

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

**Synthese und Komplexchemie
von
Aminozuckern**

Thomas Schwarz
aus
Friedberg (Bayern)

2010

Erklärung:

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

Ehrenwörtliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfsmittel erarbeitet.

München, 09. September 2010

Thomas Schwarz

Dissertation eingereicht am: 09. September 2010

1. Gutachter: Prof. Dr. P. Klüfers

2. Gutachter: Prof. Dr. T. M. Klapötke

Mündliche Prüfung am: 29. Oktober 2010

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2006 bis September 2010 am Department für Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München am Lehrstuhl für Bioanorganische Chemie und Koordinationschemie unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers durchgeführt.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Aminozucker	2
1.2	Palladium(II) und Platin(II): Komplexchemie und Verwendung.....	5
1.3	Rhenium – Komplexchemie und nuklearmedizinische Verwendung	6
1.4	Zielsetzung.....	7
2	Ergebnisse	9
2.1	Synthese verschiedener Aminozucker.....	9
2.1.1	D-Glycosylamine (1-Amino-1-deoxy-D-glycosen)	9
2.1.2	Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-xylopyranosid (12) und Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-ribo- pyranosid (13).....	14
2.1.3	6-Amino-6-deoxy-Zucker	20
2.1.4	2-Amino-2-deoxy-Zucker	23
2.2	Synthese von Amino-Polyolato-Komplexen mit Pd-en	27
2.2.1	(<i>R</i>)-3-Amino-1,2-propandiol und (1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol..	28
2.2.2	D-Glucamin	30
2.2.3	D-Glucosaminsäure	33
2.2.4	3-Amino-3-deoxy-Zucker	42
2.2.4.1	Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-xylopyranosid (12) und Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-ribo- pyranosid (13).....	42
2.2.4.2	Methyl-3-amino-3-deoxy- α -D-mannopyranosid und 3-Amino-3-deoxy-D- mannose	46
2.2.5	D-Glycosylamine	50
2.2.5.1	D-Ribosylamin	50
2.2.5.2	D-Arabinosylamin	52
2.2.5.3	D-Xylosylamin und D-Glucosylamin	53
2.2.5.4	D-Lyxosylamin und D-Mannosylamin	57
2.2.5.5	D-Galactosylamin.....	59
2.2.5.6	2-Deoxy- <i>arabino</i> -D-hexosylamin und 2-Deoxy- <i>lyxo</i> -D-hexosylamin.....	61
2.2.6	2-Amino-2-deoxy-pentosen	63

2.2.7	6-Amino-6-deoxy-Zucker	66
2.2.8	2-Deoxy-hexosen	69
2.2.9	2- <i>N</i> -Acetylamino-2-deoxy-hexosen	72
2.3	Synthese der Amino-Polyolato-Komplexe mit Pd-dmbta	82
2.3.1	Nicht-reduzierende Amino-Polyole	85
2.3.2	2-Amino-2-deoxy-glycosen	91
2.3.3	Glycosylamine.....	93
2.4	Homoleptische Amino-Polyolato-Palladium(II)-Komplexe	97
2.4.1	Nicht-reduzierende Amino-Polyole und Glycosylamine	97
2.4.2	Glycosamine.....	112
2.5	Amino-Polyolato-Komplexe mit dem <i>fac</i> -Re ^I (CO) ₃ -Fragment	119
2.5.1	Nicht-reduzierende Amino-Polyole	120
2.5.2	Glycosylamine.....	125
2.5.3	Reduzierende Amino-Zucker	128
2.6	Amino-Polyolato-Komplexe mit weiteren Metallzentren	131
2.6.1	Umsetzung von D-Glucamin mit Cobalt(II).....	131
2.6.2	Glucosamin-Komplexe mit Platin(II).....	134
3	Diskussion.....	141
3.1	Amino-Polyolato-Komplexe mit dem Pd(en)-Fragment.....	141
3.1.1	1-Amino-1-deoxy-polyole – Monometallierung	141
3.1.2	1-Amino-1-deoxy-polyole – Mehrfachmetallierung.....	142
3.1.3	2-Amino-2-deoxy-polyole – Monometallierung.....	143
3.1.4	2-Amino-2-deoxy-polyole – Mehrfachmetallierung.....	143
3.1.5	D-Glucosaminsäure	144
3.1.6	2- <i>N</i> -Acetylamino-2-deoxy- und 2-Deoxy-hexosen.....	144
3.1.7	3-Amino-3-deoxy- und 6-Amino-6-deoxy-Zucker	148
3.2	Amino-Polyolato-Komplexe mit Pd(dmbta)	148
3.3	Homoleptische Amino-Polyolato-Palladium(II)-Komplexe	149
3.4	Amino-Polyolato-Komplexe mit dem <i>fac</i> -Re ^I (CO) ₃ -Fragment	150
3.5	Amino-Polyolato-Komplexe mit Platin(II)	151
4	Zusammenfassung.....	153

5	Experimenteller Teil.....	157
5.1	Allgemeine Arbeitstechnik und Anmerkungen	157
5.2	Analytische Methoden	158
5.2.1	Massenspektrometrie.....	158
5.2.2	NMR-Untersuchungen	158
5.2.3	Kristallstrukturbestimmung.....	158
5.3	Reagenzien.....	160
5.4	Darstellung und Charakterisierung der Ausgangsverbindungen.....	163
5.4.1	Dichlorido-ethan-1,2-diamin-palladium(II)	163
5.4.2	Ethan-1,2-diamin-dihydroxido- <i>d</i> ₂ -palladium(II) [Pd-en] als 0.3 M Lösung ...	164
5.4.3	Bistetrazolylamin-Monohydrat	164
5.4.4	Dimethylbistetrazolylamin (Hdmbta)	165
5.4.5	Dichlorido-dimethylbistetrazolylamin-palladium(II).....	166
5.4.6	Natrium-dimethylbistetrazolylamid-dihydroxido-palladium(II) (Pd-dmbta) als 0.23 M Lösung	166
5.4.7	Bromo-pentacarbonyl-rhenium(I)	167
5.4.8	Methyl-2- <i>N</i> -Acetylamino-2-deoxy- α/β -D-glucopyranosid	168
5.5	Darstellung und Charakterisierung der Aminozucker	169
5.5.1	Synthese der D-Glycosylamine.....	169
5.5.1.1	D-Ribosylamin (1).....	169
5.5.1.2	D-Arabinosylamin (2).....	170
5.5.1.3	D-Xylosylamin (3).....	171
5.5.1.4	D-Lyxosylamin (4)	171
5.5.1.5	D-Glucosylamin (5).....	172
5.5.1.6	D-Mannosylamin (6)	173
5.5.1.7	D-Galactosylamin (7)	174
5.5.1.8	2-Deoxy- <i>arabino</i> -D-hexosylamin (8).....	175
5.5.1.9	2-Deoxy- <i>lyxo</i> -D-hexosylamin (9)	176
5.5.2	Synthese von Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-xylopyranosid (12) und Methyl-3- amino-3-deoxy- β -D-ribopyranosid (13)	177
5.5.2.1	Methyl- β -D-erythro-pentopyranosid-3-ulose (10)	177

5.5.2.2	<i>E</i> -/ <i>Z</i> -Methyl- β -D-erythro-pentopyranosid-3-oxim (11)	178
5.5.2.3	Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-xylopyranosid (12) und Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-ribo- pyranosid (13).....	178
5.5.3	Synthese von 6-Amino-6-deoxy-D-galactose-Hydrochlorid.....	180
5.5.3.1	6- <i>O</i> - <i>p</i> -Toluolsulfonyl-1,2;3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden-D-galactopyranose (14a)	180
5.5.3.2	6-Azido-6-deoxy-1,2;3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden-D-galactopyranose (14b)..	181
5.5.3.3	6-Amino-6-deoxy-1,2;3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden-D-galactopyranose (15)...	182
5.5.3.4	6-Amino-6-deoxy-D-galactose-Hydrochlorid (16)	182
5.5.4	Synthese von Methyl-6-amino-6-deoxy- α -D-mannopyranosid.....	183
5.5.4.1	Methyl-6- <i>O</i> - <i>p</i> -toluolsulfonyl- α -D-mannopyranosid (17).....	183
5.5.4.2	Methyl-6-azido-6-deoxy- α -D-mannopyranosid (18).....	184
5.5.4.3	Methyl-6-amino-6-deoxy- α -D-mannopyranosid (19)	185
5.5.5	Synthese von Methyl-6-amino-6-deoxy- α -D-glucopyranosid.....	186
5.5.5.1	Methyl-6- <i>O</i> - <i>p</i> -toluolsulfonyl- α -D-glucopyranosid (20).....	186
5.5.5.2	Methyl-6-azido-6-deoxy- α -D-glucopyranosid (21).....	187
5.5.5.3	Methyl-6-amino-6-deoxy- α -D-glucopyranosid (22)	187
5.5.6	Synthese von D-Lyxosamin-Hydrochlorid	188
5.5.6.1	Methyl-D-xylofuranosid (23)	188
5.5.6.2	3,5- <i>O</i> -Isopropyliden-methyl-D-xylofuranosid (24)	189
5.5.6.3	3,5- <i>O</i> -Isopropyliden-2- <i>O</i> -trifluormethansulfonyl-methyl-D- xylofuranosid (25)	190
5.5.6.4	2-Azido-2-deoxy-3,5- <i>O</i> -isopropyliden- <i>O</i> -methyl- β -D-lyxofuranosid (26)...	191
5.5.6.5	2-Amino-2-deoxy-3,5- <i>O</i> -isopropyliden-methyl- β -D-lyxofuranosid (27) .	191
5.5.6.6	2-Amino-2-deoxy-methyl- β -D-lyxofuranosid-Hydroacetat (28)	192
5.5.6.7	D-Lyxosamin-Hydrochlorid (29)	193
5.5.7	Synthese von D-Xylosamin-Hydrochlorid	193
5.5.7.1	Methyl- α -D-lyxofuranosid (30).....	193
5.5.7.2	3,5- <i>O</i> -Isopropyliden-methyl- α -D-lyxofuranosid (31)	194
5.5.7.3	3,5- <i>O</i> -Isopropyliden-methyl-2- <i>O</i> -trifluormethansulfonyl- α -D- lyxofuranosid (32).....	195
5.5.7.4	2-Azido-2-deoxy-3,5- <i>O</i> -isopropyliden-methyl- α -D-xylofuranosid (33) ..	196
5.5.7.5	2-Amino-2-deoxy-3,5- <i>O</i> -isopropyliden-methyl- α -D-xylofuranosid (34) .	197

5.5.7.6	2-Amino-2-deoxy-methyl- α -D-xylofuranosid-Hydroacetat (35)	197
5.5.7.7	D-Xylosamin-Hydrochlorid (36)	198
5.6	Darstellung und Charakterisierung der Komplexverbindungen	199
5.6.1	Komplexe mit Pd-en	199
5.6.1.1	(<i>R</i>)-3-Amino-1,2-propandiol	199
5.6.1.2	(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol	199
5.6.1.3	D-Glucamin	200
5.6.1.4	D-Glucosaminsäure	200
5.6.1.5	Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-xylopyranosid	202
5.6.1.6	Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-ribopyranosid	203
5.6.1.7	Methyl-3-amino-3-deoxy- α -D-mannopyranosid-Hydrochlorid	203
5.6.1.8	3-Amino-3-deoxy-D-mannose-Hydrochlorid	204
5.6.1.9	D-Ribosylamin	205
5.6.1.10	D-Arabinosylamin	206
5.6.1.11	D-Xylosylamin	206
5.6.1.12	D-Glucosylamin	207
5.6.1.13	D-Lyxosylamin	208
5.6.1.14	D-Mannosylamin	209
5.6.1.15	D-Galactosylamin	209
5.6.1.16	2-Deoxy- <i>arabino</i> -D-hexosylamin	210
5.6.1.17	2-Deoxy- <i>lyxo</i> -D-hexosylamin	211
5.6.1.18	D-Lyxosamin-Hydrochlorid	211
5.6.1.19	D-Xylosamin-Hydrochlorid	212
5.6.1.20	Methyl-6-amino-6-deoxy- α -D-mannopyranosid	213
5.6.1.21	Methyl-6-amino-6-deoxy- α -D-glucopyranosid	214
5.6.1.22	6-Amino-6-deoxy-D-galactose-Hydrochlorid	214
5.6.1.23	2-Deoxy- <i>arabino</i> -D-hexose	215
5.6.1.24	2-Deoxy- <i>lyxo</i> -D-hexose	215
5.6.1.25	<i>N</i> -Acetyl-D-glucosamin	215
5.6.1.26	Methyl-2- <i>N</i> -Acetylamino-2-deoxy- α/β -glucopyranosid	216
5.6.1.27	<i>N</i> -Acetyl-D-mannosamin	217

5.6.1.28	<i>N</i> -Acetyl-D-galactosamin	218
5.6.2	Komplexe mit Pd-dmbta	219
5.6.2.1	D-Glucamin	219
5.6.2.2	Methyl-2-amino-2-deoxy- β -D-glucopyranosid-Hydrochlorid	220
5.6.2.3	Methyl-3-amino-3-deoxy- α -D-mannopyranosid-Hydrochlorid	220
5.6.2.4	D-Xylosamin-Hydrochlorid.....	221
5.6.2.5	D-Glucosamin-Hydrochlorid.....	221
5.6.2.6	D-Mannosamin-Hydrochlorid	221
5.6.2.8	D-Ribosylamin	222
5.6.2.9	D-Arabinosylamin	222
5.6.2.10	D-Xylosylamin	222
5.6.2.11	D-Lyxosylamin.....	223
5.6.2.12	2-Deoxy- <i>arabino</i> -D-hexosylamin	223
5.6.2.13	2-Deoxy- <i>lyxo</i> -D-hexosylamin	224
5.6.3	Homoleptische Palladium(II)-Komplexe	224
5.6.3.1	2-Aminoethanol	224
5.6.3.2	<i>N,N</i> -Dimethyl-2-aminoethanol	225
5.6.3.3	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)- <i>trans</i> -2-Aminocyclohexanol-Hydrochlorid und (1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)- <i>trans</i> -2-Aminocyclohexanol-Hydrochlorid	225
5.6.3.4	2-Amino-1,3-propandiol	226
5.6.3.5	(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol.....	226
5.6.3.6	D-Xylosylamin	227
5.6.3.7	D-Glucosamin-Hydrochlorid.....	227
5.6.3.8	D-Mannosamin-Hydrochlorid	228
5.6.4	Komplexe mit dem <i>fac</i> -Re ^I (CO) ₃ -Fragment	228
5.6.4.1	(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol.....	228
5.6.4.2	D-Glucamin	229
5.6.4.3	D-Glucosaminsäure	229
5.6.4.4	Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-ribopyranosid	231
5.6.4.5	D-Ribosylamin	231
5.6.4.6	D-Lyxosylamin.....	232

5.6.4.7	D-Mannosylamin	232
5.6.4.8	D-Glucosamin-Hydrochlorid und D-Mannosamin-Hydrochlorid	233
5.6.4.9	3-Amino-3-deoxy-D-mannose-Hydrochlorid.....	233
5.6.4.10	D-Xylosamin-Hydrochlorid und D-Lyxosamin-Hydrochlorid	234
5.6.5	Komplexe mit weiteren Metallzentren	235
5.6.5.1	D-Glucamin und Cobalt(II)	235
5.6.5.2	D-Glucosamin und Cisplatin	235
5.6.5.3	Methyl-2-amino-2-deoxy- β -D-glucopyranosid-Hydrochlorid und Cisplatin	236
5.6.5.3	D-Glucosamin und Kalium-tetrachlorido-platinat(II)	236
6	Anhang.....	237
6.1	Zellplots	237
6.2	Angaben zur Strukturbestimmung.....	261
7	Literaturverzeichnis	269

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Ausschnitt aus einer Cellulosekette.....	1
Abbildung 1.2:	Ausschnitt aus einer Chitinkette.....	2
Abbildung 1.3:	Einige auf Aminoglycoside basierende Naturstoffe.....	3
Abbildung 1.4:	Schema zur Biosynthese von Glycosaminen.....	3
Abbildung 1.5:	wichtige kommerziell erhältliche Aminozucker.....	4
Abbildung 1.6:	Weltweit klinisch eingesetzte Platin(II)-Komplexe.	5
Abbildung 2.1:	Allgemeines Reaktionsschema der Umsetzung eines reduzierenden Zuckers mit einer methanolischen Ammoniak-Lösung.	10
Abbildung 2.2:	Darstellung der synthetisierten Glycosylamine in der jeweils günstigsten Form (Lösung/Festkörper).....	10
Abbildung 2.3:	ORTEP-Darstellung der Pentosylamine 2αp , 3βp und 4βp	11
Abbildung 2.4:	ORTEP-Darstellung der Pentosylamine 8βp und 9βp	12
Abbildung 2.5:	Reaktionsschema zur Synthese von Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-xylopyranosid (12) und Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-ribofuranosid (13).....	15
Abbildung 2.6:	Dimerisierung von 10 zu 10'	15
Abbildung 2.7:	ORTEP-Darstellung von 10' in 10' · 2H₂O	16
Abbildung 2.8:	ORTEP-Darstellung der Aminozucker 12 und 13	17
Abbildung 2.9:	MERCURY-Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen in 13	18
Abbildung 2.10:	Syntheschema zu den 6-Amino-6-deoxy-Zucker 16 , 19 und 22	21
Abbildung 2.11:	ORTEP-Darstellung von 20 in Kristallen von Methyl-6- <i>O</i> - <i>p</i> -toluolsulfonyl- α -D-glucopyranosid · 2 H ₂ O.	22
Abbildung 2.12:	Reaktionsschema zur Synthese von D-Lyxosamin-Hydrochlorid (29).	25
Abbildung 2.13:	Produkte der Umsetzungen von (<i>R</i>)-3-Amino-1,2-propandiol und (1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol mit Pd-en.	29
Abbildung 2.14:	Produkte der Umsetzungen von D-Glucamin mit Pd-en.....	31
Abbildung 2.15:	ORTEP-Darstellung der D-Glucosaminsäure.....	33
Abbildung 2.16:	Produkte der Umsetzungen von D-Glucosaminsäure mit einem Äquivalent Pd-en.	34
Abbildung 2.17:	¹³ C-NMR-Spektrum der Reaktion von Pd-en mit D-Glucosaminsäure.	34
Abbildung 2.18:	ORTEP-Darstellung von 43 in der Kristallstruktur [Pd(en)(D-Gluc1A2N1,3H ₂ - κ N ² ,O ³)] · 4 H ₂ O (43 · 4 H ₂ O).....	35
Abbildung 2.19:	¹³ C-NMR-Spektrum der Reaktion von Pd-en, D-Glucosaminsäure und Salpetersäure.....	38
Abbildung 2.20:	ORTEP-Darstellung von 45 ·NO ₃	38
Abbildung 2.21:	[{Pd(en)} ₂ (D-Gluc1A2N1,3,5,6H ₄ - κ N ² ,O ³ : κ O ^{5,6})] (46).	39

- Abbildung 2.22:** Produkte der Umsetzungen von D-Glucosaminsäure mit mehreren Äquivalenten Pd-en und Salpetersäure..... 41
- Abbildung 2.23:** Veranschaulichung der Koordination in $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp3N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^2, \text{N}^3)]^+$ (**49**) und $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp3N4H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^3, \text{O}^4)]^+$ (**50**). 42
- Abbildung 2.24:** ORTEP-Darstellung von **49'** in der Kristallstruktur $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp3N2,3,4H}_{-3}\text{-}\kappa\text{O}^2, \text{N}^3)] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ 43
- Abbildung 2.25:** ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktion von Pd-en und Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-ribose in D_2O 45
- Abbildung 2.26:** Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp3N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^2, \text{N}^3)]^+$ (**51**) und $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp3N4H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^3, \text{O}^4)]^+$ (**52**). 45
- Abbildung 2.27:** Veranschaulichung der Koordination in $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp3N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^2, \text{N}^3)]^+$ (**53**) und $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp3N4H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^3, \text{O}^4)]^+$ (**54**). 46
- Abbildung 2.28:** $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp3N2,4,6H}_{-3}\text{-}\kappa\text{O}^2, \text{N}^3:\kappa\text{O}^{4,6})]^+$ (**55**). 47
- Abbildung 2.29:** ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktion von Pd-en und 3-Amino-3-deoxy-D-mannose-Hydrochlorid. 48
- Abbildung 2.30:** Veranschaulichung der Koordination in $[\text{Pd}(\text{en})(\text{D-Manp3N3H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^2, \text{N}^3)]^+$ (**56**), $[\text{Pd}(\text{en})(\text{D-Manp3N4H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^3, \text{O}^4)]^+$ (**57**) und $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Manp3N1,2,4H}_{-3}\text{-}\kappa\text{O}^{1,2}:\kappa\text{N}^3, \text{O}^4)]^+$ (**58**). 48
- Abbildung 2.31:** Veranschaulichung der Koordination in $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Ribp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]^+$ (**59**), $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Ribp1N2,3,4H}_{-3}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**60**) und $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Ribf1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]^+$ (**61**). 51
- Abbildung 2.32:** Veranschaulichung der Koordination von $[\text{Pd}(\text{en})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]^+$ (**62**) und $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1N2,3,4H}_{-3}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**63**). 52
- Abbildung 2.33:** Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Xylp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]^+$ (**64**), $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\alpha/\beta\text{-D-Xylp1N2,3,4H}_{-3}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**65a/b**), $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Glcp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]^+$ (**66**) und $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\alpha/\beta\text{-D-Glcp1N2,3,4H}_{-3}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**67a/b**). 54
- Abbildung 2.34:** ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktion von 2 Pd-en, HIO_3 und D-Xylosylamin. ... 55
- Abbildung 2.35:** ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktion von 2 Pd-en, HNO_3 und D-Glucosylamin. 55
- Abbildung 2.36:** Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Pd}(\text{en})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Lyxp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]^+$ (**68a**), $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Lyxp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]^+$ (**68b**) und $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Manp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]^+$ (**69**). 58
- Abbildung 2.37:** Produkte der Umsetzungen von D-Galactosylamin (**7**) und Pd-en. 60
- Abbildung 2.38:** Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-ara-dHexf1N3H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^3)]^+$ (**72**), $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-ara-dHexf1N3,5,6H}_{-3}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^3:\kappa\text{O}^{5,6})]^+$ (**73**), $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-lxy-dHexf1N3H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^3)]^+$ (**74**) und $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-lxy-dHexf1N3,5,6H}_{-3}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^3:\kappa\text{O}^{5,6})]^+$ (**75**). 62

- Abbildung 2.39:** Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Lyxp2N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2)]^+$ (**76**) und $[\text{Pd}(\text{en})_2(\beta\text{-D-Lyxp2N1,3,4H}_{-3}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2; \kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**77**)..... 63
- Abbildung 2.40:** ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktion von Pd-en und D-Xylosamin-Hydrochlorid..... 64
- Abbildung 2.41:** Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Xylp2N1H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2)]^+$ (**78a**), $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Xylp2N1H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2)]^+$ (**78b**), $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Xylp2N3H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3)]^+$ (**79a**), $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Xylp2N3H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3)]^+$ (**79b**), $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\alpha\text{-D-Xylp2N1,3,4H}_{-3}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2; \kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**80a**) und $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Xylp2N1,3,4H}_{-3}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2; \kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**80b**)..... 65
- Abbildung 2.42:** Produkte der Umsetzungen von **19** und **22** mit Pd-en..... 67
- Abbildung 2.43:** Komplex **85**..... 68
- Abbildung 2.44:** ORTEP-Darstellung von **87** · 8 H₂O in der Kristallstruktur von $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Lyx-dHexf1,3,5,6H}_{-4}\text{-}\kappa\text{O}^{1,3}; \kappa\text{O}^{5,6})] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ 70
- Abbildung 2.45:** Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\alpha\text{-D-GlcpNAc1,2,3,4H}_{-4}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2; \kappa\text{O}^{3,4})]$ (**90**) und dessen Acetyl-Isomer **90'**.. 73
- Abbildung 2.46:** ORTEP-Darstellung von **90** in der Kristallstruktur von $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\alpha\text{-D-GlcpNAc1,2,3,4H}_{-4}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2; \kappa\text{O}^{3,4})] \cdot 9.6 \text{H}_2\text{O}$ 73
- Abbildung 2.47:** ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktion von 2 Äq. Pd-en und N-Acetyl-D-glucosamin..... 75
- Abbildung 2.48:** Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen **88**, **88'** und **89**. 76
- Abbildung 2.49:** Komplex **91a/b**..... 77
- Abbildung 2.50:** N-Acetyl-D-mannosamin-Komplexe $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Manf2NAc1,3H}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{1,3})]$ (**92**), $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Manp2NAc3,4H}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$ (**93a**), $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Manp2NAc3,4H}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$ (**93b**), $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Manf2NAc1,3,5,6H}_{-4}\text{-}\kappa\text{O}^{1,3}; \kappa\text{O}^{5,6})]$ (**94**) und $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Manf2NAc1,2,5,6H}_{-4}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2; \kappa\text{O}^{5,6})]$ (**95**). 79
- Abbildung 2.51:** N-Acetyl-D-galactosamin-Komplexe $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Galp2NAc1,2H}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2)]$ (**96**), $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Galp2NAc3,4H}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$ (**97a**), $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Galp2NAc3,4H}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$ (**97b**), $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\alpha\text{-D-Galp2NAc1,2,3,4H}_{-4}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2; \kappa\text{O}^{3,4})]$ (**98**) und $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Galp2NAc1,3,5,6H}_{-4}\text{-}\kappa\text{O}^{1,3}; \kappa\text{O}^{5,6})]$ (**99**). 80
- Abbildung 2.52:** allgemeine Veranschaulichung der Reaktion eines Amino-Polyols mit einem negativ geladenen Pd-Reagenz. 82
- Abbildung 2.53:** Reaktionsschema zur Synthese von Natrium-dimethylbistetrazolylamid-dihydroxido-palladium(II) (Pd-dmbta). 83
- Abbildung 2.54:** ORTEP-Darstellung von **100** · H₂O. 84
- Abbildung 2.55:** MERCURY-Darstellung von **100** · H₂O. 84

- Abbildung 2.56:** Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen Komplexe [Pd(dmbta)(D-Gluc1N2H₁-κN¹,O²)] (**101**), [Pd(dmbta)(Me-β-D-Glc2N3H₁-κN²,O³)] (**102**), [Pd(dmbta)(Me-α-D-Man3N2H₁-κO²,N³)] (**103**) und [Pd(dmbta)(Me-α-D-Man3N4H₁-κN³,O⁴)] (**104**). 87
- Abbildung 2.57:** ORTEP-Darstellung von **102** in der Kristallstruktur von **102**₃ · 10 H₂O. 88
- Abbildung 2.58:** MERCURY-Darstellung von **102**₃ · 10 H₂O. 88
- Abbildung 2.59:** ORTEP-Darstellung von **103** in der Kristallstruktur von **103**₂ · 7 H₂O · C₃H₆O. 89
- Abbildung 2.60:** MERCURY-Darstellung von **103**₂ · 7 H₂O · C₃H₆O. 90
- Abbildung 2.61:** Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen [Pd(dmbta)(α-D-Xylp2N1H₁-κO¹,N²)] (**105**), [Pd(dmbta)(α-D-Glcp2N1H₁-κO¹,N²)] (**106α**), [Pd(dmbta)(β-D-Glcp2N1H₁-κO¹,N²)] (**106β**) und [Pd(dmbta)(β-D-Manp2N1H₁-κO¹,N²)] (**107**). 92
- Abbildung 2.62:** Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen [Pd(dmbta)(β-D-Ribp1N2H₁-κN¹,O²)] (**108**), [Pd(dmbta)(¹C₄-α-D-Arap1N2H₁-κN¹,O²)] (**109**), [Pd(dmbta)(β-D-Xylp1N2H₁-κN¹,O²)] (**110**) und [Pd(dmbta)(¹C₄-α-D-Lyxp1N2H₁-κN¹,O²)] (**111**). 93
- Abbildung 2.63:** ORTEP-Darstellung von **110** in der Kristallstruktur von **110** · H₂O. 94
- Abbildung 2.64:** MERCURY-Darstellung von **110** · H₂O. 95
- Abbildung 2.65:** Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen Pd(dmbta)(β-D-arabino-dHexf1N3H₁-κN¹,O³)] (**112**) und [Pd(dmbta)(β-D-lyx-dHexf1N3H₁-κN¹,O³)] (**113**). 96
- Abbildung 2.66:** allgemeine Veranschaulichung der Reaktion zweier Amino-Polyole mit Kalium-tetrachlorido-palladat(II). 97
- Abbildung 2.67:** ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktion von 2 Äq. 2-Aminoethanol mit K₂[PdCl₄] und 2 Äq. NaOH in Wasser. 98
- Abbildung 2.68:** ORTEP-Darstellung von **114a**. 99
- Abbildung 2.69:** MERCURY-Darstellung von **114a**. 100
- Abbildung 2.70:** Veranschaulichung der Koordination in dem Komplex [*trans*-Bis(DMAE1H₁)-Pd^{II}] (**115**) und dem nicht gebildeten *cis*-Komplex. ... 101
- Abbildung 2.71:** Produkte der Umsetzungen der *trans*-2-Aminocyclohexanol-Derivate mit Kalium-tetrachlorido-palladat(II) und Natriumhydroxid in Wasser. 102
- Abbildung 2.72:** ORTEP-Darstellung von **116a** in der Kristallstruktur von **116a** · 6 H₂O. . 103
- Abbildung 2.73:** ORTEP-Darstellung von **117a** in der Kristallstruktur von **117a** · 6 H₂O. . 103
- Abbildung 2.74:** MERCURY-Darstellung von **116a** · 6 H₂O. 105
- Abbildung 2.75:** möglicher Reaktionsverlauf der Isomerisierung zwischen den Komplexen [*trans*-Bis(Glyc2N1H₁)-Pd^{II}] (**118a**) und [*cis*-Bis(Glyc2N1H₁)-Pd^{II}] (**118b**). 106
- Abbildung 2.76:** ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktion von 2 Äq. 2-Amino-1,3-propandiol mit K₂[PdCl₄] und 2 Äq. NaOH in H₂O. 106

- Abbildung 2.77:** ORTEP-Darstellung von **118a** in der Kristallstruktur von **118a** · 3 H₂O.. 107
- Abbildung 2.78:** MERCURY-Darstellung von **118a** · 3 H₂O. 108
- Abbildung 2.79:** Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen [*trans*-Bis(1*S*,2*S*-1-Ph-Glyc2N1H₋₁-κO¹,N²)-Pd^{II}) (**119a**), [*cis*-Bis(1*S*,2*S*-1-Ph-Glyc2N1H₋₁-κO¹,N²)-Pd^{II}) (**119b**), [*trans*-Bis(1*S*,2*S*-1-Ph-Glyc2N3H₋₁-κN²,O³)-Pd^{II}) (**120a**) und *cis*-Bis(1*S*,2*S*-1-Ph-Glyc2N3H₋₁-κN²,O³)-Pd^{II}) (**120b**)..... 110
- Abbildung 2.80:** ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktion von 2 Äq. (1*S*,2*S*)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol mit K₂[PdCl₄] und 2 Äq. NaOH in H₂O. 110
- Abbildung 2.81:** Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen [*trans*-Bis(β-D-Xylp2N1H₋₁-κO¹,N²)-Pd^{II}) (**121a**) und [*cis*-Bis(β-D-Xylp2N1H₋₁-κO¹,N²)-Pd^{II}) (**121b**). 111
- Abbildung 2.82:** Vergleich der ¹³C-NMR-Spektren der Reaktionen von D-Glucosamin-Hydrochlorid mit Pd-en im Verhältnis 1:1 und Kalium-tetrachloridopalladat(II) mit NaOH in Wasser im Verhältnis 2:1:4. 113
- Abbildung 2.83:** Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen [*cis/trans*-Bis(β-D-Glcp2N1H₋₁-κO¹,N²)-Pd^{II}) (**123a/b**), [*cis/trans*-Bis(α-D-Glcp2N3H₋₁-κN²,O³)-Pd^{II}) (**124a/b**) und [*cis/trans*-Bis(β-D-Glcp2N3H₋₁-κN²,O³)-Pd^{II}) (**125a/b**). (a = *trans*; b = *cis*). 114
- Abbildung 2.84:** Vergleich der ¹³C-NMR-Spektren der Reaktionen von D-Mannosamin-Hydrochlorid mit Pd-en im Verhältnis 1:1 und Kalium-tetrachloridopalladat(II) mit NaOH in Wasser im Verhältnis 2:1:4..... 116
- Abbildung 2.85:** Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen [*trans*-Bis(β-D-Manp2N1H₋₁-κO¹,N²)-Pd^{II}) (**126a**), [*cis*-Bis(β-D-Manp2N1H₋₁-κO¹,N²)-Pd^{II}) (**126b**), [*cis/trans*-Bis(β-D-Manp2N3H₋₁-κN²,O³)-Pd^{II}) (**127β**) und [*cis/trans*-Bis(α-D-Manp2N3H₋₁-κN²,O³)-Pd^{II}) (**127α**)..... 117
- Abbildung 2.86:** [Re(CO)₃(1-Ph-Glyc2N1,3H₋₂-κO¹,N²,O³)]⁻ (**128**)..... 120
- Abbildung 2.87:** Komplex [Re(CO)₃(D-Gluc1N2,4H₋₂-κN¹,O²,O⁴)]⁻ (**129**). 121
- Abbildung 2.88:** Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen [Re(CO)₃(D-Gluc1A2N1,3,4H₋₂-κN²,O³,O⁴)]²⁻ (**130**) und [Re(CO)₃(D-Gluc1A2N1,3H₋₂-κO¹,N²,O³)]⁻ (**131**). 123
- Abbildung 2.89:** ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktion von Bromo-pentacarbonyl-rhenium(I) mit D-Glucosaminsäure und 2 Äquivalenten Natriummethanolat in Methanol-*d*₄. 123
- Abbildung 2.90:** Komplex [Re(CO)₃(¹C₄-Me-β-D-Ribp3N2,4H₋₂-κO²,N³,O⁴)]⁻ (**132**). 124
- Abbildung 2.91:** Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen [Re(CO)₃(α-D-Ribf1N2,3H₋₂-κN¹,O²,O³)]⁻ (**133**) und [Re(CO)₃(α-D-Ribp1N2,3H₋₂-κN¹,O²,O³)]⁻ (**134**). 126

- Abbildung 2.92:** Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Re}(\text{CO})_3(\beta\text{-D-Lyx}f1\text{N}2,3\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2, \text{O}^3)]^-$ (**135**), $[\text{Re}(\text{CO})_3(^1\text{C}_4\text{-}\beta\text{-D-Lyx}p1\text{N}2,3\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2, \text{O}^3)]^-$ (**136**) und $[\text{Re}(\text{CO})_3(\beta\text{-D-Man}f1\text{N}2,3\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2, \text{O}^3)]^-$ (**137**). . 127
- Abbildung 2.93:** Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Re}(\text{CO})_3(\beta\text{-D-Man}f2\text{N}1,3\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2, \text{O}^3)]^-$ (**138**) und $[\text{Re}(\text{CO})_3(\beta\text{-D-Man}f3\text{N}1,2\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{O}^2, \text{N}^3)]^-$ (**139**). 129
- Abbildung 2.94:** Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Re}(\text{CO})_3(\beta\text{-D-Lyx}f2\text{N}2,3\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2, \text{O}^3)]^-$ (**140**) und $[\text{Re}(\text{CO})_3(^1\text{C}_4\text{-}\beta\text{-D-Lyx}p2\text{N}2,3\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2, \text{O}^3)]^-$ (**141**). 130
- Abbildung 2.95:** ORTEP-Darstellung von **142** in der Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{142} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 132
- Abbildung 2.96:** ORTEP-Darstellung von $\text{Na}_2\text{142} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 133
- Abbildung 2.97:** ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktion von Cisplatin und AgNO_3 in DMF mit D-Glucosamin-Hydrochlorid in 1 M NaOH-Lösung (Pt^{II} -Zucker-Verhältnis ca 2:1). 135
- Abbildung 2.98:** Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2(\alpha\text{-D-Glcp}2\text{N}1\text{H}_{-1})\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2]^+$ (**143a**), $[\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2(\beta\text{-D-Glcp}2\text{N}1\text{H}_{-1})\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2]^+$ (**143b**), $[\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2(\alpha\text{-D-Glcp}2\text{N}3\text{H}_{-1})\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3]^+$ (**144a**), $[\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2(\beta\text{-D-Glcp}2\text{N}3\text{H}_{-1})\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3]^+$ (**144b**). 136
- Abbildung 2.99:** ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktion von Cisplatin und AgNO_3 in DMF mit Methyl-2-amino-2-deoxy- β -D-glucopyranosid-Hydrochlorid mit 1 M NaOH-Lösung (Pt^{II} -Zucker-Verhältnis 1:1). 138
- Abbildung 2.100:** ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktion von $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, D-Glucosamin-Hydrochlorid und Natriumhydroxid in H_2O 138
- Abbildung 2.101:** Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{cis-PtCl}_2(\alpha\text{-D-Glcp}2\text{N}1\text{H}_{-1})\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2]^-$ (**146a**), $[\text{cis-PtCl}_2(\beta\text{-D-Glcp}2\text{N}1\text{H}_{-1})\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2]^-$ (**146b**), $[\text{cis-PtCl}_2(\alpha\text{-D-Glcp}2\text{N}3\text{H}_{-1})\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3]^-$ (**147a**), $[\text{cis-PtCl}_2(\beta\text{-D-Glcp}2\text{N}3\text{H}_{-1})\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3]^-$ (**147b**). 139
- Abbildung 3.1:** Vermutete Koordination im unbekanntem Komplex bei der Reaktion von Glucosamin mit drei Äq. Pd-en. 145
- Abbildung 3.2:** Zweiter Strukturvorschlag für den unbekanntem Glucosamin-Palladium-Komplex. 145
- Abbildung 3.3:** In *N*-Acetyl-glycosamin-Komplexen nicht beobachtete Koordinationsmuster. 147

Abbildung 6.1: SCHAKAL-Darstellung von 2αp	237
Abbildung 6.2: SCHAKAL-Darstellung von 3βp	238
Abbildung 6.3: SCHAKAL-Darstellung von 4βp	239
Abbildung 6.4: SCHAKAL-Darstellung von 8βp	240
Abbildung 6.5: SCHAKAL-Darstellung von 9βp	241
Abbildung 6.6: SCHAKAL-Darstellung von 10' · 2 H ₂ O.	242
Abbildung 6.7: SCHAKAL-Darstellung von 12	243
Abbildung 6.8: SCHAKAL-Darstellung von 13	244
Abbildung 6.9: SCHAKAL-Darstellung von 20 · 2 H ₂ O.	245
Abbildung 6.10: SCHAKAL-Darstellung von der D-Glucosaminsäure.	246
Abbildung 6.11: SCHAKAL-Darstellung von 43 · 4 H ₂ O.	247
Abbildung 6.12: SCHAKAL-Darstellung von 45' NO ₃ · H ₂ O.	248
Abbildung 6.13: SCHAKAL-Darstellung von 49' · 5 H ₂ O.	249
Abbildung 6.14: SCHAKAL-Darstellung der Kristallstruktur von 87 · 8 H ₂ O.	250
Abbildung 6.15: SCHAKAL-Darstellung von 90 · 9.6 H ₂ O.	251
Abbildung 6.16: SCHAKAL-Darstellung von 100 · H ₂ O.	252
Abbildung 6.17: SCHAKAL-Darstellung von 102₃ · 10 H ₂ O.	253
Abbildung 6.18: SCHAKAL-Darstellung von 103₂ · 7 H ₂ O · C ₃ H ₆ O.	254
Abbildung 6.19: SCHAKAL-Darstellung von 110 · H ₂ O.	255
Abbildung 6.20: SCHAKAL-Darstellung von 114a	256
Abbildung 6.21: SCHAKAL-Darstellung von 116a · 6 H ₂ O.	257
Abbildung 6.22: SCHAKAL-Darstellung von 117a · 6 H ₂ O.	258
Abbildung 6.23: SCHAKAL-Darstellung von 118a · 3 H ₂ O.	259
Abbildung 6.24: SCHAKAL-Darstellung von Na ₂ 142 · 7 H ₂ O.	260

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	$^3J_{H,H}$ - und $^2J_{H,H}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) der Glycosylaminprotonen... 13
Tabelle 2.2:	^{13}C -NMR-Verschiebungen der Glycosylamine gelöst in D_2O 14
Tabelle 2.3:	^{13}C -NMR-spektroskopische Verfolgung der Signale von C3 des jeweiligen Reaktionsschrittes..... 18
Tabelle 2.4:	Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Wasserstoffbrückenbindungen in 13 19
Tabelle 2.5:	$^3J_{H,H}$ - und $^2J_{H,H}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) von 12 und 13 19
Tabelle 2.6:	^{13}C -NMR-Verschiebungen von 12 und 13 gelöst in D_2O 19
Tabelle 2.7:	^{13}C -NMR-spektroskopische Verfolgung der Signale von C6 des jeweiligen Reaktionsschrittes und Zuckers..... 23
Tabelle 2.8:	^{13}C -NMR-Verschiebungen von 16 , 19 und 22 gelöst in D_2O 23
Tabelle 2.9:	^{13}C -NMR-Verschiebungen von 28, 29, 35 und 36 gelöst in D_2O 26
Tabelle 2.10:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des (<i>R</i>)-3-Amino-1,2-propandiol-Anteils in 37 30
Tabelle 2.11:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des D-Glucamin-Anteils in 40 , 41 und 42 32
Tabelle 2.12:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des D-Glucosaminsäure-Anteils in 43 und 44 35
Tabelle 2.13:	$^3J_{H,H}$ - und $^2J_{H,H}$ -Kopplungskonstanten von D-Glucosaminsäure, 43 und 44 . 35
Tabelle 2.14:	Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in 43 · 4 H_2O . . 36
Tabelle 2.15:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des D-Glucosaminsäure-Anteils in 45 37
Tabelle 2.16:	Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in 45' NO_3 · H_2O . 39
Tabelle 2.17:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des D-Glucosaminsäure-Anteils in 46 , 47 und 48 ... 41
Tabelle 2.18:	$^3J_{H,H}$ - und $^2J_{H,H}$ -Kopplungskonstanten von 46 , 47 und 48 41
Tabelle 2.19:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-xylopyranosid-Anteils in 49 und 50 43
Tabelle 2.20:	Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in 49' · 5 H_2O . 44
Tabelle 2.21:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des $^4\text{C}_1$ -Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-ribo-pyranosid-Anteils in 50 und 51 45
Tabelle 2.22:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des Methyl-3-amino-3-deoxy- α -D-mannopyranosid-Anteils in 53 , 54 und 55 47
Tabelle 2.23:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des 3-Amino-3-deoxy-D-mannose-Anteils in 56 , 57 und 58 49
Tabelle 2.24:	$^3J_{H,H}$ - und $^2J_{H,H}$ -Kopplungskonstanten von 58 49
Tabelle 2.25:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des Ribosylamin-Anteils in 59 , 60 und 61 51
Tabelle 2.26:	$^3J_{H,H}$ - und $^2J_{H,H}$ -Kopplungskonstanten von 1βp , 58 und 59 51
Tabelle 2.27:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des Arabinosylamin-Anteils in 62 und 63 52
Tabelle 2.28:	$^3J_{H,H}$ - und $^2J_{H,H}$ -Kopplungskonstanten von 2ap , 62 und 63 53
Tabelle 2.29:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des Xylosylamin-Anteils in 64 , 65 und des Glucosylamin-Anteils in 66 , 67 56

Tabelle 2.30:	$^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten von 64, 65, 66 und 67	56
Tabelle 2.31:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des Lyxosylamin-Anteils in 68 und des Mannosylamin-Anteils in 69	58
Tabelle 2.32:	$^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten von 4βp, 68, 6βp und 69	58
Tabelle 2.33:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des Galactosylamin-Anteils in 70 und 71	60
Tabelle 2.34:	$^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten von 7βp, 70 und 71	60
Tabelle 2.35:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des 2-Deoxy- <i>arabino</i> -D-hexosylamin-Anteils in 72, 73 und des 2-Deoxy- <i>lyxo</i> -D-hexosylamin-Anteils in 74, 75	61
Tabelle 2.36:	$^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten von 8βp, 72, 73, 9βp, 74 und 75 ..	62
Tabelle 2.37:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des Lyxosamin-Anteils in 76 und 77	64
Tabelle 2.38:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des Xylosamin-Anteils in 78, 79 und 80	66
Tabelle 2.39:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des Methyl-6-amino-6-deoxy- α -D-mannopyranosid-Anteils in 81 und 82 und des Methyl-6-amino-6-deoxy- α -D-glucopyranosid-Anteils in 83 und 84	68
Tabelle 2.40:	^{13}C -NMR-Verschiebungen der 2-Deoxy-hexosen-Anteile in 86 und 87 ...	70
Tabelle 2.41:	Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in 87 · 8 H ₂ O.....	71
Tabelle 2.42:	Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in 90 · 9.6 H ₂ O....	74
Tabelle 2.43:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des <i>N</i> -Acetyl-D-glucosamin-Anteils in 88, 90, 90' .	76
Tabelle 2.44:	$^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten von 88, 90 und 90'	76
Tabelle 2.45:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des Methyl-2- <i>N</i> -Acetylamino-2-deoxy-glucopyranosid-Anteils in 91	77
Tabelle 2.46:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des <i>N</i> -Acetyl-D-mannosamin-Anteils in 92–94 .	78
Tabelle 2.47:	$^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten von 94	78
Tabelle 2.48:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des <i>N</i> -Acetyl-D-galactosamin-Anteils in 96–99 ..	81
Tabelle 2.49:	$^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten von 94	81
Tabelle 2.50:	Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in 100 · H ₂ O.....	85
Tabelle 2.51:	^{13}C -NMR-Verschiebungen der Amino-Polyol-Anteile in 101–104	86
Tabelle 2.52:	Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in 103₂ · 7 H ₂ O · C ₃ H ₆ O.....	90
Tabelle 2.53:	^{13}C -NMR-Verschiebungen der Amino-Zucker-Anteile in 105–107	92
Tabelle 2.54:	^{13}C -NMR-Verschiebungen der Glycosylamin-Anteile in 108–111	94
Tabelle 2.55:	Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in 110 · H ₂ O.....	95
Tabelle 2.56:	^{13}C -NMR-Verschiebungen der 2-Deoxy-hexosylamin-Anteile in 112 und 113 .	96
Tabelle 2.57:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des 2-Aminoethanol-Anteils in 114	98
Tabelle 2.58:	Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in 114a	99
Tabelle 2.59:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des DMAE-Anteils in 115	101
Tabelle 2.60:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des chxn1O2N-Anteils in 116a/117a und 116b/117b	102
Tabelle 2.61:	Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in 116a · 6 H ₂ O.	104
Tabelle 2.62:	Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in 117a · 6 H ₂ O.	104

