₂) ₂		C ₁₂ H ₂₁ O ₁₀ P	356.26
P(H)(CatH ₋₂) ₂		C ₁₂ H ₉ O ₄ P	248.17
* P(ChxmpH ₋₁)(EtdH ₋₂) ₂		C ₁₄ H ₂₆ NO ₅ P	319.33
* P(H)(GlyacH ₋₂) ₂		C ₄ H ₅ O ₆ P	180.05
* P(H)(s-LactacH ₋₂) ₂		C ₆ H ₉ O ₆ P	208.11
* P(H)(TflactacH ₋₂) ₂ · CH ₃ CN		C ₁₀ H ₉ F ₆ N ₂ O ₆ P	398.15

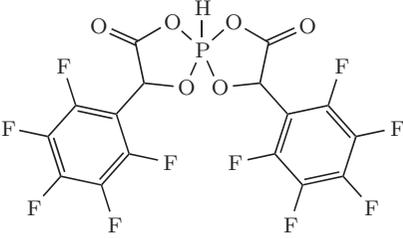
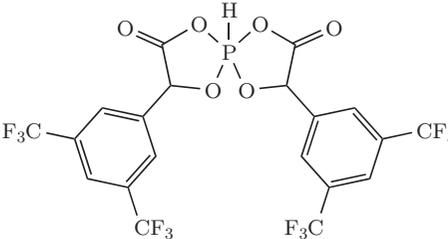
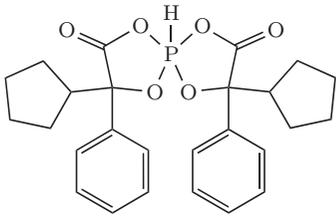
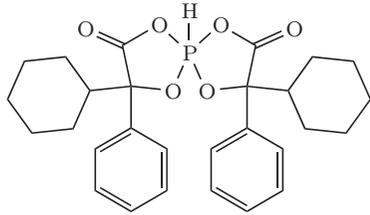
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* P(H)(ChxglyacH ₋₂) ₂		C ₁₆ H ₂₅ O ₆ P	344.34
* P(H)(t-BuglyacH ₋₂) ₂		C ₁₂ H ₂₁ O ₆ P	292.27
* P(H)(DetglyacH ₋₂) ₂		C ₁₂ H ₂₁ O ₆ P	292.27
* P(H)(DchxglyacH ₋₂) ₂		C ₂₈ H ₄₅ O ₆ P	508.63
* P(H)(HcprpacH ₋₂) ₂		C ₈ H ₉ O ₆ P	232.13
* P(H)(HcbtacH ₋₂) ₂		C ₁₀ H ₁₃ O ₆ P	260.18

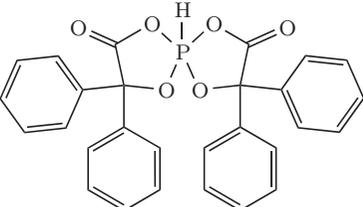
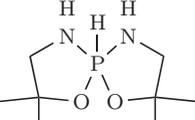
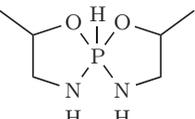
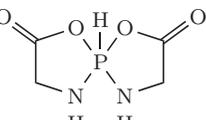
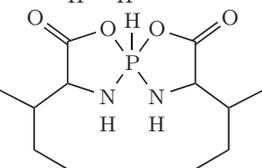
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* P(H)(HcptacH ₋₂) ₂		C ₁₂ H ₁₇ O ₆ P	288.23
* P(H)(HchxacH ₋₂) ₂		C ₁₄ H ₂₁ O ₆ P	316.29
* P(H)(HchptacH ₋₂) ₂		C ₁₆ H ₂₅ O ₆ P	344.34
* P(H)(HcoctacH ₋₂) ₂		C ₁₈ H ₂₉ O ₆ P	372.39
* P(H)(e-NorglyacH ₋₂) ₂		C ₁₆ H ₂₁ O ₆ P	340.31

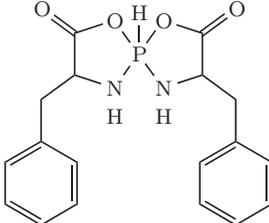
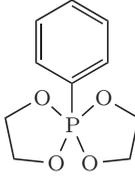
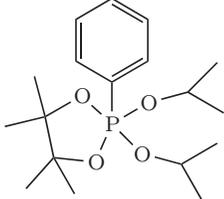
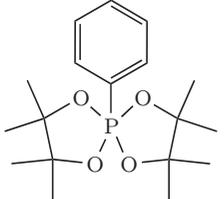
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* P(H)(r-MdlacH ₋₂) ₂		C ₁₆ H ₁₃ O ₆ P	332.24
* P(H)(l-MdlacH ₋₂) ₂		C ₁₆ H ₁₃ O ₆ P	332.24
* P(H)(d-MdlacH ₋₂) ₂		C ₁₆ H ₁₃ O ₆ P	332.24
* P(H)(rof-MdlacH ₋₂) ₂		C ₁₆ H ₁₁ F ₂ O ₆ P	368.23
* P(H)(rmf-MdlacH ₋₂) ₂		C ₁₆ H ₁₁ F ₂ O ₆ P	368.23

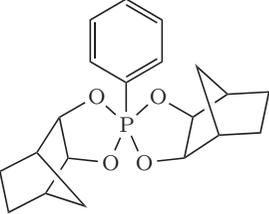
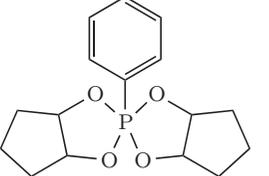
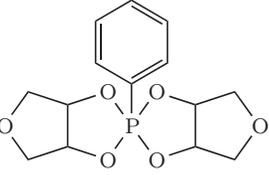
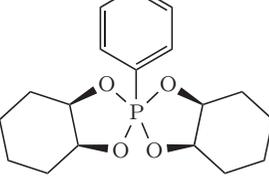
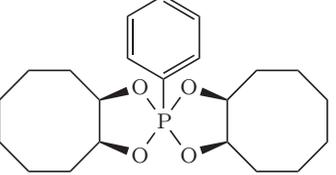
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* P(H)(rpf-MdlacH ₋₂) ₂		C ₁₆ H ₁₁ F ₂ O ₆ P	368.23
* P(H)(rocl-MdlacH ₋₂) ₂		C ₁₆ H ₁₁ Cl ₂ O ₆ P	401.13
* P(H)(rmcl-MdlacH ₋₂) ₂		C ₁₆ H ₁₁ Cl ₂ O ₆ P	401.13
* P(H)(rpcl-MdlacH ₋₂) ₂ · 2 CH ₃ CN		C ₂₀ H ₁₇ Cl ₂ N ₂ O ₆ P	483.24
* P(H)(rpbr-MdlacH ₋₂) ₂ · CH ₃ CN		H ₃ CCN C ₁₈ H ₁₄ Br ₂ NO ₆ P	531.09