Tabelle 2.63:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des Glyc2N-Anteils in 118	107
Tabelle 2.64:	Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Wasserstoffbrückenbindungen in 118a \cdot 3 H_2O	108
Tabelle 2.65:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des 1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> -1-Ph-Glyc2N-Anteils in 119 und 120 ..	109
Tabelle 2.66:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des Xylosylamin-Anteils in 121	111
Tabelle 2.67:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des Mannosamin-Anteils in 125	115
Tabelle 2.68:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des (1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol-Anteils in 128	120
Tabelle 2.69:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des Glucamin-Anteils in 129	121
Tabelle 2.70:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des D-Glucosaminsäure-Anteils in 130 und 131 ...	123
Tabelle 2.71:	$^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten von D-Glucosaminsäure, 130 und 131 .	123
Tabelle 2.72:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-ribofuranosid-Anteils in 132	124
Tabelle 2.73:	$^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten von 132	124
Tabelle 2.74:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des Ribosylamin-Anteils in 133 und 134	126
Tabelle 2.75:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des Lyxosylamin-Anteils in 135 , 136 und des Mannosylamin-Anteils in 137	127
Tabelle 2.76:	$^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten von 135 und 137 in Methanol- d_4	128
Tabelle 2.77:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des Amino-Zucker-Anteils in 138 und 139	129
Tabelle 2.78:	$^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten von 138 und 139	129
Tabelle 2.79:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des D-Lyxosamin-Anteils in 140 und 141	130
Tabelle 2.80:	Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in Na_2 142 \cdot 7 H_2O .	133
Tabelle 2.81:	^{13}C -NMR-Verschiebungen des Glucosamin-Anteils in 143 und 144	136
Tabelle 2.82:	^{13}C -NMR-Verschiebungen der Kohlenstoffatome C1 und C3 des Glucosamin-Anteils in 145 und 146	139
Tabelle 6.1:	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 2ap , 3βp und 4βp	261
Tabelle 6.2:	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 8βp , 9βp und 10' \cdot 2 H_2O	262
Tabelle 6.3:	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 12 , 13 und 20 \cdot 2 H_2O	263
Tabelle 6.4:	Angaben zu den Strukturbestimmungen von D-Glucosaminsäure, 43 \cdot 4 H_2O und 45' NO_3 \cdot H_2O	264
Tabelle 6.5:	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 49' \cdot 5 H_2O , 87 \cdot 8 H_2O und 90 \cdot 9.6 H_2O	265
Tabelle 6.6:	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 100 \cdot H_2O , 102$_3$ \cdot 10 H_2O und 103$_2$ \cdot 7 H_2O \cdot $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	266
Tabelle 6.7:	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 110 \cdot H_2O , 114a und 116a \cdot 6 H_2O .	267
Tabelle 6.8:	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 117a \cdot 6 H_2O , 118a \cdot 3 H_2O und Na_2 142 \cdot 7 H_2O	268

Verzeichnis der Verbindungen^[i]

- 1 D-Ribosylamin
- 2 • D-Arabinosylamin
- 3 • D-Xylosylamin
- 4 • D-Lyxosylamin
- 5 D-Glucosylamin
- 6 D-Mannosylamin
- 7 D-Galactosylamin
- 8 • 2-Deoxy-*arabino*-D-hexopyranoslyamin
- 9 • 2-Deoxy-*lyxo*-D-hexopyranoslyamin
- 10 Methyl- β -D-erythro-pentopyranosid-3-ulose
- 10' • Methyl- β -D-erythro-pentopyranosid-3-ulose-Dimer
- 11 *E*-/*Z*-Methyl- β -D-erythro-pentopyranosid-3-oxim
- 12 • Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-xylopyranosid
- 13 • Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-ribo-pyranosid
- 14a 6-*O-p*-Toluolsulfonyl-1,2;3,4-di-*O*-isopropyliden-D-galactopyranose
- 14b 6-Azido-6-deoxy-1,2;3,4-di-*O*-isopropyliden-D-galactopyranose
- 15 6-Amino-6-deoxy-1,2;3,4-di-*O*-isopropyliden-D-galactopyranose
- 16 6-Amino-6-deoxy-D-galactose-Hydrochlorid
- 17 Methyl-6-*O-p*-toluolsulfonyl- α -D-mannopyranosid
- 18 Methyl-6-azido-6-deoxy- α -D-mannopyranosid
- 19 Methyl-6-amino-6-deoxy- α -D-mannopyranosid
- 20 • Methyl-6-*O-p*-toluolsulfonyl- α -D-glucopyranosid
- 21 Methyl-6-azido-6-deoxy- α -D-glucopyranosid
- 22 Methyl-6-amino-6-deoxy- α -D-glucopyranosid
- 23 Methyl-D-xylofuranosid
- 24 3,5-*O*-Isopropyliden-methyl-D-xylofuranosid
- 25 3,5-*O*-Isopropyliden-2-*O*-trifluormethansulfonyl-methyl-D-xylofuranosid
- 26 2-Azido-2-deoxy-3,5-*O*-isopropyliden-*O*-methyl- β -D-lyxofuranosid
- 27 2-Amino-2-deoxy-3,5-*O*-isopropyliden-methyl- β -D-lyxofuranosid
- 28 2-Amino-2-deoxy-methyl- β -D-lyxofuranosid-Hydroacetat
- 29 D-Lyxosamin-Hydrochlorid
- 30 Methyl- α -D-lyxofuranosid
- 31 3,5-*O*-Isopropyliden-methyl- α -D-lyxofuranosid
- 32 3,5-*O*-Isopropyliden-methyl-2-*O*-trifluormethansulfonyl- α -D-lyxofuranosid

[i] Verbindungen mit vorhandener Röntgenkristallstrukturanalyse sind mit einem • gekennzeichnet

- 33 2-Azido-2-deoxy-3,5-*O*-isopropyliden-methyl- α -D-xylofuranosid
34 2-Amino-2-deoxy-3,5-*O*-isopropyliden-methyl- α -D-xylofuranosid
35 2-Amino-2-deoxy-methyl- α -D-xylofuranosid-Hydroacetat
36 D-Xylosamin-Hydrochlorid
37 [Pd(en)(*R*-Glyc3N2H₁- κ N²,O³)]⁺
38 [Pd(en)(1*S*,2*S*-1-Ph-Glyc2N1H₁- κ O¹,N²)]⁺
39 [Pd(en)(1*S*,2*S*-1-Ph-Glyc2N3H₁- κ N²,O³)]⁺
40 [Pd(en)(D-Gluc1N2H₁- κ N¹,O²)]⁺
41 [{Pd(en)}₂(D-Gluc1N2,3,4H₃- κ N¹,O²: κ O^{3,4})]⁺
42 [{Pd(en)}₃(D-Gluc1N2,3,4,5,6H₅- κ N¹,O²: κ O^{3,4}: κ O^{5,6})]⁺
43 • [Pd(en)(D-Gluc1A2N1,3H₂- κ N²,O³)]
44 [Pd(en)(D-Gluc1A2N1,4H₂- κ N²,O⁴)]
45 [Pd(en)(D-Gluc1A2N1H₁- κ O¹,N²)]⁺
45' • [Pd(en)(2,3-*N,O*-Isopropyliden-D-Glc1A2N1H₁- κ O¹,N²)]⁺
46 [{Pd(en)}₂(D-Gluc1A2N1,3,5,6H₄- κ N²,O³: κ O^{5,6})]
47 [{Pd(en)}₂(D-Gluc1A2N1,3,4H₃- μ ₄- κ N²,O⁴: μ ₄- κ O^{3,4})]⁺
48 [{Pd(en)}₃(D-Gluc1A2N1,3,4,5,6H₅- μ O⁴- κ N²,O⁴: μ O⁴- κ O^{3,4}: κ O^{5,6})]⁺
49 [Pd(en)(Me- β -D-Xylp3N2H₁- κ O²,N³)]⁺
49' • [Pd(en)(Me- β -D-Xylp3N2,3,4H₃- κ O²,N³)]
50 [Pd(en)(Me- β -D-Xylp3N4H₁- κ N³,O⁴)]⁺
51 [Pd(en)(Me- β -D-Ribp3N2H₁- κ O²,N³)]⁺
52 [Pd(en)(Me- β -D-Ribp3N4H₁- κ N³,O⁴)]⁺
53 [Pd(en)(Me- α -D-Manp3N2H₁- κ O²,N³)]⁺
54 [Pd(en)(Me- α -D-Manp3N4H₁- κ N³,O⁴)]⁺
55 [{Pd(en)}₂(Me- α -D-Manp3N2,4,6H₃- κ O²,N³: κ O^{4,6})]⁺
56 α [Pd(en)(α -D-Manp3N2H₁- κ O²,N³)]⁺
56 β [Pd(en)(β -D-Manp3N2H₁- κ O²,N³)]⁺
57 α [Pd(en)(α -D-Manp3N4H₁- κ N³,O⁴)]⁺
57 β [Pd(en)(β -D-Manp3N4H₁- κ N³,O⁴)]⁺
58 [{Pd(en)}₂(β -D-Manp3N1,2,4H₃- κ O^{1,2}: κ N³,O⁴)]⁺
59 [Pd(en)(β -D-Ribp1N2H₁- κ N¹,O²)]⁺
60 [{Pd(en)}₂(β -D-Ribp1N2,3,4H₃- κ N¹,O²: κ O^{3,4})]⁺
61 [Pd(en)(¹C₄- α -D-Ribp1N2,3,4H₃- κ N¹,O²: κ O^{3,4})]⁺
62 [Pd(en)(¹C₄- α -D-Arap1N2H₁- κ N¹,O²)]⁺
63 [{Pd(en)}₂(¹C₄- α -D-Arap1N2,3,4H₃- κ N¹,O²: κ O^{3,4})]⁺
64 [Pd(en)(β -D-Xylp1N2H₁- κ N¹,O²)]⁺
65 β [{Pd(en)}₂(β -D-Xylp1N2,3,4H₃- κ N¹,O²: κ O^{3,4})]⁺
65 α [{Pd(en)}₂(α -D-Xylp1N2,3,4H₃- κ N¹,O²: κ O^{3,4})]⁺
66 [Pd(en)(β -D-Glcp1N2H₁- κ N¹,O²)]⁺
67 β [{Pd(en)}₂(β -D-Glcp1N2,3,4H₃- κ N¹,O²: κ O^{3,4})]⁺

- 67a** $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\alpha\text{-D-Glcp}1\text{N}2,3,4\text{H}_{-3}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$
68a $[\text{Pd}(\text{en})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Lyxp}1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]^+$
68b $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Lyxp}1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]^+$
69 $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Manp}1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]^+$
70 $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Galp}1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]^+$
71 $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Galp}1\text{N}2,3,4\text{H}_{-3}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$
72 $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-ara-dHexf}1\text{N}3\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^3)]^+$
73 $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-ara-dHexf}1\text{N}3,5,6\text{H}_{-3}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^3:\kappa\text{O}^{5,6})]^+$
74 $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-lxyo-dHexf}1\text{N}3\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^3)]^+$
75 $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-lxyo-dHexf}1\text{N}3,5,6\text{H}_{-3}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^3:\kappa\text{O}^{5,6})]^+$
76 $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Lyxp}2\text{N}1\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2)]^+$
77 $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Lyxp}2\text{N}1,3,4\text{H}_{-3}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$
78a $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Xylp}2\text{N}1\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2)]^+$
78b $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Xylp}2\text{N}1\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2)]^+$
79a $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Xylp}2\text{N}3\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3)]^+$
79b $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Xylp}2\text{N}3\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3)]^+$
80a $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\alpha\text{-D-Xylp}2\text{N}1,3,4\text{H}_{-3}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$
80b $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Xylp}2\text{N}1,3,4\text{H}_{-3}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$
81 $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp}6\text{N}4\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^4, \text{N}^6)]^+$
82 $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp}6\text{N}2,3,4\text{H}_{-3}\text{-}\kappa\text{O}^{2,3}:\kappa\text{O}^4, \text{N}^6)]^+$
83 $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp}6\text{N}4\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^4, \text{N}^6)]^+$
84 $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp}6\text{N}2,3,4\text{H}_{-3}\text{-}\kappa\text{O}^{2,3}:\kappa\text{O}^4, \text{N}^6)]^+$
85 $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Galf}6\text{N}1,3,5\text{H}_{-3}\text{-}\kappa\text{O}^{1,3}:\kappa\text{O}^5, \text{N}^6)]^+$
86 $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-ara-dHexf}1,3,5,6\text{H}_{-4}\text{-}\kappa\text{O}^{1,3}:\kappa\text{O}^{5,6})]$
87 • $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-lyx-dHexf}1,3,5,6\text{H}_{-4}\text{-}\kappa\text{O}^{1,3}:\kappa\text{O}^{5,6})]$
88 $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-GlcpNAc}1,2\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2)]$
88' $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-GlcpNAc}1,2\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2)\text{-Acetyl-Isomer}]$
89a $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-GlcpNAc}3,4\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$
89b $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-GlcpNAc}3,4\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$
90 • $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\alpha\text{-D-GlcpNAc}1,2,3,4\text{H}_{-4}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]$
90' $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\alpha\text{-D-GlcpNAc}1,2,3,4\text{H}_{-4}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2:\kappa\text{O}^{3,4})\text{-Acetyl-Isomer}]$
91a $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me-}\alpha\text{-D-GlcpNAc}3,4\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$
91b $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me-}\beta\text{-D-GlcpNAc}3,4\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$
92 $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Manf}2\text{NAc}1,3\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{1,3})]$
93a $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Manp}2\text{NAc}3,4\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$
93b $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Manp}2\text{NAc}3,4\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$
94 $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Manf}2\text{NAc}1,3,5,6\text{H}_{-4}\text{-}\kappa\text{O}^{1,3}:\kappa\text{O}^{5,6})]$
95 $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Manf}2\text{NAc}1,2,5,6\text{H}_{-4}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2:\kappa\text{O}^{5,6})]$
96 $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Galp}2\text{NAc}1,2\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2)]$

- 97a** [Pd(en)(α -D-Galp2NAc3,4H₂- κ O^{3,4})]
97b [Pd(en)(β -D-Galp2NAc3,4H₂- κ O^{3,4})]
98 [{Pd(en)}₂(α -D-Galp2NAc1,2,3,4H₄- κ O^{1,N²}: κ O^{3,4})]
99 [{Pd(en)}₂(β -D-Galp2NAc1,3,5,6H₄- κ O^{1,3}: κ O^{5,6})]
100 • [Pd(dmbta)(NH₃)₂]NO₃
101 [Pd(dmbta)(D-Gluc1N2H₁- κ N¹,O²)]
102 • [Pd(dmbta)(Me- β -D-Glc2N3H₁- κ N²,O³)]
103 • [Pd(dmbta)(Me- α -D-Man3N2H₁- κ O²,N³)]
104 [Pd(dmbta)(Me- α -D-Man3N4H₁- κ N³,O⁴)]
105 [Pd(dmbta)(α -D-Xylp2N1H₁- κ O¹,N²)]
106a [Pd(dmbta)(α -D-Glcp2N1H₁- κ O¹,N²)]
106b [Pd(dmbta)(β -D-Glcp2N1H₁- κ O¹,N²)]
107 [Pd(dmbta)(β -D-Manp2N1H₁- κ O¹,N²)]
108 [Pd(dmbta)(β -D-Ribp1N2H₁- κ N¹,O²)]
109 [Pd(dmbta)(¹C₄- α -D-Arap1N2H₁- κ N¹,O²)]
110 • [Pd(dmbta)(β -D-Xylp1N2H₁- κ N¹,O²)]
111 [Pd(dmbta)(¹C₄- α -D-Lyxp1N2H₁- κ N¹,O²)]
112 [Pd(dmbta)(β -D-arabino-dHexf1N3H₁- κ N¹,O³)]
113 [Pd(dmbta)(β -D-lyx-dHexf1N3H₁- κ N¹,O³)]
114a • [*trans*-Bis(2-Aminoethanolato)-palladium(II)]
114b [*cis*-Bis(2-aminoethanolato)-palladium(II)]
115 [*trans*-Bis(DMAE1H₁)-Pd^{II}]
116a • [*trans*-Bis(1*R*,2*R*-*trans*-2-aminocyclohexanolato)-palladium(II)]
116b [*cis*-Bis(1*R*,2*R*-*trans*-2-aminocyclohexanolato)-palladium(II)]
117a • [*trans*-Bis(1*S*,2*S*-*trans*-2-aminocyclohexanolato)-palladium(II)]
117b [*cis*-Bis(1*S*,2*S*-*trans*-2-aminocyclohexanolato)-palladium(II)]
118a • [*trans*-Bis(Glyc2N1H₁)-Pd^{II}]
118b [*cis*-Bis(Glyc2N1H₁)-Pd^{II}]
119a [*trans*-Bis(1*S*,2*S*-1-Ph-Glyc2N1H₁- κ O¹,N²)-Pd^{II}]
119b [*cis*-Bis(1*S*,2*S*-1-Ph-Glyc2N1H₁- κ O¹,N²)-Pd^{II}]
120a [*trans*-Bis(1*S*,2*S*-1-Ph-Glyc2N3H₁- κ N²,O³)-Pd^{II}]
120b [*cis*-Bis(1*S*,2*S*-1-Ph-Glyc2N3H₁- κ N²,O³)-Pd^{II}]
121a [*trans*-Bis(β -D-Xylp2N1H₁- κ O¹,N²)-Pd^{II}]
121b [*trans*-Bis(β -D-Xylp2N1H₁- κ O¹,N²)-Pd^{II}]
122a [*trans*-Bis(α -D-Glcp2N1H₁- κ O¹,N²)-Pd^{II}]
122b [*cis*-Bis(α -D-Glcp2N1H₁- κ O¹,N²)-Pd^{II}]
123a [*trans*-Bis(β -D-Glcp2N1H₁- κ O¹,N²)-Pd^{II}]
123b [*cis*-Bis(β -D-Glcp2N1H₁- κ O¹,N²)-Pd^{II}]
124a [*trans*-Bis(α -D-Glcp2N3H₁- κ N²,O³)-Pd^{II}]
124b [*cis*-Bis(α -D-Glcp2N3H₁- κ N²,O³)-Pd^{II}]

- 125a** [*trans*-Bis(β -D-Glcp2N3H₋₁- $\kappa N^2, O^3$)-Pd^{II}]
125b [*cis*-Bis(β -D-Glcp2N3H₋₁- $\kappa N^2, O^3$)-Pd^{II}]
126a [*trans*-Bis(β -D-Manp2N1H₋₁- $\kappa O^1, N^2$)-Pd^{II}]
126b [*cis*-Bis(β -D-Manp2N1H₋₁- $\kappa O^1, N^2$)-Pd^{II}]
127 β [*cis/trans*-Bis(β -D-Manp2N3H₋₁- $\kappa N^2, O^3$)-Pd^{II}]
127a [*cis/trans*-Bis(α -D-Manp2N3H₋₁- $\kappa N^2, O^3$)-Pd^{II}]
128 [Re(CO)₃(1-Ph-Glyc2N1,3H₋₂- $\kappa O^1, N^2, O^3$)]⁻
129 [Re(CO)₃(D-Gluc1N2,4H₋₂- $\kappa N^1, O^2, O^4$)]⁻
130 [Re(CO)₃(D-Gluc1A2N1,3,4H₋₃- $\kappa N^2, O^3, O^4$)]²⁻
132 [Re(CO)₃(¹C₄-Me- β -D-Ribp3N2,4H₋₂- $\kappa O^2, N^3, O^4$)]⁻
133 [Re(CO)₃(α -D-Ribf1N2,3H₋₂- $\kappa N^1, O^2, O^3$)]⁻
134 [Re(CO)₃(α -D-Ribp1N2,3H₋₂- $\kappa N^1, O^2, O^3$)]⁻
135 [Re(CO)₃(β -D-Lyxf1N2,3H₋₂- $\kappa N^1, O^2, O^3$)]⁻
136 [Re(CO)₃(¹C₄- β -D-Lyxp1N2,3H₋₂- $\kappa N^1, O^2, O^3$)]⁻
137 [Re(CO)₃(β -D-Manf1N2,3H₋₂- $\kappa N^1, O^2, O^3$)]⁻
138 [Re(CO)₃(β -D-Manf2N1,3H₋₂- $\kappa O^1, N^2, O^3$)]⁻
139 [Re(CO)₃(β -D-Manf3N1,2H₋₂- $\kappa O^1, O^2, N^3$)]⁻
140 [Re(CO)₃(β -D-Lyxf2N1,3H₋₂- $\kappa O^1, N^2, O^3$)]⁻
141 [Re(CO)₃(¹C₄- β -D-Lyxp2N1,3H₋₂- $\kappa O^1, N^2, O^3$)]⁻
142 • [Co₂(D-Gluc1N2,3,4,5H₋₄- μO^3 - $\kappa N^1, O^{2,3}; \kappa O^{3,4,5}$)₂]²⁻
143a [*cis*-Pt(NH₃)₂(α -D-Glcp2N1H₋₁)- $\kappa O^1, N^2$]⁺
143 β [*cis*-Pt(NH₃)₂(β -D-Glcp2N1H₋₁)- $\kappa O^1, N^2$]⁺
144a [*cis*-Pt(NH₃)₂(α -D-Glcp2N3H₋₁)- $\kappa N^2, O^3$]⁺
144 β [*cis*-Pt(NH₃)₂(β -D-Glcp2N3H₋₁)- $\kappa N^2, O^3$]⁺
145 [*cis*-Pt(NH₃)₂(Me- β -D-Glcp2N3H₋₁)- $\kappa N^2, O^3$]⁺
146a [*cis*-PtCl₂(α -D-Glcp2N1H₋₁)- $\kappa O^1, N^2$]⁻
146 β [*cis*-PtCl₂(β -D-Glcp2N1H₋₁)- $\kappa O^1, N^2$]⁻
147a [*cis*-PtCl₂(α -D-Glcp2N3H₋₁)- $\kappa N^2, O^3$]⁻
147 β [*cis*-PtCl₂(β -D-Glcp2N3H₋₁)- $\kappa N^2, O^3$]⁻

Abkürzungen

Ac	Acetyl
ber.	berechnet
bta	Bistetrazolylamin
chxn1O2N	2-Aminocyclohexanol
CIF	<i>crystallographic information file</i>
CIS	<i>coordination induced shift</i>
Cisplatin	<i>cis</i> -Diammin-dichlorido-platin(II)
COSY	<i>correlated spectroscopy</i>
CSA	Camphersulfonsäure
δ	chemische Verschiebung
d	Dublett
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DEI	direkte Elektronenstoß-Ionisation
dd	dublettiertes Dublett
DEPT	<i>distortionless enhancement by polarization transfer</i>
DMAE	<i>N,N</i> -Dimethyl-2-aminoethanol
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Elementaranalyse
eq	Äquivalente
en	Ethan-1,2-diamin
ESI	Elektrospray Ionisation
Et	Ethyl
FAB	<i>fast atom bombardment</i>
<i>fac</i>	facial
gef.	gefunden
Glyc	Glycerin
h	Stunde
Hdmbta	Dimethylbistetrazolylamin
HMQC	<i>heteronuclear multiple quantum coherence</i>
ICP-AAS	<i>inductively coupled plasma-atom absorption spectroscopy</i>
IR	Infrarot-Spektrum
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
<i>J</i>	Kopplungskonstante
konz.	konzentriert
m	Multipllett (bei ¹ H-Spektren); mittel (Intensität bei IR Spektren)

Me	Methyl
MS	Massenspektrum
NBA	3-Nitrobenzylalkohol
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
Pd-dmbta	wässrige Lösung von Natrium-dimethylbistetrazolylamid-dihydroxido-palladium(II)
Pd-en	wässrige Lösung von Ethan-1,2-diamin-dihydroxido-palladium(II)
Pd-tmen	wässrige Lösung von Dihydroxido- <i>N,N,N',N'</i> -tetramethylethan-1,2-diamin-palladium(II)
Ph	Phenyl
ppm	<i>parts per million</i>
q	Quartett
R_f	<i>retention factor</i>
chxn	Diaminocyclohexan
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (bei ^1H -Spektren); stark (Intensität bei IR Spektren)
sp	superposed (= überlagernd)
t	Triplett
tmen	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethan-1,2-diamin
Tf	Trifluormethansulfonyl
Ts	<i>p</i> -Toluolsulfonyl (Tosyl)
w	schwach (Intensität bei IR Spektren)

1 Einleitung

Kohlenhydrate spielen in der Natur eine wichtige Rolle. Sie besitzen den größten Gewichtsanteil aller Naturstoffe der Biosphäre und kommen in den verschiedensten Varianten vor. Kohlenhydrate sind in allen Lebewesen vorhanden, jedoch ist die Hauptmenge im Pflanzenreich vorzufinden.^[1] Das am häufigsten vorkommende Kohlenhydrat und zugleich häufigstes Biomolekül ist die Cellulose (Abbildung 1.1). Cellulose, β -1,4-glykosidisch verknüpfte D-Glucopyranose, ist der Hauptbestandteil pflanzlicher Zellwände und gehört als polymeres Kohlenhydrat zur Untergruppe der Polysaccharide.^[2,3]

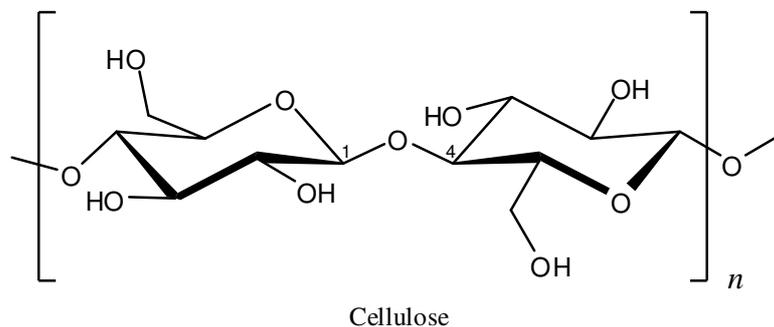


Abbildung 1.1: Ausschnitt aus einer Cellulosekette. $n = 300 - 10000$.^[2,3]

Mit ca. 1.5×10^{12} Tonnen der gesamten jährlichen Naturstoff-Produktion stellt die Cellulose eine fast unerschöpfliche Ressource dar, die durch den steigenden Energiebedarf und den zugleich umweltfreundlichen Eigenschaften immer mehr an Bedeutung gewinnt.^[3]

Jedoch muss die Cellulose chemisch modifiziert werden, um in verschiedenen Bereichen (Technik, Pharmazeutika, Nahrungsmittel, Kosmetika) sinnvoll und effizient eingesetzt werden zu können.^[3] Deshalb wird stetig nach neuen und einfacheren Verfahren gesucht, Kohlenhydrate gezielt zu derivatisieren und zu modifizieren.^[4] Die Chemie der Kohlenhydrate ist aber äußerst vielseitig und kompliziert. Die hohe Anzahl ähnlicher funktioneller Gruppen und die Tatsache, dass reduzierende Zucker in Lösung als verschiedene Konformere und Anomere vorliegen, erschweren gezielte Reaktionen.^[5] Damit Kohlenhydrate noch umfangreicher eingesetzt werden können, ist es nötig, deren Chemie mit all ihren Derivaten zu verstehen.

Eine Möglichkeit, die Reaktivität dieser Substanzklasse besser zu untersuchen, liegt in der Synthese von Kohlenhydrat-Metall-Komplexen. Dadurch können je nach eingesetztem Metall sowohl die bevorzugten Bindungsstellen analysiert als auch möglicherweise neue Katalyseprozesse entwickelt werden. So könnte das Kohlenhydrat als dirigierender Ligand in einer asymmetrischen Katalyse dienen oder selbst als Substrat umgesetzt werden.

Die Chemie von Kohlenhydrat-Metall-Komplexen wird schon seit ungefähr einem Jahrhundert untersucht,^[6] aber erst in den letzten drei Jahrzehnten stieg das Interesse an Haupt- und Übergangsmetall-Komplexen von Kohlenhydraten an. Hauptsächlich über

Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie konnten Metall-Komplexe mit Aldosen/Ketosen,^[7] Zuckersäuren,^[8] Zuckeralkoholen^[9] bis hin zu Oligo- und Polysacchariden^[10] aufgeklärt werden. Jedoch ist dabei festzustellen, dass substituierte Kohlenhydrate wie Zuckerphosphate oder Aminozucker eine vergleichbar geringe Rolle spielen.^[11]

1.1 Aminozucker

Aminozucker sind Kohlenhydrate, in denen eine oder mehrere OH-Gruppen durch NH₂-Gruppen ausgetauscht sind. Das bekannteste und wichtigste Derivat eines Aminozuckers ist das Polysaccharid Chitin, das analog zu Cellulose aus β -1,4-glykosidisch verknüpften *N*-Acetyl-glucosamin-Einheiten (2-*N*-Acetylamino-2-deoxy-glucose-Einheiten) aufgebaut ist (Abbildung 1.2). Es stellt das zweithäufigste Biomolekül nach der Cellulose dar und kommt in Bakterien, Pilzen und hauptsächlich in Arthropoden vor.^[12] Bei dem entsprechenden teilweise oder vollständig deacetylierten Chitin handelt es sich um Chitosan.^[12]

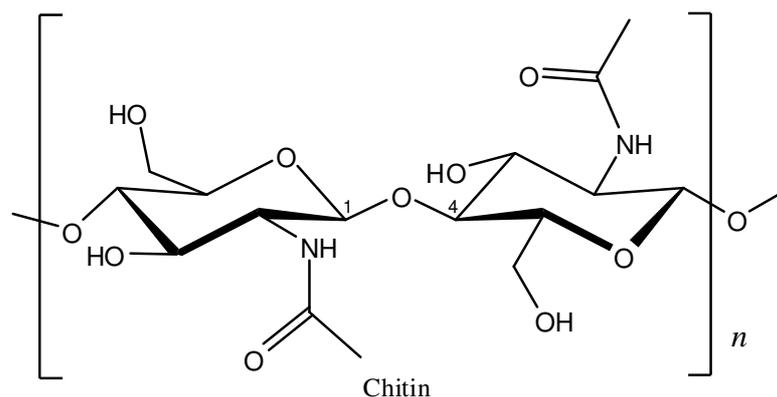


Abbildung 1.2: Ausschnitt aus einer Chitinkette.

Weitere Beispiele für in der Natur vorkommende Aminoglycoside sind Aminoglycosidantibiotika [Streptomycin, Gentamycin, Neomycin, Apramycin], Heparin und Hyaluronsäure (Abbildung 1.3). Auffällig ist dabei, dass fast alle natürlich vorkommenden Aminoglycoside *N*-acetyliert oder anderweitig an der Aminogruppe modifiziert sind. So wird in der Biosynthese (hexosamine biosynthesis pathway [HBP]), ausgehend von Fructose-6-phosphat, Glucosamin-6-phosphat über die Aminotransferase GFAT hergestellt. Das Glucosamin-6-phosphat wird sofort im nächsten Syntheseschritt mit Hilfe des Coenzym Acetyl-CoA acetyliert. Ein Schema des „hexosamine biosynthesis pathway“ ist in Abbildung 1.4 dargestellt.^[12,13]

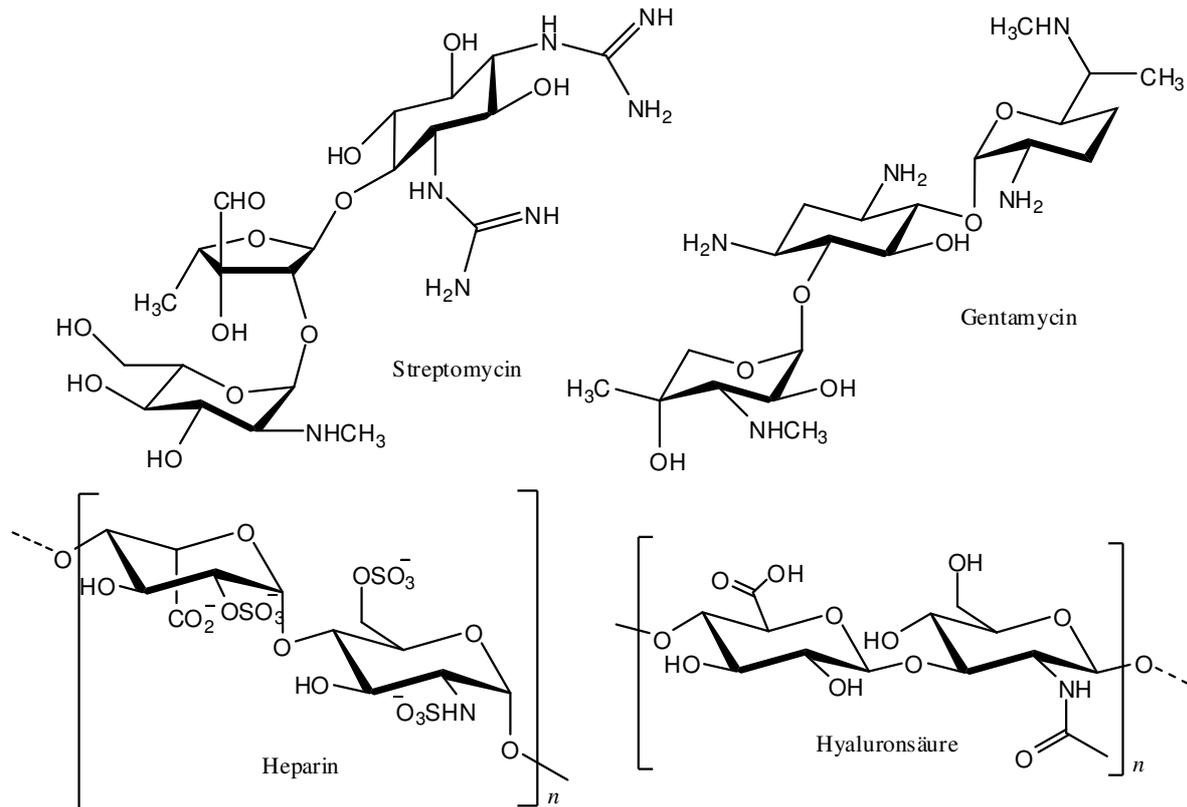


Abbildung 1.3: Einige auf Aminoglycoside basierende Naturstoffe.

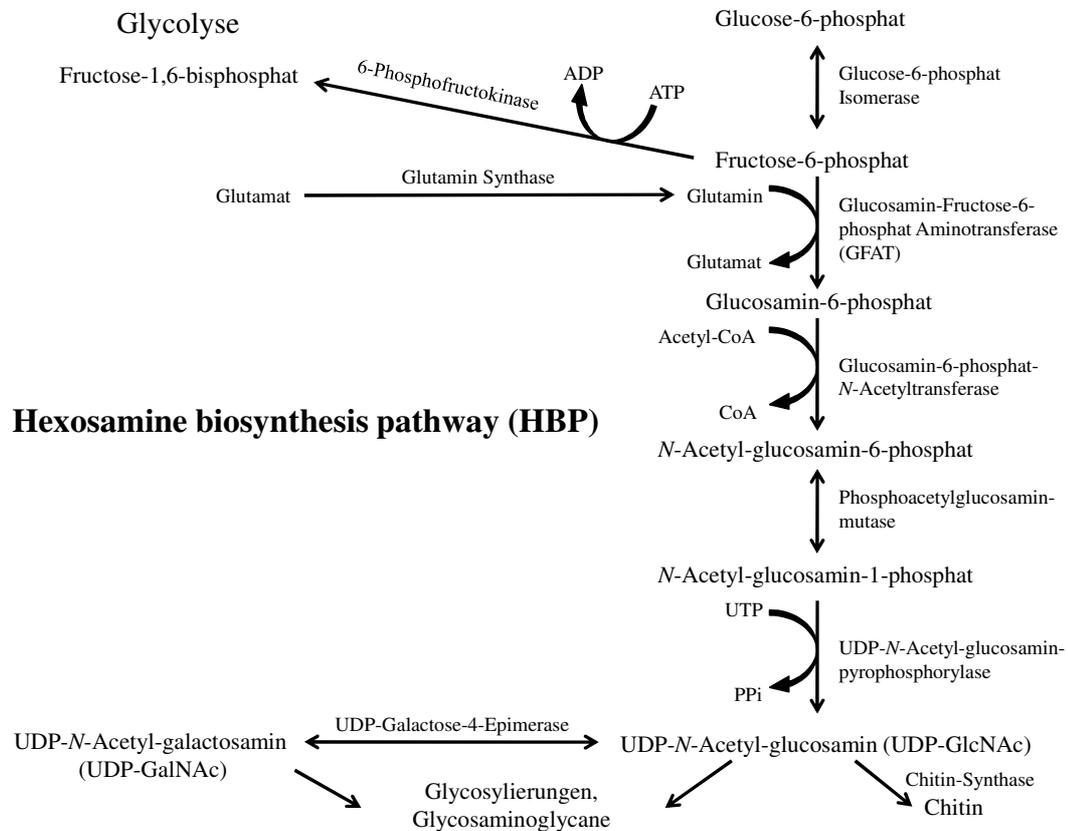


Abbildung 1.4: Schema zur Biosynthese von Glycosaminen („Hexosamine biosynthesis pathway“ [HBP]).
 Abkürzungen: ATP/ADP: Adenosin-tri/di-phosphat; UDP: Uridindiphosphat; PPi: Pyrophosphat.^[12,13]

Die Koordinationschemie von Aminoglycosiden ist bis auf wenige Ausnahmen unerforscht. Die Untersuchungen beschränken sich auf potentiometrische, polarographische, CD- und UV/Vis-spektroskopische Methoden sowie $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.^[14] Lediglich Chitosan sowie Mono- und Di-Aminosaccharide wurden von *Johannesen et. al* über Röntgenstrukturanalyse und $^1\text{H-NMR}/^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie analysiert.^[15]

Gründe für den Mangel an Untersuchungen von Aminozucker-Metall-Komplexen liegen hauptsächlich in der geringen Verfügbarkeit von Aminozuckern sowie deren meist anspruchsvoller chemischer Synthese. Nur wenige Aminozucker sind kommerziell erhältlich, von denen die 2-Amino-2-deoxy-Zucker D-Glucosamin-Hydrochlorid, D-Mannosamin-Hydrochlorid und D-Galactosamin-Hydrochlorid und deren jeweilige *N*-Acetyl-Variante, die wichtigsten Verbindungen darstellen (Abbildung 1.5). Weitere Aminozucker-Derivate (andere Diastereomere und anderen Positionen der Aminogruppe) sind zwar kommerziell erhältlich, sind aber aufgrund ihrer sehr hohen Preise uninteressant.

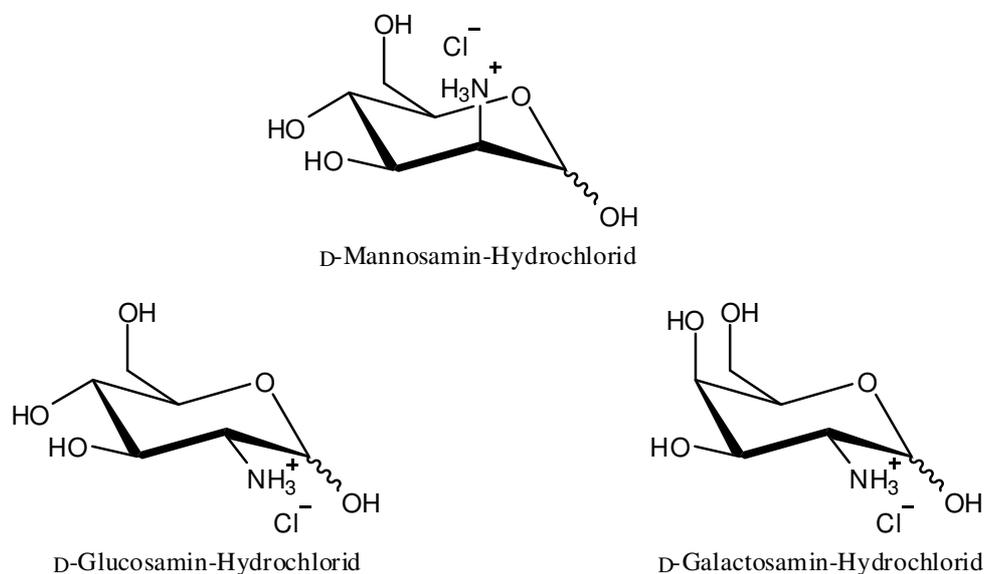


Abbildung 1.5: wichtige kommerziell erhältliche Aminozucker.

Vorarbeiten zu dieser Dissertation bezüglich der Koordinationschemie dieser drei Aminozucker zeigen definierte Komplexprodukte mit dem Zentralmetall Palladium(II) an. Hierbei konnte auch die erste Kristallstruktur eines Palladium-Aminozucker-Komplexes erhalten werden.^[16]

Um Regeln für die Koordinationschemie von Aminozuckern aufstellen zu können, sind weitere Untersuchungen nötig, die ihrerseits weitere Aminozucker-Derivate erfordern. Dies ist nur durch chemische Synthesen erreichbar, von denen in der Literatur etliche bekannt sind. So sind Synthesen zu Glycosylaminen (1-Amino-1-deoxy-glycosen), Glycosaminen (2-Amino-2-deoxy-glycosen) und Aminozuckern mit Position der Aminogruppe an C3, C4, C5 oder C6 beschrieben.^[17,18,19,20,21,22]

1.2 Palladium(II) und Platin(II): Komplexchemie und Verwendung

Die Metalle der 10. Gruppe des Periodensystems – Nickel, Palladium und Platin – zeigen in der Oxidationsstufe +II koordinationschemisch ein ähnliches Verhalten. Durch die acht verbleibenden Valenzelektronen ergibt sich die typische d^8 -Elektronenkonfiguration. Im *low-spin*-Fall führt das meist zu quadratisch-planaren Komplexen, die durch den einhergehenden Diamagnetismus optimal für die NMR-Spektroskopie geeignet sind.^[23]

Vor allem das pharmazeutische Interesse an Platin(II)-Verbindungen ist groß, welches durch das Cisplatin [*cis*-Diammin-dichlorido-platin(II)] und dessen 1965 zufällig entdeckten Zytotoxizität initiiert wurde.^[24] Trotz des medizinischen und wirtschaftlichen Erfolges dieses Anti-Tumor-Präparats haben Platin(II)-Therapeutika auch Nachteile. Die Nebenwirkungen (Übelkeit, Taubheitsgefühl, Organschädigungen, Blutarmut) sind wie bei den meisten chemotherapeutischen Wirkstoffen umfangreich und für die Patienten sehr belastend. Zusätzlich kommt die mangelnde Wirkung bei einigen Krebsarten, wie Brustkrebs, sowie verminderte Wirksamkeit durch Auftreten von Resistenzen hinzu. Um diesen Problemen entgegen zu steuern, werden ständig neue Platin(II)/(IV)-Verbindungen, mittlerweile auch Palladium(II)-Verbindungen, synthetisiert und auf ihre Zytotoxizität hin getestet.^[25] Weitere weltweit eingesetzte Pt^{II} -Anti-Tumor-Medikamente sind Carboplatin und Oxaliplatin (Abbildung 1.6).

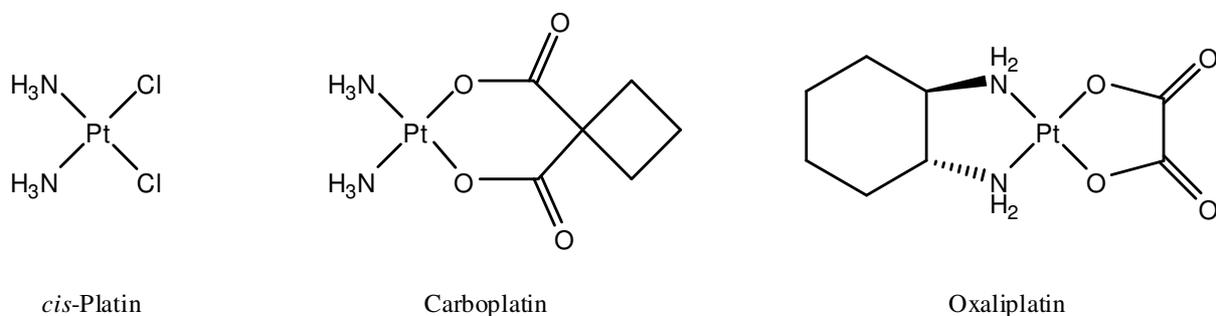


Abbildung 1.6: Weltweit klinisch eingesetzte Platin(II)-Komplexe.

Für die Synthese von Pt^{II} - und Pd^{II} -Komplexen werden meist zwei der vier quadratisch-planaren Bindungsstellen durch Hilfsliganden blockiert, um gezielt einen zu untersuchenden, bidentaten Liganden zu binden. Dies erleichtert die Analytik durch Vermeidung von Diastereomeren bei Verwendung eines geeigneten Hilfsliganden. Diese Hilfsliganden sind in der Regel für die Nickelgruppe Stickstoff-Chelat-Liganden ($\kappa N,N$ -Chelate), die für die Vermeidung von Diastereomeren C_2 -Symmetrie aufweisen müssen. Geeignete Verbindungen sind Ethan-1,2-diamin („en“), Diaminocyclohexan („chxn“) und 1,10-Phenanthrolin („phen“).

Mit solchen Hilfsliganden konnten etliche Palladium(II)-Kohlenhydrat-Komplexe sowohl über NMR-Spektroskopie als auch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden.^[7a,b,c,9h,11] *Keppler et. al.* konnte mit der Synthese des Zuckers 2,3-Diamino-2,3-dideoxy-D-glucose-Dihydrochlorid einen Cisplatin-ähnlichen Komplex mit Iod synthetisieren, dessen Struktur sowohl über NMR-Spektroskopie als auch Röntgenstrukturanalyse belegen und dessen Zytotoxizität nachweisen.^[26]

1.3 Rhenium – Komplexchemie und nuklearmedizinische Verwendung

Das pharmazeutische Interesse an Rhenium-Verbindungen ist aufgrund der chemischen Ähnlichkeit zu Technetium und dem Vorhandensein von radioaktiven Re-Isotopen ähnlich hoch, wie es bei Platin(II) der Fall ist. Dabei ist zwischen zwei Gebieten in der Nuklearmedizin zu unterscheiden: Diagnostik und Therapeutik. Emittierte γ -Strahlung kann dazu genutzt werden, über ein bildgebendes Verfahren (Szintigrafie) Organe und andere Körperstrukturen grafisch darzustellen ohne einen chirurgischen Eingriff vornehmen zu müssen (Diagnostik). Emittierte β^- -Strahlung dient dazu krebsbefallenes Gewebe zu zerstören (Therapeutik).^[27]

Die für die Nuklearmedizin interessanten Isotope von Technetium und Rhenium sind ^{99m}Tc ($\tau_{1/2} = 6 \text{ h}$, γ 0.14 MeV, β^- 0.44 MeV), ^{186}Re ($\tau_{1/2} = 89 \text{ h}$, γ 0.14 MeV, β^- 1.07 MeV) und ^{188}Re ($\tau_{1/2} = 18 \text{ h}$, γ 0.16 MeV, β^- 2.12 MeV). Hierbei spielt nicht nur die Art der Strahlung eine Rolle, auch die Halbwertszeit ist von großer Bedeutung. Diese darf nicht zu groß sein, damit die Dauer der radioaktiven Belastung für die Patienten nicht zu hoch ausfällt. Ist die Halbwertszeit zu kurz, bleibt für Transport und die Herstellung der Präparate nur wenig Zeit, damit ausreichend Radioaktivität für die Behandlung vorhanden ist.

Ein therapeutischer Ansatz, den Nuklearmediziner verfolgen, besteht in der Verwendung von radioaktiven ^{188}Re -Komplexen, an denen ein spezifischer Rezeptor für Krebszellen vorhanden ist, so dass eine selektive Anreicherung der Komplexe im krebsbefallenen Gewebe möglich wird und letztendlich durch die lokal emittierte β^- -Strahlung die Krebszellen zerstört. Dies soll vor allem die Behandlungsmethoden effizienter, zielgerichteter und weniger belastend für die Patienten machen. Eine Erweiterung des Einsatzgebietes auf kaum behandelbare Krebsarten, wie es bei Hirntumoren der Fall ist, wird angestrebt.^[28]

Für die Beschaffung dieser radioaktiven Isotope sind spezielle Nuklid-Generatoren vonnöten. Sie enthalten die jeweils benötigte Zerfallsvorstufe und durch ein geeignetes Elutionsmittel kann das zerfallene Nuklid extrahiert werden. Der ^{99}Mo - ^{99m}Tc -Generator enthält ^{99}Mo mit einer praktikablen Halbwertszeit von 66 Stunden. Der ^{188}W - ^{188}Re -Generator enthält ^{188}W mit einer Halbwertszeit von 69 Tagen.^[29]

Die Verwendung radioaktiver Isotope ist einerseits gefährlich, wodurch spezielle Laborausstattung nötig wird, andererseits recht teuer. Deshalb wird für die Erforschung von radioaktiven („heißen“) Rhenium- und Technetium-Komplexen diese zuerst mit nicht-radioaktivem („kaltem“) Rhenium durchgeführt. Rhenium steht im Periodensystem unterhalb von Technetium und besitzt aufgrund der Lanthanoidenkontraktion ähnliche chemische sowie physikalische Eigenschaften.^[30]

Rhenium wird in der Komplexchemie hauptsächlich in den beiden Oxidationsstufen +I und +V eingesetzt und bildet hierbei ausschließlich oktaedrische Komplexe aus.^[10c,31] Besonders das *fac*-Re^I(CO)₃-Fragment zeigt eine hohe Stabilität in Wasser und ist präparativ leicht handzuhaben, wodurch eine nuklearmedizinische Anwendung ermöglicht wird.^[32]

1.4 Zielsetzung

Der Fokus dieser Arbeit liegt in der Untersuchung des Koordinationsverhaltens von Aminozuckern und Derivaten gegenüber verschiedenen Metallen. Zusätzlich sollen neue und literaturbekannte Aminozucker-Synthesen die kommerzielle Ligandenbibliothek erweitern. Durch die Aufklärung der Komplexprodukte sollen, aufbauend auf den Ergebnissen der Kohlenhydrat-Metall-Komplex-Chemie, spezifische Regeln für Amino-Polyol-Metall-Komplexe aufgestellt werden, die eine Vorhersagbarkeit der Komplexmuster erlauben.^[30,33]

Die primär eingesetzten Metalle sollen Palladium(II) und Rhenium(I) sein, die aufgrund ihrer charakteristischen Koordinationschemie (Pd^{II}: quadratisch-planar, bidentat; *fac*-Re^I(CO)₃: oktaedrisch, tridentat) unterschiedliche Eigenarten der Aminozucker erkennen lassen können. Mittels Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie (CIS-Wert-Bestimmung bei ¹³C-NMR-Spektroskopie und ³J_{H,H}-Kopplungskonstanten-Bestimmung bei ¹H-NMR-Spektroskopie unter Berücksichtigung der Karplus-Beziehung^[32,34]) sollen die Produkte analysiert werden.

2 Ergebnisse

In dieser Arbeit werden im ersten Teil literaturbekannte und neue Syntheserouten für Aminozucker vorgestellt. Der zweite Teil beschäftigt sich mit den Komplexen der synthetisierten und kommerziell erhältlichen Aminozucker mit den Zentralmetallen Palladium(II), Rhenium(I), Cobalt(III) und Platin(II). Die Ergebnisse werden dabei nach den Zentralmetallen sortiert, wobei im Falle des Palladiums zwischen zwei verschiedenen Hilfsliganden und der homoleptischen Koordination unterschieden wird.

Sowohl die synthetisierten Aminozucker als auch die Komplexe werden in erster Linie mittels NMR-Spektroskopie und in besonderen Fällen über Röntgenstrukturanalyse identifiziert. Darüber hinaus werden in geeigneten Fällen zusätzlich IR-, Massenspektroskopie und Elementaranalyse zu Hilfe genommen.

2.1 Synthese verschiedener Aminozucker

2.1.1 D-Glycosylamine (1-Amino-1-deoxy-D-glycosen)

Die Synthese von Glycosylaminen (1-Amino-1-deoxy-glycosen) stellt die einfachste Variante dar, einen Aminozucker zu erhalten. Die einstufige Reaktion wird nach der Vorschrift von *Serianni et al.*^[17] durchgeführt, indem ein reduzierender Zucker in einer methanolischen Ammoniak-Lösung unter leichtem Erwärmen aufgelöst wird. Dabei greift der Ammoniak direkt am anomeren Zentrum des Zuckers an und nach Abspaltung von Wasser wird die Aminogruppe gebildet. Durch die anschließende Abkühlung der Lösungen auf 4 °C, fallen die Glycosylamine kristallin oder als amorphe Pulver aus. Ist die Löslichkeit des Amins in Methanol zu hoch wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Abbildung 2.1 zeigt ein allgemeines Reaktionsschema, in dem die theoretisch möglichen Produkt-Isomere zu sehen sind. Auf diese Weise können die vier Pentosylamine D-Ribosylamin (**1**), D-Arabinosylamin (**2**), D-Xylosylamin (**3**), D-Lyxosylamin (**4**) und fünf Hexosylamine D-Glucosylamin (**5**), D-Mannosylamin (**6**), D-Galactosylamin (**7**), 2-Deoxy-*arabino*-D-hexosylamin (**8**), 2-Deoxy-*lyxo*-D-hexosylamin (**9**) hergestellt werden.

Die Aminogruppe der Glycosylamine orientiert sich bevorzugt äquatorial an, so dass das β -Anomer in den meisten Fällen die Hauptspezies darstellt. Nur bei wenigen Glycosylaminen sind auch weitere Konformationen und Konfigurationen zu beobachten. So liegen **1** und **7** als α/β -Furanose vor, **2** liegt hauptsächlich als 1C_4 - α -D-Konformer und **4** als α/β -Pyranose-Gemisch vor. In Abbildung 2.2 sind alle synthetisierten Glycosylamine in der jeweils günstigsten Form (Lösung und Festkörper) dargestellt.

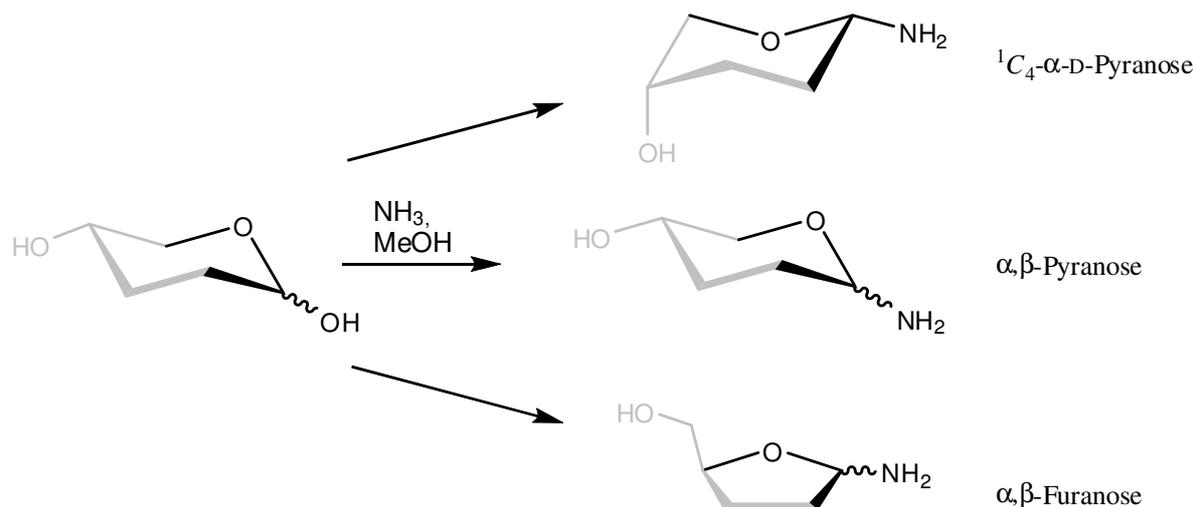


Abbildung 2.1: Allgemeines Reaktionsschema der Umsetzung eines reduzierenden Zuckers (als D-Pyranose dargestellt) mit einer methanolischen Ammoniak-Lösung.

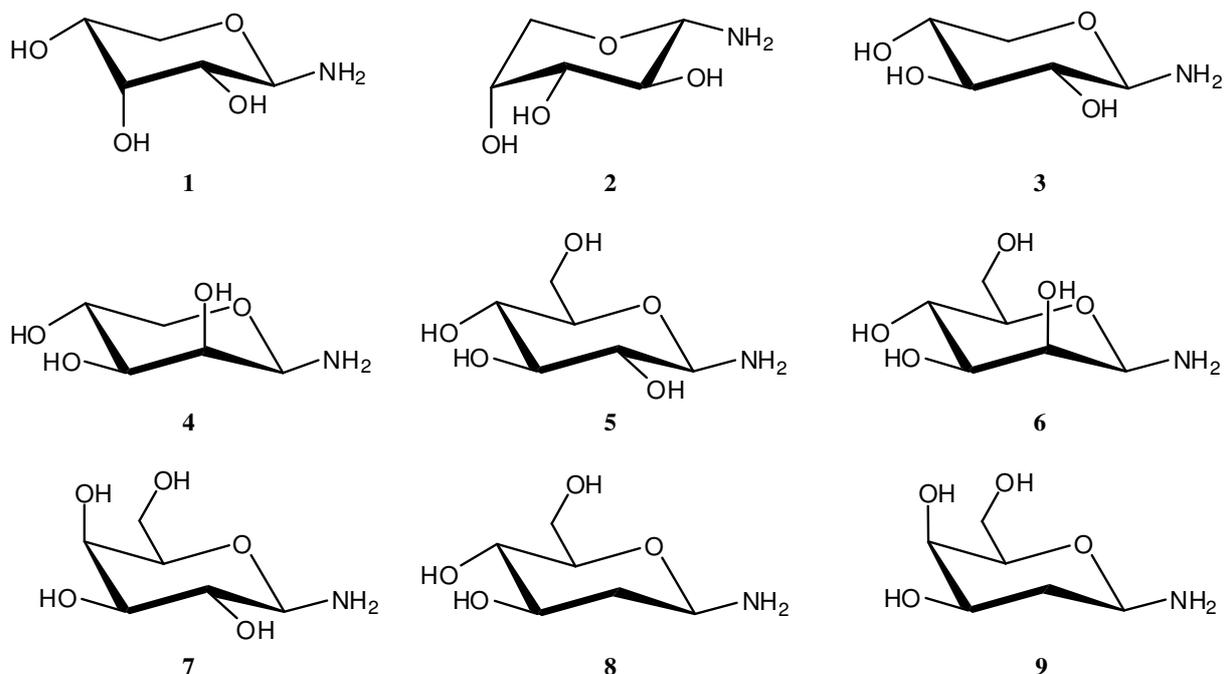


Abbildung 2.2: Darstellung der synthetisierten Glycosylamine in der jeweils günstigsten Form (Lösung/Festkörper).

Durch die schlechte Löslichkeit der Glycosylamine in Methanol können einige davon kristallin erhalten werden. So zeigen die literaturunbekannten Kristallstrukturen von $^1C_4\text{-}\alpha\text{-D}$ -Arabinopyranosylamin (**2ap**) (Raumgruppe $P2_12_12_1$), $\beta\text{-D}$ -Xylopyranosylamin (**3βp**) (Raumgruppe $P2_1$), $\beta\text{-D}$ -Lyxopyranosylamin (**4βp**) (Raumgruppe $P2_12_12_1$), 2-Deoxy-*arabino*- $\beta\text{-D}$ -hexopyranosylamin (**8βp**) (Raumgruppe $P2_1$) und 2-Deoxy-*lyxo*- $\beta\text{-D}$ -hexopyranosylamin (**9βp**) (Raumgruppe $P2_12_12_1$) stets das auch in Lösung bevorzugte Isomer und kristallisieren ohne Lösemittelmoleküle aus. Die Strukturen sind in Abbildung 2.3 und Abbildung 2.4 mit ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkeln zusammengefasst.

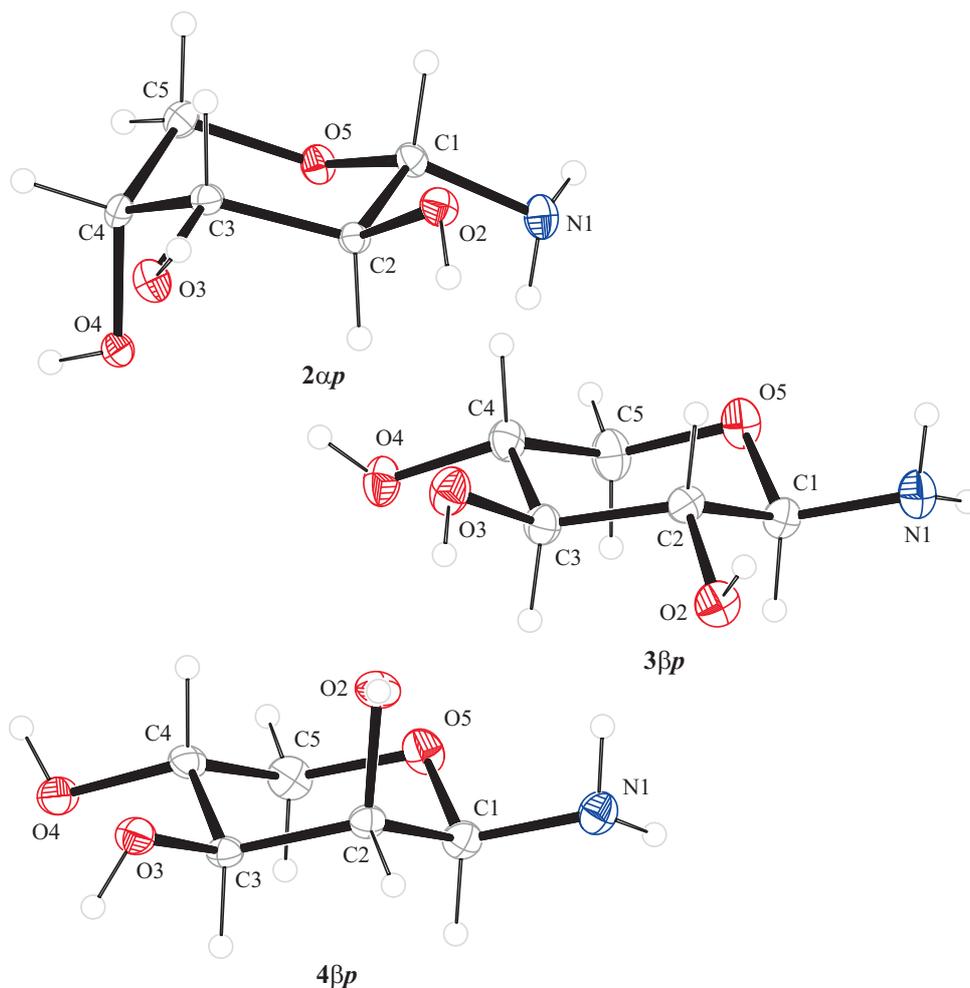


Abbildung 2.3: ORTEP-Darstellung der Pentosylamine **2 α p**, **3 β p** und **4 β p**. Die Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

¹C₄- α -D-Arabinopyranosylamin (2 α p**):** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: O5-C1 1.445(2), N1-C1 1.433(2), C1-C2 1.532(2); C1-O5-C5 114.11(13), O5-C1-N1 109.22(14), O5-C1-C2 111.23(14), N1-C1-C2 110.12(14). Faltungparameter: O5-C1-C2-C3-C4-C5: $Q = 0.5657(14)$ Å, $\theta = 171.10(15)^\circ$, $\varphi = 81.6(9)^\circ$, Konformation ¹C₄.

β -D-Xylopyranosylamin (3 β p**):** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: O5-C1 1.446(3), N1-C1 1.423(4), C1-C2 1.536(4); C1-O5-C5 111.8(2), O5-C1-N1 110.3(2), O5-C1-C2 107.8(2), N1-C1-C2 111.7(2). Faltungparameter: O5-C1-C2-C3-C4-C5: $Q = 0.575(2)$ Å, $\theta = 8.5(2)^\circ$, $\varphi = 10.3(16)^\circ$, Konformation ⁴C₁.

β -D-Lyxopyranosylamin (4 β p**):** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: O5-C1 1.446(3), N1-C1 1.432(3), C1-C2 1.528(3); C1-O5-C5 111.85(17), O5-C1-N1 109.20(18), O5-C1-C2 109.70(17), N1-C1-C2 111.44(18). Faltungparameter: O5-C1-C2-C3-C4-C5: $Q = 0.5878(17)$ Å, $\theta = 2.42(18)^\circ$, $\varphi = 112(4)^\circ$, Konformation ⁴C₁.

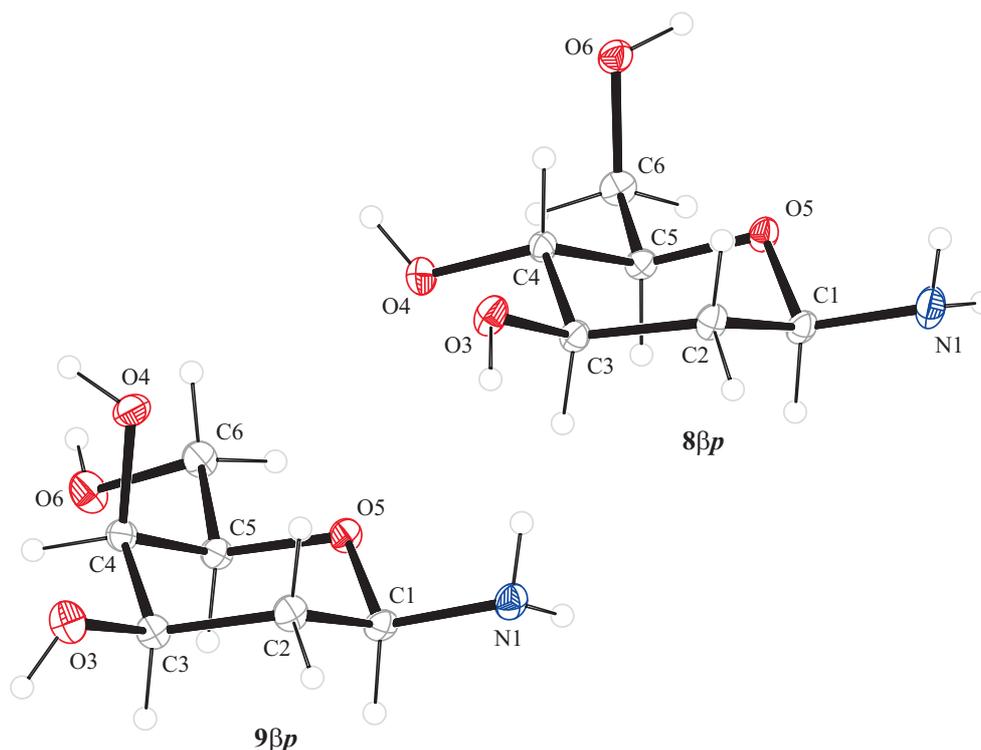


Abbildung 2.4: ORTEP-Darstellung der Pentosylamine **8βp** und **9βp**. Die Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

2-Deoxy-*arabino*-β-D-hexopyranoslyamin (**8βp**): Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: O5-C1 1.444(2), O6-C6 1.425(2), N1-C1 1.437(2), C1-C2 1.520(2), C2-C3 1.521(2); C1-O5-C5 110.42(13), O5-C1-N1 110.77(14), O5-C1-C2 108.64(14), N1-C1-C2 111.66(14), C1-C2-C3 111.61(13), O3-C3-C2 110.72(14). Faltungsparameter: O5-C1-C2-C3-C4-C5: $Q = 0.5988(13)$ Å, $\theta = 8.45(12)^\circ$, $\varphi = 331.1(9)^\circ$, Konformation 4C_1 .

2-Deoxy-*lyxo*-β-D-hexopyranoslyamin (**9βp**): Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: O5-C1 1.450(2), O5-C5 1.442(2), O6-C6 1.414(2), N1-C1 1.438(2), C1-C2 1.521(3), C2-C3 1.521(2); C1-O5-C5 112.69(13), O5-C1-N1 108.57(14), O5-C1-C2 109.98(15), N1-C1-C2 111.39(15), C1-C2-C3 110.04(15), O3-C3-C2 110.31(15). Faltungsparameter: O5-C1-C2-C3-C4-C5: $Q = 0.5929(14)$ Å, $\theta = 2.46(14)^\circ$, $\varphi = 230(3)^\circ$, Konformation 4C_1 .

Problematisch für die Charakterisierung der Glycosylamine ist die Anfälligkeit zur Hydrolyse. Lösungen mit einem Phosphatpuffer, auf einen pH-Wert von 10 eingestellt, sind am stabilsten und zeigen auch nach mehreren Tagen keine Anzeichen einer Zersetzung. Reine wässrige Lösungen der Glycosylamine haben einen pH-Wert von ca. 9 und zeigen in einigen Fällen schon nach wenigen Minuten Hydrolyse an. Hierzu zählen vor allem **1**, **4**, **7** und **8**. Deshalb wurden diese zur vollständigen NMR-Charakterisierung auch in DMSO- d_6 untersucht. Stellt man einen pH-Wert von unter 7 ein, hydrolysieren die Glycosylamine sofort zur Aldose zurück. Dadurch ist es nicht möglich, die entsprechenden Ammoniumsalze der Glycosylamine, z.B. als Hydrochlorid, herzustellen.

Durch die Bestimmung der Kopplungskontanten kann die Konformation und Konfiguration der Hauptprodukte der jeweiligen Glycosylamin-Lösung bestimmt werden. In Tabelle 2.1 sind die Kopplungskonstanten aus den ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektren der D_2O oder DMSO- d_6 -Lösungen aufgelistet. Tabelle 2.2 listet die ${}^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der D_2O /DMSO- d_6 -Lösungen auf, die als

Grundlage für die Bestimmung der CIS-Werte der folgenden Koordinationsansätze (ab Kapitel 2.2) dienen.

Umsetzungen mit Fructose, Glucosamin oder Galactosedialdehyd zeigen keinen oder nur einen unbefriedigenden Reaktionsverlauf, so dass diese Ansätze verworfen wurden. Erfolgreich verlief dagegen die Synthese zu Ribosylamin-5-phosphat, ausgehend von Ribose-5-phosphat, jedoch ist diese Verbindung zu instabil für Koordinationsprodukte.

Tabelle 2.1: $^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) der Glycosylaminprotonen. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gemessen in D_2O oder $\text{DMSO-}d_6$.

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5a}$	$^3J_{4,5b}$	$^2J_{5a,5b}$				
β -Ribp1N (1βp) ^a	8.0	2.6	2.6	4.8	8.0	-11.3				
β -Ribf1N (1βf) ^b	5.2	-	-	-	-	-				
α -Ribf1N (1αf) ^b	3.6	-	-	-	-	-				
α -Arap1N (2αp) ^a	8.8	9.6	3.5	2.0	2.0	-				
β -Xylp1N (3βp) ^a	8.5	9.0	9.3	5.5	10.8	-11.5				
β -Lyxp1N (4βp) ^a	1.1	3.3	9.6	5.5	10.4	-11.0				
α -Lyxp1N (4αp) ^b	7.1	-	-	-	-	-				
	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6a}$	$^3J_{5,6b}$	$^2J_{6a,6b}$			
β -Glc p1N (5βp) ^a	8.5	9.1	8.8	-	2.2	5.5	-12.1			
β -Manp1N (6βp) ^a	1.1	3.0	9.3	9.3	2.1	6.4	-11.5			
β -Galp1N (7βp) ^a	8.8	9.3	3.3	3.6	2.6	7.7	-			
β -Galp1N (7αp) ^b	4.8	9.6	2.9	3.2	6.5	1.1	-10.4			
β -Galf1N (7βf) ^b	4.3	-	3.9	2.4	-	-	-			
α -Galf1N (7αf) ^b	-	-	5.8	2.4	-	-	-			
	$^3J_{1,2a}$	$^3J_{1,2b}$	$^2J_{2a,2b}$	$^3J_{2a,3}$	$^3J_{2b,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6a}$	$^3J_{5,6b}$	$^2J_{6a,6b}$
β -ara-dHexp1N (8βp) ^b	-	9.6	-12.0	4.7	-	7.8	7.8	-	-	-
β -lyx-dHexp1N (9βp) ^a	2.2	10.7	-12.0	4.7	10.0	5.2	6.6	-	-	-

^a) gelöst in D_2O ; ^b) gelöst in $\text{DMSO-}d_6$.

Tabelle 2.2: ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Glycosylamine gelöst in D_2O .

	C1	C2	C3	C4	C5	
β -Ribp1N (1βp)	83.29	72.90	71.95	68.36	64.84	
β -Ribf1N (1βf)*	90.07	75.55	70.75	82.74	62.38	
α -Ribf1N (1αf)*	86.06	71.29	71.50	81.40	61.98	
α -Arap1N (2αp)	87.49	73.50	74.56	70.35	68.78	
β -Xylp1N (3βp)	87.45	75.78	78.18	71.04	67.83	
β -Lyxp1N (4βp)	84.91	72.62	75.40	67.83	67.89	
α -Lyxp1N (4αp)	83.93	71.20	71.91	70.61	66.27	
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
β -Glc p1N (5βp)	86.60	75.86	78.11	71.39	78.44	62.42
β -Manp1N (6βp)	84.05	72.82	75.39	68.45	78.77	62.74
β -Galp1N (7βp)	86.15	72.63	74.05	69.61	76.60	61.81
β -Galp1N (7αp)*	81.23	68.40	69.61	68.79	69.61	60.50
β -Galp1N (7βf)*	90.63	81.11	77.16	82.27	71.08	62.79
β -Galp1N (7αf)*	85.88	76.53	76.40	80.74	71.12	62.86
β -ara-dHexp1N (8βp)	83.11	41.16	72.80	72.58	78.59	62.57
β -lyx-dHexp1N (9βp)	83.32	36.31	70.06	68.33	77.72	63.09

* gelöst in $\text{DMSO-}d_6$.

2.1.2 Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-xylopyranosid (12) und Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-ribopyranosid (13)

Eine weitere Möglichkeit, eine Aminogruppe in einen Zucker einzubauen, besteht darin, diesen zu einem Oxo-Glycosid zu oxidieren, so dass anschließend das Stickstoffatom durch eine Oxim-Bildung eingeführt werden kann. Die mehrstufige Synthese (Abbildung 2.5) wird nach der Vorschrift von *Kanemitsu et al.* durchgeführt und beginnt mit einem bereits Methylgeschützten Pyranosid.^[19] Hierfür wurde Methyl- β -D-xylopyranosid ausgewählt.

Durch die β -Konfiguration des Zuckers und der Verwendung von Bis(tri-*n*-butylzinn)oxid wird bei der Umsetzung mit Brom der Zucker regioselektiv an der 3-Position zum Oxo-Glycosid Methyl- β -D-erythro-pentopyranosid-3-ulose (**10**) oxidiert. Dieses kann durch Umkristallisieren in Ethylacetat kristallin erhalten werden, wobei **10** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ als Dimer mit zwei Kristallwassermolekülen (**10**' \cdot 2 H_2O) auskristallisiert. Die Dimerisierung kommt dadurch zustande, dass die Ketogruppe von **10** am Kohlenstoffatom C3 eines weiteren Oxo-Glucosids nukleophil angreift und einen neuen Fünfring zwischen beiden Zuckermolekülen ausbildet. Dabei bilden die zwei Zuckermoleküle

die 4C_1 - und die Boat-Konformation ${}^{C22,C52}B$ aus. Der neugebildete Fünfring weist die ${}^{O31}T_{C31}$ -Konformation auf. Diese Dimerisierungsreaktion ist in Abbildung 2.6 und die ORTEP-Grafik von $10' \cdot 2 H_2O$ in Abbildung 2.7 dargestellt.

Durch die reaktive Ketogruppe von **10** kann eine Umsetzung mit Hydroxylamin stattfinden, die ein Gemisch aus *E/Z*-Methyl- β -D-erythro-pentopyranosid-3-oxim (**11**) erzeugt. Mit Hilfe von Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran erhält man aus dem Oxim die beiden Endprodukte Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-xylopyranosid (**12**) und Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-ribo-pyranosid (**13**) nebeneinander.

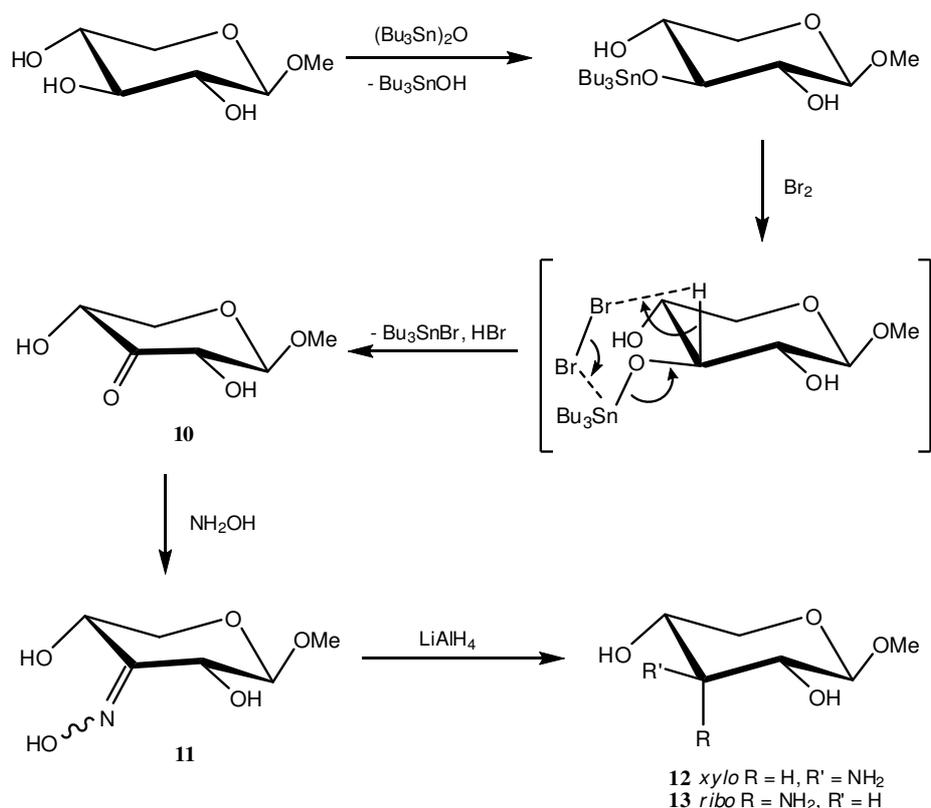


Abbildung 2.5: Reaktionsschema zur Synthese von Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-xylopyranosid (**12**) und Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-ribo-pyranosid (**13**).

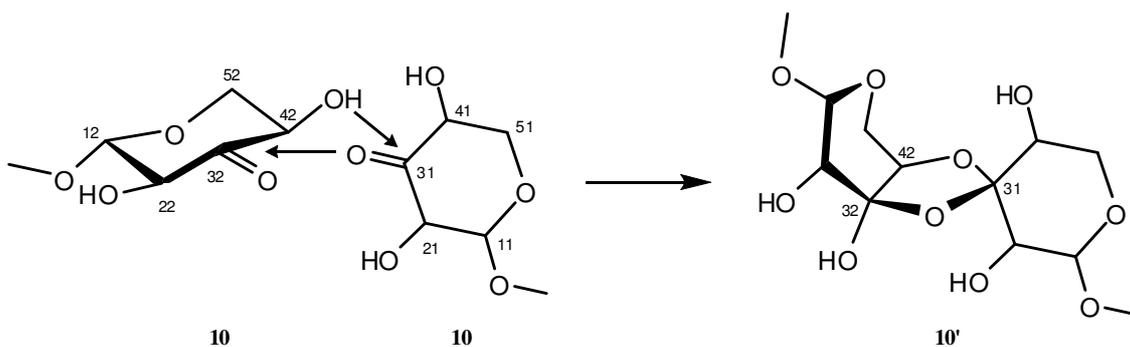


Abbildung 2.6: Dimerisierung von **10** zu **10'**.

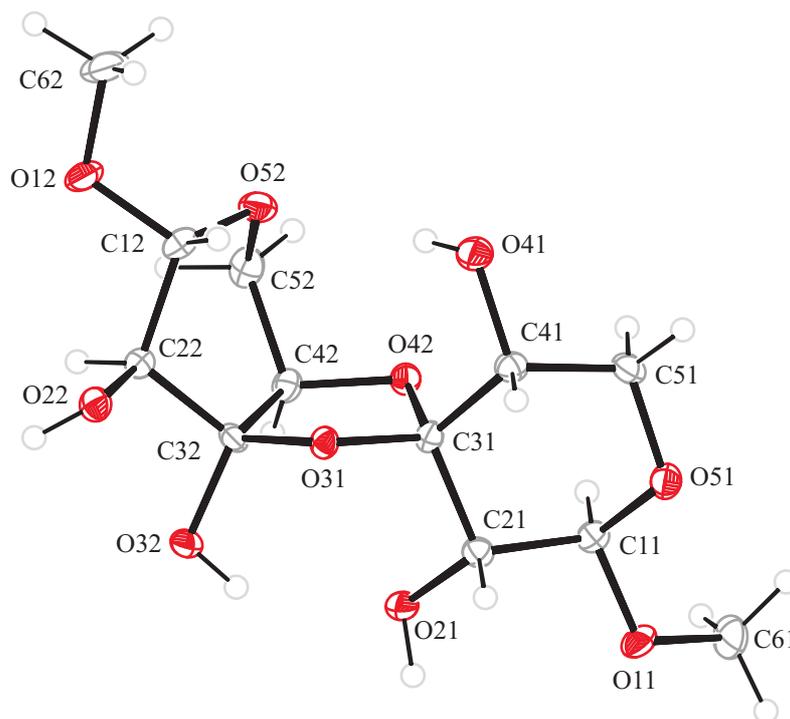


Abbildung 2.7: ORTEP-Darstellung von **10'** in **10' · 2 H₂O**. Die Ellipsoide entsprechen 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: O31-C31 1.434(3), O31-C32 1.432(3), O32-C32 1.396(3), O41-C41 1.425(3), O42-C31 1.422(3), O42-C42 1.433(3), O52-C12 1.426(3), O52-C52 1.441(4); C31-O31-C32 109.15(18), O42-C31-C21 109.22(19), O42-C31-C41 109.13(18), O31-C32-O32 111.21(17), O31-C32-C42 104.08(17), C31-O42-C42 109.66(16).

Faltungparameter für den 5-Ring O31-C31-O42-C42-C32: $Q_2 = 0.224(2)$ Å, $\varphi_2 = 198.1(6)^\circ$, Konformation ${}^{031}T_{C31}$. Faltungparameter für den 6-Ring O51-C11-C21-C31-C41-C51: $Q = 0.589(2)$ Å, $\theta = 8.59(19)^\circ$, $\varphi = 39.1(15)^\circ$, Konformation 4C_1 . Faltungparameter für den 6-Ring O52-C12-C22-C32-C42-C52: $Q = 0.743(2)$ Å, $\theta = 93.75(15)^\circ$, $\varphi = 134.89(19)^\circ$, Konformation ${}^{C22,C52}B$.

Durch die etwas schlechtere Löslichkeit von **12** in Ethanol können die beiden Diastereomere über fraktionierte Kristallisation getrennt werden. Das Xylose-Derivat **12** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ ohne Lösemittelmoleküle in der 4C_1 -D-Konformation. Das Ribose-Derivat kristallisiert ebenfalls ohne Lösemittelmoleküle in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit drei Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit aus. Dabei liegen alle Formeleinheiten jeweils in der 1C_4 -D-Konformation vor. Abbildung 2.8 zeigt die ORTEP-Darstellungen von **12** und eines in der asymmetrischen Einheit von **13** enthaltenen Moleküls mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln.

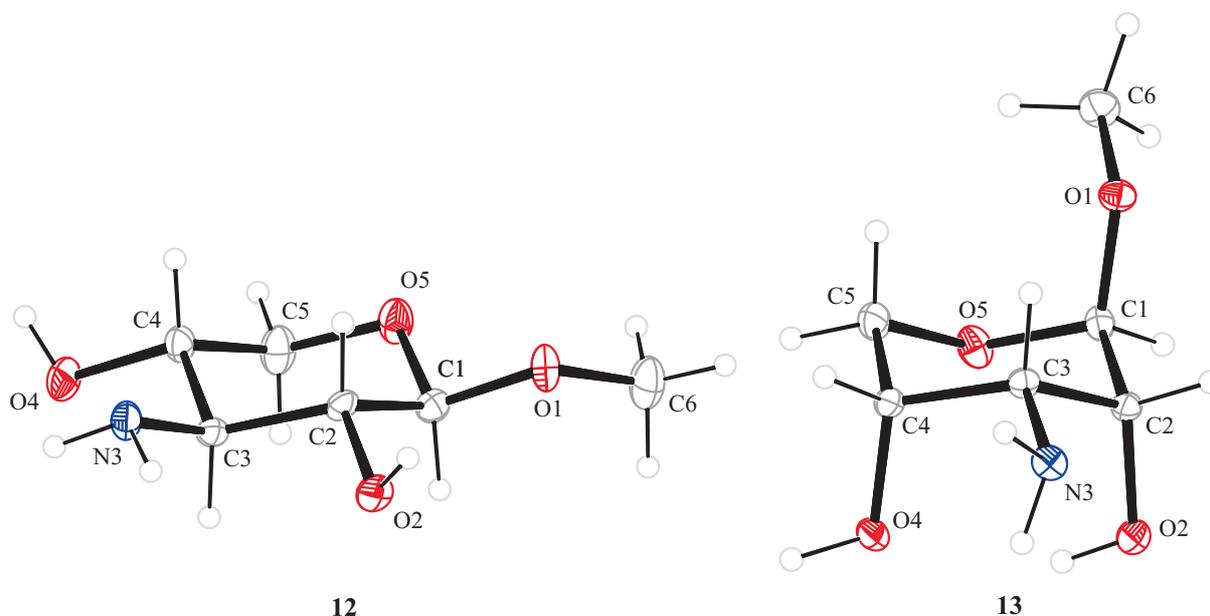


Abbildung 2.8: ORTEP-Darstellung der Aminozucker **12** und **13**. Die Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Methyl-3-amino-3-deoxy-β-D-xylopyranosid (**12**): Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: O1-C1 1.387(4), O1-C6 1.421(4), O5-C1 1.430(4), N3-C3 1.470(4), C1-C2 1.505(5); C1-O1-C6 114.1(3), C1-C2-C3 111.0(3), N3-C3-C2 108.9(3), N3-C3-C4 110.9(3), C2-C3-C4 109.4(3). Faltungsparemeter: O5-C1-C2-C3-C4-C5: $Q = 0.575(4)$ Å, $\theta = 2.5(4)^\circ$, $\varphi = 306.1(10)^\circ$, Konformation 4C_1 .

Methyl-3-amino-3-deoxy-β-D-ribofuranosid (**13**): Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: O1-C1 1.401(3), O1-C6 1.436(3), O4-C4 1.422(3), O5-C1 1.411(3), N3-C3 1.465(3); C1-O1-C6 112.94(17), C1-C2-C3 109.8(2), N3-C3-C2 110.2(2), N3-C3-C4 113.47(19), C2-C3-C4 110.16(19). Faltungsparemeter: O5-C1-C2-C3-C4-C5: $Q = 0.566(3)$ Å, $\theta = 180.0(3)^\circ$, $\varphi = 268(16)^\circ$, Konformation 1C_4 .

Die besondere Struktur von **13** kommt dadurch zustande, dass sich einerseits zwischen den Atomen O2 und O4 eine intramolekulare Wasserstoffbrücke ausbildet, andererseits sich die Wasserstoffatome der Amino- und Hydroxylgruppen der drei Formeleinheiten unterschiedlich anordnen und intramolekulare Wasserstoffbrücken ausbilden. Abbildung 2.9 zeigt die Wasserstoffbrückenbindungen von **13** und in Tabelle 2.4 sind deren Abstände und Winkel angegeben.

Der Reaktionsverlauf der Synthese kann durch ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Durch die Oxidation zur Ketogruppe bekommt das Kohlenstoffatom C3 eine sehr starke Tieffeldverschiebung von ca. 130 ppm. Die Oxim-Bildung führt wieder zu einer Hochfeldverschiebung um ca. 54 ppm. Die Reduktion zur deutlich weniger elektronenziehenden und einfachgebundenen Aminogruppe schiebt das Signal von C3 nochmals um ca. 93–104 ppm ins Hochfeld. Die Verschiebungen von C3 des jeweiligen Reaktionsschrittes sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst. Durch die Verwendung unterschiedlicher Lösemittel in den Reaktionsschritten sind die Differenzen der Signalwerte nicht als absolut, sondern nur als grobe Tendenz anzusehen.

Tabelle 2.3: ^{13}C -NMR-spektroskopische Verfolgung der Signale von C3 des jeweiligen Reaktionsschrittes.

	-OH	=O	=N~OH	-NH ₂
Xyl/Rib (Edukt, 10–12/13)	74.30 ^[35]	206.23	152.24	59.57 / 47.93

Die Strukturen von **12** und **13** lassen sich auch anhand der ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten bestimmen. So deutet die niedrige $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstante (Tabelle 2.5) zwischen H1 und H2 von **13** ebenfalls die $^1\text{C}_4$ -Konformation in Lösung an, da der Zucker als β -Pyranose vorliegen muss. Im Falle von **12** erhält man für die $^3J_{1,2}$ -, $^3J_{2,3}$ -, $^3J_{3,4}$ -Kopplungskonstanten durchweg Werte von ca. 8–10 Hz, welche typisch für eine anti-Stellung der Wasserstoffatome sind und somit die $^4\text{C}_1$ -D-Konformation auch in Lösung bestätigen. Die Werte der ^{13}C -NMR-Spektren sind in Tabelle 2.6 zusammengefasst.

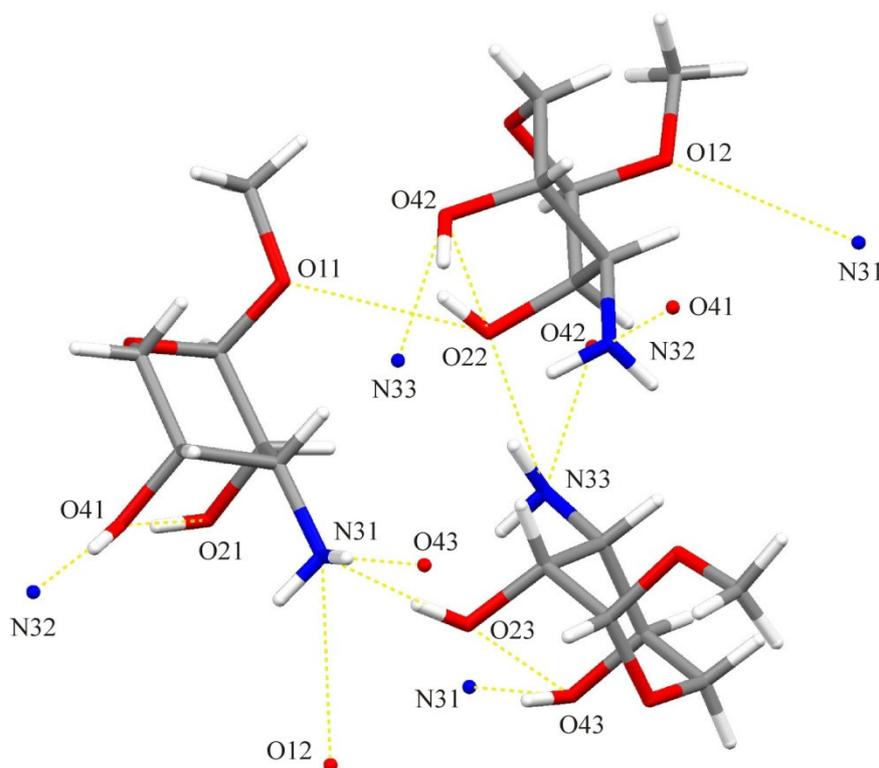
**Abbildung 2.9:** MERCURY-Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen in **13**.

Tabelle 2.4: Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Wasserstoffbrückenbindungen in **13**. In Klammern Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome an berechneten/fixierten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O21	H821	O41	2.764(3)	0.84	2.11	134.3
O41	H841	N32 ⁱ	2.743(3)	0.84	1.90	176.3
N31	H311	O12 ⁱⁱ	2.953(3)	0.858(15)	2.44(2)	119(2)
N31	H312	O43 ⁱⁱⁱ	3.036(3)	0.882(15)	2.160(16)	172(2)
O22	H822	O11	2.967(2)	0.84	2.29	137.8
O22	H822	O42	2.863(3)	0.84	2.32	122.6
O42	H842	N33 ⁱⁱⁱ	2.866(3)	0.84	2.05	162.8
N32	H321	O13	3.165(3)	0.885(15)	2.43(2)	141.1(19)
N32	H321	O21 ^{iv}	3.182(3)	0.885(15)	2.483(18)	136.4(19)
O23	H823	N31	2.678(3)	0.84	1.85	169.6
O43	H843	O23	2.644(3)	0.84	1.95	139.5
N33	H332	O22	3.057(3)	0.883(15)	2.224(16)	157(2)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x, y - 0.5, -z + 0.5$; ⁱⁱ $-x + 1, y - 0.5, -z + 0.5$; ⁱⁱⁱ $x - 1, y, z$;
^{iv} $-x + 1, y + 0.5, -z + 0.5$.

Tabelle 2.5: $^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) von **12** und **13**. ^1H -NMR-Spektren gemessen in D_2O .

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5a}$	$^3J_{4,5b}$	$^2J_{5a,5b}$
Me- β -Xylp3N (12)	7.7	9.6	9.6	5.0	10.4	-11.3
Me- β -Ribp3N (13)	2.1	3.0	3.0	0.9	2.7	-12.2

Tabelle 2.6: ^{13}C -NMR-Verschiebungen von **12** und **13** gelöst in D_2O .

	C1	C2	C3	C4	C5	OMe
Me- β -Xylp3N (12)	105.51	74.04	59.47	70.48	67.70	57.95
Me- β -Ribp3N (13)	102.60	72.07	47.93	70.77	65.15	55.94

2.1.3 6-Amino-6-deoxy-Zucker

Für den Einbau der Aminogruppe an die C6-Position eines Zuckers wurden die drei bereits geschützt erhältlichen Zucker 1,2;3,4-Di-*O*-isopropyliden-D-galactopyranose, Methyl- α -D-mannopyranosid und Methyl- α -D-glucopyranosid ausgesucht. Nach der Vorschrift von *Paulsen et. al.* wird im ersten Reaktionsschritt mit Hilfe von *p*-Toluolsulfonylchlorid in Pyridin eine Tosyl-Gruppe an C6 eingeführt.^[21] Im Falle der beiden Methyl-geschützten Pyranoside findet der Einbau regioselektiv statt, so dass hier nur sehr wenige Nebenprodukte entstehen. Verunreinigungen durch mehrfach- oder nicht-tosylierte Zucker werden durch zwei Umkristallisierungsschritte, je einmal in Benzol und in Wasser, entfernt. Hierbei kann das Glucose-Zwischenprodukt Methyl-6-*O*-*p*-toluolsulfonyl- α -D-glucopyranosid (**20**) kristallin erhalten werden. Es kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Kristallwassermolekülen (**20** · 2 H₂O) aus (Abbildung 2.11).

Im nächsten Reaktionsschritt wird nach der Vorschrift von *Meyer zu Reckendorf* mit Natriumazid die Azidgruppe an C6 eingebaut und eine Tosylat-Einheit als Abgangsgruppe abgespalten.^[36] Die Azidgruppe kann anschließend mit Palladium auf Kohle und Wasserstoff zur Aminogruppe reduziert werden, wobei Ammoniumformiat als Wasserstoffquelle verwendet werden kann. Auf diese Weise werden die Endprodukte Methyl-6-amino-6-deoxy- α -D-mannopyranosid (**19**) und Methyl-6-amino-6-deoxy- α -D-glucopyranosid (**22**) erhalten. Im Falle der Isopropyliden-geschützten Galactose wird mit halbkonzentrierter Salzsäure und Erwärmen auf 60 °C entschützt. Man erhält das 6-Amino-6-deoxy-D-galactose-Hydrochlorid (**16**). Der vollständige Reaktionsverlauf der drei Synthesen ist in Abbildung 2.10 dargestellt.