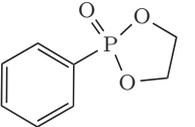
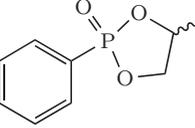
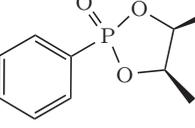
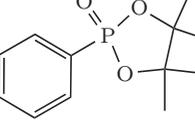
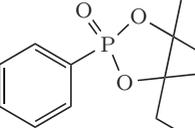
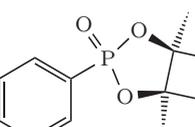
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* P(H)(rmtfm-MdlacH ₋₂) ₂		C ₁₈ H ₁₁ F ₆ O ₆ P	468.24
* P(H)(rptfm-MdlacH ₋₂) ₂ · CH ₃ CN		C ₂₀ H ₁₄ F ₆ NO ₆ P	509.29
* P(H)(ropf-MdlacH ₋₂) ₂		C ₁₆ H ₉ F ₄ O ₆ P	404.21
* P(H)(rmmf-MdlacH ₋₂) ₂		C ₁₆ H ₉ F ₄ O ₆ P	404.21

Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* P(H)(PerfmdlacH ₋₂) ₂		C ₁₆ H ₃ F ₁₀ O ₆ P	512.15
* P(H)(rmmtfm-MdlacH ₋₂) ₂		C ₂₀ H ₉ F ₁₂ O ₆ P	604.24
* P(H)(CptMdlacH ₋₂) ₂		C ₂₆ H ₂₉ O ₆ P	468.48
* P(H)(ChxmdlacH ₋₂) ₂		C ₂₈ H ₃₃ O ₆ P	496.53

Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* P(H)(BnzlacH ₋₂) ₂		C ₂₈ H ₂₁ O ₆ P	484.44
* P(H)(DmetaH ₋₂) ₂		C ₈ H ₁₉ N ₂ O ₂ P	206.22
* P(H)(AmprpH ₋₂) ₂		C ₆ H ₁₅ N ₂ O ₂ P	178.17
* P(H)(GlyH ₋₂) ₂		C ₄ H ₇ N ₂ O ₄ P	178.08
* P(H)(IleH ₋₂) ₂		C ₁₂ H ₂₃ N ₂ O ₄ P	290.30

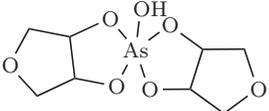
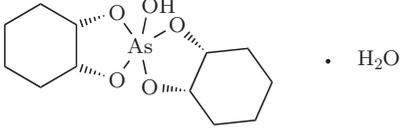
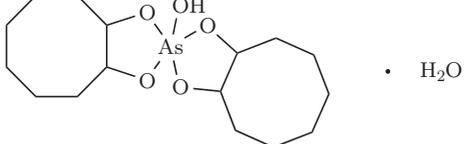
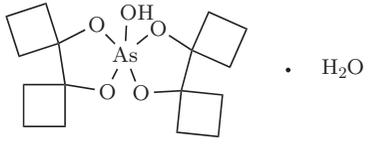
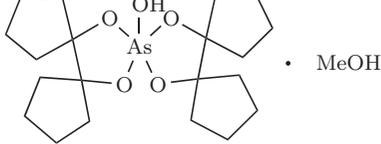
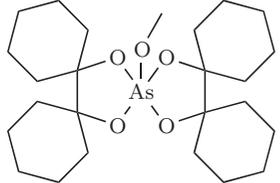
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* P(H)(PheH ₋₂) ₂		C ₁₈ H ₁₉ N ₂ O ₄ P	358.33
* P(Ph)(EtdH ₋₂) ₂		C ₁₀ H ₁₃ O ₄ P	228.18
* P(Ph)(PinaH ₋₂)(OiPr) ₂		C ₁₈ H ₃₁ O ₄ P	342.41
* P(Ph)(PinaH ₋₂) ₂		C ₁₈ H ₂₉ O ₄ P	340.39

Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* P(Ph)(ec-NordH ₋₂) ₂		C ₂₀ H ₂₅ O ₄ P	360.38
* P(Ph)(CptdH ₋₂) ₂		C ₁₆ H ₂₁ O ₄ P	308.31
* P(Ph)(AnErytH ₋₂) ₂		C ₁₄ H ₁₇ O ₆ P	312.25
* P(Ph)(c-ChxdH ₋₂) ₂		C ₁₈ H ₂₅ O ₄ P	336.36
* P(Ph)(CoctdH ₋₂) ₂		C ₂₂ H ₃₃ O ₄ P	392.47

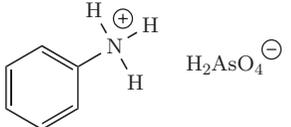
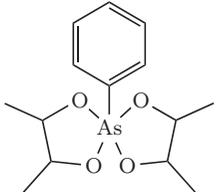
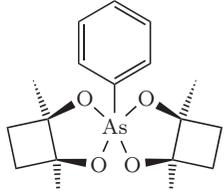
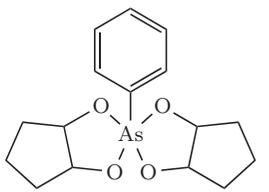
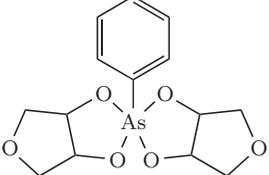
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
PhP(O)(EtdH ₋₂) ₂		C ₈ H ₉ O ₃ P	184.13
PhP(O)(r-PrpdH ₋₂) ₂		C ₉ H ₁₁ O ₃ P	198.16
PhP(O)(m-ButdH ₋₂) ₂		C ₁₀ H ₁₃ O ₃ P	212.18
* PhP(O)(PinaH ₋₂) ₂		C ₁₂ H ₁₇ O ₃ P	240.24
* PhP(O)(BcptdH ₋₂)		C ₁₆ H ₂₁ O ₃ P	292.31
* PhP(O)(c-DmcbtdH ₋₂) ₂		C ₁₂ H ₁₅ O ₃ P	238.22

Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* PhP(O)(c-CptdH ₋₂) ₂		C ₁₁ H ₁₃ O ₃ P	224.19
* PhP(O)(AnErytH ₋₂) ₂		C ₁₀ H ₁₁ O ₄ P	226.17
* PhP(O)(c-ChxdH ₋₂)		C ₁₂ H ₁₅ O ₃ P	238.22
* PhP(O)(rt-ChxdH ₋₂)		C ₁₂ H ₁₅ O ₃ P	238.22
* PhP(O)(PrpdH ₋₂)		C ₉ H ₁₁ O ₃ P	198.16
PhP(O)(DmprpdH ₋₂)		C ₁₁ H ₁₅ O ₃ P	226.21
* PhP(O)(BhmcprpdH ₋₂)		C ₁₁ H ₁₃ O ₃ P	224.19

Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* PhP(O)(OH)(CatH ₋₁)		C ₁₂ H ₁₁ O ₄ P	250.19
* PhP(O)(OH)(NphthdH ₋₁)		C ₁₆ H ₁₃ O ₄ P	300.25
* As(OH)(m-ButdH ₋₂) ₂ · H ₂ O		C ₈ H ₁₉ AsO ₆	286.15
* As(OH)(PinaH ₋₂) ₂		C ₁₂ H ₂₅ AsO ₅	324.25
* As(OH)(DmcbtdH ₋₂) ₂		C ₁₂ H ₂₁ AsO ₅	320.21
* As(OH)(CptdH ₋₂) ₂		C ₁₀ H ₁₇ AsO ₅	292.16

Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* As(OH)(AnErytH ₋₂) ₂		C ₈ H ₁₃ AsO ₇	296.11
* As(OH)(c-ChxdH ₋₂) ₂ · H ₂ O		C ₁₂ H ₂₃ AsO ₆	338.23
* As(OH)(c-CoctdH ₋₂) ₂ · H ₂ O		C ₁₆ H ₃₁ AsO ₆	394.34
* As(OH)(BcbtdH ₋₂) ₂ · H ₂ O		C ₁₆ H ₂₇ AsO ₆	390.30
* As(OH)(BcptdH ₋₂) ₂ · CH ₃ OH		C ₂₁ H ₃₇ AsO ₆	460.44
* As(OCH ₃)(BchxdH ₋₂) ₂		C ₂₅ H ₄₃ AsO ₅	498.53

Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* $\text{As(OH)(BchptdH}_{-2})_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$		$\text{C}_{28}\text{H}_{49}\text{AsO}_5$	540.61
* $\text{H}_3\text{O}^+ \text{As(CatH}_{-2})_3^- \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$		$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{AsO}_9$	454.26
* $\text{H}_3\text{O}^+ \text{As(PfcatH}_{-2})_3^- \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$		$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{AsF}_{12}\text{O}_{11}$	706.18
* $\text{As(NphthdH}_{-1})(\text{NphthdH}_{-2})_2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{OH}$		H_3COH $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{AsO}_9$ H_3COH H_3COH	646.52

Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ \text{H}_2\text{AsO}_3^-$		$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{AsNO}_4$	235.07
* $\text{As(Ph)(m-ButdH}_{-2})_2$		$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{AsO}_4$	328.24
* $\text{As(Ph)(DmcbtdH}_{-2})_2$		$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{AsO}_4$	380.31
* $\text{As(Ph)(CptdH}_{-2})_2$		$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{AsO}_4$	352.26
* $\text{As(Ph)(AnErytH}_{-2})_2$		$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{AsO}_6$	356.20

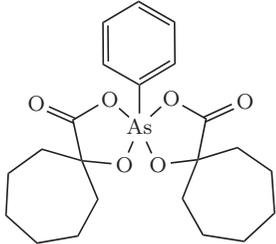
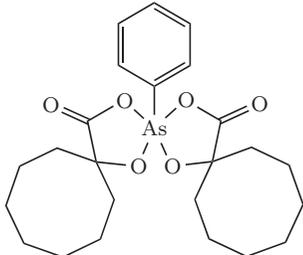
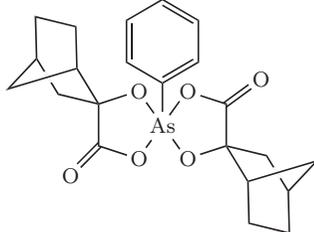
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* As(Ph)(c-ChxdH ₋₂) ₂		C ₁₈ H ₂₅ AsO ₄	380.31
* As(Ph)(rt-ChxdH ₋₂) ₂		C ₁₈ H ₂₅ AsO ₄	380.31
* As(Ph)(rr-ChxdH ₋₂) ₂		C ₁₈ H ₂₅ AsO ₄	380.31
* As(Ph)(c-ChptdH ₋₂) ₂		C ₂₀ H ₂₉ AsO ₄	408.36

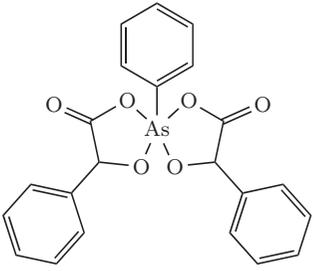
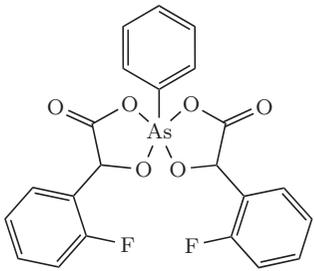
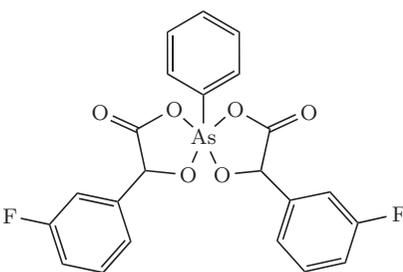
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* As(Ph)(ec-NorbordH ₋₂) ₂		C ₂₀ H ₂₅ AsO ₄	404.31
* [PhAsO(BchxdH ₋₂)] ₂		C ₃₆ H ₅₀ As ₂ O ₆	728.62
* [PhAsO(PfpinaH ₋₂)] ₂		C ₂₄ H ₁₀ As ₂ F ₂₄ O ₆	1000.14
* [As(Ph)(Xyl1,2,3,4H ₋₄)] ₂		C ₂₂ H ₂₆ As ₂ O ₁₀	600.28

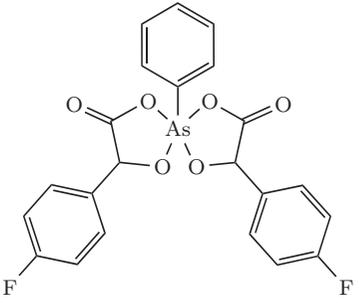
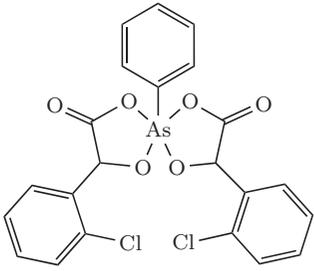
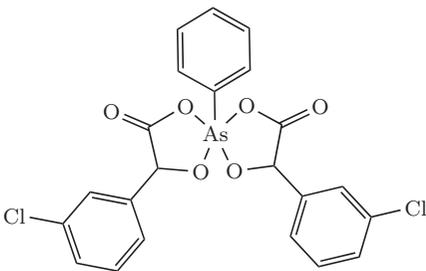
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
As(Ph)(Me- β -D-Ribf2,3H ₋₂) ₂		C ₁₈ H ₂₅ AsO ₁₀	476.31
* As(Ph)(Me- α -D-Manp2,3H ₋₂) ₂		C ₂₀ H ₂₉ AsO ₁₂	536.36
* As ₂ (Ph) ₂ (mm-Xyl1,2,3,4H ₋₄)-(mm-Xyl2,3,4,5H ₋₄)		C ₂₄ H ₃₀ As ₂ O ₁₂	660.33
* As(Ph)(GlyacH ₋₂) ₂		C ₁₀ H ₉ AsO ₆	300.10

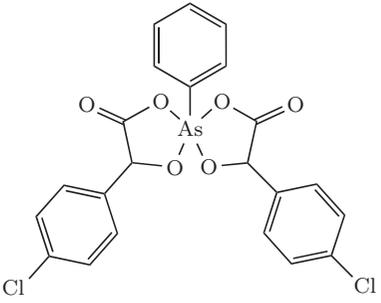
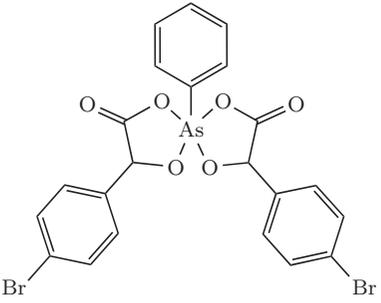
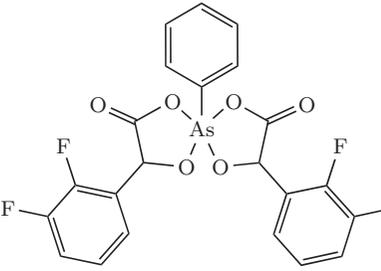
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* As(Ph)(s-LactacH ₋₂) ₂		C ₁₂ H ₁₃ AsO ₆	328.15
* As(Ph)(t-BuglyacH ₋₂) ₂		C ₁₈ H ₂₅ AsO ₆	412.31
* As(Ph)(ChxglyacH ₋₂) ₂		C ₂₂ H ₂₉ AsO ₆	464.38
* As(Ph)(DetglyacH ₋₂) ₂		C ₁₈ H ₂₅ AsO ₆	412.31

Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* As(Ph)(HcprpacH ₋₂) ₂		C ₁₄ H ₁₃ AsO ₆	352.17
* As(Ph)(HcbtacH ₋₂) ₂		C ₁₆ H ₁₇ AsO ₆	380.22
* As(Ph)(HcptacH ₋₂) ₂		C ₁₈ H ₂₁ AsO ₆	408.28
* As(Ph)(HchxacH ₋₂) ₂		C ₂₀ H ₂₅ AsO ₆	436.33

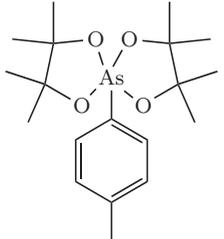
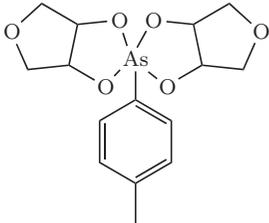
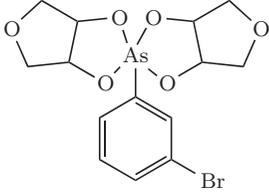
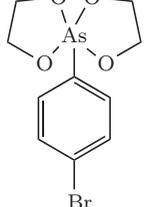
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* As(Ph)(HchptacH ₋₂) ₂		C ₂₂ H ₂₉ AsO ₆	464.38
* As(Ph)(HcoctacH ₋₂) ₂ · C ₆ H ₆		C ₃₀ H ₃₉ AsO ₆	570.55
* As(Ph)(e-NorglyacH ₋₂) ₂		C ₂₂ H ₂₅ AsO ₆	460.35

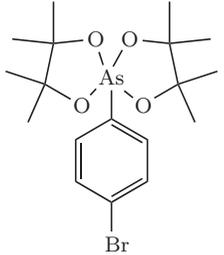
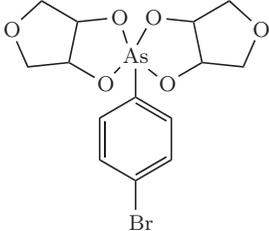
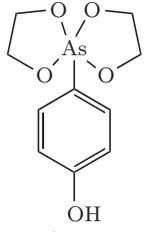
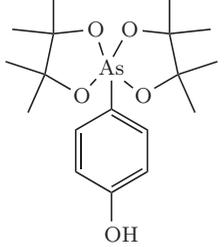
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* As(Ph)(r-MdlacH ₋₂) ₂		C ₂₂ H ₁₇ AsO ₆	452.29
* As(Ph)(of-MdlacH ₋₂) ₂		C ₂₂ H ₁₅ AsF ₂ O ₆	488.27
* As(Ph)(mf-MdlacH ₋₂) ₂		C ₂₂ H ₁₅ AsF ₂ O ₆	488.27

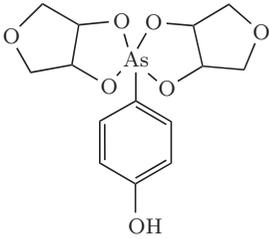
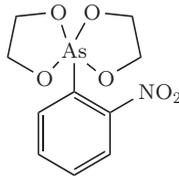
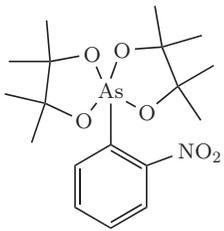
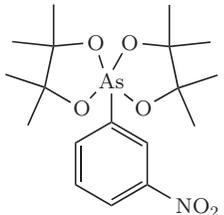
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* As(Ph)(pf-MdlacH ₋₂) ₂		C ₂₂ H ₁₅ AsF ₂ O ₆	488.27
* As(Ph)(ocl-MdlacH ₋₂) ₂		C ₂₂ H ₁₅ AsCl ₂ O ₆	521.18
* As(Ph)(mcl-MdlacH ₋₂) ₂		C ₂₂ H ₁₅ AsCl ₂ O ₆	521.18

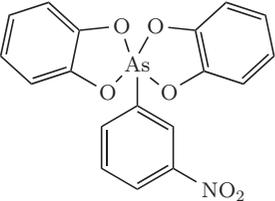
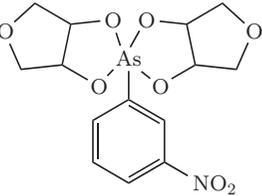
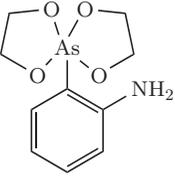
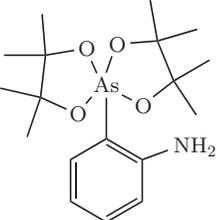
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* As(Ph)(pcl-MdlacH ₋₂) ₂		C ₂₂ H ₁₅ AsCl ₂ O ₆	521.18
* As(Ph)(pbr-MdlacH ₋₂) ₂		C ₂₂ H ₁₅ AsBr ₂ O ₆	610.08
* As(Ph)(omf-MdlacH ₋₂) ₂		C ₂₂ H ₁₃ AsF ₄ O ₆	524.25

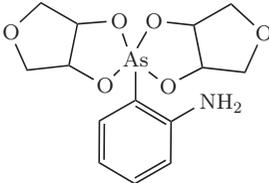
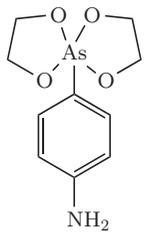
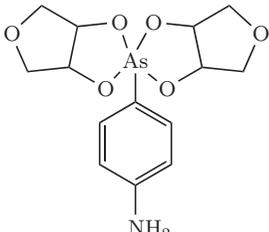
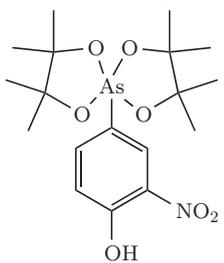
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* As(Ph)(opf-MdlacH ₋₂) ₂		C ₂₂ H ₁₃ AsF ₄ O ₆	524.25
* As(Ph)O ₃ H ₂ · rptfm-Mdlac		C ₁₅ H ₁₄ AsF ₃ O ₆	422.18
* As(Ph)(BnzlacH ₋₂) ₂		C ₃₄ H ₂₅ AsO ₆	604.48
* As(Ph-pMe)(EtdH ₋₂) ₂		C ₁₁ H ₁₅ AsO ₄	286.16

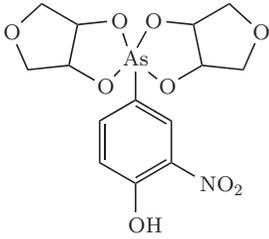
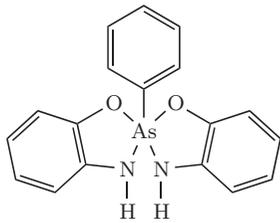
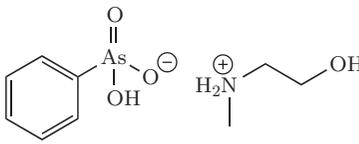
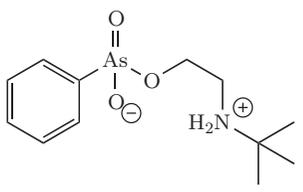
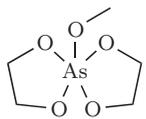
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* As(Ph-pMe)(PinaH ₋₂) ₂		C ₁₉ H ₃₁ AsO ₄	398.37
* As(Ph-pMe)(AnErytH ₋₂) ₂		C ₁₅ H ₁₉ AsO ₆	370.23
* As(Ph-mBr)(AnErytH ₋₂) ₂		C ₁₄ H ₁₆ AsBrO ₆	435.10
* As(Ph-pBr)(EtdH ₋₂) ₂		C ₁₀ H ₁₂ AsBrO ₄	351.03

Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* As(Ph-pBr)(PinaH ₋₂) ₂		C ₁₈ H ₂₈ AsBrO ₄	463.24
* As(Ph-pBr)(AnErytH ₋₂) ₂		C ₁₄ H ₁₆ AsBrO ₆	435.10
* As(Ph-pOH)(EtdH ₋₂) ₂		C ₁₀ H ₁₃ AsO ₅	288.13
* As(Ph-pOH)(PinaH ₋₂) ₂		C ₁₈ H ₂₉ AsO ₅	400.34

Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* As(Ph-pOH)(AnErytH ₋₂) ₂		C ₁₄ H ₁₇ AsO ₇	372.20
* As(Ph-oNO ₂)(EtdH ₋₂) ₂		C ₁₀ H ₁₂ AsNO ₆	317.13
* As(Ph-oNO ₂)(PinaH ₋₂) ₂		C ₁₈ H ₂₈ AsNO ₆	429.34
* As(Ph-mNO ₂)(PinaH ₋₂) ₂		C ₁₈ H ₂₈ AsNO ₆	429.34

Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* As(Ph-mNO ₂)(CatH ₋₂) ₂		C ₁₈ H ₁₂ AsNO ₆	413.21
* As(Ph-mNO ₂)(AnErytH ₋₂) ₂		C ₁₄ H ₁₆ AsNO ₈	401.20
* As(Ph-oNH ₂)(EtdH ₋₂) ₂		C ₁₀ H ₁₄ AsNO ₄	287.14
* As(Ph-oNH ₂)(PinaH ₋₂) ₂		C ₁₈ H ₃₀ AsNO ₄	399.36

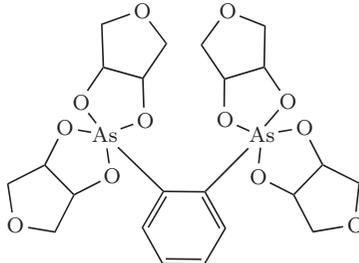
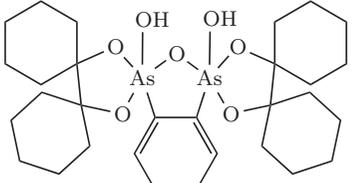
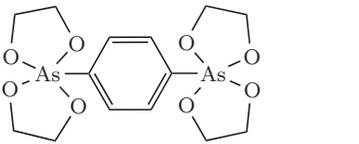
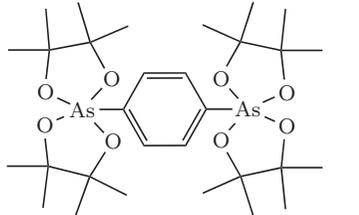
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* As(Ph-oNH ₂)(AnErytH ₋₂) ₂		C ₁₄ H ₁₈ AsNO ₆	371.22
* As(Ph-pNH ₂)(EtdH ₋₂) ₂		C ₁₀ H ₁₄ AsNO ₄	287.14
* As(Ph-pNH ₂)(AnErytH ₋₂) ₂		C ₁₄ H ₁₈ AsNO ₆	371.22
* As(Ph-mNO ₂ pOH)(PinaH ₋₂) ₂		C ₁₈ H ₂₈ AsNO ₇	445.34

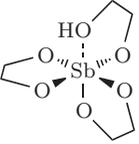
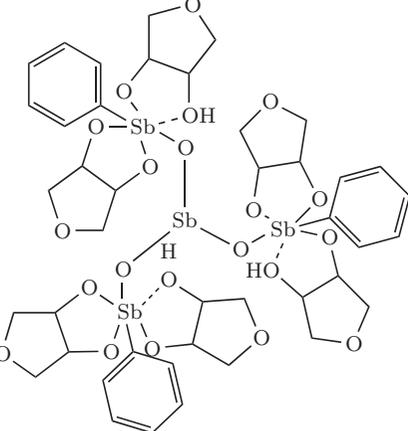
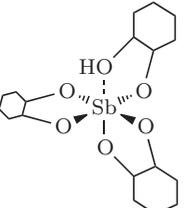
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* As(Ph-mNO ₂ pOH)(AnErytH ₋₂) ₂		C ₁₄ H ₁₆ AsNO ₉	417.20
As(Ph)(o-AmphH ₋₂) ₂		C ₁₈ H ₂₅ AsN ₂ O ₂	366.25
* C ₃ H ₁₀ NO ⁺ PhAs(OH)O ₂ ⁻		C ₉ H ₁₆ AsNO ₄	277.15
* As(Ph)(O ₂)OC ₂ H ₄ NH ₂ C(CH ₃) ₃		C ₁₂ H ₂₀ AsNO ₃	301.21
* As(OCH ₃)(EtdH ₋₂) ₂		C ₅ H ₁₁ AsO ₅	226.06

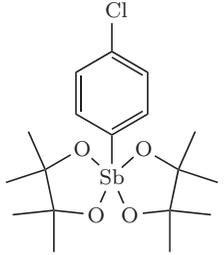
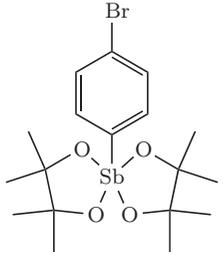
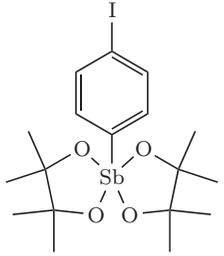
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* $(\text{As}(\text{EtdH}_{-2})_2)_2(\text{EtdH}_{-2})$		$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{As}_2\text{O}_{10}$	450.10
$(\text{As}(\text{EtdH}_{-2})_3)$ (K-18-c-6)		$\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{AsKO}_{12}$	646.68
$(\text{AsPh})_6$		$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{As}_6$	912.15
* $\text{Ph}_3\text{AsO} \cdot \text{Etd}$		$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{AsO}_3$	384.30
* $\text{Ph}_3\text{AsO} \cdot \text{r-Prpd}$		$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{AsO}_3$	398.33
* $\text{Ph}_3\text{AsO} \cdot \text{c-Cptd}$		$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{AsO}_3$	424.36

Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* $\text{Ph}_3\text{AsO} \cdot \text{Prpd}$		$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{AsO}_3$	398.33
* $\text{Ph}_3\text{AsO} \cdot \text{Cat}$		$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{AsO}_3$	432.34
* $\text{Ph}_3\text{AsO} \cdot \text{Nphtd}$		$\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{AsO}_3$	482.40
* $\text{Ph}_3\text{AsO} \cdot \text{Oxac}$		$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{AsO}_5$	412.27
* $\text{CH}_2[\text{As}(\text{EtdH}_{-2})_2]_2$		$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{As}_2\text{O}_8$	404.08
* $\text{CH}_2[\text{As}(\text{PinaH}_{-2})_2]_2$		$\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{As}_2\text{O}_8$	628.50

Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* $\text{CH}_2(\text{As}(\text{BcptdH}_{-2})_2)\text{AsO}_3\text{H}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$		$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{As}_2\text{O}_8$	582.39
* $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{As}(\text{EtdH}_{-2})(\text{OH}))_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$		$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{As}_2\text{O}_9$	458.12
* $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{As}(\text{PinaH}_{-2})(\text{OH}))_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$		$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{As}_2\text{O}_9$	572.35

Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* o-C ₆ H ₄ (As(AnErytH ₋₂) ₂) ₂		C ₂₂ H ₂₈ As ₂ O ₁₂	634.29
* o-C ₆ H ₄ (As(BchxdH ₋₂)(OH)) ₂ O		C ₃₀ H ₄₆ As ₂ O ₇	668.53
* p-C ₆ H ₄ (As(EtdH ₋₂) ₂) ₂		C ₁₄ H ₂₀ As ₂ O ₈	466.15
* p-C ₆ H ₄ (As(PinaH ₋₂) ₂) ₂		C ₃₀ H ₅₂ As ₂ O ₈	690.57

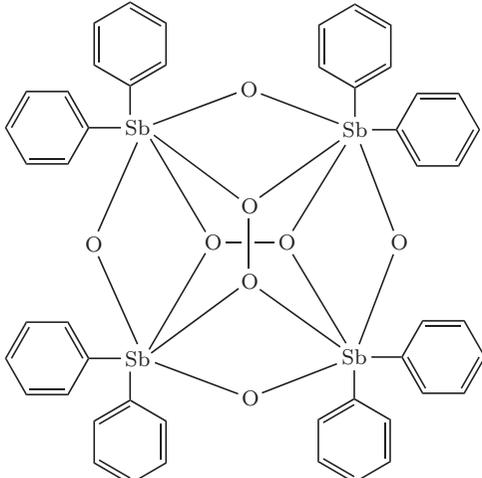
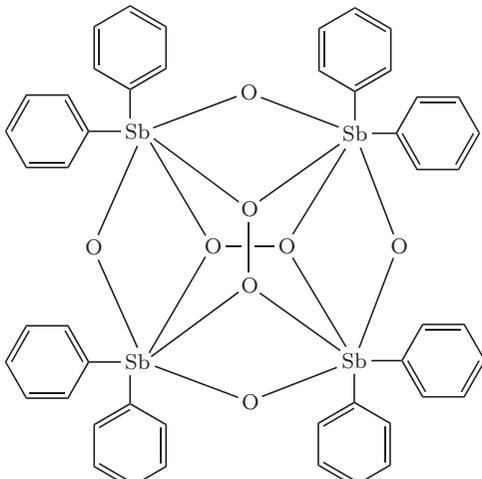
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* Sb(EtdH ₋₁)(EtdH ₋₂) ₂		C ₆ H ₁₃ O ₆ Sb	302.92
* Sb[Sb(Ph)(AnErytH ₋₁)(AnErytH ₋₂)] ₃		C ₄₂ H ₅₄ O ₂₁ Sb ₄	1381.91
* Sb(rt-ChxdH ₋₁)(rt-ChxdH ₋₂) ₂ · C ₇ H ₈		C ₁₈ H ₃₁ O ₆ Sb	465.20

Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* (pCl-Ph)Sb(PinaH ₂) ₂		C ₁₈ H ₂₈ ClO ₄ Sb	465.63
* (pBr-Ph)Sb(PinaH ₂) ₂		C ₁₈ H ₂₈ BrO ₄ Sb	
* (pI-Ph)Sb(PinaH ₂) ₂		C ₁₈ H ₂₈ IO ₄ Sb	557.08

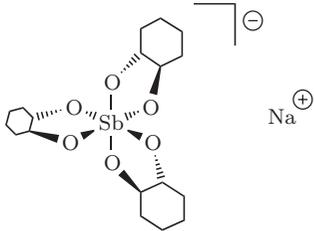
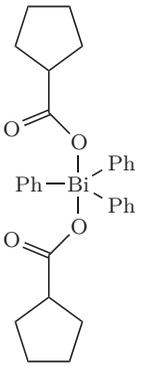
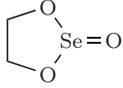
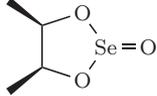
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* (pCF ₃ -Ph)Sb(PinaH ₋₂) ₂		C ₁₉ H ₂₈ F ₃ O ₄ Sb	499.18
* (pCl-Ph)Sb(BcptdH ₋₂) ₂		C ₂₆ H ₃₆ ClO ₄ Sb	569.77
* (pCl-Ph)Sb(BchxdH ₋₂) ₂		C ₃₀ H ₄₄ ClO ₄ Sb	625.88

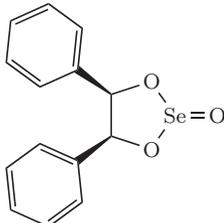
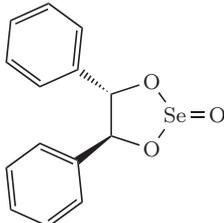
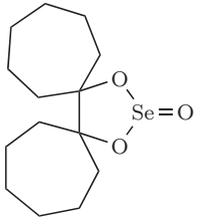
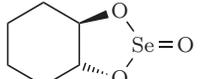
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* (pBr-Ph)Sb(BchxdH ₂) ₂		C ₃₀ H ₄₄ BrO ₄ Sb	670.33
* Ph ₃ Sb(EtdH ₂)		C ₂₁ H ₂₁ O ₃ Sb	413.12
* Ph ₃ Sb(r-PrpdH ₂)		C ₂₁ H ₂₁ O ₂ Sb	427.15
* Ph ₃ Sb(PinaH ₂)		C ₂₄ H ₂₇ O ₂ Sb	469.23
* Ph ₃ Sb(CptdH ₂)		C ₂₃ H ₂₃ O ₂ Sb	453.19
* (Ph ₂ Sb(CptdH ₂)) ₂ O		C ₃₄ H ₃₆ O ₅ Sb ₂	768.17

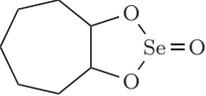
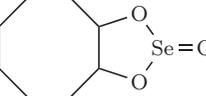
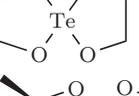
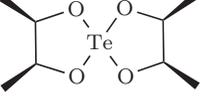
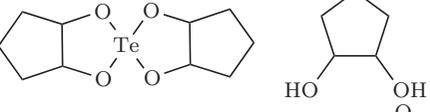
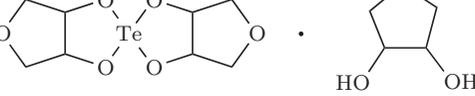
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{AnErytH}_{-2})$		$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Sb}$	455.16
* $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{m-HdbzH}_{-2})$		$\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{Sb}$	565.32
* $\text{Ph}_2\text{Sb}(\text{HchptacH}_{-2})\text{-}\mu\text{-O}^2\text{-(HchptacH}_{-2})\text{-}\mu\text{-O}^1\text{-SbPh}_2 \cdot 1.5 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$		$\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{O}_6\text{Sb}_2$	864.29
* $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{Ph}_2\text{Sb}(\text{GlyacH}_{-2})_2]_2 \cdot 1.5 \text{C}_6\text{H}_6$		$\text{C}_{50}\text{H}_{43}\text{O}_{12}\text{Sb}_3$	1201.15