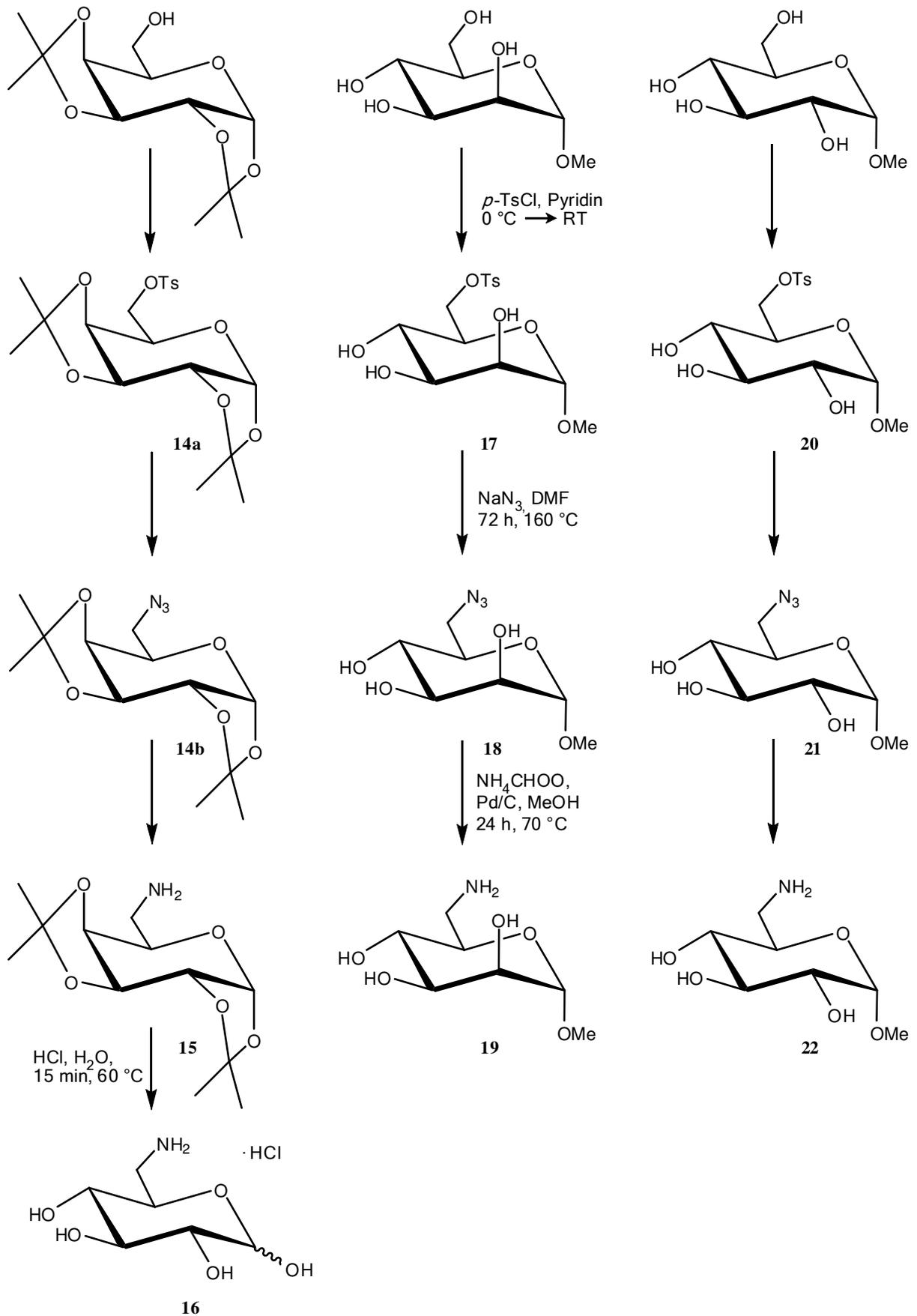


Abbildung 2.10: Syntheschema zu den 6-Amino-6-deoxy-Zuckern **16**, **19** und **22**.

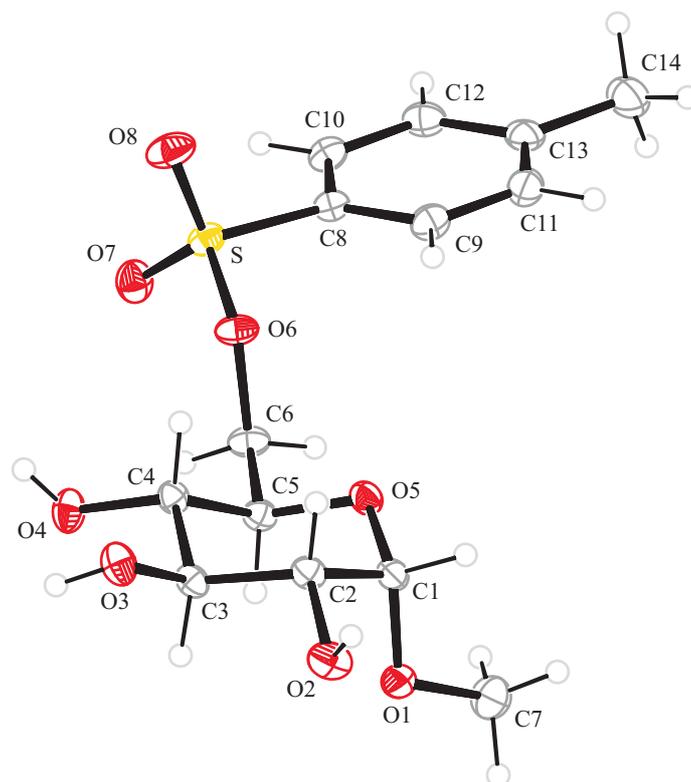


Abbildung 2.11: ORTEP-Darstellung von **20** in Kristallen von Methyl-6-*O*-*p*-toluolsulfonyl- α -D-glucopyranosid \cdot 2 H₂O (**20** \cdot 2 H₂O). Die Ellipsoide entsprechen 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: S-O6 1.5656(11), S-O7 1.4275(11), S-O8 1.4277(12), S-C8 1.7601(14), O1-C1 1.4021(17), O1-C7 1.435(2), O2-C2 1.4267(17), O3-C3 1.4344(18), O4-C4 1.4191(16), O5-C1 1.4172(17), C1-C2 1.528(2), C2-C3 1.5233(19), C11-C13 1.390(2), C12-C13 1.396(2), C13-C14 1.503(2); O6-S-O7 110.20(6), O6-S-O8 104.59(7), O6-S-C8 104.26(6), O7-S-O8 118.91(8), O7-S-C8 108.69(6), O8-S-C8 109.19(7), C1-O1-C7 112.46(12), C1-O5-C5 113.22(10), S-O6-C6 118.35(9), O1-C1-O5 112.92(11), O1-C1-C2 107.82(11), S-C8-C10 117.64(10), C9-C8-C10 120.94(13), C8-C9-C11 118.65(14), C8-C10-C12 119.15(13). Faltungsparameter: O5-C1-C2-C3-C4-C5: $Q = 0.5762(14)$ Å, $\theta = 7.99(14)^\circ$, $\varphi = 282.0(10)^\circ$, Konformation 4C_1 .

Der Einbau der Aminogruppe an die C6-Position kann ähnlich wie in Kapitel 2.1.2 über ¹³C-NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Durch die elektronenziehende Tosyl-Gruppe wird zunächst das Signal von C6 um ca. 4–10 ppm in das Tieffeld verschoben. Die deutlich weniger elektronenziehende Azidgruppe lässt das Signal um ca. 14–18 ppm zurück ins Hochfeld bringen. Mit der Aminogruppe erfolgt dann zuletzt nochmals eine Hochfeldverschiebung um ca. 11–12 ppm. Die ¹³C-NMR-Verschiebungen von C6 des jeweiligen Reaktionsschrittes und Zuckers sind in Tabelle 2.7 zusammengefasst. Durch die Verwendung unterschiedlicher Lösemittel in den Reaktionsschritten sind die Differenzen der Signalwerte nicht als absolut, sondern nur als grobe Tendenz anzusehen. In Tabelle 2.8 sind die ¹³C-NMR-Daten von **16**, **19** und **22** verzeichnet.

Tabelle 2.7: ^{13}C -NMR-spektroskopische Verfolgung der Signale von C6 des jeweiligen Reaktionsschrittes und Zuckers.

	-OH	-Ts	-N ₃	-NH ₂
Gal (Edukt, 14–15)	62.10 ^[35]	65.60	50.25	41.17
Man (Edukt, 17–19)	62.10 ^[35]	66.41	52.77	41.30
Glc (Edukt, 20–22)	61.60 ^[35]	70.36	52.53	40.61

Tabelle 2.8: ^{13}C -NMR-Verschiebungen von **16**, **19** und **22** gelöst in D₂O.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	OMe
α -D-Galp6N · HCl (16αp)	92.94	66.83	68.72	69.54	70.48	41.18	-
β -D-Galp6N · HCl (16βp)	97.02	71.39	72.28	69.92	73.16	40.05	-
Me- α -D-Manp6N (19)	101.73	69.11	70.50	70.80	68.97	41.30	55.78
Me- α -D-Glcp6N (22)	99.44	71.08	72.73	71.43	67.57	40.61	55.49

2.1.4 2-Amino-2-deoxy-Zucker

Da kommerziell keine Pentosamine erhältlich sind, ist die chemische Synthese notwendig. Die Substitution der OH-Gruppe am Kohlenstoffatom C2 einer Pentose durch eine Aminogruppe erfolgt im Prinzip nach dem gleichen Verfahren wie es im Kapitel zuvor beschrieben wurde: Einführung einer Abgangsgruppe gefolgt von der Umsetzung mit Natriumazid und der Reduktion zum Amin. Jedoch ist der Einbau einer Abgangsgruppe an C2 ohne Weiteres nicht regioselektiv zu erreichen, so dass die Pentose soweit geschützt werden muss, dass nur noch die OH-Gruppe an C2 frei ist. Im Falle der Ausgangspentosen D-Xylose und D-Lyxose ist die Umwandlung in Methyl-geschützte Furanoside der erste Schritt, die erste OH-Gruppe zu blockieren. In der Synthese, angelehnt an die Vorschrift von *Thomè et al.*, werden D-Xylose und D-Lyxose in Methanol aufgelöst und mit Acetylchlorid als Säurekatalysator versetzt.^[37] Mit der anschließenden Neutralisierung kann über das gebildete Anomerenverhältnis Einfluss genommen werden. Für die Synthese von **23** wurden mit Silber(I)-carbonat, Barium(II)-hydroxid-Octahydrat und basischem Blei(II)-carbonat drei verschiedene basische Salze getestet. Mit dem teuren Silber(I)-carbonat war das Anomerenverhältnis nahezu 1:1, mit dem Bariumsalz ungefähr 10:1 zu Gunsten des β -Anomers, mit dem Bleisalz ca. 3:2 ebenfalls zu Gunsten des β -Anomers. Leider stellte sich das Bariumsalz wegen der zu guten Löslichkeit in Methanol als problematisch heraus, so dass es den weiteren Reaktionsverlauf störte. Versuche, das Barium(II)-salz mit verdünnter

Schwefelsäure zu fällen, wurden wegen der weiteren benötigten Aufarbeitungsschritte nicht durchgeführt. Deshalb wurde als Kompromiss für die Neutralisierung Blei(II)-carbonat eingesetzt. Auf diese Weise werden Methyl-D-xylofuranosid (**23**) als α/β -Gemisch (**23 α f** / **23 β f**) und Methyl-D-lyxofuranosid (**30**) fast ausschließlich als α -Anomer (**30 α f**) erhalten.

Im nächsten Reaktionsschritt werden die OH-Gruppen an C3 und C5 in einer Stufe geschützt. Erneut kann nach der Vorschrift von *Thomè et al.* durch die axiale Position der OH-Gruppe an C3 und der Hydroxymethylgruppe an C4 mit Hilfe von 2-Methoxy-propen und Camphersulfonsäure als Säurekatalysator eine Isopropyliden-Schutzgruppe eingeführt werden.^[37] Auf diese Weise werden die mehrfach geschützten Zucker 3,5-*O*-Isopropyliden-methyl-D-xylofuranosid (**24**) und 3,5-*O*-Isopropyliden-methyl-D-lyxofuranosid (**31**) erhalten, in denen nur noch die OH-Gruppe an C2 frei ist.

Reichte bei der Synthese zu den 6-Amino-6-deoxy-Zuckern das Tosylat als Abgangsgruppe aus, ist hier vermutlich aus sterischen Gründen eine bessere Abgangsgruppe notwendig. Deshalb wird mit Hilfe von Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Pyridin eine Triflat-Gruppe an C2 erzeugt, die aufgrund der drei elektronenziehenden Fluoratome das Kohlenstoffatom C2 positiviert, so dass die geringe Nukleophilie des Azid-Anions wieder ausreicht. So wird 3,5-*O*-Isopropyliden-2-*O*-trifluormethansulfonyl-methyl-D-xylofuranosid (**25**) und 3,5-*O*-Isopropyliden-2-*O*-trifluormethansulfonyl-methyl-D-lyxofuranosid (**32**) erhalten.

Im darauf folgenden Schritt wird mit Natriumazid die Azidgruppe an C2 eingeführt und das Triflat als Abgangsgruppe abgespalten. Diese Reaktion verläuft nach dem S_N2-Mechanismus, so dass es zu einer Inversion an C2 kommt. Dabei entsteht aus dem *xylo*-konfigurierten Zucker **25** das *lyxo*-Derivat 2-Azido-2-deoxy-3,5-*O*-isopropyliden-methyl- β -D-lyxofuranosid (**26**) und aus dem *lyxo*-konfigurierten Zucker **32** das *xylo*-Derivat 2-Azido-2-deoxy-3,5-*O*-isopropyliden-methyl- α -D-xylofuranosid (**33**).

Bei **33** kann nur das α -Anomer gebildet werden, da im ersten Schützungs-schritt zu **30** fast nur das α -Anomer entstanden ist. Bei **26** dagegen wird nur das β -Anomer erhalten, obwohl die Vorstufe **25** als α/β -Gemisch vorliegt.

Die Azidgruppe wird mit Palladium auf Kohle und Wasserstoff (aus Ammoniumformiat) wieder zur Aminogruppe reduziert. Die auf diese Weise erhaltenen Produkte 2-Amino-2-deoxy-3,5-*O*-isopropyliden-methyl- β -D-lyxofuranosid (**27**) und 2-Amino-2-deoxy-3,5-*O*-isopropyliden-methyl- α -D-xylofuranosid (**34**) lassen sich anschließend mit 25 % Essigsäure von der Isopropyliden-Schutzgruppe entschützen und man erhält 2-Amino-2-deoxy-methyl- β -D-lyxofuranosid-Hydroacetat (**28**) und 2-Amino-2-deoxy-methyl- α -D-xylofuranosid-Hydroacetat (**35**).

Im letzten Entschützens- und Reaktionsschritt werden die beiden Furanoside mit Hilfe von halbkonzentrierter Salzsäure entschützt und man erhält die Endprodukte D-Lyxosamin-Hydrochlorid (**29**) und D-Xylosamin-Hydrochlorid (**36**). Der gesamte Reaktionsverlauf ist für

die Synthese von **29** in Abbildung 2.12 dargestellt. Für **36** ist dieser identisch, nur die Konfiguration an C2 ist vertauscht.

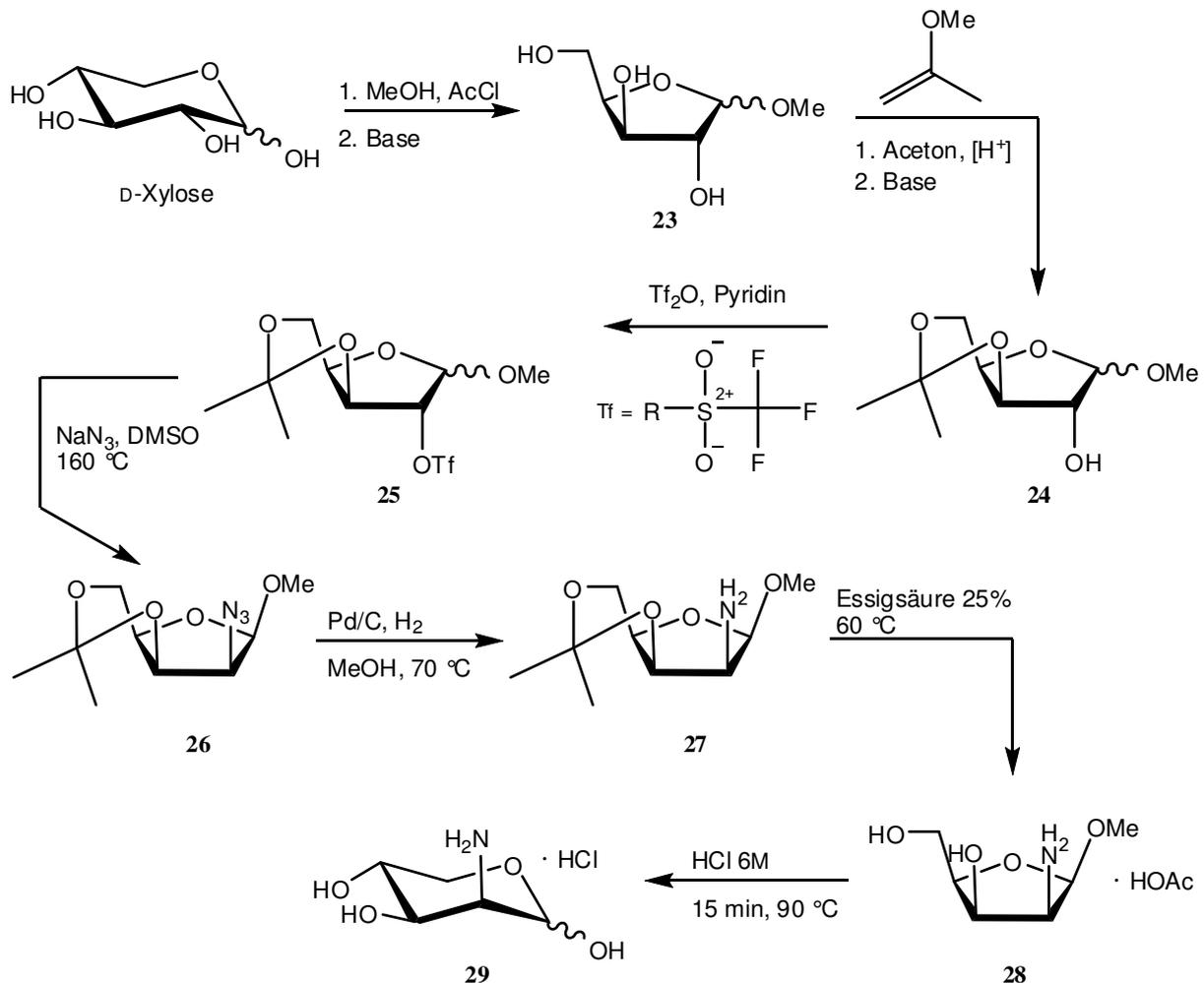


Abbildung 2.12: Reaktionsschema zur Synthese von D-Lyxosamin-Hydrochlorid (**29**).

Wie bei den Synthesereaktionen der Kapitel zuvor können über ¹³C-NMR-Spektroskopie die Veränderungen am Zucker insbesondere über die Signale von C2 und C4 beobachtet werden. Durch die furanoide Struktur verschiebt sich das Signal von C4 gegenüber den Eduktzucker um ca. 10 ppm ins Tieffeld. Das Signal des Kohlenstoffatoms C2 bekommt seine stärkste Veränderung in den Spektren durch den Einbau der Triflat-Gruppe und verschiebt sich gegenüber der Vorstufe um ca. 12-15 ppm ins Tieffeld. Durch die Umwandlung in die Aminogruppe erfolgt gegenüber der Triflat-Stufe eine Hochfeldverschiebung um ca. 25 ppm. Die ¹³C-NMR-Verschiebungen der Methyl-Furanoside **28** und **29** sowie der Pentosamine **35** und **36** sind in Tabelle 2.9 zusammengefasst.

Tabelle 2.9: ^{13}C -NMR-Verschiebungen von **28**, **29**, **35** und **36** gelöst in D_2O .

	C1	C2	C3	C4	C5	OMe
Me- β -D-Lyx f 2N · HOAc (28)	105.26	58.12	69.60	81.29	59.71	56.39
α -D-Lyx p 2N · HCl (29αp)	90.78	52.13	68.33	66.88	62.20	-
β -D-Lyx p 2N · HCl (29βp)	91.21	52.95	67.98	67.98	65.22	-
Me- α -D-Xyl f 2N · HOAc (35)	101.27	60.77	74.05	80.42	61.73	55.65
α -D-Xyl p 2N · HCl (36αp)	90.26	55.12	70.52	70.15	62.19	-
β -D-Xyl p 2N · HCl (36βp)	94.38	57.56	72.98	70.30	66.25	-

2.2 Synthese von Amino-Polyolato-Komplexen mit Pd-en

Für die koordinationschemische Untersuchung multifunktionaler Biomoleküle wie Kohlenhydrate, Aminosäuren oder Nukleotide wurden in den letzten Jahren häufig Palladium(II)-Reagenzien eingesetzt. Durch die meist einfachen Synthesen und der Möglichkeit der NMR-Spektroskopie sowie der Röntgenstrukturanalyse konnten insbesondere im Bereich der Kohlenhydrate viele Informationen gesammelt werden, aus denen Regeln für ihr Koordinationsverhalten gegenüber Palladium(II) abgeleitet werden konnten.^[7]

Dieses Wissen gilt es nun auf einen bis jetzt wenig untersuchten Teilbereich der Kohlenhydrate, die Aminosucker, auf Vergleichbarkeit zu prüfen, sowie eventuell die Regeln zu verbessern und zu erweitern.

Für die Bildung von Amino-Polyolato-Komplexen mit Palladium(II) wurde in dieser Arbeit in erster Linie das Reagenz Ethan-1,2-diamin-dihydroxido-palladium(II) („Pd-en“) eingesetzt. Durch den C_2 -symmetrischen Hilfsliganden Ethan-1,2-diamin wird die Bildung von Stereoisomeren unterbunden und durch die geringe Kohlenstoff- und Wasserstoffanzahl die Auswertung der NMR-Spektren nicht zusätzlich erschwert. Ergebnisse mit Pd-tmen [Dihydroxido-*N,N,N',N'*-tetramethylethan-1,2-diamin-palladium(II)] und Pd-chxn [(*R,R*)-Diaminocyclohexan-dihydroxido-palladium(II)] werden in dieser Arbeit nicht berücksichtigt, da in den untersuchten Fällen keine neuen Erkenntnisse gegenüber Pd-en erhalten wurden.

Durch die stark oxidierende Wirkung der Palladium(II)-Verbindungen und der meist reduzierenden Eigenschaften der Kohlenhydrate müssen die Synthesen unter Eiskühlung (0–4 °C) durchgeführt werden. Dadurch, dass die Aminogruppe als Neutralligand fungiert und für die Koordination eines Pd(en)-Fragments nur eine weitere Alkoholat-Funktion gebraucht wird, sind die Amino-Polyolato-Komplexe mit Pd(en) immer einfach positiv geladen. Einige Aminosucker (vor allem die Glycosamine) liegen aus Synthese- und Stabilitätsgründen als Hydrochlorid vor, so dass bei den Umsetzungen der positiv geladene Komplex Chlorid als Gegenion hat. Die anderen Amino-Polyole (Glycosylamine) liegen als Neutralmoleküle vor, so dass bei der Umsetzung eines Dihydroxido-Palladium(II)-Fragments ein Äquivalent Säure hinzugegeben werden muss, um die überschüssige Hydroxidfunktion zu neutralisieren. Hierbei erwiesen sich 2 M Salpetersäure, 1 M Salzsäure und feste Iodsäure (besser für ^1H -NMR-Spektroskopie, da kein Wasser als Lösemittel) als praktikabel ohne die NMR-Spektroskopie negativ zu beeinflussen. Die Reaktionsdauer beträgt durchschnittlich 20 h, bevor die jeweilige Probe zur NMR-Messung gebracht wird.

Aufgrund des Diamagnetismus der in dieser Arbeit synthetisierten Palladium(II)-Verbindungen stellt die NMR-Spektroskopie die Standard-Analyse-Methode dar. Die Kohlenstoffatome, welche direkt an Palladium-koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebunden sind, erfahren im Komplex in den ^{13}C -NMR-Spektren eine charakteristische Verschiebung (*coordination induced shift*, CIS), welche zur

Strukturaufklärung genutzt werden kann. Meist entstehen Produktgemische, deren Zusammensetzung in ausgewählten Fällen weiterhin durch DEPT- und 2D-Experimente ($^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY und $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMQC) aufgeklärt werden. Oft liegt das Problem in nicht verwertbaren ^1H -NMR-Spektren aufgrund zu starker Signalüberlagerung, so dass sich die Strukturaufklärung in einigen Fällen auf die Interpretation der CIS-Werte aus den ^{13}C -NMR-Spektren beschränkt.

In allen Amino-Polyolato-Palladium(II)-Reaktionsansätzen wurde versucht Kristalle zu erzeugen, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, um eine endgültige Bestätigung der jeweiligen NMR-Ergebnisse zu erhalten. Hierbei erwies sich die Variante, die Reaktionslösung zunächst mit Aceton zu sättigen und anschließend Aceton langsam über die Gasphase eindiffundieren zu lassen, als die einzige erfolgreiche Methode. Sowohl die Variation des Anions als auch Eintrocknen der Lösungen führten nur zu amorphen oder öligen Verbindungen.

Die Durchführung der Synthese der Amino-Polyolato-Komplexe mit Pd-en beginnt zuerst mit nicht-reduzierenden Amino-Polyol-Verbindungen gefolgt von den unterschiedlich substituierten Aminozuckern. Es wurden unterschiedliche Stöchiometrien untersucht, wobei das Verhältnis Palladium(II) zu Amino-Polyol standardmäßig 1:1, 2:1 und 3:1 betrug. In den meisten Fällen zeigte jedoch eine 3:1-Umsetzung keinen Unterschied zu einer 2:1-Umsetzung, so dass dieses Verhältnis nur bei einem Mehrwert an Information erläutert wird.

2.2.1 (*R*)-3-Amino-1,2-propandiol und (1*S*,2*S*)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol

Bei den Amino-Polyolen (1*S*,2*S*)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol und (*R*)-3-Amino-1,2-propandiol handelt es sich um Derivate des dreiwertigen Alkohols Glycerin. Sie dienen als einfache Modellsysteme, um einen leichteren Zugang zur Koordinationschemie von Aminogruppen neben Hydroxygruppen zu bekommen. Beide Derivate liegen enantiomerenrein vor, sind nicht reduzierend und besitzen keine Möglichkeit der Konformations- oder Konfigurationsänderung. Durch die geringe Molekülgröße (C_3 -Grundkörper) wird mit überschaubaren ^{13}C -NMR-Spektren gerechnet. Unter der Annahme einer Koordination der Aminogruppe und Bildung von Chelat-Fünfringen, erwartet man bei einer Monometallierung für (*R*)-3-Amino-1,2-propandiol nur eine Koordination über O2/N3, für (1*S*,2*S*)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol dagegen sind theoretisch zwei mögliche Produkte denkbar, entweder erfolgt die Bindung über O1/N2 oder N2/O3. Tatsächlich beobachtet man in beiden Fällen bei den Umsetzungen mit Pd-en die vorhergesagten Koordinationsmuster. Für das 3-Amino-Derivat erhält man ausschließlich das Produkt $[\text{Pd}(\text{en})(\text{R-Glyc}3\text{N}2\text{H}_{-1-\kappa\text{O}^2, \text{N}^3})]^+$ (**37**), für das 2-Amino-Derivat das Hauptprodukt

[Pd(en)(1*S*,2*S*-1-Ph-Glyc2N1H- κ O¹,N²)]⁺ (**38**) und das Nebenprodukt [Pd(en)(1*S*,2*S*-1-Ph-Glyc2N3H- κ N²,O³)]⁺ (**39**), in einem Verhältnis von ca. 4:1. Die Bevorzugung von **38** liegt am Einfluss der Phenylgruppe, die vermutlich die Acidität von O1 erhöht und damit die Deprotonierung erleichtert. In Abbildung 2.13 sind die Komplexe grafisch dargestellt.

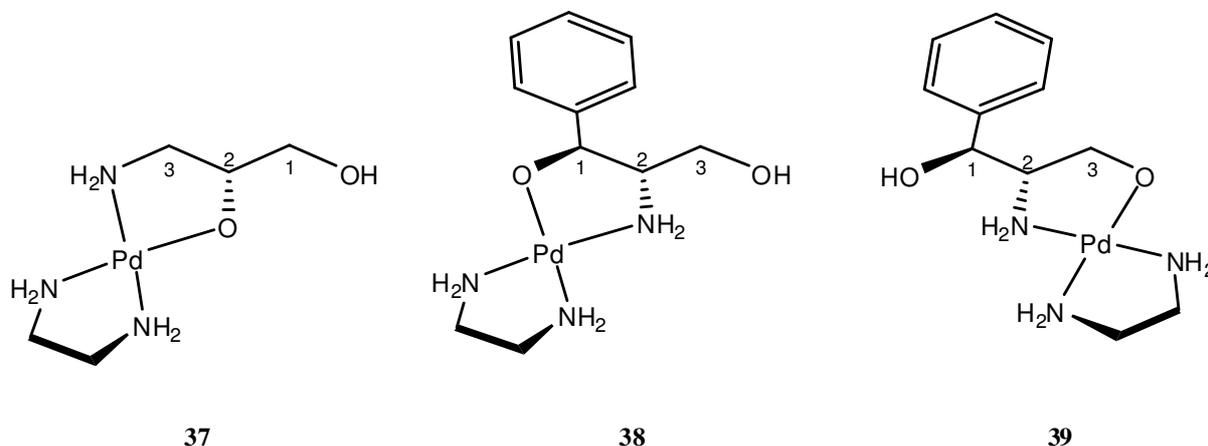


Abbildung 2.13: Produkte der Umsetzungen von (*R*)-3-Amino-1,2-propanediol und (1*S*,2*S*)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propanediol mit Pd-en.

Über DEPT-NMR-Spektren lassen sich die Signale der drei Produkte genau zuordnen. Tabelle 2.10 zeigt die ¹³C-NMR-Verschiebungen und die CIS-Werte von **37**, **38** und **39**. Die CIS-Werte liegen alle in einem Bereich zwischen 5–10 ppm, wobei die sauerstoffgebundenen Kohlenstoffatome einen geringeren CIS aufweisen als die stickstoffgebundenen.

In beiden Produktspektren sind bei einer 1:1-Umsetzung keine Eduktsignale zu beobachten, so dass von einem vollständigen Umsatz auszugehen ist. Eine Erhöhung der Palladium-Äquivalente auf 2:1 oder 3:1 zeigt keine neuen Signale im NMR-Spektrum, so dass eine Mehrfachmetallierung unter diesen Bedingungen nicht möglich ist.

Tabelle 2.10: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ ppm) des (*R*)-3-Amino-1,2-propandiol-Anteils in **37** im Vergleich zum Edukt in D_2O und des (1*S*,2*S*)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol-Anteils **38** und **39** im Vergleich zum Edukt in D_2O . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3
<i>R</i> -Glyc3N*	δ	62.58	72.03	42.06
37	δ	64.05	79.26	50.82
	$\Delta\delta$	1.47	7.23	8.76
1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> -1-Ph-Glyc2N*	δ	74.74	57.51	62.98
38	δ	82.03	66.04	61.74
	$\Delta\delta$	7.29	8.53	-1.24
39	δ	72.95	66.19	69.94
	$\Delta\delta$	-1.79	8.68	6.96

* NMR-Daten aus eigenen Messungen.

2.2.2 D-Glucamin

Mit D-Glucamin (1-Amino-1-deoxy-glucit) liegt ein offenkettiges, reduziertes Derivat der Glucose vor, welches eine Erweiterung des im vorherigen Kapitel besprochenen (*R*)-3-Amino-1,2-propandiols darstellt. Durch die Verlängerung der Kohlenstoffkette (C_6 -Körper) und die gleichzeitige Vergrößerung der Zahl an Hydroxygruppen sind kompliziertere Spektren zu erwarten, da jetzt genug Metallbindungsstellen für Mehrfachmetallierungen vorhanden sind.

Durch die endständige Position der Aminogruppe an C1 wird im 1:1-Ansatz wieder nur ein Produkt erwartet mit der Koordination über N1/O2. Das ^{13}C -NMR-Spektrum dieser Reaktion bestätigt auch diese Annahme und es entsteht ausschließlich der Komplex $[\text{Pd}(\text{en})(\text{D-Gluc1N2H}_{-1}-\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]^+$ (**40**) (Abbildung 2.14). Sowohl beim Edukt als auch beim Produkt ist die Analyse der ^{13}C -NMR-Spektren erschwert, da sich einige Signale überlagern oder einen nur geringen Abstand haben. Auch durch 2D-NMR-Methoden war keine eindeutige Zuordnung der Signale möglich, so dass die in Tabelle 2.11 angegebenen Werte teilweise vertauscht sein können. Die CIS-Werte der eindeutig zugeordneten Kohlenstoffatome C1 und C2 mit 7–8 ppm sprechen für den Komplex **40**.

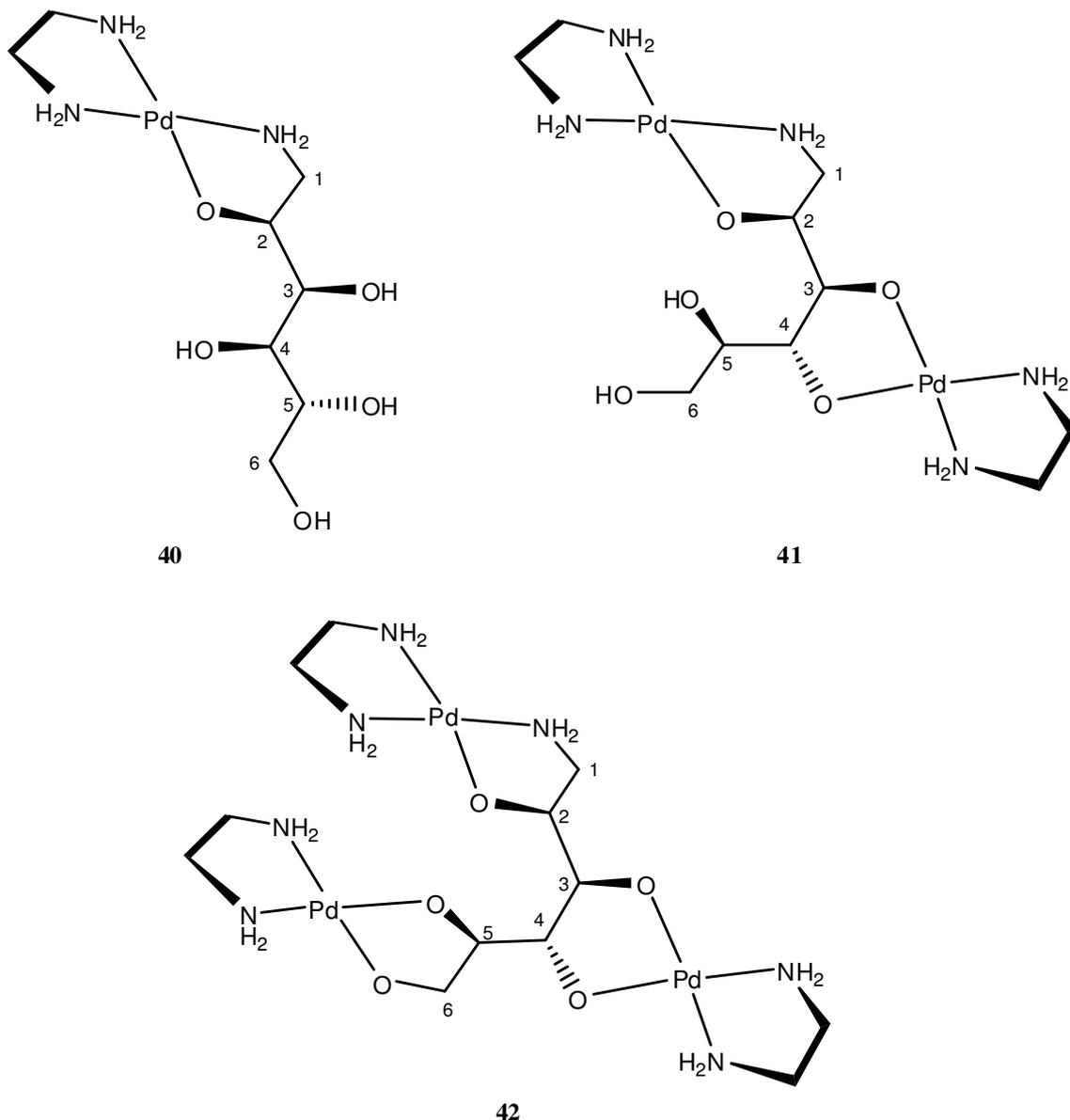


Abbildung 2.14: Produkte der Umsetzungen von D-Glucamin mit Pd-en.

Wird der Pd-en Anteil auf zwei Äquivalente erhöht, sind in dem dazugehörigen ^{13}C -NMR-Spektrum zwei Signalsätze zu erkennen, die einerseits von der monometallierten Minderpezies **40** und andererseits von der neuen dimetallierten Hauptspezies $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\text{D-Gluc1N2,3,4H}_3\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**41**) stammen (Abbildung 2.14). Die CIS-Werte (Tabelle 2.11) von **41** zeigen deutliche Verschiebungen der Kohlenstoffatome C1–C4, wobei der Wert für C1 etwas sinkt, der für C2 aufgrund der benachbarten Koordination etwas steigt. Das Verhältnis der beiden Signalsätze von ca. 2:1 zeigt, dass die Dimetallierung nicht vollständig abläuft und überschüssiges Pd-en vorhanden sein muss.

Eine erneute Erhöhung des Pd-en Anteils auf drei Äquivalente zeigt ein ähnliches Muster wie zuvor. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind wieder zwei Signalsätze zu beobachten, die dem bereits bekannten Produkt **41** und dem neuen trimetallierten Produkt $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_3(\text{D-Gluc1N2,3,4,5,6H}_5\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2:\kappa\text{O}^{3,4}:\kappa\text{O}^{5,6})]^+$ (**42**) zuzuordnen sind. Die jetzt an C5 und C6

hinzukommenden CIS-Werte von 8–13 ppm vervollständigen die direkt koordinationsbedingten Verschiebungen, so dass der vollständige Signalsatz im Vergleich zum Edukt um 5–13 ppm verschoben ist. Das Produktverhältnis von 1:1 zeigt hier nochmals deutlicher, dass, je höher der Metallierungsgrad wird, es umso schwieriger wird, eine vollständige Reaktion zu erreichen. Eine Erhöhung auf fünf Äquivalente Pd-en verschiebt das Verhältnis zu Gunsten von **42** auf höchstens 2:1.

Tabelle 2.11: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ ppm) des D-Glucamin-Anteils in **40**, **41** und **42** im Vergleich zum Edukt in D_2O . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
D-Gluc1N*	δ	43.31	71.53	71.16	71.53	74.17	63.38
40	δ	50.64	80.56	71.73	71.83	72.79	63.65
	$\Delta\delta$	7.33	9.03	0.57	0.30	-1.38	0.27
41	δ	49.26	83.93	80.94	80.94	74.15	64.74
	$\Delta\delta$	5.95	12.40	9.78	9.41	-0.02	1.36
42	δ	49.25	84.31	80.26	80.63	82.11	76.93
	$\Delta\delta$	5.94	12.78	9.10	9.10	7.94	13.55

* NMR-Daten aus eigenen Messungen.

2.2.3 D-Glucosaminsäure

Die kommerziell erhältliche D-Glucosaminsäure (2-Amino-2-deoxy-D-gluconsäure) ist ein offenkettiges, oxidiertes Derivat von D-Glucosamin. Durch die Anwesenheit einer Carboxy- und einer Aminogruppe gehört dieses Amino-Kohlenhydrat zu der Gruppe der Aminosäuren und stellt die verlängerte Variante zu D-Serin dar. In Lösung und im Festkörper liegt es deshalb zwitterionisch vor. Aus wässrigen Lösungen der D-Glucosaminsäure können durch Eindampfen Kristalle gezüchtet werden, die für eine röntgenkristallographische Analyse herangezogen werden können. Die Struktur der D-Glucosaminsäure ist in Abbildung 2.15 zu sehen. Es kristallisiert linear in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ ohne Lösemittelmoleküle aus.

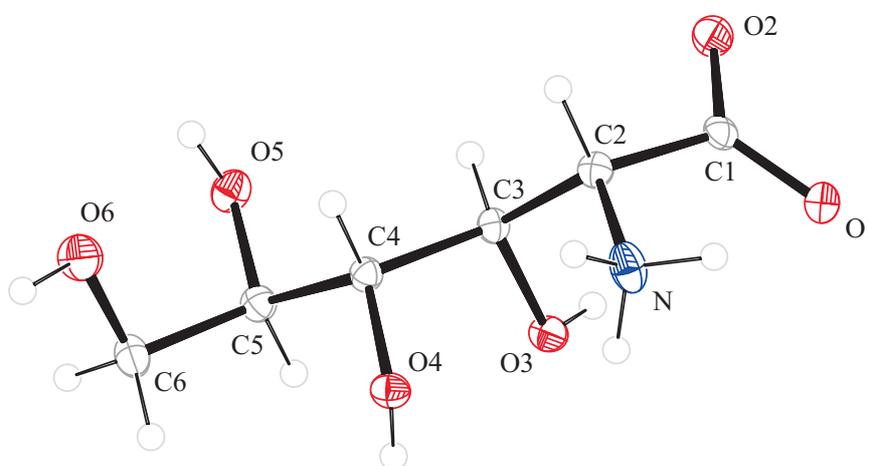


Abbildung 2.15: ORTEP-Darstellung der D-Glucosaminsäure. Die Ellipsoide entsprechen 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände [Å] und Winkel [°]: O1-C1 1.255(2), O2-C1 1.252(3), O3-C3 1.425(3), O4-C4 1.434(2), O5-C5 1.425(3), O6-C6 1.415(3), N-C2 1.489(3), C1-C2 1.531(3), C2-C3 1.543(3), C3-C4 1.529(3), C4-C5 1.541(3), C5-C6 1.512(3); O1-C1-O2 124.8(2), O1-C1-C2 118.19(18), O2-C1-C2 116.96(17), N-C2-C1 110.14(16), N-C2-C3 111.54(17), C1-C2-C3 108.41(17), O3-C3-C2 110.38(18), O3-C3-C4 107.15(18), C2-C3-C4 113.65(18), O4-C4-C3 110.88(17), O4-C4-C5 109.27(16), C3-C4-C5 111.14(18), O5-C5-C4 111.38(16), O5-C5-C6 110.35(17), C4-C5-C6 112.63(18), O6-C6-C5 107.99(19).

Für die Umsetzungen mit Pd-en muss aufgrund der Säurefunktion der pH-Wert als eine weitere Reaktionsvariable mitberücksichtigt werden, da je nachdem ob die Reaktionslösung neutral oder basisch ist unterschiedliche Koordinationsmuster zu erwarten sind.

Führt man eine Reaktion mit Pd-en und D-Glucosaminsäure im Verhältnis 1:1 durch, erhält man laut ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 2.17) als Hauptprodukt $[\text{Pd}(\text{en})(\text{D-Gluc1A2N1,3H}_2\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3)]$ (**43**) und als Nebenprodukt $[\text{Pd}(\text{en})(\text{D-Gluc1A2N1,4H}_2\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^4)]$ (**44**) (Abbildung 2.16). Die Zuordnung der Signale erfolgte über ^1H , ^1H -COSY und ^1H , ^{13}C -HMQC-Experimente. Die hohen CIS-Werte (Tabelle 2.12) von **43** für C2/C3 und der geringe für C1 zeigen, dass bei einem pH-Wert von ca. 11 keine Koordination der Säuregruppe vorliegt und das Palladium(II) eine Bindung mit O3 bevorzugt. Die CIS-Werte von **44**

dagegen fallen insgesamt niedrig aus (0–4 ppm) und lassen deshalb auf eine Koordination über N2 und O4 in einem Chelat-Sechsring schließen. Auch die sehr kleinen Kopplungskonstanten ${}^3J_{2,3}$ und ${}^3J_{3,4}$ (Tabelle 2.13) sprechen für die Bildung eines Chelat-Sechsringes, da in diesem H3 *gauche* zu H2 und H4 stehen muss.

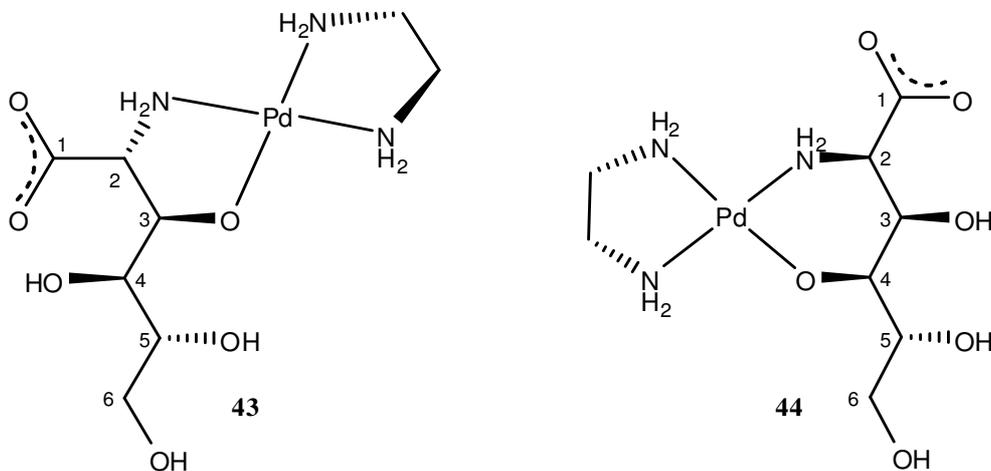


Abbildung 2.16: Produkte der Umsetzungen von D-Glucosaminsäure mit einem Äquivalent Pd-en.

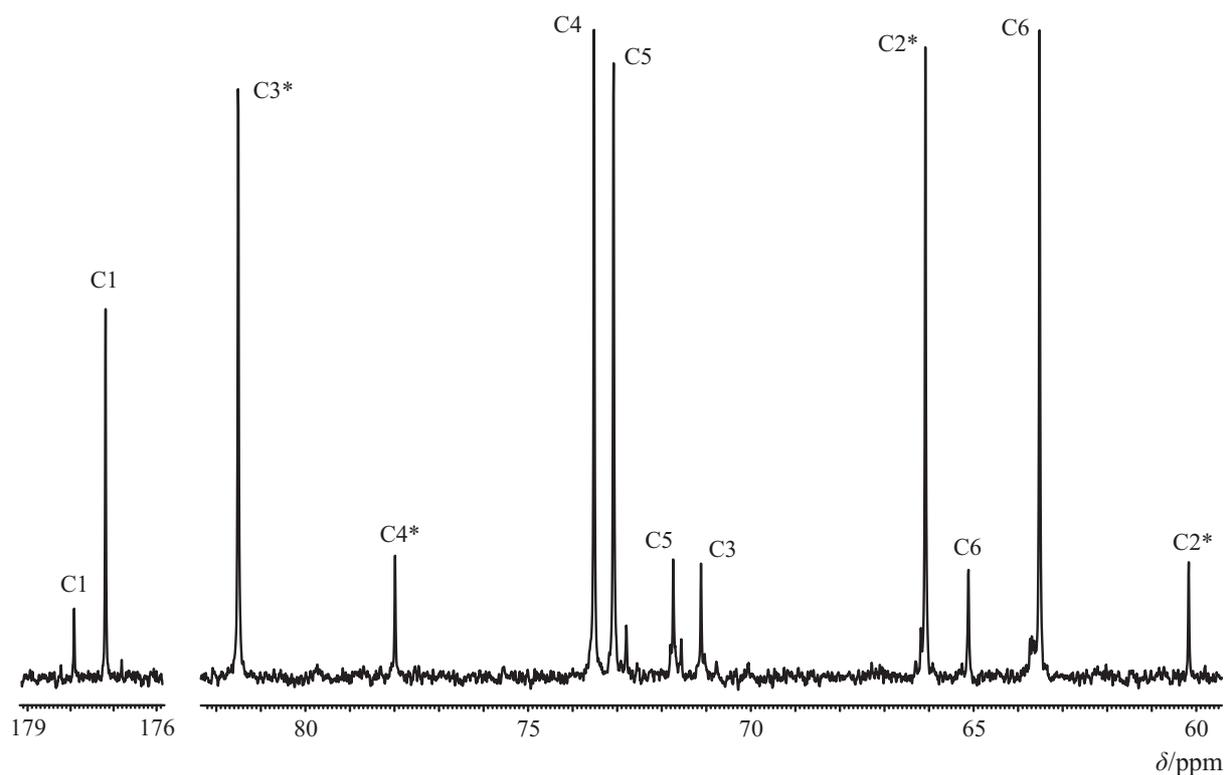


Abbildung 2.17: ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von Pd-en mit D-Glucosaminsäure. Der Übersichtlichkeit halber wurde der Bereich zwischen 82 und 176 ppm, in dem keine Signale vorhanden sind, ausgeschnitten. Hauptprodukt: $[\text{Pd}(\text{en})(\text{D-Gluc1A2N1,3H}_2\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3)]$ (**43**), Nebenprodukt: $[\text{Pd}(\text{en})(\text{D-Gluc1A2N1,4H}_2\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^4)]$ (**44**). Die mit einem Stern markierten Signale kennzeichnen die Kohlenstoffatome, die direkt an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebunden sind.

Tabelle 2.12: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ ppm) des D-Glucosaminsäure-Anteils in **43** und **44** im Vergleich zum Edukt in D_2O . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
D-Gluc1A2N*	δ	173.58	59.27	68.22	73.75	71.74	63.73
43	δ	177.19	66.08	81.51	73.52	73.08	63.52
	$\Delta\delta$	3.61	6.81	13.29	-0.23	1.34	-0.21
44	δ	177.92	60.17	71.12	77.99	71.74	65.11
	$\Delta\delta$	4.34	0.90	2.90	4.24	± 0.0	1.38

* NMR-Daten aus eigenen Messungen.

Tabelle 2.13: $^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) von D-Glucosaminsäure, **43** und **44**. ^1H -NMR-Spektren gemessen in D_2O .

	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6a}$	$^3J_{5,6b}$	$^2J_{6a,6b}$
D-Gluc1A2N*	3.6	1.1	≈ 6.5	≈ 1.9	≈ 4.4	≈ -11.5
43	5.3	2.4	≈ 7.1	≈ 4.0	≈ 6.2	≈ -11.6
44	≈ 1	≈ 1	≈ 8.6	-	-	-

* Kopplungskonstanten aus eigenen Messungen.

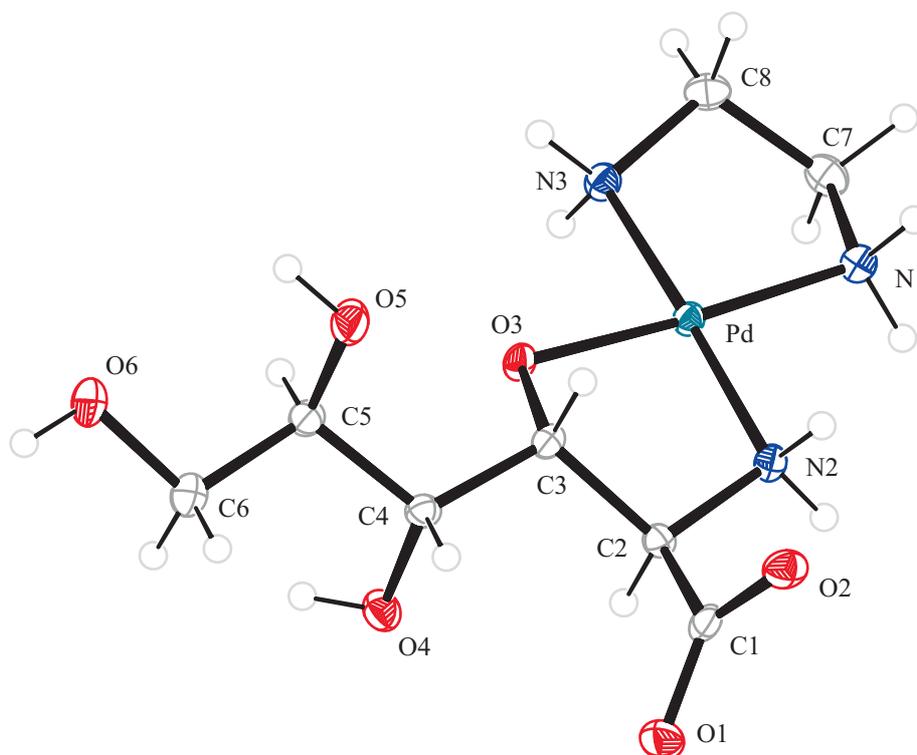


Abbildung 2.18: ORTEP-Darstellung von **43** in der Kristallstruktur $[\text{Pd}(\text{en})(\text{D-Gluc1A2N1,3H}_2\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3)] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**43** \cdot 4 H_2O). Die Ellipsoide entsprechen 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Pd-O3 2.0055(13), Pd-N2 2.0278(17), Pd-N1 2.0316(18), Pd-N3 2.0381(17); O3-Pd-N1 84.64(7), O3-Pd-N3 176.60(8), O3-Pd-N3 94.83(7), N2-Pd-N1 97.44(7), N2-Pd-N3 176.92(7), N1-Pd-N3 83.24(7). Faltungparameter für den 5-Ring Pd-O3-C3-C2-N2: $Q_2 = 0.433(2)\text{\AA}$, $\varphi_2 = 272.9(2)^\circ$, Konformation ${}^3T_{C2}$. Faltungparameter für den 5-Ring Pd-N1-C7-C8-N3: $Q_2 = 0.430(3)\text{\AA}$, $\varphi_2 = 99.8(2)^\circ$, Konformation E_{C8} .

Durch Sättigung der Reaktionslösung mit Aceton bei 4 °C kann **43** mit vier Kristallwassermolekülen ($\mathbf{43} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ auskristallisiert werden. Die Struktur von $\mathbf{43} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ist in Abbildung 2.18 dargestellt. Durch die vier Wassermoleküle in der asymmetrischen Einheit liegt ein stark ausgeprägtes Wasserstoffbrückensystem in $\mathbf{43} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ vor. Es gibt jedoch keine intramolekularen Wechselwirkungen. In Tabelle 2.14 sind alle Wasserstoffbrückenbindungen in der Röntgenstruktur $\mathbf{43} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ aufgelistet.

Tabelle 2.14: Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in $\mathbf{43} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. In Klammern Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome an berechneten/fixierten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O4	H84	O94 ⁱ	3.231(3)	0.84	2.49	148.4
O5	H85	O93 ⁱⁱ	3.048(3)	0.84	2.32	145.3
O6	H86	O1 ⁱⁱⁱ	2.691(2)	0.84	1.87	165.0
N2	H721	O92	2.996(3)	0.92	2.08	170.5
N2	H722	O91 ⁱⁱ	2.975(3)	0.92	2.17	144.9
N1	H711	O4 ⁱⁱ	2.995(3)	0.92	2.12	157.4
N1	H712	O5 ⁱ	2.919(3)	0.92	2.06	154.0
N3	H731	O2 ⁱ	2.912(3)	0.92	2.02	162.6
N3	H732	O2 ^{iv}	3.023(3)	0.92	2.20	148.4
N3	H732	O1 ^{iv}	3.244(3)	0.92	2.64	124.0
O91	H911	O1 ^{iv}	2.931(3)	0.811(15)	2.146(18)	163(3)
O91	H912	O3	2.672(3)	0.805(15)	1.882(17)	167(4)
O92	H922	O3 ⁱ	2.882(3)	0.814(15)	2.081(17)	168(4)
O92	H921	O2 ^v	2.814(3)	0.820(15)	2.006(16)	168(3)
O93	H931	O92	2.904(3)	0.813(15)	2.108(16)	166(3)
O93	H932	O94 ^{vi}	2.865(3)	0.808(15)	2.068(16)	169(4)
O94	H942	O93	2.858(3)	0.835(15)	2.072(19)	157(3)
O94	H941	O91 ⁱⁱ	2.900(3)	0.831(15)	2.075(16)	171(3)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x + 1, y - 0.5, -z + 0.5$; ⁱⁱ $-x + 1, y + 0.5, -z + 0.5$; ⁱⁱⁱ $x - 0.5, -y + 0.5, -z + 1$; ^{iv} $x - 1, y, z$; ^v $-x + 2, y - 0.5, -z + 0.5$; ^{vi} $x + 0.5, -y + 0.5, -z$.

Wiederholt man die gleiche Reaktion und gibt ein Äquivalent Salpetersäure hinzu, verschiebt sich die Koordination von der Alkoholat-Gruppe O3 hin zu der Säuregruppe. Laut ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 2.19) entsteht als einziges Produkt der positiv-geladene Komplex $[\text{Pd}(\text{en})(\text{D-Gluc1A2N1H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2)]^+$ (**45**). Durch das Neutralisieren einer Hydroxy-Gruppe des Pd-en durch Salpetersäure verringert sich der pH-Wert auf ca. 7.5, wodurch die OH-Gruppe an C3 nicht mehr deprotoniert werden kann und die Carboxy-Koordination begünstigt wird. Die CIS-Werte (Tabelle 2.15) liegen für C1, dem Carboxy-Kohlenstoffatom, mit knapp 12 ppm in einem typischen Bereich für eine Pd-Koordination in einem Chelat-Fünfring, jedoch fällt der CIS-Wert des Amino-tragenden Kohlenstoffatoms C2 mit ca. 3 ppm ungewöhnlich klein aus. Das ^1H -NMR-Spektrum ist aufgrund starker Überlappung der Signale von H1–H4 nicht aussagekräftig und kann nicht für die Strukturaufklärung herangezogen werden.

Auch hier ist es möglich durch Sättigung der Lösung bei 4 °C mit Aceton den Komplex **45** auszukristallisieren, jedoch kommt es vorher vermutlich durch den fast neutralen pH-Wert und dem Fällungsreagenz Aceton mit **45** zu einer Isopropylidierung an N2 und O3. Der neue Komplex $[\text{Pd}(\text{en})(2,3\text{-}N, O\text{-Isopropyliden-D-Glc1A2N1H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2)]^+$ (**45'**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ als Monohydrat mit Nitrat als Gegenion aus (**45'** $\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Die Struktur von **45'** $\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist in Abbildung 2.20 dargestellt.

Die Struktur von **45'** $\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ weist eine Vielzahl von Wasserstoffbrücken über die O-/N-Gruppen der Glucosaminsäure, das Hydrat und das Nitrat-Anion auf. Dabei handelt es sich nur um intermolekulare Wechselwirkungen. Die Tabelle 2.16 gibt eine Aufstellung aller Wasserstoffbrückenbindungen in der Röntgenstruktur **45'** $\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tabelle 2.15: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ ppm) des D-Glucosaminsäure-Anteils in **45** im Vergleich zum Edukt in D_2O . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
D-Gluc1A2N*	δ	173.58	59.27	68.22	73.75	71.74	63.73
45	δ	185.34	62.29	70.23	72.96	71.91	63.70
	$\Delta\delta$	11.76	3.02	2.01	-0.79	0.17	-0.03

* NMR-Daten aus eigenen Messungen.

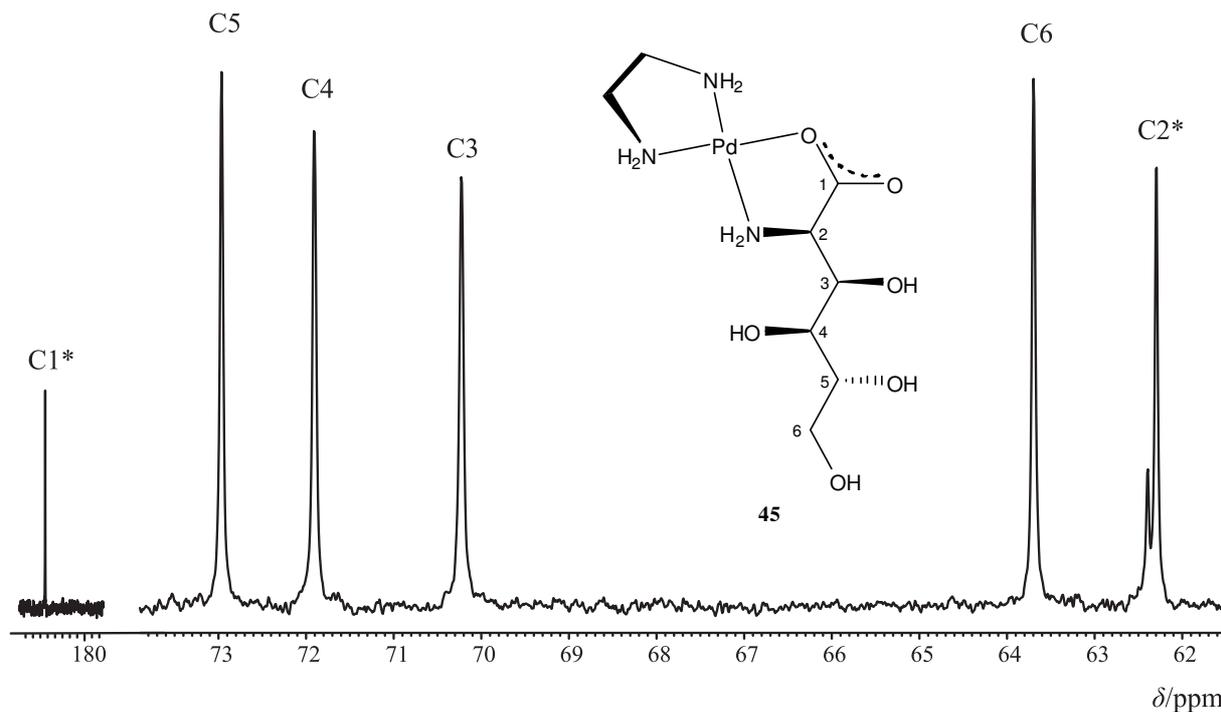


Abbildung 2.19: ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktion von Pd-en, D-Glucosaminsäure und Salpetersäure. Der Übersichtlichkeit halber wurde der Bereich zwischen 73 und 180 ppm, in dem keine Signale vorhanden sind, ausgeschnitten. Die mit einem Stern markierten Signale kennzeichnen die Kohlenstoffatome, die direkt an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebunden sind.

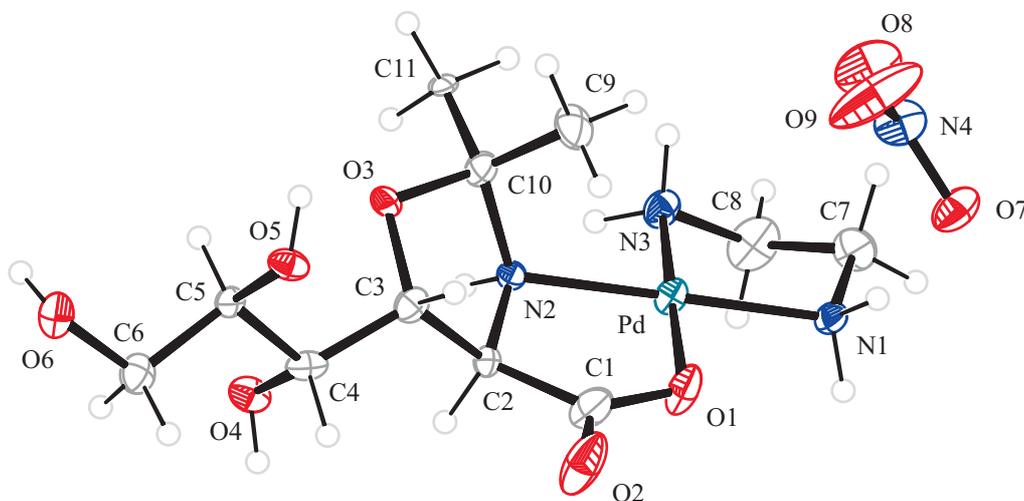


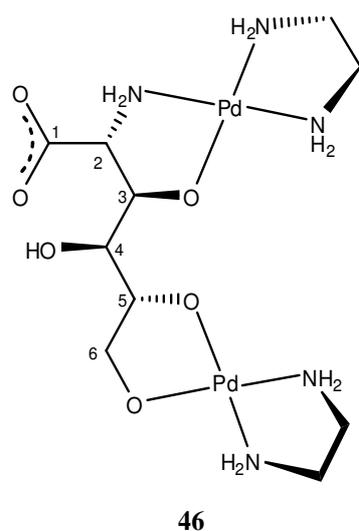
Abbildung 2.20: ORTEP-Darstellung von $45 \cdot \text{NO}_3$. Die Ellipsoide entsprechen 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Pd-O1 2.006(3), Pd-N1 2.029(2), Pd-N2 2.046(3), Pd-N3 2.010(4); O1-Pd-N1 94.66(12), O1-Pd-N2 83.73(12), O1-Pd-N3 177.18(13), N1-Pd-N2 178.25(18), N1-Pd-N3 83.65(12), N2-Pd-N3 97.99(12). Faltungparameter für den 5-Ring Pd-O1-C1-C2-N2: $Q_2 = 0.211(3)\text{Å}$, $\varphi_2 = 144.2(10)^\circ$, Konformation $E_{\text{N}2}$. Faltungparameter für den 5-Ring Pd-N1-C7-C8-N3: $Q_2 = 0.441(5)\text{Å}$, $\varphi_2 = 282.7(4)^\circ$, Konformation $E_{\text{C}8}$. Faltungparameter für den 5-Ring O3-C3-C2-N2-C10: $Q_2 = 0.391(4)\text{Å}$, $\varphi_2 = 335.6(6)^\circ$, Konformation ${}^{\text{C}10}\text{T}_{\text{O}3}$.

Tabelle 2.16: Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Wasserstoffbrückenbindungen in $45' \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. In Klammern Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome an berechneten/fixierten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O4	H84	O7 ⁱ	2.754(4)	0.84	1.97	155.6
O4	H84	O9 ⁱ	3.286(4)	0.84	2.64	134.5
O4	H84	N4 ⁱ	3.461(5)	0.84	2.67	156.6
O5	H85	O4 ⁱⁱ	2.711(4)	0.84	1.87	177.5
O6	H86	O2 ⁱⁱⁱ	2.570(4)	0.84	1.77	158.2
N1	H711	O7	2.985(7)	0.92	2.10	162.3
N1	H712	O5 ⁱ	2.927(5)	0.92	2.01	171.1
N2	H721	O6 ^{iv}	3.015(6)	0.93	2.13	158.4
N3	H731	O6 ^{iv}	3.200(4)	0.92	2.36	152.3
N3	H731	O91 ^v	3.326(5)	0.92	2.61	135.0
N3	H732	O91 ^{vi}	2.827(4)	0.92	1.91	173.6
O91	H911	O6 ⁱⁱ	2.873(4)	0.826(10)	2.057(14)	170(5)
O91	H912	O9	2.779(4)	0.829(10)	1.955(11)	172(4)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x + 1, y + 0.5, -z$; ⁱⁱ $-x, y - 0.5, -z$; ⁱⁱⁱ $x - 1, y, z$; ^{iv} $-x, y + 0.5, -z$; ^v $x, y + 1, z$; ^{vi} $-x + 1, y + 0.5, -z + 1$.

Sind die Ergebnisse der 1:1-Ansätze noch überschaubar gewesen und hatten Kristallisationsneigung, ändert sich das mit Erhöhung der Pd-en-Äquivalente. Durch die Bildung einer Vielzahl von Isomeren nimmt die Qualität der NMR-Spektren deutlich ab, so dass über 2D-NMR-Experimente nur die Signale der intensivsten Spezies in den ^{13}C -NMR-Spektren zugeordnet werden können.



46

Abbildung 2.21:

$[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\text{D-Gluc1A2N1,3,5,6H}_4\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3:\kappa\text{O}^{5,6})]$ (**46**).

Bei den Umsetzungen von Pd-en mit D-Glucosaminsäure in den Verhältnissen 2:1 und 3:1 (pH-Werte ≈ 13) entsteht, jeweils ohne Säurezugabe, das dimetallierte Hauptprodukt $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\text{D-Gluc1A2N1,3,5,6H}_4\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3:\kappa\text{O}^{5,6})]$ (**46**). Durch 2D-NMR- und DEPT-Experimente können alle Signale von **46** zugeordnet werden. Die CIS-Werte (Tabelle 2.17) von C5 und C6 liegen zwischen 8–10 ppm, wodurch auf eine Koordination von O5/O6 geschlossen werden kann. Die restlichen Signalpositionen und CIS-Werte von **46** sind denen des monometallierten Komplexes **43** ähnlich. Daneben sind in den dazugehörigen ^{13}C -NMR-Spektren eine Reihe

fast gleich schwach intensiver Signalsätze zu beobachten (Verhältnis zu **46** ca. 5:1), die jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden können. Durch die Überlagerung der Protonensignale H3/H4 und H5/H6a/b im ^1H -NMR-Spektrum kann nur die Kopplungskonstante $^3J_{2,3}$ bestimmt werden (Tabelle 2.18).

Die Wiederholung des 2:1-Ansatzes mit einem zusätzlichen Äquivalent Salpetersäure (pH-Werte ≈ 10) zeigt laut ^{13}C -NMR-Analyse $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\text{D-Gluc1A2N1,3,4H}_3\text{-}\mu_4\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^4\text{:}\mu_4\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**47**) (Abbildung 2.22) als Hauptprodukt und **43** als Nebenprodukt im Verhältnis von ca. 2:1. Daneben sind auch hier wieder Signalsätze geringerer Intensität zu sehen, die nicht zugeordnet werden können (Verhältnis zu **47** ca. 7:1).

Die Signalverschiebungen von **47** sind ungewöhnlich für eine erwartete dimetallierte Spezies, da nur zwei Signale einen stärkeren CIS aufweisen: das Kohlenstoffatom C4 mit hohen 14 ppm und C3 mit 9 ppm (Tabelle 2.17). Das Signal des Amino-tragenden Kohlenstoffatoms C2 weist ähnlich wie **45** mit knapp 3 ppm nur eine geringe Verschiebung auf, dagegen hat das Signal des Carboxylat-Kohlenstoffatoms C1 nicht übereinstimmend nur einen CIS von ca. 4 ppm. Die daraus resultierende unkoordinierte Säuregruppe ist unerwartet, da durch die Salpetersäurezugabe genau diese Koordinationsvariante begünstigt werden sollte. Zusammen betrachtet, ergibt sich für den Komplex eine Koordination über N2/O4 als Chelat-Sechsring, welche den geringen CIS an C2 erklärt, und eine über O3/O4 als Chelat-Fünfring, welche den normalen CIS an C3 und den erhöhten CIS an C4 aufgrund der verbrückenden Koordination erklärt. Die Kopplungskonstanten $^3J_{2,3}$, $^3J_{3,4}$ und $^3J_{4,5}$ (Tabelle 2.18) von **47** sind mit denen des vergleichbaren Komplexes **44** nahezu identisch und bestätigen den Chelat-Sechsring.

Setzt man D-Glucosaminsäure mit drei Äquivalenten Pd-en und einem Äquivalent Salpetersäure oder nur mit vier Äquivalenten Pd-en um, erhält man laut ^{13}C -NMR-Spektroskopie $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_3(\text{D-Gluc1A2N1,3,4,5,6H}_5\text{-}\mu\text{O}^4\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^4\text{:}\mu\text{O}^4\text{-}\kappa\text{O}^{3,4}\text{:}\kappa\text{O}^{5,6})]^+$ (**48**) als Hauptprodukt (Abbildung 2.22). Daneben sind auch hier Signalsätze geringerer Intensität zu sehen, die nicht zugeordnet werden können (Verhältnis zu **48** ca. 7:1). Ähnlich wie bei Komplex **47** zuvor koordinieren zwei Pd(en)-Fragmente über N2/O4 als Chelat-Sechsring und O3/O4 als Chelat-Fünfring, wobei O4 wieder verbrückend koordiniert vorliegt. Das dritte Pd(en)-Fragment lagert sich an den verbleibenden Stellen O5/O6 an, so dass jedes Sauerstoff- und Stickstoffatom bis auf die der Säuregruppe an der Koordination beteiligt ist.

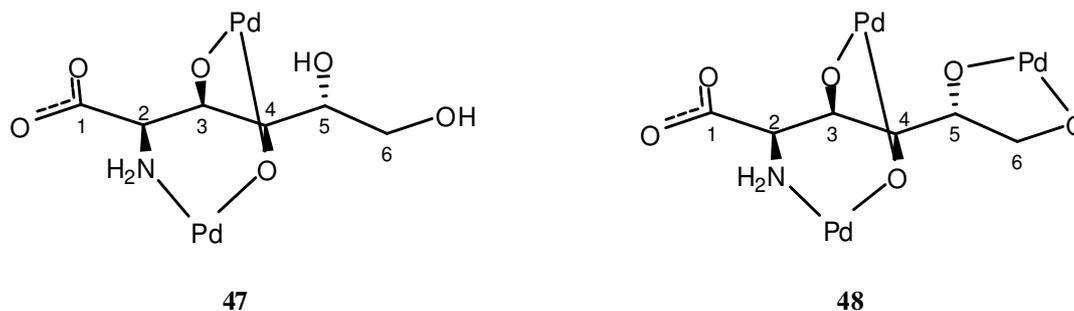


Abbildung 2.22: Produkte der Umsetzungen von D-Glucosaminsäure mit mehreren Äquivalenten Pd-en und Salpetersäure. Das Pd(en)-Fragment ist vereinfacht als Pd dargestellt.

Die CIS-Werte (Tabelle 2.17) von **48** liegen für die Signale der Kohlenstoffatome C1–C4 in einem ähnlichen Bereich wie es für **47** zu beobachten war. Durch die Koordination von O5/O6 erhalten die direkt gebundenen Kohlenstoffatome C5/C6 den charakteristischen CIS für einen Chelat-Fünfring von etwa 10 ppm. Das gleiche gilt auch für die Kopplungskonstanten von **48**. $^3J_{2,3}$, $^3J_{3,4}$ und $^3J_{4,5}$ (Tabelle 2.18) sind wieder identisch mit denen von **47**. Nur die Kopplungskonstanten $^3J_{5,6a}$ und $^3J_{5,6b}$ weichen mit Werten von jeweils ca. 4 Hz ab und bestätigen die Koordination von O5/O6.

Tabelle 2.17: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ ppm) des D-Glucosaminsäure-Anteils in **46**, **47** und **48** im Vergleich zum Edukt in D_2O . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
D-Gluc1A2N*	δ	173.58	59.27	68.22	73.75	71.74	63.73
46	δ	177.46	66.59	81.39	74.58	81.45	73.26
	$\Delta\delta$	3.88	7.32	13.17	0.83	9.71	9.53
47	δ	177.91	61.90	77.33	88.09	72.87	63.93
	$\Delta\delta$	4.33	2.63	9.11	14.34	1.13	0.20
48	δ	178.30	62.37	77.30	90.37	82.49	72.87
	$\Delta\delta$	4.72	3.1	9.08	16.62	10.75	9.14

* NMR-Daten aus eigenen Messungen.

Tabelle 2.18: $^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) von **46**, **47** und **48**. ^1H -NMR-Spektren gemessen in D_2O .

	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6a}$	$^3J_{5,6b}$	$^2J_{6a,6b}$
46	5.8	-	-	-	-	-
47	< 1	< 1	≈ 9	2.8	5.8	-12.0
48	< 1	< 1	8.6	4.3	4.3	-10.3

2.2.4 3-Amino-3-deoxy-Zucker

2.2.4.1 Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-xylopyranosid (**12**) und Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-ribofuranosid (**13**)

Mit der Umsetzung der in Kapitel 2.1.2 synthetisierten Verbindungen Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-xylopyranosid (**12**) und Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-ribofuranosid (**13**) werden zum ersten Mal in dieser Arbeit Palladium(II)-Aminozucker-Komplexe vorgestellt. Da beide als Methyl-Pyranoside vorliegen, ist keine Mutarotation möglich. Deshalb sind einfachere Spektren mit wenigen Produktisomeren zu erwarten.

Mit der Position der Aminogruppe am Kohlenstoffatom C3 sind nur die zwei Metallbindungsstellen O2/N3 und N3/O4 für Palladium vorhanden. Mehrfachmetallierung ist bei diesen Aminozuckern nicht zu erwarten, da die in Kapitel 2.3.1 vorgestellten Liganden dieses Verhalten auch nicht zeigten.

Die erste Umsetzung von Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-xylopyranosid (**12**) mit einem Äquivalent Pd-en und Salpetersäure bestätigt alle Erwartungen. In dem dazugehörigen ^{13}C -NMR-Spektrum sind genau zwei Signalsätze mit unterschiedlicher Intensität (Verhältnis ca. 2:1) zu sehen. Beim Hauptprodukt handelt es sich um die O2/N3-Koordinationsvariante $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp3N2H}_{-1-\kappa\text{O}^2}, \text{N}^3)]^+$ (**49**), bei dem Nebenprodukt um den N3/O4-Fall $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp3N4H}_{-1-\kappa\text{N}^3}, \text{O}^4)]^+$ (**50**). Die CIS-Werte (Tabelle 2.19) liegen für **49** und **50** in einem typischen Bereich für Palladium-Chelat-Fünfringe und kommen den Ergebnissen der Modellverbindungen **37**, **38** und **39** recht nahe. Umsetzungen mit mehr Äquivalenten Pd-en zeigen keine Mehrfachmetallierung oder sonstige neue Spezies.

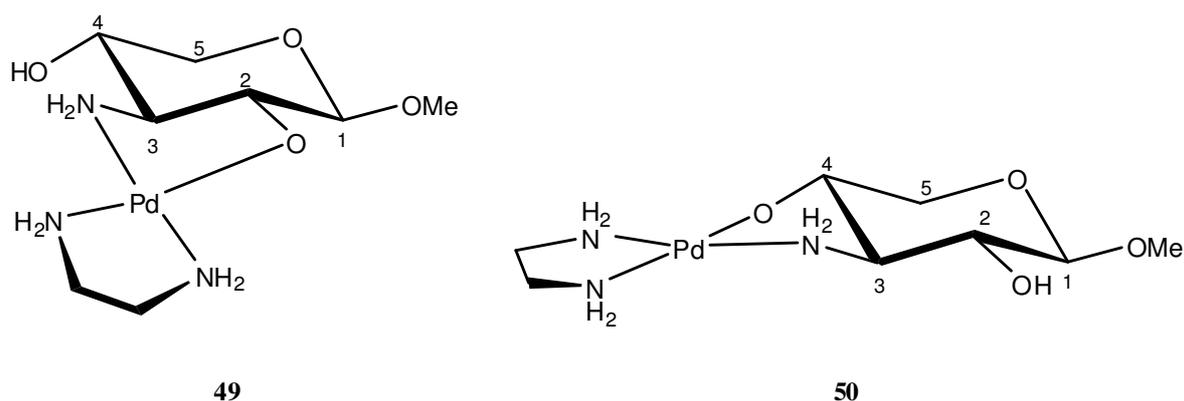


Abbildung 2.23: Veranschaulichung der Koordination in $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp3N2H}_{-1-\kappa\text{O}^2}, \text{N}^3)]^+$ (**49**) und $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp3N4H}_{-1-\kappa\text{N}^3}, \text{O}^4)]^+$ (**50**).

Tabelle 2.19: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ /ppm) des Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-xylopyranosid-Anteils in **49** und **50** im Vergleich zum Edukt in D_2O . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	OMe
12	δ	105.51	74.04	59.47	70.48	67.70	57.95
49	δ	106.37	79.43	66.94	70.02	67.37	57.66
	$\Delta\delta$	0.86	5.39	7.47	-0.46	-0.33	-0.29
50	δ	105.31	73.32	66.94	76.57	66.98	58.04
	$\Delta\delta$	-0.20	-0.72	7.47	6.09	-0.72	0.09

Durch Sättigung der Reaktionslösung der Umsetzung aus **12**, Pd-en und HNO_3 mit Aceton bei 4°C können Kristalle von $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp}3\text{N}2,3,4\text{H}_3\text{-}\kappa\text{O}^2, \text{N}^3)] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (**49'** $\cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) gewonnen werden. Die Struktur (Raumgruppe $P2_1$) in Abbildung 2.24 zeigt, dass es bei der Kristallisation von **49** zu einer Deprotonierung der OH-Gruppe an C4 gekommen ist und der Komplex somit neutral vorliegt. Vermutlich wurde bei einem Ansatz weniger als ein Äquivalent HNO_3 zugegeben, wodurch die Deprotonierung erleichtert wurde. Versuche, andere Liganden mit Hilfe von Base oder durch Weglassen der Säurezugabe ähnlich zu deprotonieren und auszukristallisieren, schlugen fehl.

Die in Tabelle 2.20 gelisteten Wasserstoffbrückenbindungen zeigen eine starke Vernetzung der Komplexe über das Kristallwasser. Auch hier sind alle Wechselwirkungen intermolekular.

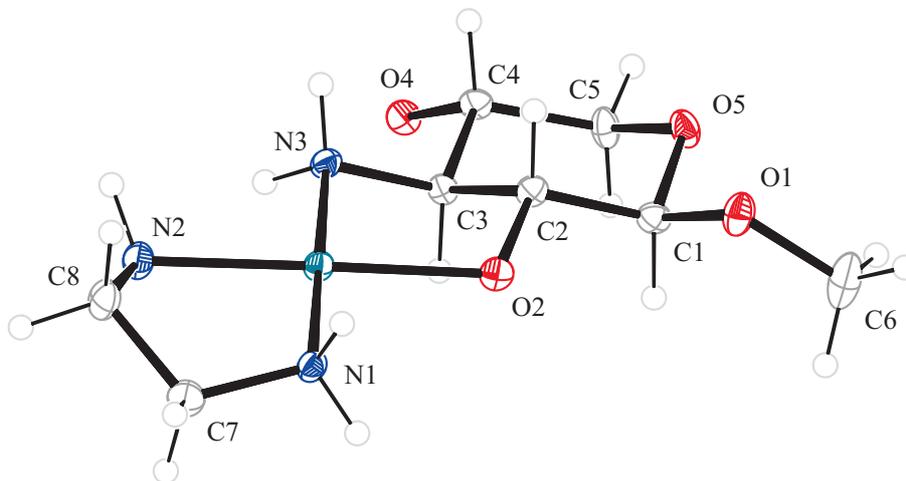


Abbildung 2.24: ORTEP-Darstellung von **49'** in der Kristallstruktur $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp}3\text{N}2,3,4\text{H}_3\text{-}\kappa\text{O}^2, \text{N}^3)] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Die Ellipsoide entsprechen 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Pd-O2 2.010(2), Pd-N1 2.047(3), Pd-N2 2.036(2), Pd-N3 2.036(3); O2-Pd-N1 95.26(10), O2-Pd-N2 179.01(12), O2-Pd-N3 84.52(10), N1-Pd-N2 84.76(10), N1-Pd-N3 178.8(2), N2-Pd-N3 95.48(10). Faltungsparameter für den 5-Ring Pd-O2-C2-C3-N3: $Q_2 = 0.466(4)\text{\AA}$, $\varphi_2 = 279.0(4)^\circ$, Konformation E_{C_3} . Faltungsparameter für den 5-Ring Pd-N1-C7-C8-N2: $Q_2 = 0.396(4)\text{\AA}$, $\varphi_2 = 274.0(4)^\circ$, Konformation ${}^{\text{C}7}\text{T}_{\text{C}8}$. Faltungsparameter für den 6-Ring O5-C1-C2-C3-C4-C5: $Q_2 = 0.566(4)\text{\AA}$, $\theta = 6.3(4)^\circ$, $\varphi = 59(3)^\circ$, Konformation ${}^4\text{C}_1$.

Tabelle 2.20: Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in $49^{\cdot} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. In Klammern Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome an berechneten/fixierten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
N3	H731	O94	2.951(6)	0.92	2.08	156.8
N3	H732	O93 ⁱ	2.881(6)	0.92	1.96	175.1
N1	H711	O4 ⁱⁱ	2.867(4)	0.92	1.97	164.6
N1	H712	O4 ⁱⁱⁱ	3.008(5)	0.92	2.11	164.7
N2	H721	O95 ⁱ	2.886(4)	0.92	1.99	165.3
N2	H722	O1 ^{iv}	3.068(4)	0.92	2.17	166.7
O91	H911	O5 ^{iv}	2.798(4)	0.865(17)	1.936(18)	175(4)
O91	H912	O92 ⁱⁱ	2.723(4)	0.866(17)	1.87(2)	166(5)
O92	H921	O91 ^v	2.861(5)	0.864(17)	2.02(2)	164(4)
O92	H922	O94	2.877(4)	0.864(17)	2.032(19)	166(4)
O93	H931	O4 ^{vi}	2.629(4)	0.859(17)	1.778(19)	170(5)
O93	H932	O2 ^{iv}	2.741(4)	0.859(17)	1.882(17)	178(5)
O94	H941	O2 ^{iv}	2.763(4)	0.870(17)	1.894(17)	178(5)
O94	H942	O4	2.749(4)	0.870(17)	1.89(2)	168(5)
O95	H951	O91 ^{vii}	2.797(4)	0.870(17)	1.95(2)	165(5)
O95	H952	O93	2.719(5)	0.866(17)	1.88(2)	164(4)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $x, y - 1, z$; ⁱⁱ $x + 1, y, z$; ⁱⁱⁱ $-x + 1, y - 0.5, -z + 1$; ^{iv} $-x + 1, y + 0.5, -z + 1$; ^v $-x + 1, y - 0.5, -z$; ^{vi} $-x, y + 0.5, -z + 1$; ^{vii} $-x + 1, y + 0.5, -z$.

Die Reaktion mit Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-ribose (13), Pd-en und Salpetersäure zeigt mit drei Signalsätzen (zwei intensive und ein schwacher Satz) ein ähnlich überschaubares ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 2.25) wie mit 12, jedoch ist die Zuordnung aufgrund ungewöhnlicher Verschiebungen der Produktsignale und der unzureichenden Qualität des ^1H -NMR-Spektrums, die keine Bestimmung der Kopplungskonstanten erlaubt, erschwert. Ein direkter Vergleich des ^{13}C -NMR-Edukt-Spektrums von 13 (Tabelle 2.6) mit dem Produkt-Spektrum lässt keine aussagekräftigen CIS-Werte erkennen. Das Problem liegt vermutlich darin, dass die Komplexe mit 13 nicht mehr in der $^1\text{C}_4$ -D- sondern in $^4\text{C}_1$ -D-Konformation vorliegen, und damit einen Vergleich der vorhandenen Produkt- und Eduktspektren unmöglich macht. Mit dieser Annahme und den Ergebnissen des vergleichbaren Xylopyranosid-Versuches zuvor sind vermutlich die Komplexe $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me}-\beta\text{-D-Ribp}3\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^2, \text{N}^3)]^+$ (51) und $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me}-\beta\text{-D-Ribp}3\text{N}4\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^3, \text{O}^4)]^+$ (52) in der $^4\text{C}_1$ -D-Konformation entstanden (Abbildung 2.26). Die Zuordnung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum erfolgte mit Zuhilfenahme von DEPT-Spektren (Tabelle 2.21). Der dritte, schwache Signalsatz (Zuordnung geschätzt) dagegen ist wahrscheinlich aufgrund der geringen Verschiebungen ein Edukt-Derivat, doch fehlen für eine genauere Analyse zusätzliche Informationen.

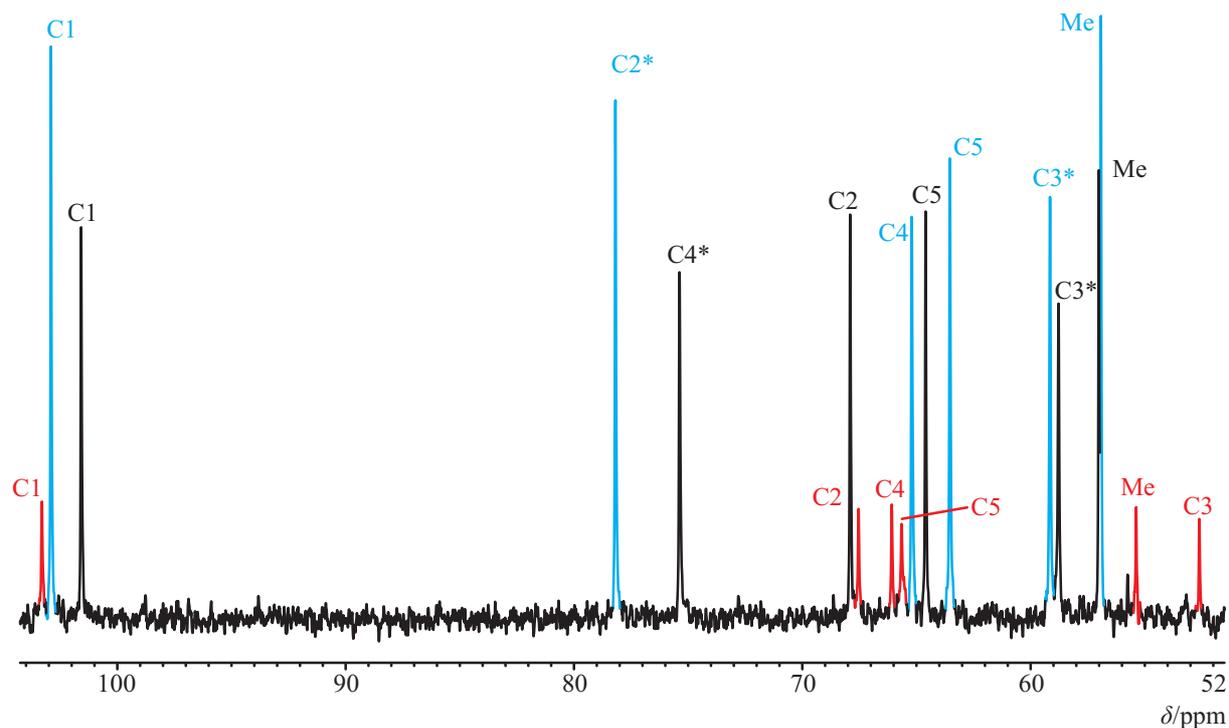


Abbildung 2.25: ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktion von Pd-en und Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-ribofuranosid in D_2O : **blau:** $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp3N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^2, \text{N}^3)]^+$ (**51**), **schwarz:** $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp3N4H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^3, \text{O}^4)]^+$ (**52**), **rot:** mögliches Edukt-Derivat. Die mit einem Stern markierten Signale kennzeichnen die Kohlenstoffatome, die direkt an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebunden sind.

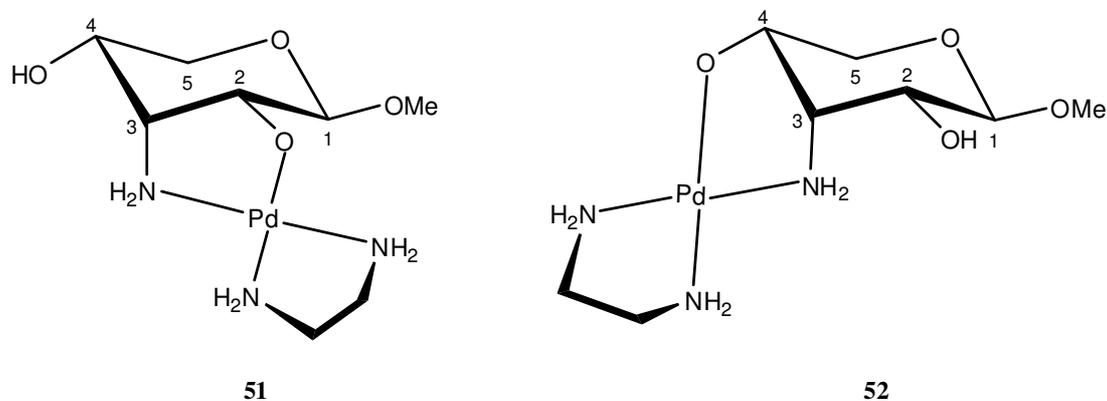


Abbildung 2.26: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp3N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^2, \text{N}^3)]^+$ (**51**) und $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp3N4H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^3, \text{O}^4)]^+$ (**52**).

Tabelle 2.21: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ /ppm) des $^4\text{C}_1$ -Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-ribofuranosid-Anteils in **51** und **52**.

		C1	C2	C3	C4	C5	OMe
51	δ	102.91	78.18	59.15	65.21	63.54	56.92
52	δ	101.58	67.91	58.78	75.38	64.60	57.01

2.2.4.2 Methyl-3-amino-3-deoxy- α -D-mannopyranosid und 3-Amino-3-deoxy-D-mannose

Mit der 3-Amino-3-deoxy-D-mannose liegt eine Hexose vor, die genug Metallbindungsstellen für eine Dimetallierung aufweist. Die Umsetzungen mit Pd-en erfolgen zuerst mit dem geschützten Methyl-3-amino-3-deoxy- α -D-mannopyranosid-Hydrochlorid und anschließend mit dem reduzierenden 3-Amino-3-deoxy-D-mannose-Hydrochlorid.

Für die Reaktion von Pd-en und Methyl-3-amino-3-deoxy- α -D-mannopyranosid-Hydrochlorid im Verhältnis 1:1 erwartet man, wie im Kapitel zuvor gezeigt, die beiden Koordinationsmuster über O2/N3 und N3/O4. Das ^{13}C -NMR-Spektrum für diesen Versuch zeigt genau diese Varianten: das Hauptprodukt $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp3N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^2, \text{N}^3)]^+$ (**53**) und das Nebenprodukt $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp3N4H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^3, \text{O}^4)]^+$ (**54**) in einem Verhältnis von ca. 2:1. Die Begünstigung von **53** liegt auch hier an der erhöhten Acidität der OH-Gruppe an C2. Die CIS-Werte (Tabelle 2.22) von C2/C3 in **53** sind mit 7–11 ppm etwas höher als die von C3/C4 in **54** mit 7–9 ppm. In beiden Fällen kommt es durch die Koordination von Palladium zur Ausbildung von Chelat-Fünfringen. In Abbildung 2.27 ist die Koordination in **53** und **54** veranschaulicht.

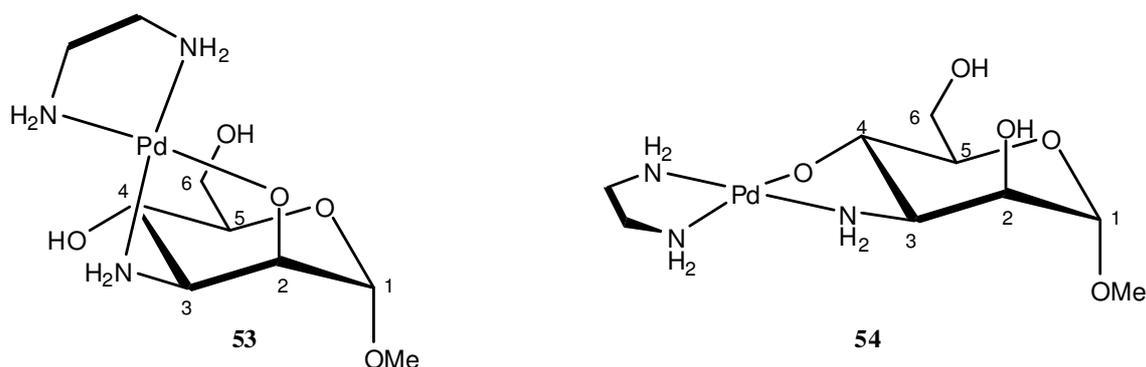


Abbildung 2.27: Veranschaulichung der Koordination in $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp3N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^2, \text{N}^3)]^+$ (**53**) und $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp3N4H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^3, \text{O}^4)]^+$ (**54**).