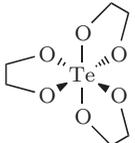
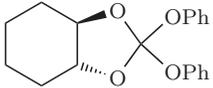
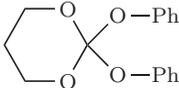
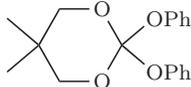
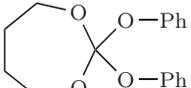
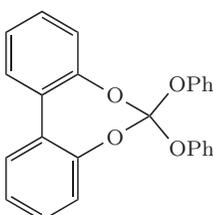
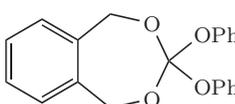
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
$\text{Sb}_4\text{Ph}_8(\text{O}_2)_2(\text{O})_8$		$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{O}_8\text{Sb}_4$	1231.87
* $\text{Sb}_4\text{Ph}_8(\text{O}_2)_2(\text{O})_8 \cdot 2\text{CHCl}_3$		$\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{Cl}_6\text{O}_8\text{Sb}_4$	1470.62

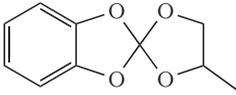
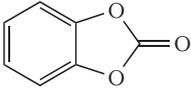
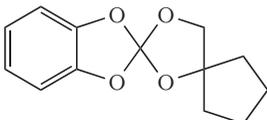
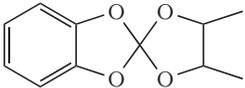
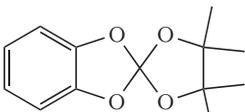
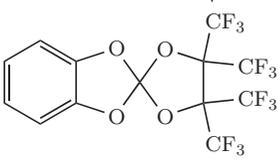
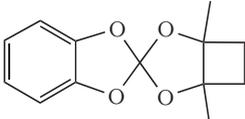
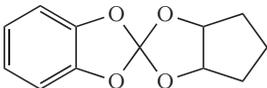
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* $\text{Sb}_2\text{Ph}_6(\text{O})(\text{OCH}_3)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$		H_3COH H_3COH	$\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{O}_5\text{Sb}_2$ 848.29
* $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{CprpacH}_{-1})_2$			$\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{Sb}$ 523.23
* $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{ThphacH}_{-1})_2 \cdot \text{CHCl}_3$		H_3CCl	$\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{ClO}_4\text{Sb}$ 657.84

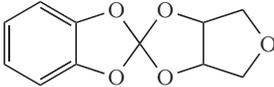
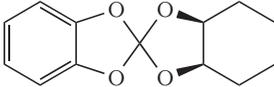
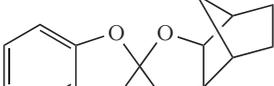
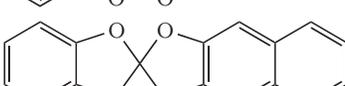
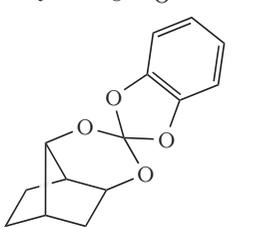
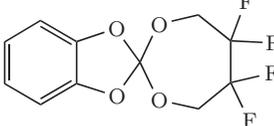
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* $\text{Na}[\text{Sb}(\text{rt}-\text{ChxdH}_{-2})_3] \cdot 6 \text{CH}_3\text{OH}$		$\text{C}_{27}\text{H}_{62}\text{NaO}_{12}\text{Sb}$	723.52
* $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{CptacH}_{-1})_2$		$\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{BiO}_4$	666.56
* $\text{Se}(\text{O})(\text{EtdH}_{-2})$		$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{Se}$	155.01
* $\text{Se}(\text{O})(\text{m-ButdH}_{-2})$		$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3\text{Se}$	183.06

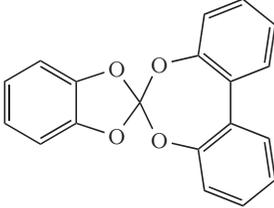
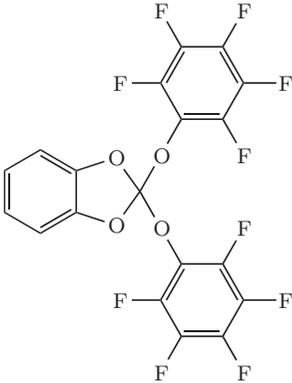
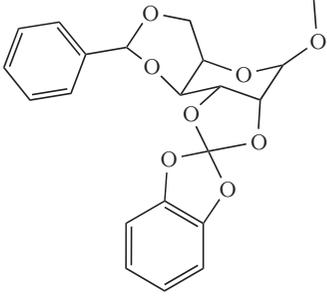
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* Se(O)(m-HdbzH ₋₂)		C ₁₄ H ₁₂ O ₃ Se	307.20
* Se(O)(ss-HdbzH ₋₂)		C ₁₄ H ₁₂ O ₃ Se	307.20
* Se(O)(BchptdH ₋₂)		C ₁₄ H ₂₄ O ₃ Se	319.30
* Se(O)(AnErytH ₋₂)		C ₄ H ₆ O ₄ Se	197.05
* Se(O)(rt-ChxdH ₋₂)		C ₆ H ₁₀ O ₃ Se	209.10

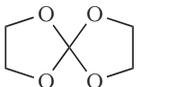
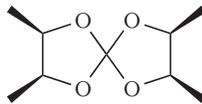
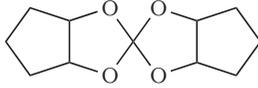
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* Se(O)(c-ChptdH ₋₂)		C ₇ H ₁₂ O ₃ Se	223.13
* Se(O)(c-CoctdH ₋₂)		C ₈ H ₁₄ O ₃ Se	237.15
* Se(EtdH ₋₂) ₂		C ₄ H ₈ O ₄ Se	199.06
* Se(rr-ChxdH ₋₂) ₂		C ₁₂ H ₂₀ O ₄ Se	307.24
* Te(EtdH ₋₂) ₂		C ₄ H ₈ O ₄ Te	247.70
* Te(m-ButdH ₋₂) ₂		C ₈ H ₁₆ O ₄ Te	303.81
* Te(c-CptdH ₋₂) ₂ · c-Cptd		C ₁₅ H ₂₆ O ₆ Te	429.96
* Te(AnErytH ₋₂) ₂ · AnEryt		C ₁₂ H ₂₀ O ₉ Te	435.88

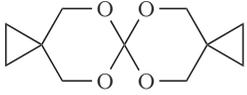
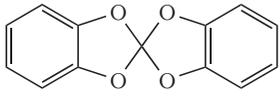
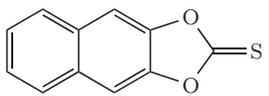
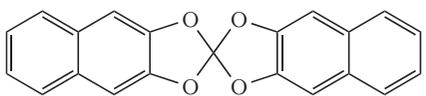
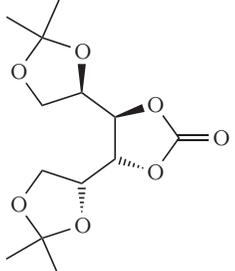
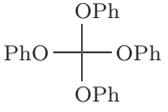
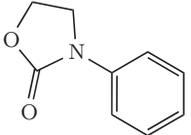
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* $\text{Te}(\text{EtdH}_{-2})_3$		$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{Te}$	307.76
* $(\text{PhO})_2\text{C}(\text{rt-ChxdH}_{-2})$		$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$	312.36
* $(\text{PhO})_2\text{C}(\text{PrpdH}_{-2})$		$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$	272.30
* $(\text{PhO})_2\text{C}(\text{DmprpdH}_{-2})$		$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4$	300.35
$\text{C}(\text{ButdH}_{-2})(\text{PhO})_2$		$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4$	286.32
* $(\text{PhO})_2\text{C}(\text{Z-ButdH}_{-2})$		$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$	284.31
* $(\text{PhO})_2\text{C}(\text{BphH}_{-2})$		$\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_4$	382.41
* $(\text{PhO})_2\text{C}(\text{BhmbH}_{-2})$		$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_4$	334.37