Verändert man das molare Reaktionsverhältnis von Pd-en zu Me- α -D-Manp3N · HCl auf 2:1,

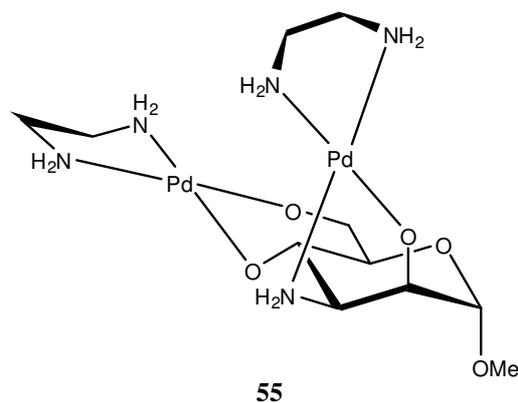


Abbildung 2.28: $[\{Pd(en)\}_2(Me-\alpha-D-Manp3N2,4,6H_3-\kappa O^2, N^3:\kappa O^{4,6})]^+$ (**55**).

wird neben den bekannten monometallierten Produkten **53** und **54** auch eine neue dimetallierte Spezies im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet. Hierbei handelt es sich um den Komplex $[\{Pd(en)\}_2(Me-\alpha-D-Manp3N2,4,6H_3-\kappa O^2, N^3:\kappa O^{4,6})]^+$ (**55**), in dem das zweite Pd(en)-Fragment einen Chelat-Sechsring an O4 und O6 aufbaut. Die CIS-Werte (Tabelle 2.22) für C4 und C6 fallen dadurch mit etwa 6–11 ppm etwas geringer aus im Vergleich zu den Werten eines Chelat-Fünfringes. Das Produktverhältnis von **53** : **54** : **55** liegt ungefähr bei 3 : 1 : 3.

Tabelle 2.22: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ ppm) des Methyl-3-amino-3-deoxy- α -D-mannopyranosid-Anteils in **53**, **54** und **55** im Vergleich zum Edukt in D_2O . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	OMe
Me- α -D-Manp3N · HCl*	δ	100.68	67.66	54.25	64.26	73.17	61.31	55.71
53	δ	100.77	78.61	61.47	66.28	72.76	61.74	55.01
	$\Delta\delta$	0.09	10.95	7.22	2.02	-0.41	0.43	0.09
54	δ	101.23	71.22	61.47	72.90	76.03	61.74	55.49
	$\Delta\delta$	0.55	3.56	7.22	8.64	2.86	0.43	0.55
55	δ	100.94	79.16	62.25	74.88	72.93	67.61	55.60
	$\Delta\delta$	0.26	11.50	8.00	10.62	-0.24	6.30	0.26

* NMR-Daten aus eigenen Messungen.

Umsetzungen von Pd-en mit dem 3-Amino-3-deoxy-D-mannose-Hydrochlorid im Verhältnis 1:1 zeigen laut ^{13}C -NMR-Spektroskopie durch die Möglichkeit der Konformationsänderung des Aminozuckers insgesamt vier verschiedene Produkte (Abbildung 2.29). Trotz des Wegfalls der Methylgruppe im Vergleich zum geschützten Derivat bleibt die OH-Gruppe am anomeren Kohlenstoffatom C1 unkoordiniert und Palladium bevorzugt, wie zuvor gesehen, die Bindungsstellen O2/N3 und N3/O4, jeweils im α - und β -Anomer. So entstehen die Komplexe $[Pd(en)(\alpha-D-Manp3N2H_{-1}-\kappa O^2, N^3)]^+$ (**56 α**), $[Pd(en)(\beta-D-Manp3N2H_{-1}-\kappa O^2, N^3)]^+$ (**56 β**), $[Pd(en)(\alpha-D-Manp3N4H_{-1}-\kappa N^3, O^4)]^+$ (**57 α**) und $[Pd(en)(\beta-D-Manp3N4H_{-1}-\kappa N^3, O^4)]^+$ (**57 β**). Durch einen Vergleich der Intensitäten der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum erkennt man deutlich, dass das α -Anomer aufgrund des anomeren Effektes deutlich bevorzugt gebildet wird. Wie bei den anderen 3-Amino-3-deoxy-Derivaten zuvor ist die Koordination über O2/N3 begünstigt. Aufgrund von Signalüberlagerungen sind die Kopplungskonstanten des dazugehörigen 1H -NMR-Spektrums nicht bestimmbar.

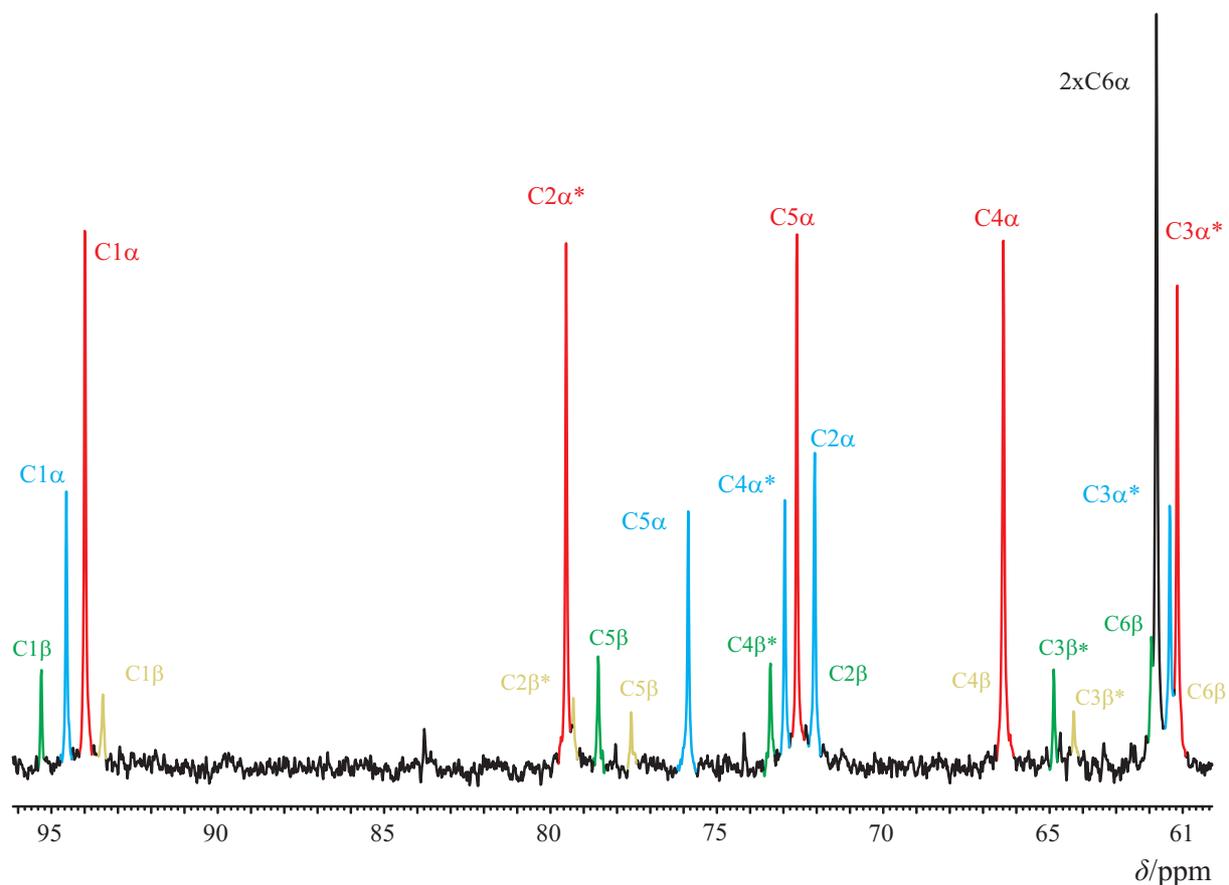


Abbildung 2.29: ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktion von Pd-en und 3-Amino-3-deoxy-D-mannose-Hydrochlorid: **rot:** $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Manp3N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^2, \text{N}^3)]^+$ (**56a**), **dunkelgelb:** $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Manp3N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^2, \text{N}^3)]^+$ (**56b**), **cyan:** $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Manp3N4H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^3, \text{O}^4)]^+$ (**57a**), **grün:** $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Manp3N4H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^3, \text{O}^4)]^+$ (**57b**). Die mit einem Stern markierten Signale kennzeichnen die Kohlenstoffatome, die direkt an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebunden sind.

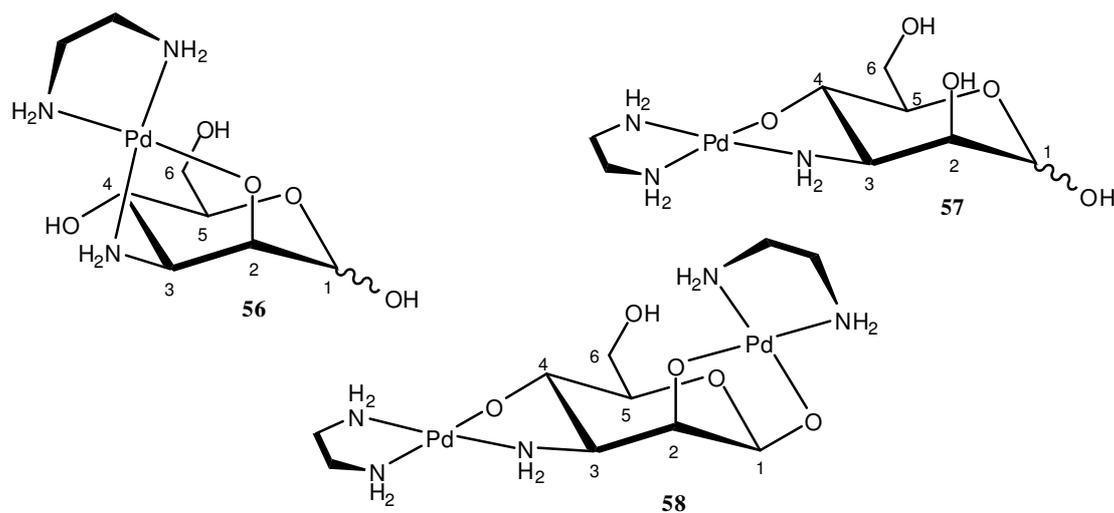


Abbildung 2.30: Veranschaulichung der Koordination in $[\text{Pd}(\text{en})(\text{D-Manp3N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^2, \text{N}^3)]^+$ (**56**), $[\text{Pd}(\text{en})(\text{D-Manp3N4H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^3, \text{O}^4)]^+$ (**57**) und $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Manp3N1,2,4H}_{-3}\text{-}\kappa\text{O}^{1,2}; \kappa\text{N}^3, \text{O}^4)]^+$ (**58**).

Durch Erhöhung der Pd-en Äquivalente auf zwei entsteht erwartungsgemäß nur noch der dimetallierte Komplex $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Manp3N1,2,4H}_3\text{-}\kappa\text{O}^{1,2};\kappa\text{N}^3,\text{O}^4)]^+$ (**58**). Durch die Zugabe eines zweiten Pd(en)-Fragments erfolgt die Koordination auch über den Sauerstoff des anomeren Kohlenstoffatoms und es entsteht ein Chelat-Fünfring an O1/O2. Durch die axiale Position von O2 kann dieser Chelat-Fünfring nur im β -Anomer gebildet werden. Die CIS-Werte für C1/C2 sind mit 14–15 ppm aufgrund der Dimetallierung sehr hoch, die für C3/C4 mit 6–10 ppm dagegen in dem typischen Bereich für eine Pd-Koordination (Tabelle 2.23). Die kleine Kopplungskonstante $^3J_{1,2}$ bestätigt die β -Konformation und alle weiteren Kopplungskonstanten (Tabelle 2.24) korrespondieren mit der Mannopyranose-Konfiguration.

Tabelle 2.23: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ ppm) des 3-Amino-3-deoxy-D-mannose-Anteils in **56**, **57** und **58** im Vergleich zum Edukt in D_2O . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
$\alpha\text{-D-Manp3N} \cdot \text{HCl}^*$	δ	94.03	68.44	54.00	64.33	72.96	61.36
56α	δ	93.99	79.54	61.13	66.41	72.65	61.82
	$\Delta\delta$	-0.04	11.10	7.13	2.08	-0.31	0.46
57α	δ	94.60	72.05	61.42	73.04	75.84	61.82
	$\Delta\delta$	0.57	3.61	7.42	8.71	2.88	0.46
$\beta\text{-D-Manp3N} \cdot \text{HCl}^*$	δ	94.35	68.77	56.48	64.28	77.76	61.42
56β	δ	93.48	79.37	64.30	66.41	77.62	61.82
	$\Delta\delta$	-0.87	10.60	7.82	2.13	-0.14	0.40
57β	δ	95.36	72.11	64.91	73.45	78.60	61.84
	$\Delta\delta$	1.01	3.34	8.43	9.17	0.84	0.42
58	δ	107.98	83.78	62.42	74.17	78.02	64.66
	$\Delta\delta$	13.63	15.01	5.94	9.89	0.26	3.24

* NMR-Daten aus eigenen Messungen.

Tabelle 2.24: $^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) von **58**. ^1H -NMR-Spektren gemessen in D_2O .

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6a}$	$^3J_{5,6b}$	$^2J_{6a,6b}$
58	1.5	3.3	10.8	9.5	≈ 1.9	7.7	≈ -12.3

2.2.5 D-Glycosylamine

Die in Kapitel 5.5.1 hergestellten und beschriebenen Aminozucker **1–9** verhalten sich ähnlich wie reduzierende Glycosen. In wässriger Lösung besteht ein Gleichgewicht zwischen der α/β -Konfiguration sowie zwischen der Pyranose- und Furanose-Konfiguration. Jedoch ist im Gegensatz zu den Glycosen nicht die α -Form, sondern die β -Form deutlich begünstigt, so dass in fast allen dargestellten Glycosylaminen hauptsächlich nur diese Form in Lösung vorliegt. Furanose-Formen spielen eine ähnlich untergeordnete Rolle und sind nur bei Ribosylamin (**1**) und Galactosylamin (**7**) beobachtbar.

Aufgrund der reduzierenden Eigenschaften der Glycosylamine müssen die Reaktionen bei ca. 4 °C durchgeführt werden, um eine vorzeitige Zersetzung der Aminozucker zu unterbinden.

Die analytische Herangehensweise bei den Pd(en)-Glycosylamin-Komplexen verläuft analog zu den Standardglycosen. Allerdings gibt es geringfügige Unterschiede bei der Interpretation von CIS-Werten, denn diese sind naturgemäß für Amino-tragende Kohlenstoffatome geringer, wobei dieser Wert zusätzlich nochmal durch die endständige Position am anomeren Kohlenstoffatom auf Werte von etwa 1–2 ppm sinkt. Diese Verringerung überträgt sich im geringeren Maße auch auf die CIS-Werte des Nachbarkohlenstoffatoms C2, die durch diesen Effekt bei ca. 4–6 ppm liegen.

Eine weitere Variation ist zusätzlich bei der $^3J_{1,2}$ -Kopplungskonstante zu beobachten, die bei einer Koordination von Palladium über N1/O2 sowohl für die α - als auch für die β -Konfiguration ca. 1–2 Hz höhere Werte erkennen lassen.

2.2.5.1 D-Ribosylamin

Setzt man D-Ribosylamin (**1**) mit Pd-en und Salpetersäure in einem molaren Verhältnis von 1:1:1 um, sieht man im ^{13}C -NMR-Spektrum nur den Komplex $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Ribp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]^+$ (**59**). Durch die Position der Aminogruppe an C1 ergeben sich bei einer Koordination von Pd^{II} in einem Chelat-Fünfring geringere CIS-Werte als bisher beobachtet. So weist das Amino-tragende Kohlenstoffatom C1 nur einen CIS von etwa 1 ppm auf, der von C2 liegt bei ungefähr 6 ppm. Die Konformation und Konfiguration des Komplexes kann über Kopplungskonstanten abgeleitet werden und lassen auf die β -Form in einer $^4\text{C}_1$ -Pyranose schließen. Die $^3J_{1,2}$ -Kopplungskonstante ist mit über 9 Hz ca. 1–2 Hz höher gegenüber C1-unsubstituierten Glycosen.

Wiederholt man diesen Versuch mit zwei Äquivalenten Pd-en, erhöht sich die Produktanzahl im ^{13}C -NMR-Spektrum auf drei. Neben geringen Mengen von **59** entsteht als Hauptprodukt der dimetallierte Komplex $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Ribp1N2,3,4H}_{-3}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**60**) und als weiteres Nebenprodukt möglicherweise der $^1\text{C}_4$ - α -D-dimetallierte Komplex $[\text{Pd}(\text{en})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Ribp1N2,3,4H}_{-3}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**61**) (Verhältnis **59** : **60** : **61** 2:8:1).

Durch den zusätzlich auftretenden CIS an C3 und C4 in **60** ist die Dimetallierung gut erkennbar und die Kopplungskonstanten bestätigen auch hier die β -Form in einer 4C_1 -D-Pyranose. Für den Komplex **61** war es nicht möglich Kopplungskonstanten zu bestimmen, so dass die Vermutung der 1C_4 - α -D-Form nicht abgesichert werden konnte.

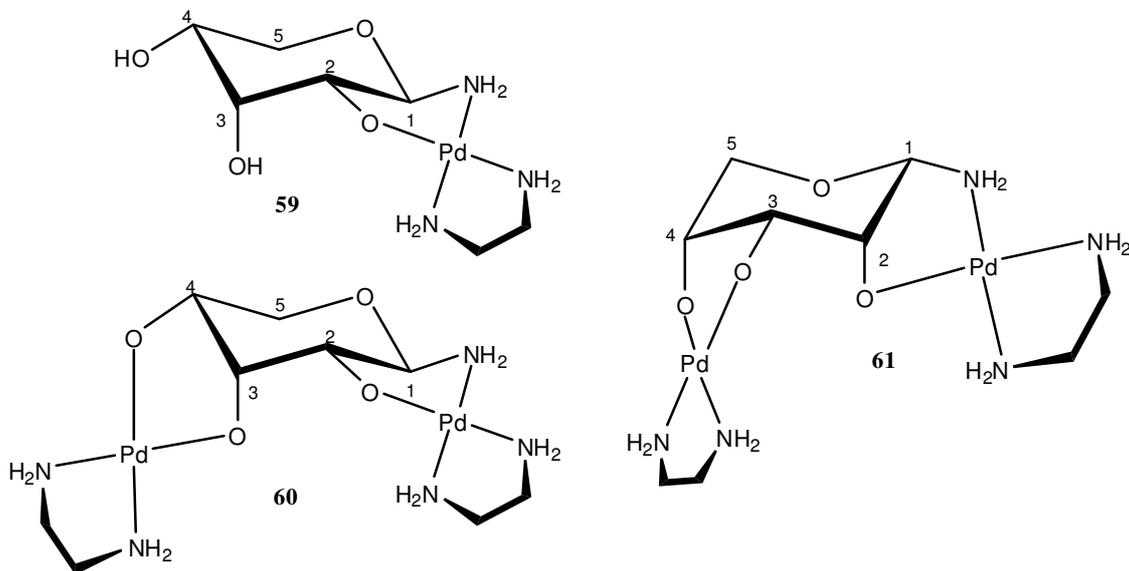


Abbildung 2.31: Veranschaulichung der Koordination in $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Ribp1N2H}_1\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]^+$ (**59**), $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Ribp1N2,3,4H}_3\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**60**) und $[\text{Pd}(\text{en})(^1C_4\text{-}\alpha\text{-D-Ribp1N2,3,4H}_3\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**61**).

Tabelle 2.25: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ ppm) des Ribosylamin-Anteils in **59**, **60** und **61** im Vergleich zum Edukt in D_2O . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5
$\beta\text{-D-Ribp1N}$ (1βp)	δ	83.29	72.90	71.95	68.36	64.84
59	δ	84.57	78.87	72.41	66.94	65.07
	$\Delta\delta$	1.28	5.97	0.46	-1.42	0.23
60	δ	85.19	79.02	83.85	77.55	68.34
	$\Delta\delta$	1.90	6.12	11.90	9.19	3.50
61	δ	85.84	76.70	82.61	71.70	61.24

Tabelle 2.26: $^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) von **1 β p**, **58** und **59**. ^1H -NMR-Spektren gemessen in D_2O .

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5a}$	$^3J_{4,5b}$	$^2J_{5a,5b}$
$\beta\text{-Ribp1N}$ (1βp)	8.0	2.6	2.6	4.8	8.0	-11.3
59	9.3	2.5	2.8	5.2	11.0	-11.0
60	9.5	≈ 2.4	≈ 2.4	5.7	11.2	-11.0

2.2.5.2 D-Arabinosylamin

D-Arabinosylamin (**2**) ist der einzige in dieser Arbeit vorkommende Aminozucker, der in Lösung in der ${}^1C_4\text{-}\alpha\text{-D}$ -Konformation vorliegt. Deshalb stellt sich die Frage, ob diese Konformation durch Koordination von Palladium(II) erhalten bleibt oder eventuell andere Formen angereichert werden können.

Die Umsetzung von Pd-en, D-Arabinosylamin (**2**) und Salpetersäure im Verhältnis 1:1:1 zeigt laut ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Analyse ausschließlich den Komplex $[\text{Pd}(\text{en})({}^1C_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]^+$ (**62**). Die Koordination erfolgt dabei über N1/O2 und lässt sich mittels der CIS-Werte der direkt gebundenen Kohlenstoffatome von etwa 1–5 ppm bestätigen. Die hohen Kopplungskonstanten ${}^3J_{1,2}$ und ${}^3J_{2,3}$ und die *gauche-gauche*-Stellung der H-Atome H5a und H5b zu H4 lassen erkennen, dass auch der Komplex in der ${}^1C_4\text{-}\alpha\text{-D}$ -Pyranose-Form vorliegen muss.

Diese Konformation ändert sich auch im dimetallierten Fall nicht. Die analoge Umsetzung mit zwei Äquivalenten Pd-en zeigt den Komplex $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2({}^1C_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1N2,3,4H}_{-3}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**63**) neben geringen Mengen von **62** (Verhältnis ca. 5:1). Die einzige Veränderung gegenüber **62** sind die zusätzlichen CIS-Werte von C3 und C4, die die Koordination von O3/O4 bestätigen. Die Veranschaulichung der Koordination, die ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Daten und die Kopplungskonstanten der Arabinosylamin-Komplexe sind in der Abbildung 2.32 und den Tabelle 2.27 und Tabelle 2.28 zusammengefasst.

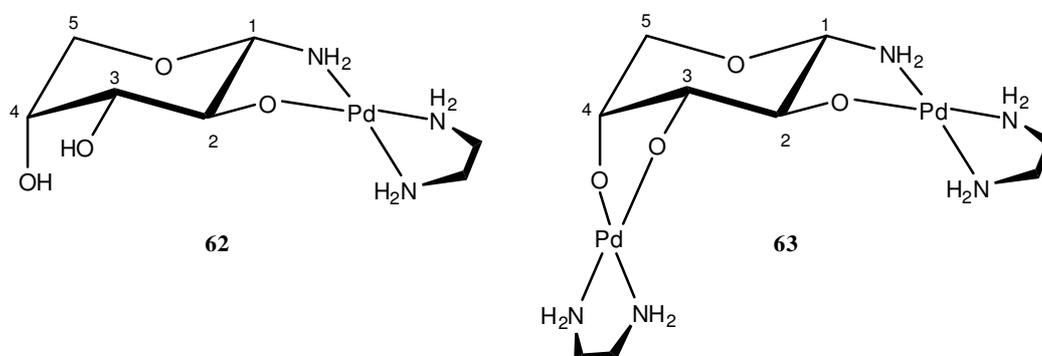


Abbildung 2.32: Veranschaulichung der Koordination von $[\text{Pd}(\text{en})({}^1C_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]^+$ (**62**) und $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2({}^1C_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1N2,3,4H}_{-3}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**63**).

Tabelle 2.27: ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen (δ /ppm) des Arabinosylamin-Anteils in **62** und **63** im Vergleich zum Edukt in D_2O . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5
${}^1C_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1N}$ (2ap)	δ	87.49	73.50	74.56	70.35	65.64
62	δ	88.71	77.91	75.65	70.82	69.03
	$\Delta\delta$	1.22	4.41	1.09	0.47	3.39
63	δ	88.43	79.09	85.43	81.64	69.95
	$\Delta\delta$	0.94	5.59	10.87	11.29	4.31

Tabelle 2.28: $^3J_{H,H}$ - und $^2J_{H,H}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) von **2ap**, **62** und **63**. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gemessen in D_2O .

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5a}$	$^3J_{4,5b}$	$^2J_{5a,5b}$
$^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1N}$ (2ap)	8.8	9.6	≈ 3.5	≈ 2.0	≈ 2.0	-12.9
62	9.1	9.6	3.6	1.7	≈ 1.5	-12.9
63	9.2	9.0	4.0	-	-	-

2.2.5.3 D-Xylosylamin und D-Glucosylamin

Die beiden Aminozucker D-Xylosylamin (**3**) und D-Glucosylamin (**5**) verhalten sich durch ihren verwandten chemischen Aufbau auch koordinationschemisch ähnlich. So zeigen beide Zucker bei der Reaktion mit einem Äquivalent Pd-en und Säure nur die Koordination von Palladium(II) an N1 und O2 über einen Chelat-Fünfring, jeweils nur als β -Anomer. Mit D-Xylosylamin entsteht der Komplex $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Xylp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]^+$ (**64**) und mit D-Glucosylamin der Komplex $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Glcp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]^+$ (**66**). Die CIS-Werte für C1 und C2 in **64** und **66** sind mit 1–5 ppm vergleichbar hoch. Ebenso die Kopplungskonstanten, die jeweils der $^4\text{C}_1\text{-}\beta\text{-D-Pyranose}$ -Form entsprechen.

Dieses analoge Verhalten setzt sich auch bei der Dimetallierung fort: Die Reaktionen mit jeweils zwei Äquivalenten Pd-en zeigen als Hauptprodukte die dimetallierten Komplexe über N1/O2-O3/O4 in der β -Form und als Nebenprodukt die entsprechende α -Form. Daneben sind als weitere Nebenprodukte die jeweils monometallierten Komplexe **64** und **66** zu sehen. Mit D-Xylosylamin entstehen die neuen Komplexe $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Xylp1N2,3,4H}_{-3}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**65 β**) und $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\alpha\text{-D-Xylp1N2,3,4H}_{-3}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**65 α**), mit D-Glucosylamin die Komplexe $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Glcp1N2,3,4H}_{-3}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**67 β**) und $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\alpha\text{-D-Glcp1N2,3,4H}_{-3}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**67 α**). Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der 2:1-Ansätze sind in Abbildung 2.34/Abbildung 2.35 dargestellt und die Formeln der Komplexe in Abbildung 2.33.

Über die CIS-Werte von C3 und C4 in den Komplexen **65 β** und **67 β** , die erneut fast gleich groß für beide Aminozucker ausfallen, ist die Koordination des zweiten Pd(en)-Fragments an O3/O4 erkennbar. Für die α -Spezies **65 α** und **67 α** können keine CIS-Werte angegeben werden, da das jeweils benötigte α -Anomer in den Referenz-Edukt-Spektren nicht zu sehen ist.

Aufgrund von starken Überlagerungen und zu geringen Peakintensitäten ist für die Komplexe **65 α** , **65 β** und **67 α** nur die Ermittlung der jeweiligen $^3J_{1,2}$ -Kopplungskonstanten möglich. Die Werte dieser Konstanten von 5–9 Hz bestätigen die vorliegenden α - und β -Konfigurationen und zeigen, dass die leichte Erhöhung der Kopplungskonstante gegenüber Standard-Glycosen auch für α -Anomere beobachtet werden kann.

Die ermittelten $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten in **67 β** zeigen deutlich, dass der Komplex erneut als 4C_1 - β -D-Pyranose-Form vorliegt. In den Tabelle 2.29 und Tabelle 2.30 sind die ^{13}C -NMR-Verschiebungen und die Kopplungskonstanten der Xylosylamin- und Glucosylamin-Komplexe zusammengefasst.

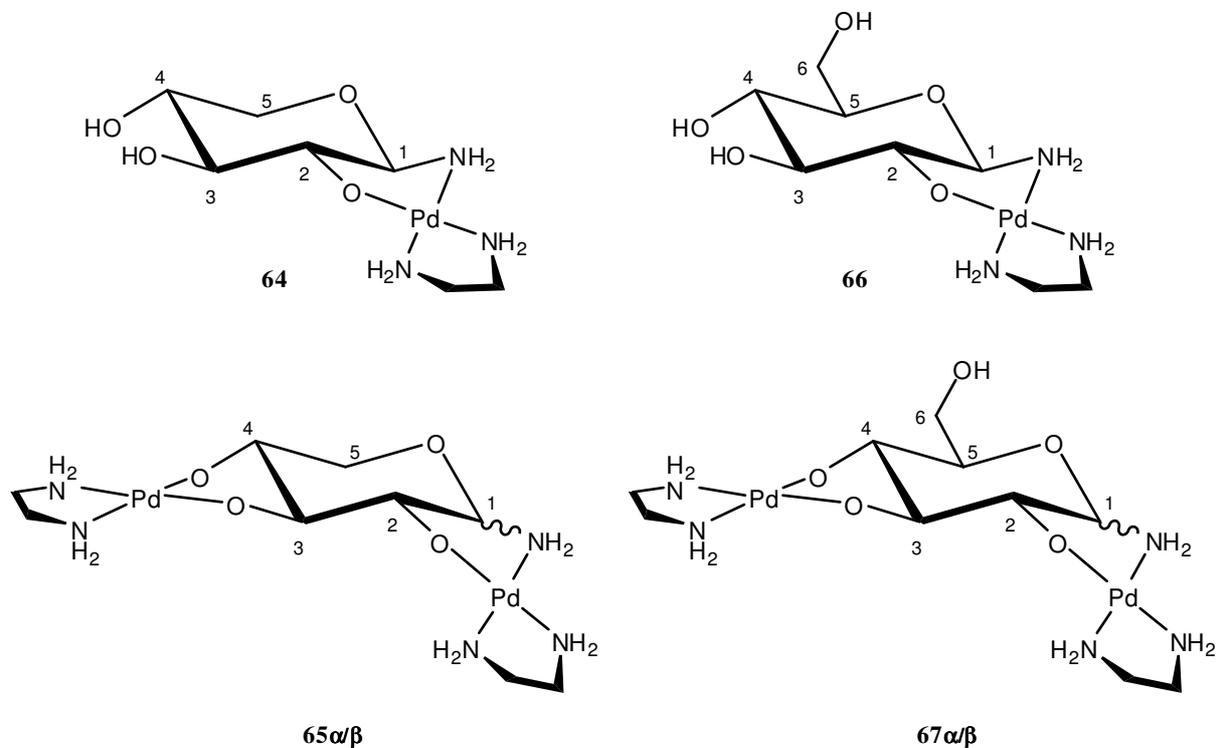


Abbildung 2.33: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Xylp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]^+$ (**64**), $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\alpha/\beta\text{-D-Xylp1N2,3,4H}_{-3}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**65 $\alpha\beta$**), $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Glcp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]^+$ (**66**) und $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\alpha/\beta\text{-D-Glcp1N2,3,4H}_{-3}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**67 $\alpha\beta$**).

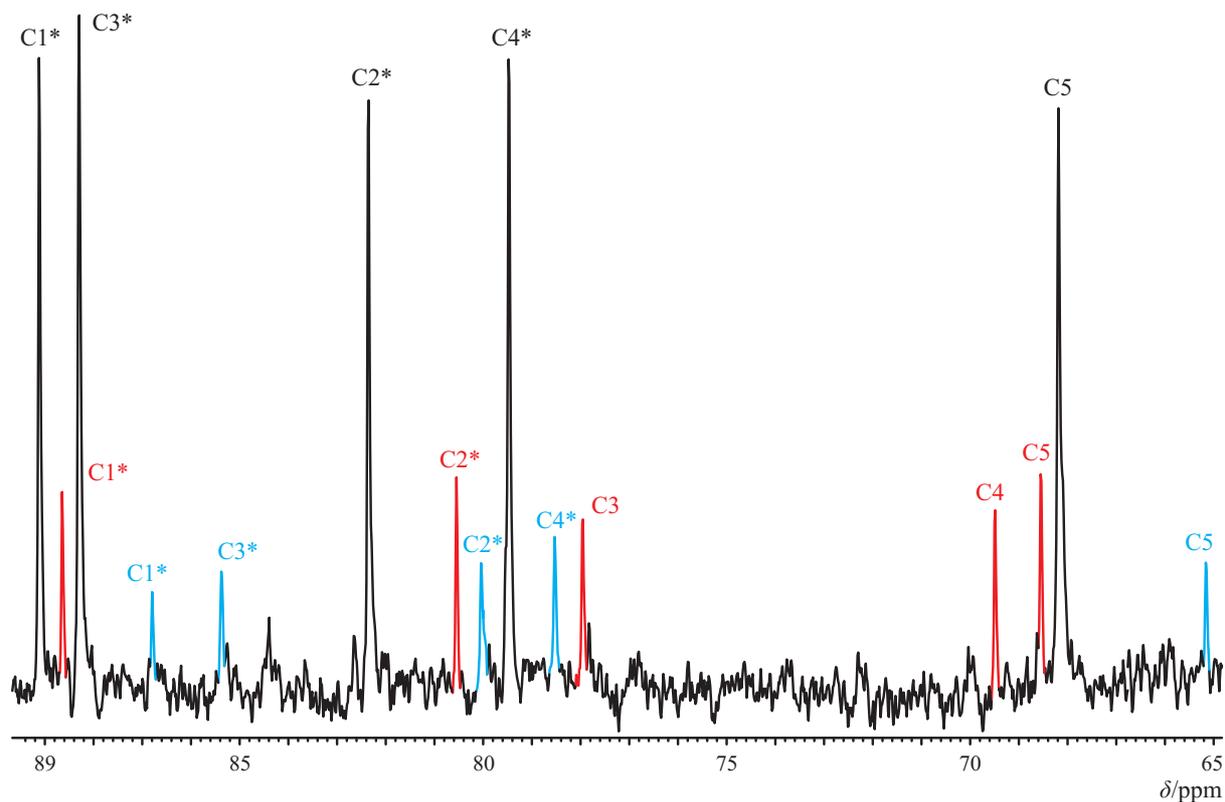


Abbildung 2.34: ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktion von 2 Äquivalenten Pd-en, HIO_3 und D-Xylosylamin: schwarz: $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Xylp1N2,3,4H}_3\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**65 β**), hellblau: $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\alpha\text{-D-Xylp1N2,3,4H}_3\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**65 α**), rot: $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Xylp1N2H}_1\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]^+$ (**64**). Die mit einem Stern markierten Signale kennzeichnen die Kohlenstoffatome, die direkt an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebunden sind.

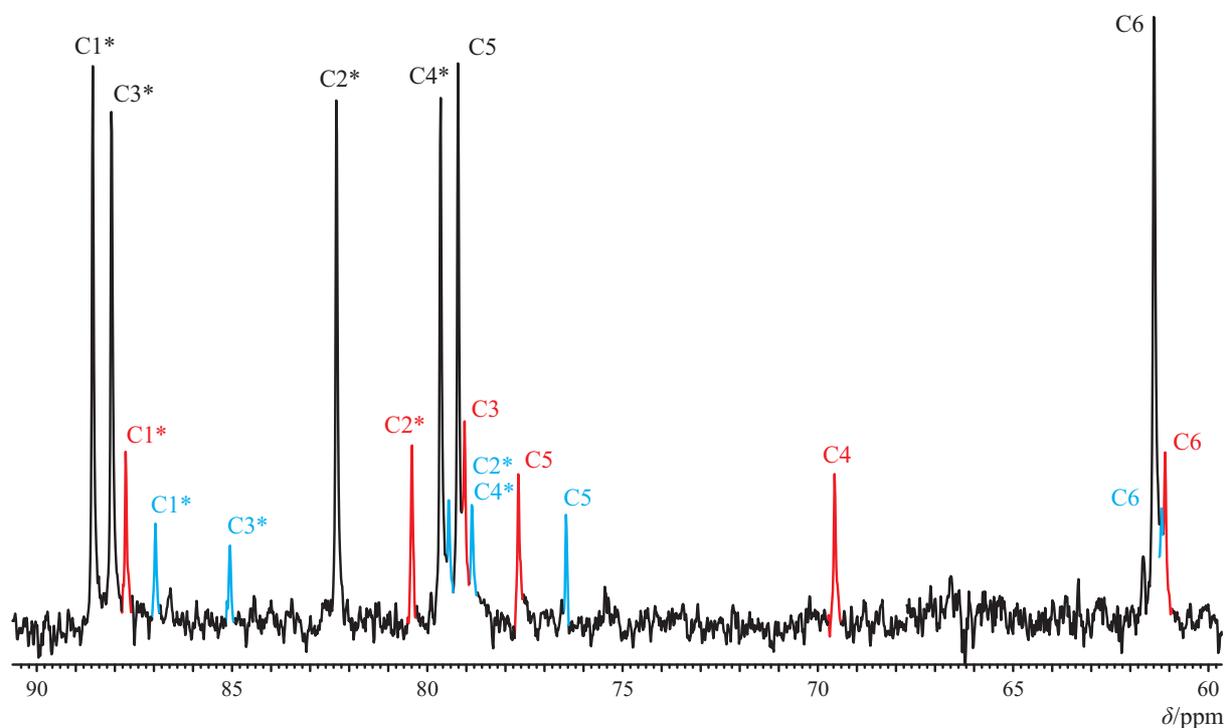


Abbildung 2.35: ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktion von 2 Äquivalenten Pd-en, HNO_3 und D-Glucosylamin: schwarz: $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Glcp1N2,3,4H}_3\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**67 β**), hellblau: $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\alpha\text{-D-Glcp1N2,3,4H}_3\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**67 α**), rot: $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Glcp1N2H}_1\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]^+$ (**66**). Die mit einem Stern markierten Signale kennzeichnen die Kohlenstoffatome, die direkt an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebunden sind.

Tabelle 2.29: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ ppm) des Xylosylamin-Anteils in **64**, **65** und des Glucosylamin-Anteils in **66**, **67** im Vergleich zum Edukt in D_2O . Für die α -Anomer-Edukte liegen keine Verschiebungen vor. Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	
β -Xylp1N (3βp)	δ	87.45	75.78	78.18	71.04	67.83	
64	δ	88.65	80.56	77.98	69.50	68.57	
	$\Delta\delta$	1.20	4.78	-0.20	-1.54	0.74	
65β	δ	89.12	82.35	88.30	79.48	68.19	
	$\Delta\delta$	1.67	6.57	10.12	8.44	0.36	
65α	δ	86.80	80.05	85.38	78.53	65.17	
		C1	C2	C3	C4	C5	C6
β -Glc p1N (5βp)	δ	86.60	75.86	78.11	71.39	78.44	62.42
66	δ	87.72	80.38	79.07	69.61	77.66	61.16
	$\Delta\delta$	1.12	4.52	0.96	-1.78	-0.78	-1.26
67β	δ	88.57	82.33	88.09	79.66	79.21	61.40
	$\Delta\delta$	1.97	6.47	9.98	8.27	0.77	-1.02
67α	δ	86.95	79.46	85.04	78.86	76.45	61.11

Tabelle 2.30: $^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) von **64**, **65**, **66** und **67**. ^1H -NMR-Spektren gemessen in D_2O .

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5a}$	$^3J_{4,5b}$	$^2J_{5a,5b}$	
β -Xylp1N (3βp)	8.5	9.0	9.3	5.5	10.8	-11.5	
64	8.9	9.2	8.9	5.3	-	-11.6	
65β	8.9	-	-	-	-	-	
65α	5.6	-	-	-	-	-	
	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6a}$	$^3J_{5,6b}$	$^2J_{6a,6b}$
β -Glc p1N (5βp)	8.5	9.1	8.8	-	2.2	5.5	-12.1
66	8.9	8.9	8.6	-	≈ 2.2	5.6	-12.5
67β	9.2	8.9	8.9	8.9	-	-	-
67α	5.3	-	-	-	-	-	-

2.2.5.4 D-Lyxosylamin und D-Mannosylamin

Die Glycosylamine D-Lyxosylamin (**4**) und D-Mannosylamin (**6**) werden ebenfalls infolge ihrer verwandten Struktur zusammen betrachtet. Jedoch kommt es bei der Umsetzung von **4** und **6** mit einem Äquivalent Pd-en und Säure doch zu deutlichen Unterschieden. Bildet sich für das D-Mannosylamin ausschließlich der erwartete monometallierte Komplex $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Manp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]^+$ (**69**) in der ${}^4\text{C}_1\text{-D}$ -Konformation, entsteht bei der Reaktion mit D-Lyxosylamin als Hauptprodukt $[\text{Pd}(\text{en})({}^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Lyxp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]^+$ (**68a**) in der seltenen ${}^1\text{C}_4\text{-D}$ -Konformation und als Nebenprodukt $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Lyxp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]^+$ (**68b**). Hierbei ist das Produktverhältnis ca. 3:1.

Die hohe ${}^3J_{1,2}$ -Kopplungskonstante in **68a** deutet eine *trans*-Stellung der Wasserstoffatome H1 und H2 zueinander an und die fast gleich niedrigen ${}^3J_{4,5a}$ -, ${}^3J_{4,5b}$ -Kopplungskonstanten eine *gauche-gauche* Wechselwirkung von H4 zu H5a und H5b. Zusammen betrachtet ist dies nur in der ${}^4\text{C}_1\text{-}\alpha\text{-D}$ -Pyranose-Konformation möglich. Da diese Form im Referenzspektrum von **4** nicht vorhanden ist, können keine CIS-Werte bestimmt werden. Durch die ermittelte ${}^4\text{C}_1\text{-}\alpha\text{-D}$ -Konfiguration, begünstigt durch die axiale Position der Aminogruppe, und die zwingende Amino-Koordination kommt für **68a** nur eine Koordination von Palladium an N1 und O2 über einen Chelat-Fünfring in Frage.

Die einzig bestimmbare Kopplungskonstante ${}^3J_{1,2}$ von **68b** deutet für die *lyxo*-Konfiguration die β -Form an, jedoch sind die CIS-Werte von **68b** ungewöhnlich. Möglicherweise liegt hier eine Fluktuation zwischen der ${}^4\text{C}_1\text{-}\beta\text{-D}$ - und der ${}^1\text{C}_4\text{-}\beta\text{-D}$ -Konformation vor, wodurch die CIS-Werte verfälscht werden. Die Daten für **69** weichen mit einer niedrigeren ${}^3J_{1,2}$ -Kopplungskonstante und höheren CIS-Werten von den Werten der Lyxosylamin-Komplexe ab, bestätigen aber das gleiche Koordinationsverhalten wie in **68b**.

Eine Erhöhung der Pd-en-Äquivalente auf zwei oder mehr zeigt für die Reaktionen mit **4** und **6** die gleiche Problematik. Es entsteht jeweils eine Vielzahl an Isomeren, die zwar eine höher metallierte Spezies vermuten lassen, jedoch durch das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis und der hohen Zahl an Signalen keine Zuordnung möglich machen. Deshalb ist an dieser Stelle keine nähere Charakterisierung höher metallierter D-Lyxosylamin- und D-Mannosylamin-Komplexe möglich.

Die Komplexe **68** und **69** sind in Abbildung 2.36 grafisch dargestellt und deren ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen und Kopplungskonstanten in den Tabelle 2.31 und Tabelle 2.32 aufgelistet.

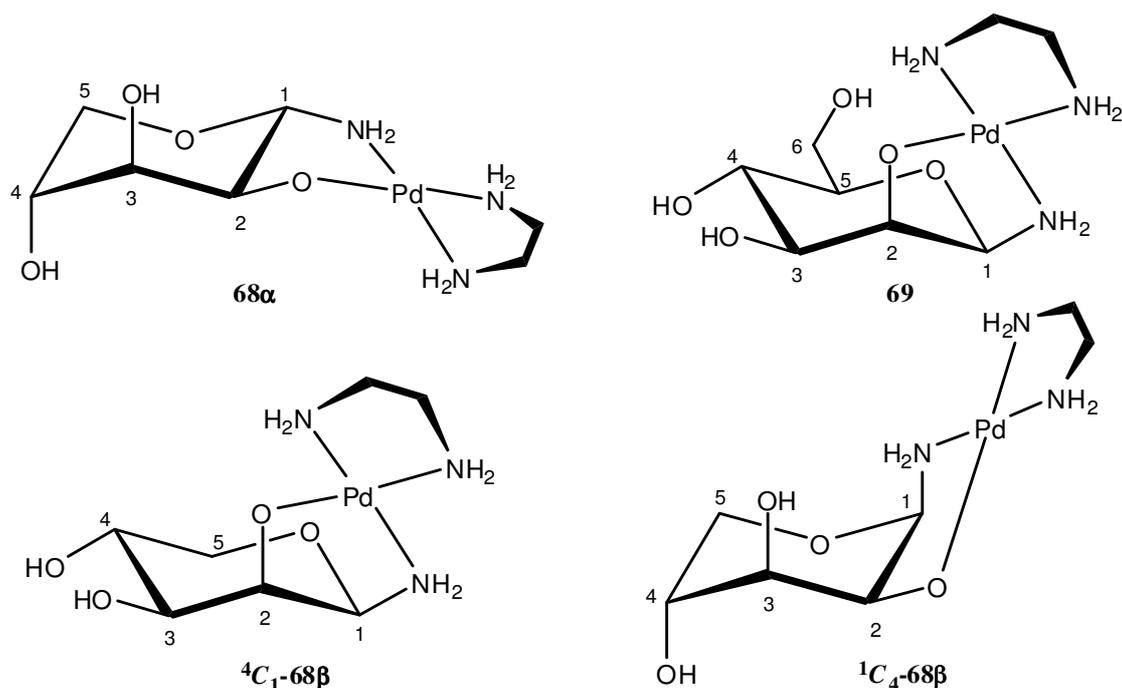


Abbildung 2.36: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Pd}(\text{en})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Lyx}p1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]^+$ (**68α**), $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Lyx}p1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]^+$ (**68β**) und $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Man}p1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]^+$ (**69**).

Tabelle 2.31: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ /ppm) des Lyxosylamin-Anteils in **68** und des Mannosylamin-Anteils in **69** im Vergleich zum Edukt in D_2O . Für das $^1\text{C}_4\text{-}\alpha$ -Anomer-Edukt des Lyxosylamins liegen keine Verschiebungen vor. Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	
$\beta\text{-Lyxp}1\text{N}$ (4βp)	δ	84.91	72.62	75.40	67.83	67.89	
68β	δ	87.88	74.87	71.24	67.51	63.87	
	$\Delta\delta$	2.97	2.25	-4.16	-0.32	-4.02	
68α	δ	84.21	75.61	72.20	69.14	67.77	
		C1	C2	C3	C4	C5	C6
$\beta\text{-Man}p1\text{N}$ (6βp)	δ	84.05	72.82	75.39	68.45	78.77	62.74
69	δ	89.21	80.01	72.62	67.23	78.77	61.71
	$\Delta\delta$	5.16	7.19	-2.77	-1.22	0.0	-1.03

Tabelle 2.32: $^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) von **4βp**, **68**, **6βp** und **69**. ^1H -NMR-Spektren gemessen in D_2O .

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5a}$	$^3J_{4,5b}$	$^2J_{5a,5b}$	
$\beta\text{-Lyxp}1\text{N}$ (4βp)	1.1	3.3	9.6	5.5	10.4	-11.0	
68β	≈3.3	-	-	-	-	-	
68α	9.5	≈3.3	≈3.3	≈1.5	≈1.5	-12.9	
	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6a}$	$^3J_{5,6b}$	$^2J_{6a,6b}$
$\beta\text{-Man}p1\text{N}$ (6βp)	1.1	3.0	9.3	9.3	2.1	6.4	-11.5
69	1.2	-	-	≈9.3	2.1	6.8	-12.2

2.2.5.5 D-Galactosylamin

Das D-Galactosylamin (**7**) ist eines der wenigen Glycosylamine, die in Lösung neben der β - auch in der α -Form vorkommen. Ähnlich zu der normalen D-Galactose sind in den ^{13}C -NMR-Edukt-Spektren auch α/β -Furanosen zu sehen, jedoch deutlich intensiver. In $\text{DMSO-}d_6$ ist das Verhältnis der Isomere α -Pyranose : β -Pyranose : α -Furanose : β -Furanose 12 : 1 : 4 : 3. Somit stellt die normalerweise bevorzugte β -Pyranose in **7** eine Minderspezies dar. In wässriger Lösung steigt der Anteil der Furanose-Formen auf fast 50 % an, so dass ein Verhältnis von ca. 5 : 3 : 4 : 4 vorliegt, ohne Hydrolyse-Produkte mit einzurechnen. Diese haben, aufgrund der Instabilität des Galactosylamins, einen Gesamtanteil von ca. 25 %.

Trotz der starken Neigung zu Furanose- und α -Form wird bei der Umsetzung von **7** mit einem Äquivalent Pd-en und Säure fast nur der Komplex $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Galp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]^+$ (**70**) gebildet. Zusätzlich liegen noch weitere sehr schwache Signalsätze vor (Anteil ca. 15 %), jedoch können diese nicht zugeordnet werden. Die CIS-Werte von C1 und C2 in **70** liegen mit ca. 2–7 ppm wieder in dem typischen Pd-Koordinationsbereich für Glycosylamine und die Kopplungskonstanten bestätigen die β -Pyranose für die *arabino*-Konfiguration.

Die Furanose-Formen bekommen auch bei der Umsetzung mit zwei Äquivalenten Pd-en keine größere Bedeutung. Es entsteht als Hauptprodukt erneut die β -Pyranose $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Galp1N2,3,4H}_{-3}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**71**) dimetalliert über N1/O2 und O3/O4. Der zusätzlich auftretende CIS an C3 und C4 von jeweils ca. 10 ppm und die Kopplungskonstanten, die nahezu identisch mit den Werten aus **70** sind, belegen diesen Befund. Auch diesmal sind zwei sehr schwache Signalsätze zu sehen, die einerseits die Monometallierung in **70** andererseits eventuell eine Furanose-Spezies erkennen lassen (Anteil ca. 20 %). Indiz hierfür ist ein Signal im Tieffeld bei ca. 99 ppm, das zu einer koordinierten β -Furanose passen könnte. Jedoch sind die dazugehörigen restlichen Signale aufgrund von Überlagerungen und zu geringen Peakintensitäten nicht zuzuordnen. Eine stärkere Präsenz der dimetallierten Furanose wäre zu erwarten gewesen, da bei der vergleichbaren D-Galactose der 1,3-Bindungsmodus durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke von der OH-Gruppe an C2 zu O5 stabilisiert wird und den dimetallierten Furanose Komplex $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Galf1,3,5,6H}_{-4}\text{-}\kappa\text{O}^{1,3}:\kappa\text{O}^{5,6})]$ zu einem der Hauptprodukte macht.^[33,38]

In der folgenden Abbildung 2.37 sind die Komplexe **70** und **71** räumlich dargestellt und in den Tabelle 2.33 und Tabelle 2.34 die experimentellen NMR-Daten zusammengefasst.

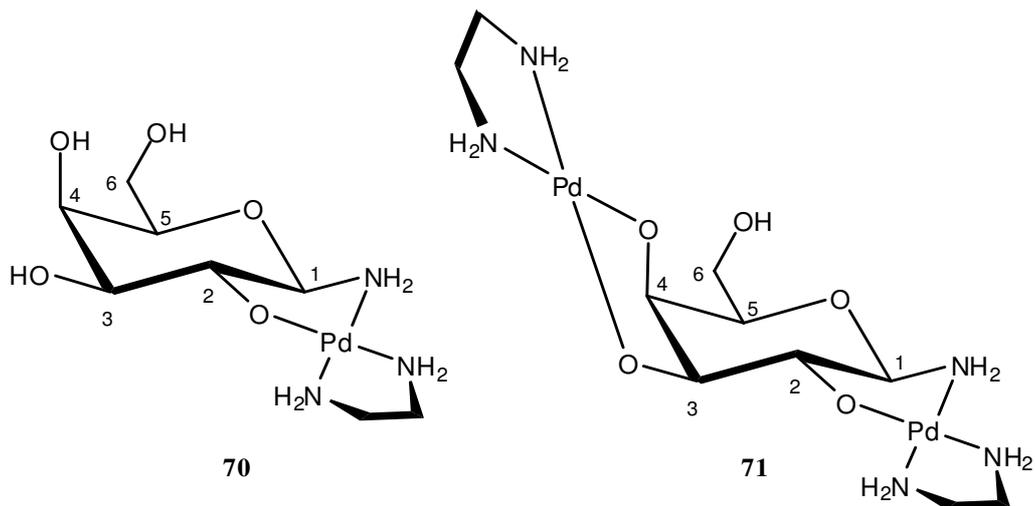


Abbildung 2.37: Produkte der Umsetzungen von D-Galactosylamin (7) und Pd-en.

Tabelle 2.33: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ ppm) des Galactosylamin-Anteils in **70** und **71** im Vergleich zum Edukt in D_2O . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
β -Galp1N (7βp)	δ	86.15	72.63	74.05	69.61	76.60	61.81
70	δ	87.96	79.16	75.08	68.80	77.49	61.31
	$\Delta\delta$	1.81	6.53	1.03	-0.81	0.89	-0.50
71	δ	87.99	81.54	85.69	79.47	78.55	62.36
	$\Delta\delta$	1.84	8.91	11.64	9.86	1.95	0.55

Tabelle 2.34: $^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) von **7 β p**, **70** und **71**. ^1H -NMR-Spektren gemessen in D_2O .

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6a}$	$^3J_{5,6b}$	$^2J_{6a,6b}$
β -Galp1N (7βp)	8.8	9.3	3.3	3.6	2.6	7.7	-
70	8.9	9.8	3.6	-	-	-	-
71	9.1	9.1	3.9	-	-	-	-

2.2.5.6 2-Deoxy-*arabino*-D-hexosylamin und 2-Deoxy-*lyxo*-D-hexosylamin

Die letzten zu untersuchenden Glycosylamine 2-Deoxy-*arabino*-D-hexosylamin (**8**) und 2-Deoxy-*lyxo*-D-hexosylamin (**9**) stellen eine besondere Gruppe dar. Durch das Fehlen der Hydroxyl-Funktion an C2 ist für die Koordination an Palladium(II) der bevorzugte 1,2-Bindungsmodus an der Aminogruppe nicht möglich. Da die Aminogruppe immer an der Pd-Koordination beteiligt ist, muss es zu einem 1,3-Bindungsmodus kommen, der den Zucker in eine Furanose-Form zwingt. Die einzige Alternative, eine ¹C₄-D-Pyranose, ist für Hexosen aufgrund der axialen Stellung der Hydroxymethylgruppe an C5 energetisch zu ungünstig.

Setzt man **8** und **9** jeweils mit Pd-en und Säure in einem molaren Verhältnis von 1:1:1 um, entstehen laut ¹³C-NMR-Analyse ausschließlich die erwarteten β-Furanose-Komplexe [Pd(en)(β-D-*ara*-dHexf1N3H₋₁-κN¹,O³)]⁺ (**72**) und [Pd(en)(β-D-*lyx*-dHexf1N3H₋₁-κN¹,O³)]⁺ (**74**). Dadurch, dass keine Furanose-Formen in den jeweiligen Edukt-Spektren zugeordnet werden konnten, können keine CIS-Werte angegeben werden. Jedoch sprechen die hohen Verschiebungen der C4-Signale und die Kopplungskonstante ³J_{1,2b} der jeweiligen Komplexe für die β-Furanose-Form.

Eine Erhöhung der Pd-Äquivalente auf zwei führt zu den dimetallierten β-Furanose-Komplexen [{Pd(en)}₂(β-D-*ara*-dHexf1N3,5,6H₋₃-κN¹,O³:κO^{5,6})]⁺ (**73**) und [{Pd(en)}₂(β-D-*lyx*-dHexf1N3,5,6H₋₃-κN¹,O³:κO^{5,6})]⁺ (**75**) mit Koordination von Palladium(II) an N1/O3 und O5/O6. Der direkte Vergleich der Verschiebungen der monometallierten Komplexe **72/74** mit **73/75** lässt indirekte CIS-Werte an C5 und C6 mit ca. 10 ppm erkennen. Aufgrund unzureichender ¹H-NMR-Spektren können nur die ³J_{1,2}-Kopplungskonstanten (<1 und 5.8) bestimmt werden, die aber die β-Konformation belegen.

Eine Auflistung der experimentellen NMR-Daten und der Kopplungskonstanten der Deoxyhexosylamin-Komplexe sind in den Tabelle 2.35 und Tabelle 2.36 zusammengefasst, die Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen **72–75** in Abbildung 2.38.

Tabelle 2.35: ¹³C-NMR-Verschiebungen (δ/ppm) des 2-Deoxy-*arabino*-D-hexosylamin-Anteils in **72** und **73** und des 2-Deoxy-*lyxo*-D-hexosylamin-Anteils in **74** und **75**.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
β-D- <i>ara</i> -dHexp1N (8βp)	δ	83.11	41.16	72.80	72.58	78.59	62.57
72	δ	85.19	43.11	70.95	81.92	70.57	64.68
73	δ	86.15	41.93	72.60	78.41	80.91	70.42
β-D- <i>lyx</i> -dHexp1N (9βp)	δ	83.32	36.31	70.06	68.33	77.72	63.09
74	δ	91.45	42.46	72.26	82.96	73.58	63.33
75	δ	92.10	42.11	73.78	82.14	82.38	73.09

Tabelle 2.36: $^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) von **8βp**, **72**, **73**, **9βp**, **74** und **75**. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gemessen in D_2O .

	$^3J_{1,2a}$	$^3J_{1,2b}$	$^2J_{2a,2b}$	$^3J_{2a,3}$	$^3J_{2b,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6a}$	$^3J_{5,6b}$	$^2J_{6a,6b}$
$\beta\text{-D-ara-dHexp1N}$ (8βp) [*]	-	9.6	-12.0	4.7	-	7.8	7.8	-	-	-
72	6.1	< 1	≈ -13.9	4.4	-	-	3.2	2.9	10.6	-12.1
73	5.8	< 1	-	-	-	-	-	-	-	-
$\beta\text{-D-lyx-dHexp1N}$ (9βp)	2.2	10.7	-12.0	4.7	10.0	5.2	6.6	-	-	-
74	5.5	< 1	-13.7	4.2	-	-	3.6	-	-	-
75	5.8	< 1	-	-	-	-	-	-	-	-

* gemessen in $\text{DMSO-}d_6$

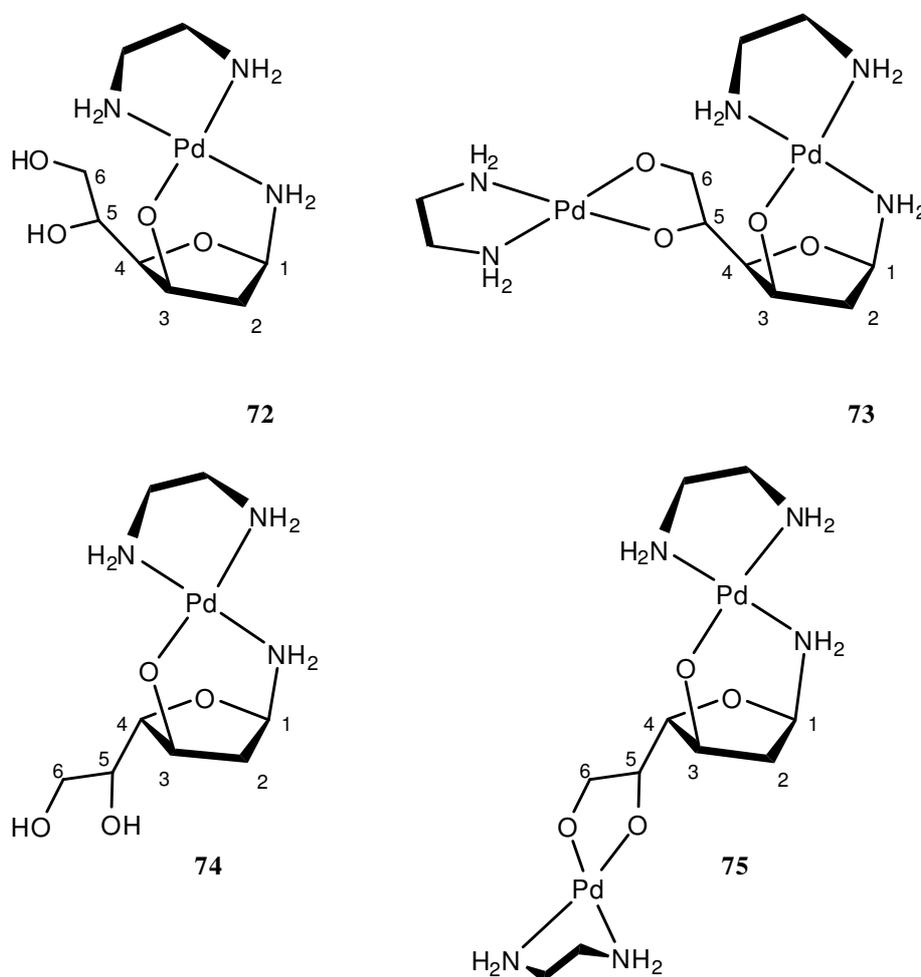


Abbildung 2.38: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-ara-dHexp1N3H}_1\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^3)]^+$ (**72**), $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-ara-dHexp1N3,5,6H}_3\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^3:\kappa\text{O}^{5,6})]^+$ (**73**), $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-lyx-dHexp1N3H}_1\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^3)]^+$ (**74**) und $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-lyx-dHexp1N3,5,6H}_3\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^3:\kappa\text{O}^{5,6})]^+$ (**75**).

2.2.6 2-Amino-2-deoxy-pentosen

In Vorarbeiten wurde das Koordinationsverhalten der geläufigen 2-Amino-2-deoxy-Zucker D-Glucosamin, D-Mannosamin und D-Galactosamin gegenüber Palladium(II) untersucht.^[16] Um weitere Informationen dieser Zuckerderivate zu erhalten und die Ligandenvielfalt zu erhöhen, wurden D-Lyxosamin-Hydrochlorid (**29**) und D-Xylosamin-Hydrochlorid (**36**) synthetisiert (Kapitel 2.1.4). Durch die verwandten Strukturen zu Glucosamin und Mannosamin gilt es, mögliche Unterschiede und Gemeinsamkeiten gegenüber der Koordinationsfähigkeit mit Palladium(II) auszumachen.

D-Lyxosamin

Eine 1:1-Umsetzung von D-Lyxosamin-Hydrochlorid (**29**) und Pd-en zeigt ein zu D-Mannosamin analoges ¹³C-NMR-Spektrum. Durch die axiale Position der Aminogruppe kann keine Koordination über O1 und N2 in der α -Pyranose erfolgen und es entsteht deshalb als Hauptprodukt der β -Pyranose-Komplex $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Lyxp2N1H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2)]^+$ (**76**). Als Nebenprodukte sind die über N2/O3 koordinierten α/β -Pyranosen zu erahnen (Anteil ca. 10 %), jedoch können die Signale aufgrund eines schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses und von Signalüberlagerungen nicht zugeordnet werden. Das gleiche Problem ist auch im ¹H-NMR-Spektrum zu finden, so dass nur die ³J_{1,2}-Kopplungskonstante von ≈ 1 Hz bestimmt werden kann, die einer β -Pyranose in der *lyxo*-Konfiguration entspricht. Die CIS-Werte der Signale C1 und C2 fallen mit 11–14 ppm sehr hoch aus und bewegen sich somit in einem ähnlichen Rahmen wie sie in Mannosamin auftraten.^[16]

Wiederholt man diese Reaktion mit zwei Äquivalenten Pd-en, entsteht nur der dimetallierte Komplex $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Lyxp2N1,3,4H}_{-3}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**77**). Die Koordination findet wie in Mannosamin über O1/N2 und O3/O4 nur in der β -Form statt und die CIS-Werte belaufen sich auf 7–15 ppm. Erneut ist nur die ³J_{1,2}-Kopplungskonstante von ca. 2 Hz bestimmbar. In Abbildung 2.39 sind die Komplexe **76** und **77** grafisch dargestellt und die dazugehörigen ¹³C-NMR-Verschiebungen in Tabelle 2.37 aufgelistet.

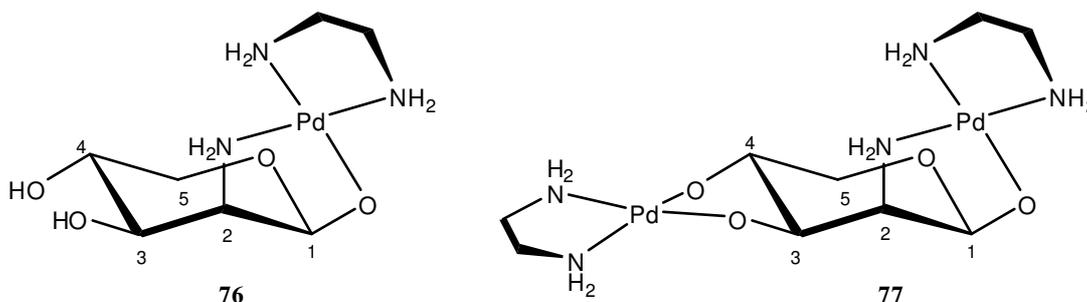


Abbildung 2.39: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Lyxp2N1H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2)]^+$ (**76**) und $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Lyxp2N1,3,4H}_{-3}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**77**).

Tabelle 2.37: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ ppm) des Lyxosamin-Anteils in **76** und **77** im Vergleich zum Edukt in D_2O . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5
$\beta\text{-D-Lyx}p2\text{N} \cdot \text{HCl}$ (29βp)	δ	91.21	52.95	67.98	67.98	65.22
76	δ	105.15	64.37	70.49	66.59	65.11
	$\Delta\delta$	13.94	11.42	2.51	-1.39	-0.11
77	δ	106.37	65.16	81.16	75.01	66.40
	$\Delta\delta$	15.16	12.21	13.18	7.03	1.18

D-Xylosamin

Auch D-Xylosamin-Hydrochlorid (**36**) verhält sich identisch zu dem homologen D-Glucosamin-Hydrochlorid. Die Umsetzung mit einem Äquivalent Pd-en zeigt im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 2.40) insgesamt vier verschiedene Produkte: die beiden Hauptprodukte $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Xyl}p2\text{N}1\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2)]^+$ (**78 α**) und $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Xyl}p2\text{N}1\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2)]^+$ (**78 β**), sowie die beiden Nebenprodukte $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Xyl}p2\text{N}3\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3)]^+$ (**79 α**) und $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Xyl}p2\text{N}3\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3)]^+$ (**79 β**). Die CIS-Werte des Amino-tragenden Kohlenstoffatoms C2 liegen zwischen 6–8 ppm und die des Kohlenstoffatoms C1 zwischen 9–11 ppm. Das ^1H -NMR-Spektrum ist auch hier wegen Überlagerungen und zu geringen Peakintensitäten nicht auswertbar.

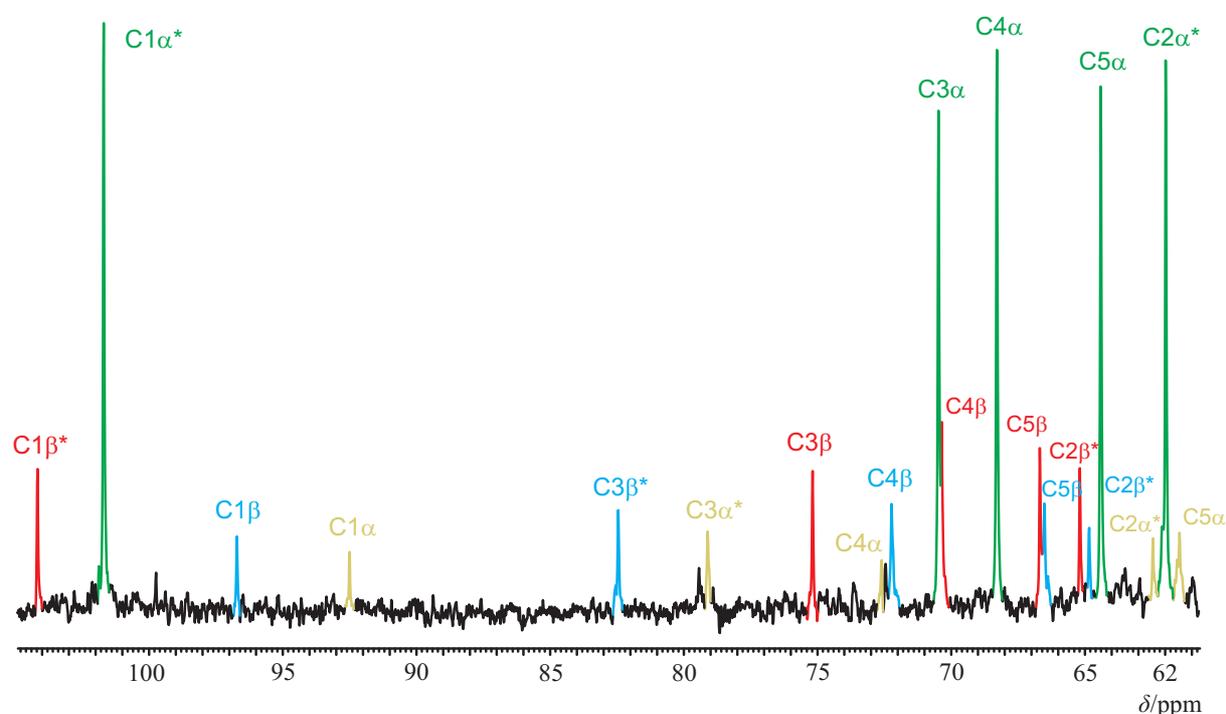


Abbildung 2.40: ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktion von Pd-en und D-Xylosamin-Hydrochlorid: grün: $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Xyl}p2\text{N}1\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2)]^+$ (**78 α**), rot: $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Xyl}p2\text{N}1\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2)]^+$ (**78 β**), dunkelgelb: $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Xyl}p2\text{N}3\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3)]^+$ (**79 α**) und blau: $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Xyl}p2\text{N}3\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3)]^+$ (**79 β**). Die mit einem Stern markierten Signale kennzeichnen die Kohlenstoffatome, die direkt an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebunden sind.

Setzt man D-Xylosamin-Hydrochlorid (**36**) mit Pd-en in einem Molverhältnis von 1:2 um, werden nur noch die Komplexe $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\alpha\text{-D-Xylp}2\text{N}1,3,4\text{H}_{-3}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**80 α**) und $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Xylp}2\text{N}1,3,4\text{H}_{-3}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**80 β**) gebildet. Hierbei liegt das Produktverhältnis bei ca. 2:1 zu Gunsten des α -Anomers. Durch die Koordination von Palladium an O1/N2 und O3/O4 werden jeweils Chelat-Fünfringe ausgebildet, die an den gebundenen Kohlenstoffatomen zu CIS-Werten von 7–12 ppm führen. Die Auswertung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums beschränkt sich auch hier auf die $^3J_{1,2}$ -Kopplungskonstante mit 3.3 Hz für das α - und 8.0 Hz für das β -Anomer. Das Verhältnis der H1-Signalintensitäten stimmt mit dem aus dem $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum überein.

Die Komplexe **78–80** sind in Abbildung 2.41 dargestellt und die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten in Tabelle 2.38 zusammengefasst.

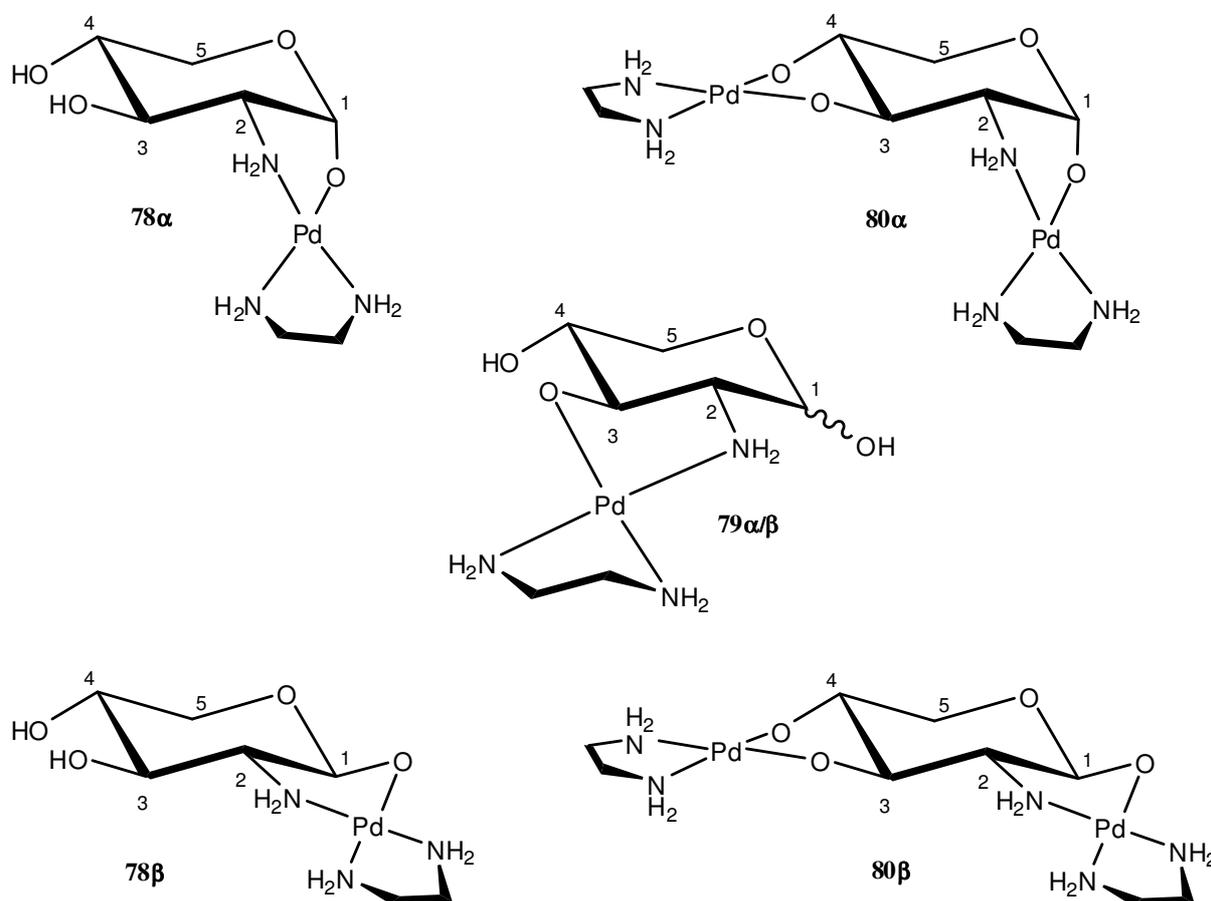


Abbildung 2.41: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Xylp}2\text{N}1\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2)]^+$ (**78 α**), $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Xylp}2\text{N}1\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2)]^+$ (**78 β**), $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Xylp}2\text{N}3\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3)]^+$ (**79 α**), $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Xylp}2\text{N}3\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3)]^+$ (**79 β**), $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\alpha\text{-D-Xylp}2\text{N}1,3,4\text{H}_{-3}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**80 α**) und $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Xylp}2\text{N}1,3,4\text{H}_{-3}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**80 β**).

Tabelle 2.38: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ ppm) des Xylosamin-Anteils in **78**, **79** und **80** im Vergleich zum Edukt in D_2O . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5
α -D-Xylp2N · HCl (36αp)	δ	90.26	55.12	70.52	70.15	62.19
78α	δ	101.71	62.00	70.49	68.31	64.43
	$\Delta\delta$	11.45	6.88	-0.03	-1.84	2.24
79α	δ	92.50	61.48	79.13	72.48	64.43
	$\Delta\delta$	2.24	6.36	8.61	2.33	2.24
80α	δ	100.92	63.80	81.56	79.11	64.17
	$\Delta\delta$	10.66	8.68	11.04	8.96	1.98
β -D-Xylp2N · HCl (36βp)	δ	94.38	57.56	72.98	70.30	66.25
78β	δ	104.19	65.21	75.20	70.37	66.71
	$\Delta\delta$	9.81	7.65	2.22	0.07	0.46
79β	δ	96.73	64.86	82.47	72.25	66.53
	$\Delta\delta$	2.35	7.30	9.49	1.95	0.28
80β	δ	104.98	66.14	85.28	80.65	66.72
	$\Delta\delta$	10.60	8.58	12.30	10.35	0.47

2.2.7 6-Amino-6-deoxy-Zucker

Mit den bisher vorgestellten Aminozuckern konnte gezeigt werden, dass je nach Position der Aminogruppe andere Koordinationsmuster und Metallbindungsstellen möglich sind. Durch den Einbau einer Aminogruppe an die C6-Position wird somit eine für normale Glycosen eher unbenutzte Metallbindungsstelle in eine bevorzugte umgewandelt. Die Synthese der 6-Amino-6-deoxy-Zucker ist in Kapitel 2.1.3 erläutert.

Methyl-6-amino-6-deoxy- α -D-mannopyranosid (19) und *Methyl-6-amino-6-deoxy- α -D-glucopyranosid (22)*

Die beiden Aminozucker **19** und **22** sind beide durch eine Methylgruppe an O1 blockiert und somit in der α -Pyranose fixiert. Als potentielle Metallbindungsstellen liegen O2/O3, O3/O4 und O4/N6 vor, wobei durch die Aminogruppe der Chelat-Sechsring an O4/N6 bevorzugt werden müsste. Die Umsetzungen von **19** und **22** mit Pd-en und Säure im molaren Verhältnis 1:1:1 bestätigt diese Annahme. Es entstehen jeweils nur die Komplexe $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp6N4H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^4, \text{N}^6)]^+$ (**81**) und $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp6N4H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^4, \text{N}^6)]^+$ (**83**), in denen das Pd(en)-Fragment an O4 und N6 über einen Chelat-Sechsring koordiniert. Über DEPT-

Spektren können die C6-Signale zwar lokalisiert werden, aber durch die Überlagerung mit den Signalen des Hilfsliganden Ethan-1,2-diamin nicht eindeutig zugeordnet werden. Deshalb erfolgt die Zuordnung der C6-Signale nur näherungsweise. Für C4 und C6 ergeben sich durch den Sechsring erwartungsgemäß niedrigere CIS-Werte von ungefähr 4 ppm für das *manno*-Derivat und 5–7 ppm für das *gluco*-Derivat.

Eine Erhöhung der Pd-en-Äquivalente auf zwei führt zu einer Belegung der Metallbindungsstelle O2/O3 durch das zweite Pd(en)-Fragment. Es entstehen neben geringen Mengen an monometallierten Komplexen (Verhältnis ca. 6:1) die Produkte $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp6N2,3,4H-}_3\text{-}\kappa\text{O}^{2,3}:\kappa\text{O}^4,\text{N}^6)]^+$ (**82**) und $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp6N2,3,4H-}_3\text{-}\kappa\text{O}^{2,3}:\kappa\text{O}^4,\text{N}^6)]^+$ (**84**). Die CIS-Werte für C4 erhöhen sich durch das benachbarte zweite Pd(en)-Fragment, und die von C2/C3 liegen mit ca. 10–12 ppm erwartungsgemäß hoch. Abbildung 2.42 zeigt die grafische Darstellung der Komplexe und die Tabelle 2.39 die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen.

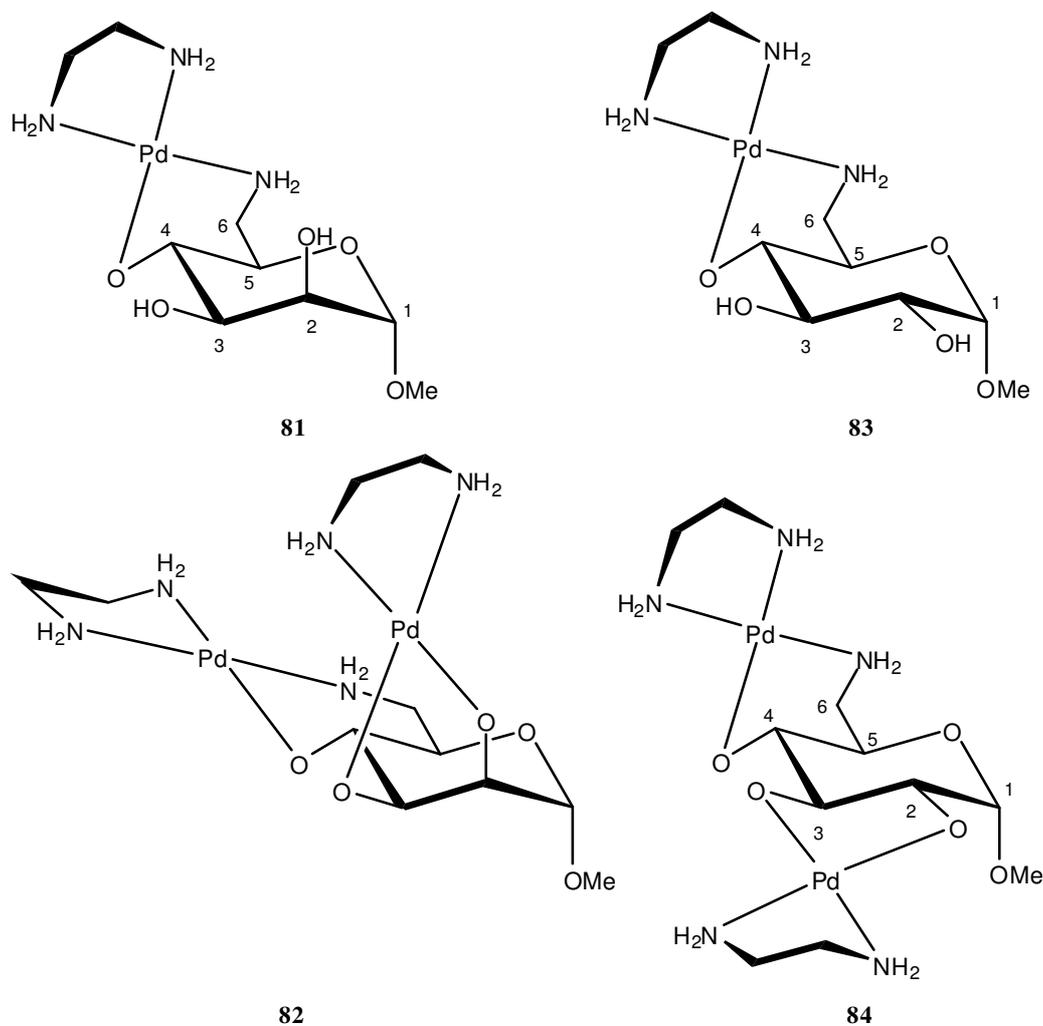


Abbildung 2.42: Produkte der Umsetzungen von **19** und **22** mit Pd-en.

Tabelle 2.39: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ ppm) des Methyl-6-amino-6-deoxy- α -D-mannopyranosid-Anteils in **81** und **82** und des Methyl-6-amino-6-deoxy- α -D-glucopyranosid-Anteils in **83** und **84** im Vergleich zum jeweiligen Edukt in D_2O . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	OMe
19	δ	101.73	69.11	70.50	70.80	68.97	41.30	55.78
81	δ	101.47	71.11	71.60	74.73	70.93	45.24*	55.33
	$\Delta\delta$	-0.26	2.00	1.10	3.93	1.96	3.94	-0.45
82	δ	101.92	80.85	81.50	78.34	71.49	45.55*	55.33
	$\Delta\delta$	0.19	11.74	11.00	7.54	2.52	4.25	-0.45
22	δ	99.44	71.08	72.73	71.43	67.57	40.61	55.49
83	δ	99.89	72.08	73.82	78.16	70.83	45.49*	55.63
	$\Delta\delta$	0.45	1.00	1.09	6.73	3.26	4.88	0.14
84	δ	101.35	82.03	82.36	80.77	71.72	45.01*	55.89
	$\Delta\delta$	1.91	10.95	9.63	9.34	4.15	4.40	0.40

* Die Signale der C6-Kohlenstoffatome überlagern sich mit dem Hilfsliganden Ethan-1,2-diamin und sind deshalb geschätzt.

6-Amino-6-deoxy-D-galactose-Hydrochlorid (**16**)

Setzt man den reduzierenden Zucker 6-Amino-6-deoxy-D-galactose-Hydrochlorid (**16**) mit einem Äquivalent Pd-en um, erhält man durch die Bildung von mehreren Isomeren ein ^{13}C -NMR-Spektrum mit schlechtem Signal-Rausch-Verhältnis und Signalüberlagerungen. Dadurch können keine konkreten Zuordnungen gemacht werden, aber vermutlich liegen monometallierte Furanose-Komplexe mit der Koordination über O5/N6 vor. Indizien hierfür sind Signalanhäufungen im Bereich von 92–95 ppm, die auf unkoordinierte O1-Atome hindeuten, und im Bereich von 78–82 ppm, die auf Furanose-C4-Signale schließen lassen.

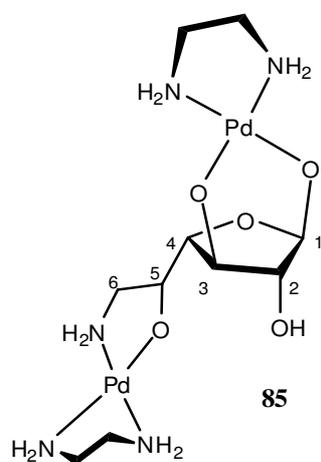


Abbildung 2.43: Komplex **85**.

Die Reaktion von **16** mit zwei Äquivalenten Pd-en zeigt dagegen ein wesentlich besseres Spektrum, auch wenn es hier ebenfalls zu einem schlechten Signal-Rausch-Verhältnis kommt. Es ist nur ein intensiver Signalsatz im ^{13}C -NMR-Spektrum zu sehen, der von dem Komplex $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\text{D-Gal}/6\text{N}1,3,5\text{H}_3\text{-}\kappa\text{O}^{1,3};\kappa\text{O}^5, \text{N}^6)]^+$ (**85**) herrührt (Abbildung 2.43). Durch fehlende Furanose-Edukt-Spektren entfällt die Möglichkeit der CIS Bestimmung. Jedoch ist dieses Strukturmotiv für D-Galactose und dessen Derivate (siehe Kapitel 2.3.6.6, Komplex **75**) bereits bekannt und ein Vergleich mit dem analogen Komplex $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Gal}/1,3,5,6\text{H}_4\text{-}\kappa\text{O}^{1,3};\kappa\text{O}^{5,6})]$ zeigt sehr ähnliche Verschiebungen, bis auf das modifizierte C6-Atom.^[33]

2.2.8 2-Deoxy-hexosen

In diesem Kapitel werden ausnahmsweise keine Aminosucker besprochen, stattdessen 2-Deoxy-hexosen. Genau wie bei den in Kapitel 2.3.6.6 vorgestellten 2-Deoxy-hexosylaminen ist keine funktionelle Gruppe an C2 vorhanden und somit keine 1,2-Diolato-Koordination des Pd(en)-Fragments an dieser Stelle möglich.

Die ursprüngliche Intention der Bearbeitung dieser Zuckerklasse war, eine unbekannt Spezies aus den Vorarbeiten der Koordinationschemie von Glycosaminen aufzuklären.^[16] Dort wurde bei der Umsetzung von D-Glucosamin-Hydrochlorid mit drei Äquivalenten Pd-en eine dritte, unbekannt Spezies neben den zu erwartenden dimetallierten Komplexen bei der ¹³C-NMR-Analyse gefunden. Da klassische Analyse-Methoden (2D-NMR, Masse, Röntgenbeugung,...) versagten die Struktur aufzuklären, mussten Vergleichsmodelle gefunden werden, die Strukturvorschläge verifizierten oder falsifizierten.

Kurzzeitig wurde eine trimetallierte Furanose-Form angenommen, in der ein Pd(en)-Fragment alleine – durch einen Chlorido-Liganden abgesättigt – an der Aminogruppe koordiniert. Durch den Wegfall der Aminogruppe, also in Form der 2-Deoxy-hexosen, sollte bereits mit zwei Äquivalenten eine Furanose-Form auftreten und die ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen mit dem unbekannt Signalsatz verglichen werden. Die Ergebnisse, die gleich im Anschluss vorgestellt werden, konnten solch einen trimetallierten Furanose-Komplex des Glucosamins nicht bestätigen.

Die Umsetzungen von 2-Deoxy-*arabino*-D-hexose und 2-Deoxy-*lyxo*-D-hexose mit jeweils drei Äquivalenten Pd-en zeigen in beiden Fällen nur eine Spezies in den ¹³C-NMR-Spektren. Es handelt sich hierbei um die Komplexe $[\{Pd(en)\}_2(\beta\text{-D-ara-dHexf}1,3,5,6\text{H}_{-4}\text{-}\kappa\text{O}^{1,3}:\kappa\text{O}^{5,6})]$ (**86**) und $[\{Pd(en)\}_2(\beta\text{-D-lyx-dHexf}1,3,5,6\text{H}_{-4}\text{-}\kappa\text{O}^{1,3}:\kappa\text{O}^{5,6})]$ (**87**). In beiden Fällen entsteht jeweils der gleiche Koordinationsfall: eine β -Furanose mit der Koordination der Pd(en)-Fragmente an O1/O3 und O5/O6. Obwohl nur teilweise CIS-Werte für **86** und **87** bestimmt werden können, ist an den typischen Verschiebungen der Signale sowohl die Dimetallierung, als auch die Furanose-Form zu erkennen. Vergleiche mit dem bereits erwähnten D-Galactose-Komplex $[\{Pd(R,R\text{-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Galf}1,3,5,6\text{H}_{-4}\text{-}\kappa\text{O}^{1,3}:\kappa\text{O}^{5,6})]$ bestätigen diesen Befund.^[33] Tabelle 2.40 gibt eine Zusammenstellung der ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen der Komplexe **86** und **87**.

Mit Hilfe von Aceton kann der Komplex **87** mit 8 Kristallwasser (**87** · 8 H₂O) in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁ auskristallisiert werden. Die ORTEP-Darstellung ist in Abbildung 2.44 zu finden und zeigt die jeweils annähernd quadratisch planare Umgebung der Palladiumatome. Die insgesamt acht Kristallwassermoleküle in der Struktur erzeugen ein stark verzweigtes Wasserstoffbrückenbindungssystem zwischen den Komplexmolekülen, die sich linear im Kristall anordnen. Jedoch sind Fehlordnungen vorhanden, so dass H-Akzeptoren fehlen und es zu geringen Abständen zwischen Wasserstoffatomen kommt. In Tabelle 2.41 ist eine Aufstellung der Wasserstoffbrückenbindungen zu finden.

Tabelle 2.40: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ ppm) des 2-Deoxy-hexose-Anteils in **86** und **87** im Vergleich zum jeweiligen Edukt in D_2O . Für den Komplex **86** ist kein Eduktspektrum vorhanden. Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
86	δ	99.22	45.64	69.42	85.42	79.11	74.83
$\beta\text{-D-ara-dHexf}^*$	δ	99.03	41.92	-	85.39	-	63.57
87	δ	99.46	45.43	72.97	88.88	82.38	72.74
	$\Delta\delta$	0.43	3.51	-	3.49	-	9.17

* NMR-Daten aus eigener Messung

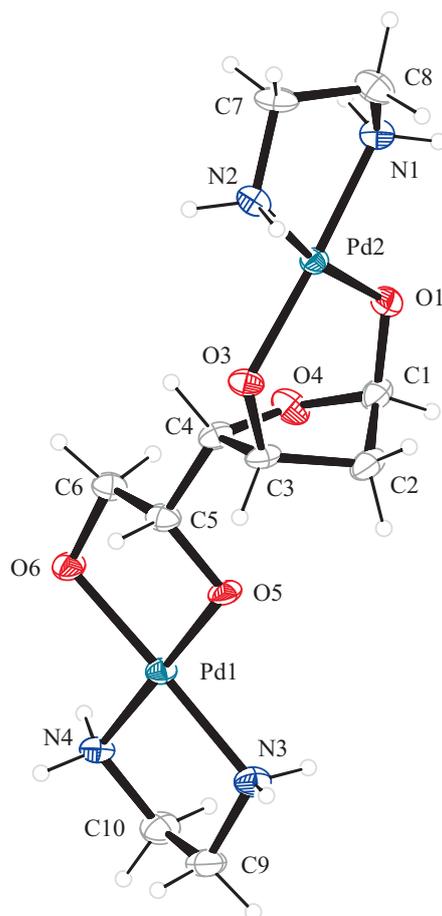


Abbildung 2.44: ORTEP-Darstellung von **87** · 8 H_2O in der Kristallstruktur von $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-lyx-dHexf}1,3,5,6\text{H}_4\text{-}\kappa\text{O}^{1,3};\kappa\text{O}^{5,6})] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Die Ellipsoide entsprechen 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Pd1 zu: O5 2.012(2), O6 1.997(2), N3 2.045(2), N4 2.030(2); Pd2 zu: O1 2.019(2), O3 2.023(2), N1 2.029(3), N2 2.042(3); O1–Pd2–O3 98.28(7), O5–Pd1–O6 85.99(7); O5–C5–C6–O6 45.5(3).

Faltungsparameter für den 5-Ring Pd1–O5–C5–C6–O6: $Q_2 = 0.394(3)\text{\AA}$, $\varphi_2 = 273.3(3)^\circ$, Konformation ${}^{\text{C}5}\text{T}_{\text{C}6}$.
 Faltungsparameter für den 5-Ring Pd1–N3–C9–C10–N4: $Q_2 = 0.459(3)\text{\AA}$, $\varphi_2 = 85.8(3)^\circ$, Konformation ${}^{\text{C}9}\text{T}_{\text{C}10}$.
 Faltungsparameter für den 5-Ring Pd2–N1–C8–C7–N2: $Q_2 = 0.455(3)\text{\AA}$, $\varphi_2 = 258.4(3)^\circ$, Konformation $E_{\text{C}8}$.
 Faltungsparameter für den 5-Ring O4–C1–C2–C3–C4: $Q_2 = 0.379(3)\text{\AA}$, $\varphi_2 = 242.2(5)^\circ$, Konformation ${}^{\text{C}1}\text{T}_{\text{C}2}$.
 Faltungsparameter für den 6-Ring Pd2–O1–C1–C2–C3–O3: $Q = 0.712(3)\text{\AA}$, $\theta = 118.4(2)^\circ$, $\varphi = 4.1(2)^\circ$, Konformation ${}^{\text{Pd}2, \text{C}2}\text{B}$.

Tabelle 2.41: Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Wasserstoffbrückenbindungen in $87 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. In Klammern Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome an berechneten/fixierten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
N1	H711	O95	2.984(4)	0.92	2.16	148.8
N1	H712	O3 ⁱ	2.856(3)	0.92	1.94	177.1
N2	H721	O1 ⁱⁱ	2.945(3)	0.92	2.06	161.7
N2	H722	O91 ⁱⁱⁱ	2.973(3)	0.92	2.10	157.6
N3	H731	O97 ^{iv}	3.066(3)	0.92	2.33	137.0
N3	H732	O92 ^{iv}	3.019(3)	0.92	2.38	126.6
N3	H732	O93	3.373(3)	0.92	2.63	138.3
N4	H741	O98 ^v	2.822(4)	0.92	1.95	157.5
N4	H742	O93 ^{vi}	3.052(3)	0.92	2.27	142.4
O91	H912	O97	2.731(3)	0.797(13)	1.958(14)	163(3)
O91	H911	O95 ^{vii}	2.815(3)	0.790(12)	2.027(13)	175(4)
O92	H922	O6 ^{viii}	2.681(3)	0.804(13)	1.889(13)	168(3)
O92	H921	O1	2.771(3)	0.792(13)	1.979(13)	178(3)
O93	H931	O5	2.700(3)	0.793(13)	1.914(13)	171(3)
O93	H932	O96 ⁱⁱⁱ	2.934(3)	0.795(13)	2.147(13)	171(3)
O94	H942	O3 ^{ix}	2.596(3)	0.801(13)	1.86(2)	153(4)
O95	H952	O92	2.751(3)	0.789(12)	1.973(13)	168(3)
O95	H951	O91	2.821(3)	0.791(12)	2.032(13)	175(3)
O96	H962	O93 ^x	2.859(3)	0.793(13)	2.13(2)	153(4)
O96	H961	O94	2.784(3)	0.791(12)	2.017(16)	163(4)
O97	H972	O94	2.832(3)	0.792(13)	2.079(16)	159(3)
O97	H971	O6 ^{xi}	2.655(3)	0.806(13)	1.879(16)	161(3)
O98	H981	O5	2.774(3)	0.792(13)	1.991(15)	170(4)
O98	H982	O96 ^{iv}	2.840(3)	0.786(13)	2.14(3)	148(5)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x + 1, y - 0.5, -z + 1$; ⁱⁱ $-x + 1, y + 0.5, -z + 1$; ⁱⁱⁱ $x, y + 1, z$;
^{iv} $-x + 1, y + 0.5, -z$; ^v $-x + 2, y + 0.5, -z$; ^{vi} $-x + 2, y - 0.5, -z$; ^{vii} $-x, y - 0.5, -z + 1$;
^{viii} $x - 1, y, z$; ^{ix} $x, y - 1, z$; ^x $-x + 1, y - 0.5, -z$; ^{xi} $x - 1, y - 1, z$.