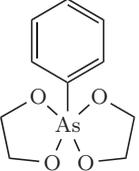
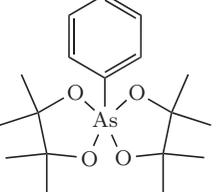
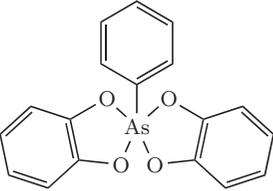
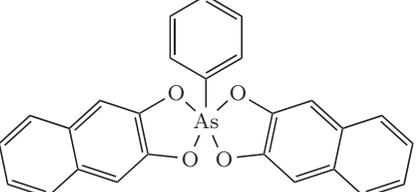
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* C(CatH ₂)(r-PrpdH ₂)		C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194.18
* 1,3,-Benzodioxol-2-on		C ₇ H ₄ O ₃	136.10
* C(CatH ₂)(HmcptdH ₂)		C ₁₃ H ₁₄ O ₄	234.25
* C(CatH ₂)(r-ButdH ₂)		C ₁₁ H ₁₂ O ₄	208.21
* C(CatH ₂)(PinaH ₂)		C ₁₃ H ₁₆ O ₄	236.26
* C(CatH ₂)(PfpinaH ₂)		C ₁₃ H ₄ F ₁₂ O ₄	452.15
* C(CatH ₂)(DmcbtdH ₂)		C ₁₃ H ₁₄ O ₄	234.25
* C(CatH ₂)(CptdH ₂)		C ₁₂ H ₁₂ O ₄	220.22

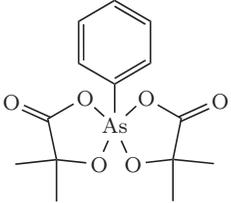
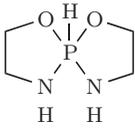
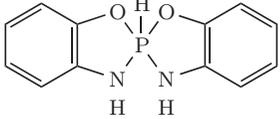
Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* C(CatH ₂)(AnErytH ₂)		C ₁₁ H ₁₀ O ₅	222.19
* C(CatH ₂)(c-ChxdH ₂)		C ₁₃ H ₁₄ O ₄	234.25
* C(CatH ₂)(rt-ChxdH ₂)		C ₁₃ H ₁₄ O ₄	234.25
* C(CatH ₂)(ec-NordH ₂)		C ₁₄ H ₁₄ O ₄	246.26
* C(CatH ₂)(NphthdH ₂)		C ₁₇ H ₁₀ O ₄	278.26
* C(CatH ₂)(BhmcprpdH ₂)		C ₁₂ H ₁₂ O ₄	220.22
* C(CatH ₂)(e-NordH ₂)		C ₁₄ H ₁₄ O ₄	246.26
* C(CatH ₂)(TfbsdH ₂)		C ₁₁ H ₈ F ₄ O ₄	280.17

Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* C(CatH ₂)(BphH ₂)		C ₁₉ H ₁₂ O ₄	304.30
* C(CatH ₂)(PfpH ₁) ₂		C ₁₉ H ₄ F ₁₀ O ₄	486.22
* C(CatH ₂)(BzldgpcyH ₂)		C ₂₁ H ₂₀ O ₈	400.38

Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* C(EtdH ₋₂) ₂		C ₅ H ₈ O ₄	132.11
* C(m-ButdH ₋₂) ₂		C ₉ H ₁₆ O ₄	188.22
* C(CptdH ₋₂) ₂		C ₁₁ H ₁₆ O ₄	212.24
* C(AnErytH ₋₂) ₂		C ₉ H ₁₂ O ₆	216.19
* C(c-ChxdH ₋₂) ₂		C ₁₃ H ₂₀ O ₄	240.30
* C(rt-ChxdH ₋₂) ₂		C ₁₃ H ₂₀ O ₄	240.30
* C(c-CoctdH ₋₂) ₂		C ₁₇ H ₂₈ O ₄	296.40
* C(ec-NordH ₋₂) ₂		C ₁₅ H ₂₀ O ₄	264.32
* C(PrpdH ₋₂) ₂		C ₇ H ₁₂ O ₄	160.17
C(DmprpdH ₋₂) ₂		C ₁₁ H ₂₀ O ₄	216.27

Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
* C(BhmcprpdH ₋₂) ₂		C ₁₁ H ₁₆ O ₄	212.24
C(CatH ₋₂) ₂		C ₁₃ H ₈ O ₄	228.20
Naphtho[2,3-d]-1,3-dioxol-2-thion		C ₁₁ H ₆ O ₂ S	202.23
* C(NphtdH ₋₂) ₂		C ₂₁ H ₁₂ O ₄	328.32
* OC(O) ₂ (s-IprmanH ₋₂) ₂		C ₁₃ H ₂₀ O ₇	288.29
C(PhOH ₋₁) ₄		C ₂₅ H ₂₀ O ₄	384.42
* 3-Phenyloxazolidinon		C ₉ H ₉ NO ₂	163.17

Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
As(Ph)(EtdH ₋₂) ₂		C ₁₀ H ₁₃ AsO ₄	272.13
As(Ph)(PinaH ₋₂) ₂		C ₁₈ H ₂₉ AsO ₄	384.34
As(Ph)(CatH ₋₂) ₂		C ₁₈ H ₁₃ AsO ₄	368.22
As(Ph)(NphthdH ₋₂) ₂		C ₂₆ H ₁₇ AsO ₄	468.33

Name/Kurzformel	Strukturformel	Summenformel	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
As(Ph)(IhbutacH ₋₂) ₂		C ₁₄ H ₁₇ AsO ₆	356.20
HP(EtamH ₋₂) ₂		C ₄ H ₁₁ N ₂ O ₂ P	150.12
HP(AmphH ₋₂) ₂		C ₁₂ H ₁₁ N ₂ O ₂ P	246.20

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Richard Betz
Geburtsdatum	31. August 1977
Geburtsort	Wasserburg am Inn
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

Schulbildung

09/1984	Volksschule Amerang
09/1988	Luitpold-Gymnasium Wasserburg am Inn
06/1997	Abschluß Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

01/1998	Somnologische Abteilung Kreiskrankenhaus Haag i. Obb.
---------	---

Hochschulausbildung

11/1998	Studium der Geologie an der LMU München (Grundstudium)
11/1999	Studium der Chemie an der LMU München (Grundstudium)
10/2000	Diplom-Vorprüfung
10/2000	Studium der Chemie an der LMU München (Hauptstudium)
01/2003	Diplom-Hauptprüfung
03/2003	Diplom-Arbeit unter Anleitung von Prof. Dr. P. Klüfers
seit 11/2003	Abschluß: Diplom-Chemiker (Univ.) Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. P. Klüfers

Berufstätigkeit

seit 11/2003	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Department Chemie und Biochemie der LMU München
09/2004–07/2005	Lehrkraft am Willy-Graf-Gymnasium der Stadt München