2.2.9 2-*N*-Acetylamino-2-deoxy-hexosen

Mit den Aminozuckern *N*-Acetyl-glucosamin, *N*-Acetyl-mannosamin und *N*-Acetyl-galactosamin liegen Derivate der üblichen Glycosamine vor. Durch die Acetyl-Schutzgruppe am Stickstoffatom N2 ist von einem deutlich abweichenden Koordinationsverhalten auszugehen, worüber in der Literatur jedoch nichts bekannt ist. Dies soll durch Umsetzungen mit Pd-en geändert werden.

N-Acetyl-D-glucosamin

Bei der Umsetzung von *N*-Acetyl-D-glucosamin mit zwei Äquivalenten Pd-en ohne Säurezugabe stellt sich die Frage, welche Koordinationen möglich sind. Entweder ist die *N*-Acetyl-Funktion an einer Koordination mit Palladium beteiligt und es kommt zu den Glycosaminen ähnlichen Komplexe (vgl. Kapitel 2.2.6), oder es kommt zu keiner *N*-Acetyl-Beteiligung und es entstehen zu den 2-Deoxy-hexosen vergleichbare Komplexe (vgl. Kapitel 2.2.8).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 2.47) dieser Reaktion zeigt nur zwei Signalsätze, die über 2D-NMR-Experimente eindeutig zugeordnet werden können. Besonders auffällig sind die sehr hohen Verschiebungen der *N*-Acetyl-tragenden Kohlenstoffatome C2 von 15–19 ppm, sowie die gleichartigen Verschiebungen und identischen Kopplungskonstanten beider Signalsätze. Diese Beobachtungen deuten einerseits auf eine Koordination an der *N*-Acetyl-Funktion hin, andererseits, dass es sich nicht um eine α/β -Mischung handeln kann.

Erst durch eine Röntgenstrukturanalyse von Kristallen, die aus diesem Reaktionsansatz mit Hilfe von Aceton als Fällungsreagenz erhalten werden können, kann der Sachverhalt genauer verstanden werden. Es kristallisiert der Komplex $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\alpha\text{-D-GlcpNAc1,2,3,4H}_4\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]$ (**90**) mit insgesamt 9.6 Kristallwassermolekülen ($\mathbf{90} \cdot 9.6 \text{ H}_2\text{O}$) in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ aus. Die Kristallwassermoleküle weisen starke Fehlordnungen auf, die es unmöglich machen ein konsistentes Wasserstoffbrückenbindungssystem aufzustellen. Die bestimmbareren Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 2.42 zusammengefasst.

Die ORTEP-Darstellung in Abbildung 2.46 zeigt die Isomerie-Möglichkeit der Acetylgruppe auf. Die *N*-Acetyl-Gruppe liegt deprotoniert vor, wodurch es zu einer Planarisierung kommt. Damit ergeben sich zwei Stellungsisomere, wobei eine davon durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke von N3–H zu O7 stabilisiert ist (Abbildung 2.45). Dies erklärt für das ^{13}C -NMR-Spektrum sowohl die Intensitätsunterschiede als auch die Verschiebung untereinander, die für die Koordinationsumgebung (Signale von C1, C2 und der Acetylgruppe) am größten ausfällt. Somit handelt es sich bei dem schwächeren Signalsatz um den Komplex $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\alpha\text{-D-GlcpNAc1,2,3,4H}_4\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2:\kappa\text{O}^{3,4})\text{-Acetyl-Isomer} (\mathbf{90}')$.

Die CIS-Werte (Tabelle 2.43) für C1, C3 und C4 liegen mit 8–14 ppm im erwarteten Bereich für eine Dimetallierung und der hohe CIS-Wert an C2 wird durch die Deprotonierung des *N*-Acetyl-Stickstoffatoms und der Koordination des Pd(en)-Fragmentes erzeugt. Die für beide Isomere nahezu identischen Kopplungskonstanten (Tabelle 2.44) bestätigen die $^4\text{C}_1\text{-}\alpha$ -Pyranose-Form für die *gluco*-Konfiguration.

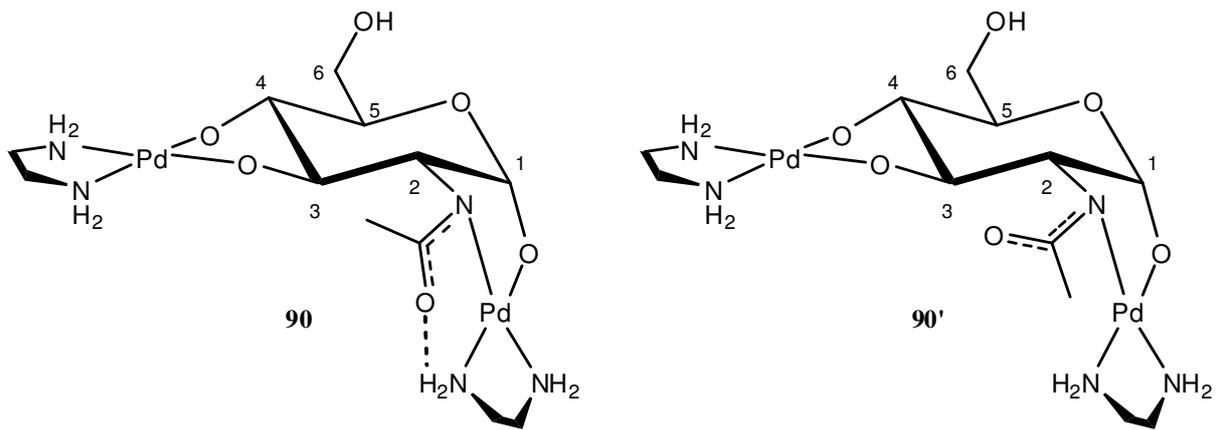


Abbildung 2.45: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\alpha\text{-D-GlcpNAc1,2,3,4H}_4\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2:\kappa\text{O}^{3,4}) \cdot 9.6 \text{H}_2\text{O}$ (**90**) und $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\alpha\text{-D-GlcpNAc1,2,3,4H}_4\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2:\kappa\text{O}^{3,4})\text{-Acetyl-Isomer}$ (**90'**).

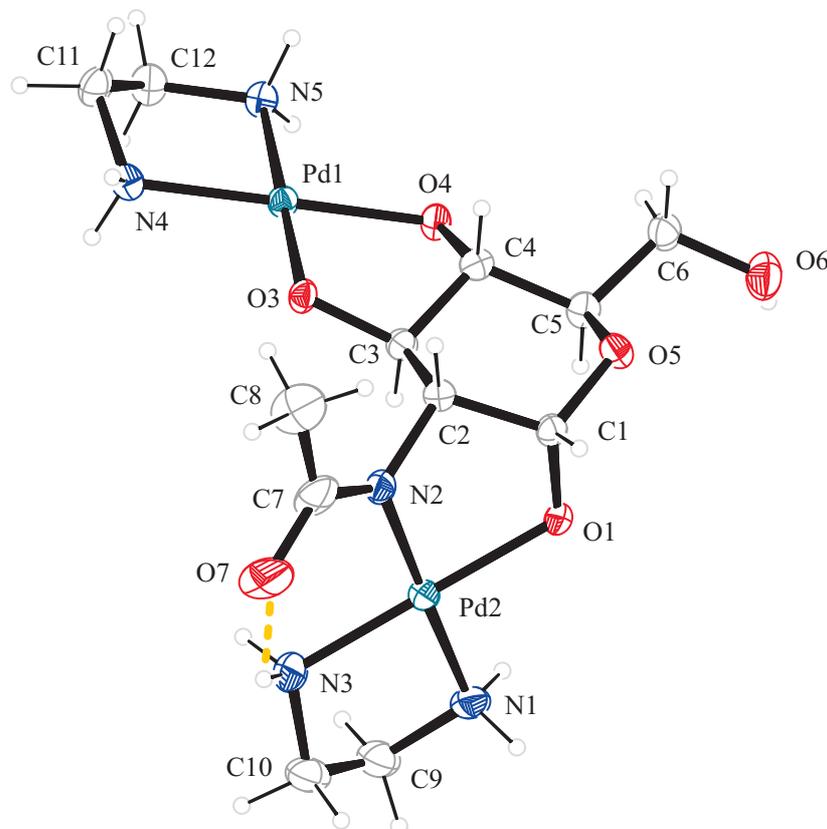


Abbildung 2.46: ORTEP-Darstellung von **90** in der Kristallstruktur von $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\alpha\text{-D-GlcpNAc1,2,3,4H}_4\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2:\kappa\text{O}^{3,4}) \cdot 9.6 \text{H}_2\text{O}$. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Pd1-O3 2.006(3), Pd1-O4 2.021(3), Pd1-N4 2.049(4), Pd1-N5 2.051(3), Pd2-O1 2.003(3), Pd2-N1 2.065(4), Pd2-N2 2.001(3), Pd2-N3 2.003(4), N2-C7 1.320(6), O7-C7 1.274(7); O3-Pd1-O4 85.52(12), O4-Pd1-N4 178.13(13), O1-Pd2-N1 95.35(14), N1-Pd2-N2 178.03(15), Pd2-N2-C7 128.1(3), N2-C7-C8 121.7(5); C2-N2-C7-O7 179.7(4), Pd2-N2-C7-O7 -5.4(7).

Faltungparameter für den 5-Ring Pd1-O3-C3-C4-O4: $Q_2 = 0.462(4)\text{Å}$, $\varphi_2 = 91.4(4)^\circ$, Konformation ${}^{\text{C}3}\text{T}_{\text{C}4}$.
 Faltungparameter für den 5-Ring Pd1-N4-C11-C12-N5: $Q_2 = 0.445(5)\text{Å}$, $\varphi_2 = 83.2(4)^\circ$, Konformation ${}^{\text{C}11}\text{T}_{\text{C}12}$.
 Faltungparameter für den 5-Ring Pd2-O1-C1-C2-N2: $Q_2 = 0.435(4)\text{Å}$, $\varphi_2 = 301.9(5)^\circ$, Konformation ${}^{\text{C}2}\text{T}_{\text{N}2}$.
 Faltungparameter für den 5-Ring Pd2-N1-C9-C10-N3: $Q_2 = 0.456(6)\text{Å}$, $\varphi_2 = 275.0(5)^\circ$, Konformation ${}^{\text{C}9}\text{T}_{\text{C}10}$.
 Faltungparameter für den 6-Ring O5-C1-C2-C3-C4-C5: $Q = 0.559(5)\text{Å}$, $\theta = 6.1(5)^\circ$, $\varphi = 285(4)^\circ$, Konformation ${}^4\text{C}_1$.
 Orange gestrichelte Linie: intramolekulare Wasserstoffbrücke [Å, °]: N3-H 0.92, H...O7 2.21, N3-H...O7 131, N3...O7 2.898(6).

Tabelle 2.42: Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in $90 \cdot 9.6 \text{ H}_2\text{O}$. In Klammern Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome an berechneten/fixierten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O6	H86	O912 ⁱ	2.689(15)	0.84	1.87	165.8
O6	H86	O97 ⁱ	2.880(9)	0.84	2.13	148.8
N1	H711	O910 ⁱ	3.192(13)	0.92	2.36	150.8
N1	H711	O94 ⁱⁱ	3.122(7)	0.92	2.50	125.6
N1	H712	O3 ⁱⁱⁱ	2.959(5)	0.92	2.04	173.2
N3	H731	O7	2.898(6)	0.92	2.21	131.4
N3	H732	O5 ^{iv}	2.846(5)	0.92	2.00	151.8
N4	H741	O91 ^v	3.020(5)	0.92	2.23	143.8
N4	H742	O1 ^{vi}	3.137(5)	0.92	2.30	151.2
N5	H751	O95 ⁱ	2.941(6)	0.92	2.03	172.4
N5	H752	O91	2.975(5)	0.92	2.12	153.8
O91	H911	O95	2.767(5)	0.76(4)	2.03(4)	164(6)
O91	H912	O4 ^v	2.697(5)	0.82(4)	1.90(4)	166(5)
O92	H921	O6 ^{iv}	2.880(5)	0.73(4)	2.19(4)	158(7)
O92	H922	O4	2.845(5)	0.87(4)	2.00(4)	162(6)
O93	H931	O3 ^{vii}	2.687(5)	0.83(4)	1.87(4)	172(6)
O93	H932	O94 ^{viii}	2.771(6)	0.81(4)	1.98(4)	165(7)
O94	H941	O1 ^{iv}	2.671(5)	0.84(4)	1.86(5)	162(8)
O94	H942	O910 ^v	3.222(15)	0.78(4)	2.56(6)	144(8)
O95	H951	O92	2.759(5)	0.83(4)	1.97(4)	158(6)
O95	H952	O7 ^{vii}	2.676(5)	0.85(4)	1.85(4)	164(6)
O96	H961	O7 ^{vii}	2.740(9)	0.85(5)	1.98(8)	149(13)
O96	H962	O99 ^{ix}	2.573(15)	0.88(5)	1.88(9)	134(12)
O96	H962	O911 ^{ix}	3.126(15)	0.88(5)	2.36(8)	145(11)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x + 1, y - 0.5, -z + 0.5$; ⁱⁱ $x, y - 1, z$; ⁱⁱⁱ $x - 0.5, -y + 0.5, -z + 1$; ^{iv} $x, y + 1, z$; ^v $-x + 1, y + 0.5, -z + 0.5$; ^{vi} $x + 0.5, -y + 0.5, -z + 1$; ^{vii} $-x + 0.5, -y + 1, z - 0.5$; ^{viii} $-x, y - 0.5, -z + 0.5$; ^{ix} $x - 1, y, z$.

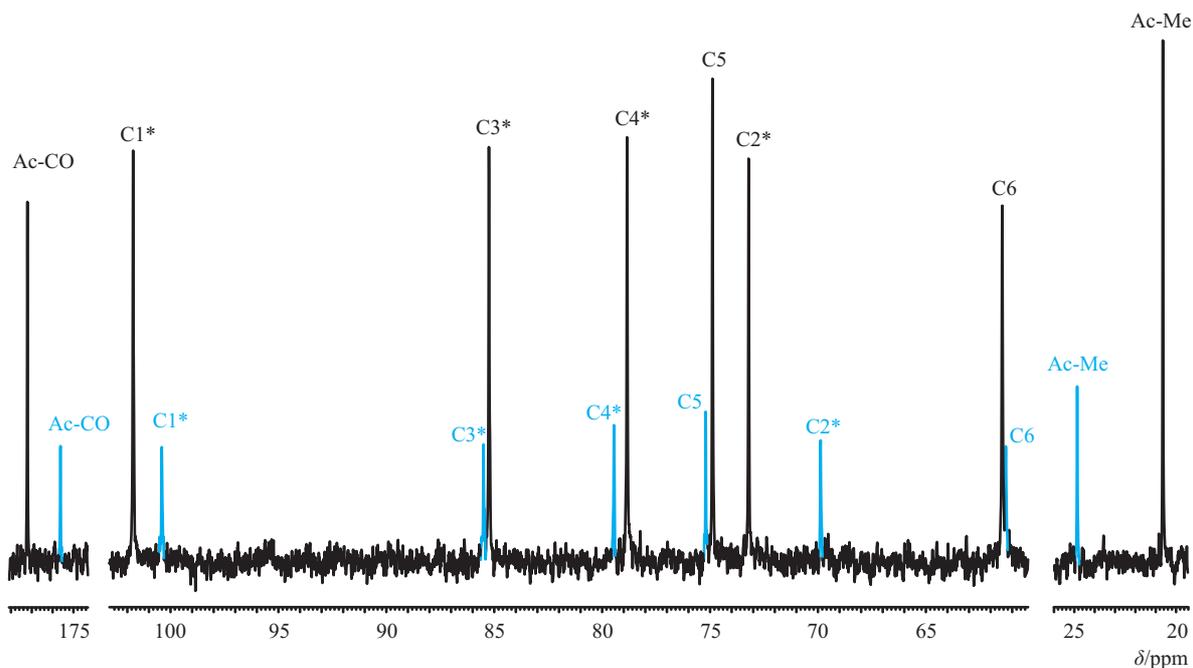


Abbildung 2.47: ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktion von 2 Äq. Pd-en und *N*-Acetyl-D-glucosamin: schwarz: $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\alpha\text{-D-GlcpNAc1,2,3,4H}_4)\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2:\kappa\text{O}^{3,4}]$ (**90**), blau: $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\alpha\text{-D-GlcpNAc1,2,3,4H}_4)\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2:\kappa\text{O}^{3,4}]$ -Acetyl-Isomer (**90'**). Die mit einem Stern markierten Signale kennzeichnen die Kohlenstoffatome, die direkt an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebunden sind.

Führt man die Reaktion von Pd-en und *N*-Acetyl-D-glucosamin in einem molaren Verhältnis von 1:1 durch, sind im dazugehörigen ^{13}C -NMR-Spektrum mindestens acht verschiedene Signalsätze zu sehen. Jedoch gibt es mit dem Komplex $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-GlcpNAc1,2H}_2)\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2]$ (**88**) ein eindeutiges Hauptprodukt, welches mehr als doppelt so intensiv wie die restlichen Isomere ist. Bei den anderen Signalsätzen handelt es sich um unkoordiniertes *N*-Acetyl-D-glucosamin (α und β), die dimetallierten Komplexe **90** und **90'**, die O3/O4 metallierten Komplexe $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-GlcpNAc3,4H}_2)\text{-}\kappa\text{O}^{3,4}]$ (**89 α**) und $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-GlcpNAc3,4H}_2)\text{-}\kappa\text{O}^{3,4}]$ (**89 β**) und das zu **88** entsprechende Acetyl-Isomer **88'** (grafische Veranschaulichung in Abbildung 2.48). Auffällig ist das Ausbleiben einer Koordination über N2 und O3, die bei den Glycosaminen immer beobachtet werden konnte.^[16]

Aufgrund der vielen Isomeren kommt es zu Signalüberlagerungen, so dass die Signale von **88'** und **89** nicht eindeutig zugeordnet werden können. Entsprechendes gilt für das ^1H -NMR-Spektrum und die daraus ermittelten Kopplungskonstanten (Tabelle 2.44), die für das Hauptprodukt **88** erneut die $^4\text{C}_1\text{-}\alpha\text{-D}$ -Pyranose bestätigen. Für dessen Kohlenstoffatom C2 ergibt sich auch hier durch die Deprotonierung und Koordination ein erhöhter CIS-Wert.

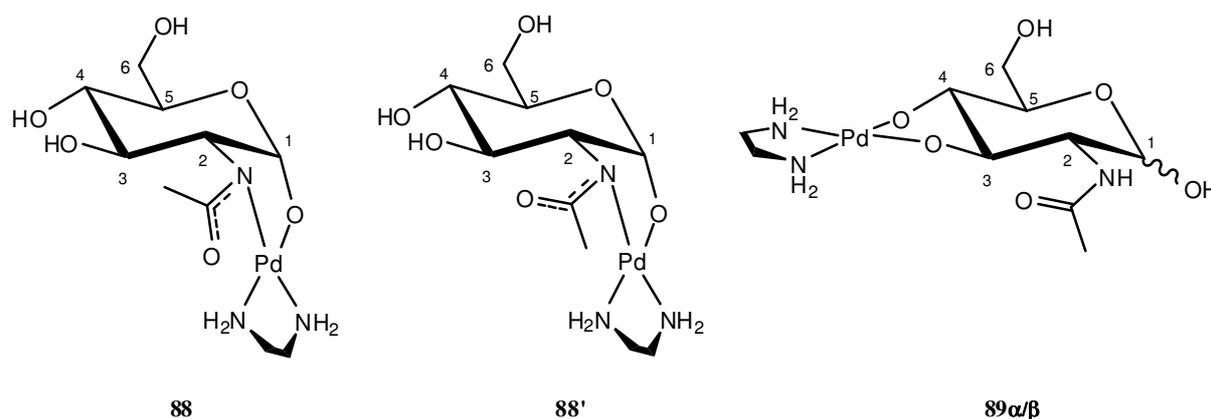


Abbildung 2.48: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen **88**, **88'** und **89**.

Tabelle 2.43: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ ppm) des *N*-Acetyl-D-glucosamin-Anteils in **88**, **90** und **90'** im Vergleich zum Edukt in D_2O . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	Ac-Me	Ac-CO
$\alpha\text{-D-GlcNAc}^*$	δ	91.35	54.59	71.20	70.59	72.07	61.10	22.41	175.01
88	δ	101.49	70.13	75.38	69.28	72.12	60.90	20.57	177.88
	$\Delta\delta$	10.14	15.54	4.18	-1.31	0.05	-0.20	-1.84	2.87
90	δ	101.73	73.22	85.25	78.97	74.87	61.56	20.68	177.22
	$\Delta\delta$	10.38	18.63	14.05	8.38	2.80	0.46	-1.73	2.21
90'	δ	100.43	69.90	85.50	79.59	75.18	61.43	24.90	175.63
	$\Delta\delta$	9.08	15.31	14.30	9.00	3.11	0.33	2.49	0.62

* NMR-Daten aus eigenen Messungen.

Tabelle 2.44: $^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) von **88**, **90** und **90'**. ^1H -NMR-Spektren gemessen in D_2O .

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6a}$	$^3J_{5,6b}$	$^2J_{6a,6b}$
88	3.7	9.5	9.7	9.0	-	-	-
90	3.5	9.5	9.5	9.5	-	-	-
90'	3.5	9.5	9.7	9.5	-	-	-

Methyl-2-*N*-Acetylamino-2-deoxy- α/β -glucopyranosid

Für eine weitergehende Analyse von *N*-Acetyl-D-glucosamin wird das Koordinationsverhalten von Methyl-2-*N*-Acetylamino-2-deoxy- α/β -glucopyranosid untersucht. Diese α/β -Mischung kann durch Umsetzung von *N*-Acetyl-D-glucosamin mit Amberlite[®] IR120 [H^+] in Methanol hergestellt werden.^[39] Durch die Blockierung von O1 ist eine Koordination über O1/N2 nicht

mehr realisierbar und dadurch die Charakterisierung der an **88** nicht beobachteten N2/O3- und nicht vollständig analysierbaren O3/O4-Koordination möglich.

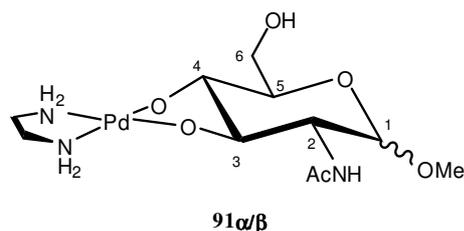


Abbildung 2.49: Komplex **91α/β**.

Die Umsetzungen von Methyl-2-*N*-Acetylamino-2-deoxy- α/β -glucopyranosid mit einem oder mehreren Äquivalenten Pd-en zeigen immer die gleichen Komplexe $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me-}\alpha/\beta\text{-D-GlcpNAc}_{3,4}\text{H}_{-2})\text{-}\kappa\text{O}^{3,4}]$ (**91α/β**) mit Koordination des Pd(en)-Fragmentes über O3/O4 (Abbildung 2.49). Dies belegen die CIS-Werte an C3 und C4 von 8–9 ppm. Somit ist mit diesem Liganden keine Koordination über N2/O3 realisierbar.

Tabelle 2.45: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ ppm) des Methyl-2-*N*-Acetylamino-2-deoxy-glucopyranosid-Anteils in **91** im Vergleich zum Edukt in D_2O . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	OMe	Ac-Me	Ac-CO
Me- α -D-GlcpNAc*	δ	98.77	54.71	71.68	71.59	73.52	61.74	55.17	23.43	170.71
91α	δ	98.78	55.66	80.41	80.37	74.67	61.42	56.36	22.59	174.72
	$\Delta\delta$	0.01	0.95	8.73	8.78	1.15	-0.32	1.19	-0.84	4.01
Me- β -D-GlcpNAc*	δ	102.68	56.11	75.26	71.31	77.78	61.94	56.54	22.89	170.42
91β	δ	103.76	57.54	84.20	80.74	76.99	61.72	57.90	22.85	174.49
	$\Delta\delta$	1.08	1.43	8.94	9.43	-0.79	-0.22	1.36	-0.04	4.07

* NMR-Daten aus eigenen Messungen.

N-Acetyl-*D*-mannosamin

Durch die axiale Position der *N*-Acetyl-Gruppe kann die in *N*-Acetyl-*D*-glucosamin beobachtete O1/N2-Koordination in der α -Konfiguration nicht stattfinden. Da eine Koordination von O1 und der *N*-Acetyl-Gruppe in der β -Form noch nicht beobachtet worden ist, ist es umso interessanter wie sich *N*-Acetyl-*D*-mannosamin gegenüber Palladium verhält. Die Umsetzung mit einem Äquivalent Pd-en zeigt deutlich, dass keine Koordination der *N*-Acetyl-Funktion vorliegt und der Zucker in andere Koordinationsmuster ausweicht. So liegen laut ^{13}C -NMR-Spektrum mindestens fünf Signalsätze vor, wobei das deutliche Hauptprodukt dem Komplex $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Manp}2\text{NAc}_{1,3}\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{1,3})]$ (**92**) zuzuordnen ist. Die über 2D-NMR-Experimente zugeordneten Signale (Tabelle 2.46) zeigen durch die Position von C4 bei ca. 81 ppm und der geringen Tieffeldverschiebung von C2 die Furanose-Form und das Ausbleiben der *N*-Acetyl-Koordination an. Damit kommt es zu einer Koordination des Pd(en)-Fragmentes über einen Chelat-Sechsring an O1/O3 in der β -Form. Die ^1H -NMR-Daten sind aufgrund starker Überlagerungen nur für die Bestimmung der β -Form über die $^3J_{1,2}$ -Kopplungskonstante von 4.4 Hz ausreichend. Neben **92** und *N*-Acetyl-*D*-mannosamin-Edukt (α/β) können die Komplexe $\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Manp}2\text{NAc}_{3,4}\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$ (**93α**) und

[Pd(en)(β -D-Manp2NAc3,4H₂- κ O^{3,4})] (**93 β**) zugeordnet werden (Verhältnis **92** : **93 α** : **93 β** : **E α** : **E β** 4 : 1 : 1 : 1 : 1; E = Edukt). In beiden Fällen findet die Koordination über O3/O4 statt, das durch die jeweiligen CIS-Werte an C3 und C4 von etwa 8–11 ppm belegt werden kann. Eine denkbare N2/O3-Koordination ist auch mit diesem Liganden nicht zu beobachten.

Die Erhöhung des molaren Verhältnisses von Palladium zu Zucker auf 2:1 zeigt dagegen fast nur noch ein Produkt. Es entsteht der dimetallierte Komplex [{"Pd(en)}₂(β -D-Manf2NAc1,3,5,6H₄- κ O^{1,3}: κ O^{5,6})] (**94**), der ein ähnliches Koordinationsmuster aufweist, wie man es normalerweise nur von der D-Galactose und deren Derivaten erwartet (Vergleich mit den Komplexen **73**, **75**, **85**, **86** und **87**). Auch hier deuten die Tieffeldverschiebung des Signals von C4 und die Verschiebungen der Signale von C5 und C6 mit 7–10 ppm im direkten Vergleich zum monometallierten Komplex **92** die Koordination von O5/O6 in der β -Furanose an. Diesmal kann die Struktur des Zuckers mit Hilfe der Kopplungskonstanten zusätzlich abgesichert werden (Tabelle 2.47).

In dem dazugehörigen ¹³C-NMR-Spektrum deuten sich im Bereich von ca. 108 ppm zwei weitere schwache Signalsätze an. Die höhere Verschiebung der C1-Signale lässt auf eine Koordination von Palladium über einen Chelat-Fünfring an O1/N2 in einer Furanose-Form schließen. Die damit einhergehende Acetyl-Isomerie könnte das Vorhandensein von zwei Signalsätzen erklären, so dass vermutlich der Komplex [{"Pd(en)}₂(β -D-Manf2NAc1,2,5,6H₄- κ O^{1,N²}: κ O^{5,6})] (**95**) und dessen Isomer gebildet werden.

Eine Veranschaulichung der Koordination in den *N*-Acetyl-D-mannosamin-Komplexen ist in Abbildung 2.50 gegeben.

Tabelle 2.46: ¹³C-NMR-Verschiebungen (δ /ppm) des *N*-Acetyl-D-mannosamin-Anteils in **92–94** im Vergleich zum Edukt in D₂O. Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	Ac-Me	Ac-CO
92	δ	97.13	57.50	70.11	81.31	71.88	64.50	23.09	175.05
94	δ	96.07	56.57	69.42	82.89	78.95	74.32	22.38	174.22
α -D-ManpNAc	δ	94.05	54.15	69.79	67.72	72.93	61.34	22.85	175.70
93α	δ	94.37	56.53	79.05	75.67	75.47	61.50	22.93	175.42
	$\Delta\delta$	0.32	2.38	9.26	7.95	2.54	0.16	0.08	-0.28
β -D-ManpNAc	δ	93.93	55.02	73.00	67.45	77.27	61.34	22.98	176.62
93β	δ	94.85	56.71	83.53	75.89	77.66	61.58	22.78	175.63
	$\Delta\delta$	0.92	1.69	10.53	8.44	0.39	0.24	-0.20	-0.99

Tabelle 2.47: ³J_{H,H}- und ²J_{H,H}-Kopplungskonstanten (in Hz) von **94**. ¹H-NMR-Spektren gemessen in D₂O.

	³ J _{1,2}	³ J _{2,3}	³ J _{3,4}	³ J _{4,5}	³ J _{5,6a}	³ J _{5,6b}	² J _{6a,6b}
94	≈4.6	≈4.6	≈4.6	-	-	-	-

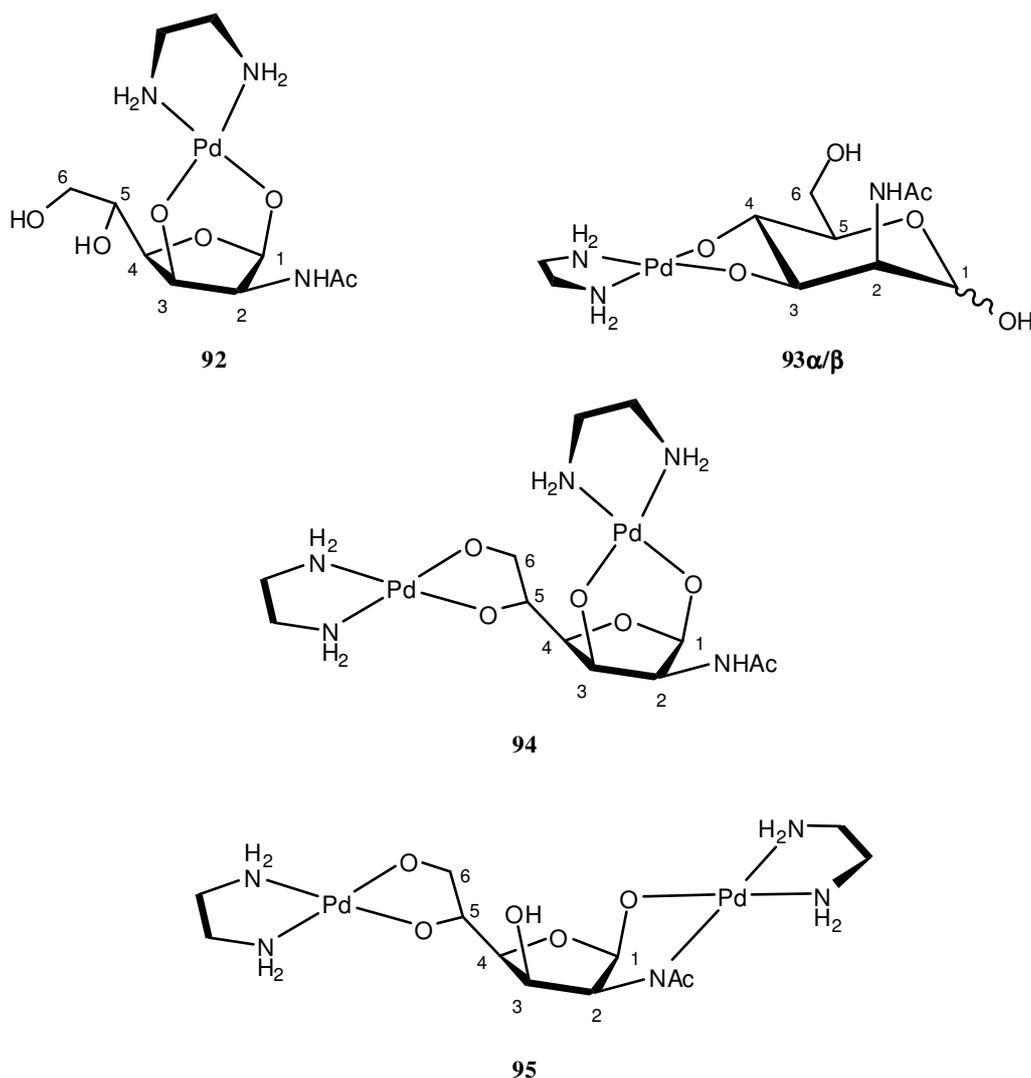


Abbildung 2.50: *N*-Acetyl-D-mannosamin-Komplexe [Pd(en)(β-D-Manf2NAc1,3H₂-κO^{1,3})] (**92**), Pd(en)(α-D-Manp2NAc3,4H₂-κO^{3,4})] (**93α**), [Pd(en)(β-D-Manp2NAc3,4H₂-κO^{3,4})] (**93β**), [{Pd(en)}₂(β-D-Manf2NAc1,3,5,6H₄-κO^{1,3}:κO^{5,6})] (**94**) und [{Pd(en)}₂(β-D-Manf2NAc1,2,5,6H₄-κO^{1,N²}:κO^{5,6})] (**95**).

N-Acetyl-D-galactosamin

Der dritte verbleibende *N*-Acetyl-Zucker zeigt ein koordinatives Verhalten, dass zwischen dem *gluco*- und dem *manno*-Derivat liegt. Bei der äquimolaren Umsetzung von *N*-Acetyl-D-galactosamin und Pd-en entstehen mit dem Hauptprodukt [Pd(en)(α-D-Galp2NAc1,2H₂-κO^{1,N²})] (**96**) und dem dazugehörigen Acetyl-Isomer die analogen Komplexe zum *gluco*-Derivat. Die CIS-Werte von C1/C2 sind mit 10–15 ppm vergleichbar hoch. Daneben liegen Eduktreste (α/β) und die O3/O4-kordinierten Komplexe [Pd(en)(α-D-Galp2NAc3,4H₂-κO^{3,4})] (**97α**) und [Pd(en)(β-D-Galp2NAc3,4H₂-κO^{3,4})] (**97β**) vor. Der Bereich zwischen 80 und 106 ppm deutet zudem die Existenz von Furanosen und höher metallierten Komplexen an. Durch die hohe Isomerenzahl kommt es jedoch im ¹³C-NMR- und ¹H-NMR-Spektrum zu Signalüberlagerungen, so dass nicht alle Signale eindeutig zugeordnet werden können.

Wird das molare Verhältnis Palladium zu Zucker auf 2:1 erhöht, entstehen zwei dimetallierte Komplexe, die sich im 1:1-Ansatz bereits andeuteten. Bei dem Hauptprodukt handelt es sich um den Pyranose-Komplex $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\alpha\text{-D-Galp}2\text{NAc}1,2,3,4\text{H}_4\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]$ (**98**), bei dem Nebenprodukt um den Furanose-Komplex $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Galp}2\text{NAc}1,3,5,6\text{H}_4\text{-}\kappa\text{O}^{1,3}:\kappa\text{O}^{5,6})]$ (**99**), der durch eine intramolekulare H-Brückenbindung von N2-H zu O5 stabilisiert ist (Abbildung 2.51). Hierbei liegt das Verhältnis von **98** zu **99** bei etwa 3:1. Durch die eindeutige Zuordnung der Signale über 2D-NMR-Experimente bestätigen die ermittelten CIS-Werte (Tabelle 2.48) die Dimetallierung in beiden Komplexen. Für **98** und **99** kann über die Kopplungskonstanten (Tabelle 2.49) die α -Pyranose und die β -Furanose für die *galacto*-Konfiguration bekräftigt werden. Somit kommt es einerseits erneut zu einer Koordination der *N*-Acetyl-Funktion nur in der α -Pyranose, andererseits zur Bildung einer Furanose-Form ohne koordinative Beteiligung der *N*-Acetyl-Gruppe.

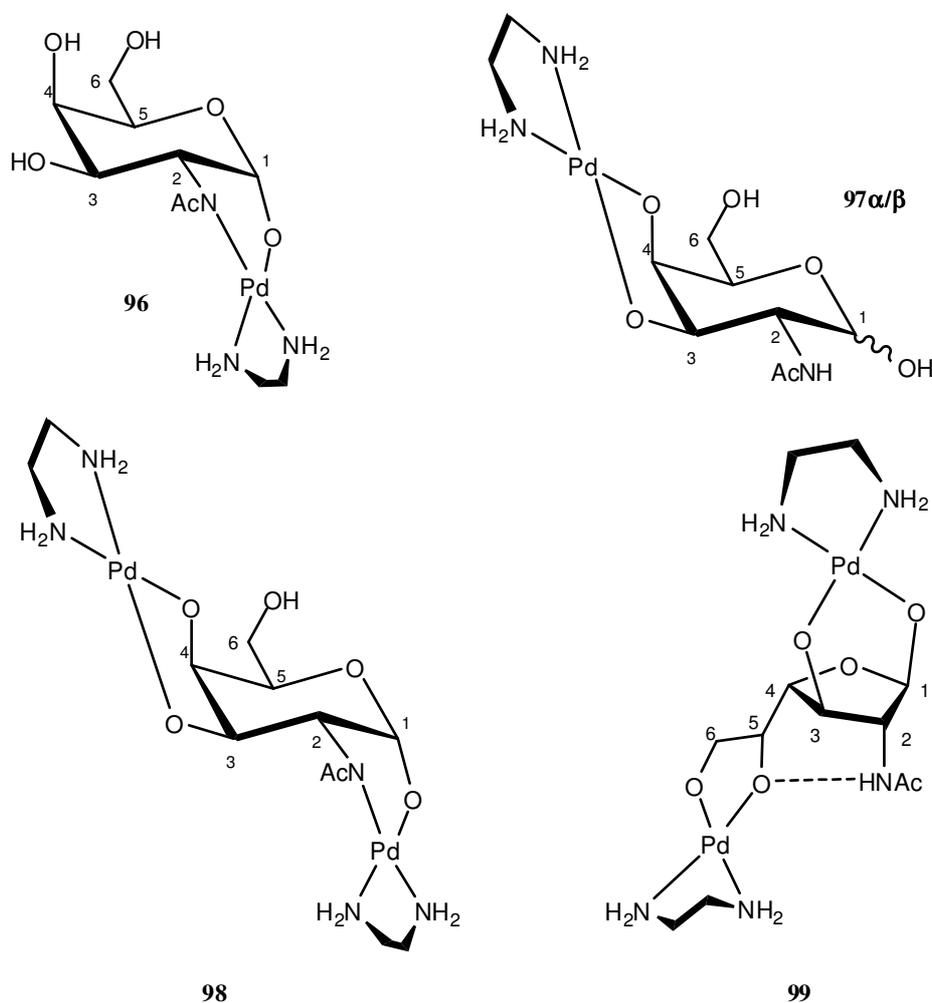


Abbildung 2.51: *N*-Acetyl-D-galactosamin-Komplexe $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Galp}2\text{NAc}1,2\text{H}_2\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2)]$ (**96**), $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Galp}2\text{NAc}3,4\text{H}_2\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$ (**97α**), $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Galp}2\text{NAc}3,4\text{H}_2\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]$ (**97β**), $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\alpha\text{-D-Galp}2\text{NAc}1,2,3,4\text{H}_4\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]$ (**98**) und $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Galp}2\text{NAc}1,3,5,6\text{H}_4\text{-}\kappa\text{O}^{1,3}:\kappa\text{O}^{5,6})]$ (**99**).

Tabelle 2.48: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ /ppm) des *N*-Acetyl-D-galactosamin-Anteils in **96–99** im Vergleich zum Edukt in D_2O . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	Ac-Me	Ac-CO
α -D-GalpNAc*	δ	91.96	51.23	68.36	69.56	71.47	62.19	22.90	175.56
96	δ	102.09	66.56	71.70	69.21	72.34	61.99	21.15	178.62
	$\Delta\delta$	10.13	15.33	3.34	-0.35	0.87	-0.20	-1.75	3.06
97α	δ	92.39	54.38	77.89	79.73	70.73	≈ 62	23.17	175.80
	$\Delta\delta$	0.43	3.15	9.53	10.17	-0.74	≈ 0	0.27	0.24
98	δ	101.68	68.64	81.51	79.29	70.05	62.78	21.73	177.48
	$\Delta\delta$	9.72	17.41	13.15	9.73	-1.42	0.59	-1.17	1.92
β -D-GalpNAc*	δ	96.39	54.65	72.11	68.83	76.14	61.96	23.16	175.85
97β	δ	96.47	57.57	82.34	79.35	75.16	≈ 62	23.45	176.02
	$\Delta\delta$	0.08	2.92	10.23	10.52	-0.98	≈ 0	0.29	0.17
β -D-GalfNAc*	δ	100.75	63.51	73.44	82.26	75.45	63.80	-	-
99	δ	103.28	64.76	77.87	88.23	81.69	73.41	22.67	172.81
	$\Delta\delta$	2.53	1.25	4.43	5.97	6.24	9.61	-	-

* Referenzwerte aus eigenen Messungen

Tabelle 2.49: $^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) von **98** und **99**. ^1H -NMR-Spektren gemessen in D_2O .

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6a}$	$^3J_{5,6b}$	$^2J_{6a,6b}$
98	3.5	9.2	≈ 4.1	≈ 4.1	-	-	-
99	<1	<1	<1	3.9	<1	3.5	≈ -10.2

2.3 Synthese der Amino-Polyolato-Komplexe mit Pd-dmbta

Das Kapitel 2.2 „Amino-Polyolato-Komplexe mit Pd-en“ zeigt mit insgesamt vier Kristallstrukturen (**87** nicht mitgerechnet) aus über 50 Reaktionsansätzen, dass eine sehr geringe Kristallisationsneigung dieser Systeme vorhanden ist. Drei dieser vier Strukturen sind zwitterionische Neutralkomplexe, die die Vermutung nahe legen, dass die positive Ladung der Amino-Polyolato-Komplexe problematisch für den Kristallisierungsprozess ist. Da Versuche, mit verschiedenen anorganischen und organischen Anionen (Cl^- , NO_3^- , IO_3^- , Triflat, Tosylat, Acetat, Formiat) die Kristallisationsneigung zu erhöhen, scheiterten, kam die Idee, durch einen neuen Hilfsliganden die negative Ladung komplexgebunden einzuführen (Abbildung 2.52). Neben der einfachen negativen Ladung muss der Hilfsligand die üblichen Anforderungen erfüllen: 1) die C_2 -Symmetrie, um diastereomere Komplexe zu unterbinden 2) über koordinative Bindungsstellen, bevorzugt Stickstoffatome, zu verfügen um eine reibungslose Synthese ohne Erzeugung neuer Probleme zu gewährleisten.

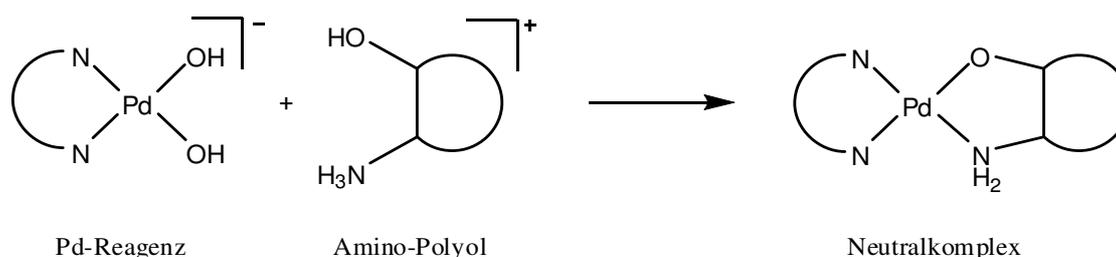


Abbildung 2.52: allgemeine Veranschaulichung der Reaktion eines Amino-Polyols mit einem negativ geladenen Pd-Reagenz.

Die Kombination „negative Ladung + C_2 -Symmetrie“ lässt sich am besten durch aromatische Systeme erreichen, in denen in geeigneter Weise CH-Einheiten durch Stickstoffatome ersetzt sind. In der Literatur gibt es die bekannte Substanzklasse der Bistetrazolylamine, die alle Anforderungen erfüllen. Die Synthese nach *Klapötke et al.* geht von günstigen Reagenzien aus und ist mit zunächst einem Reaktionsschritt einfach durchzuführen.^[40] Da das freie Bistetrazolylamin [5,5'-bis(1*H*-tetrazolyl)amin, H_2bta] zu viele Stickstoffbindungsstellen hat, müssen die Tetrazolylringe mit Hilfe von Methyljodid geschützt werden. Es wird das Dimethylbistetrazolylamin [5,5'-bis(2-methyltetrazolyl)amin, Hdmbta] erhalten, welches dann analog zur Pd-en-Synthese als Hilfsligand eingesetzt werden kann. Bei der Umsetzung von Hdmbta mit Palladium(II)-chlorid sollte, sobald das hell-orange Produkt trocken vorliegt, mit höchster Vorsicht weitergearbeitet werden. Schwermetallkomplexe mit Hdmbta stehen in Verdacht explosiv zu sein. Deshalb sind adäquate Schutzvorkehrungen (Schutzkleidung, Gehörschutz, Splitterschutzhandschuhe) vor Beginn der Reaktion zu treffen.

Damit der neue Hilfsligand eine negative Ladung trägt, wird zusätzlich bei der Umsetzung mit Silber(I)-oxid ein Äquivalent Natriumhydroxid hinzugegeben. Dadurch wird das

Brückenamin deprotoniert und man erhält das Pd-Reagenz Natrium-dimethylbistetrazolylamid-dihydroxido-palladium(II) (Pd-dmbta) in Form einer kräftig gelben Lösung. In Abbildung 2.53 ist das vollständige Reaktionsschema zur Synthese von Pd-dmbta dargestellt.

Die Umsetzungen mit den Amino-Polyolen erfolgen unter den gleichen Bedingungen wie mit Pd-en unter Schutzgas und Eiskühlung. Da der Fokus auf Kristallzüchtung und weniger auf NMR-Analyse liegt, werden nur ausgewählte Umsetzungen mit Amino-Polyolen besprochen. Dabei wird auch nur auf 1:1-Reaktionen eingegangen, da durch die durchgeführten 2:1-Reaktionen mit dem Pd(dmbta)-Fragment keine brauchbaren Ergebnisse, weder Kristallstrukturen noch informative NMR-Spektren (zeigen meist nur 1:1-Produkte), erzielt werden konnten.

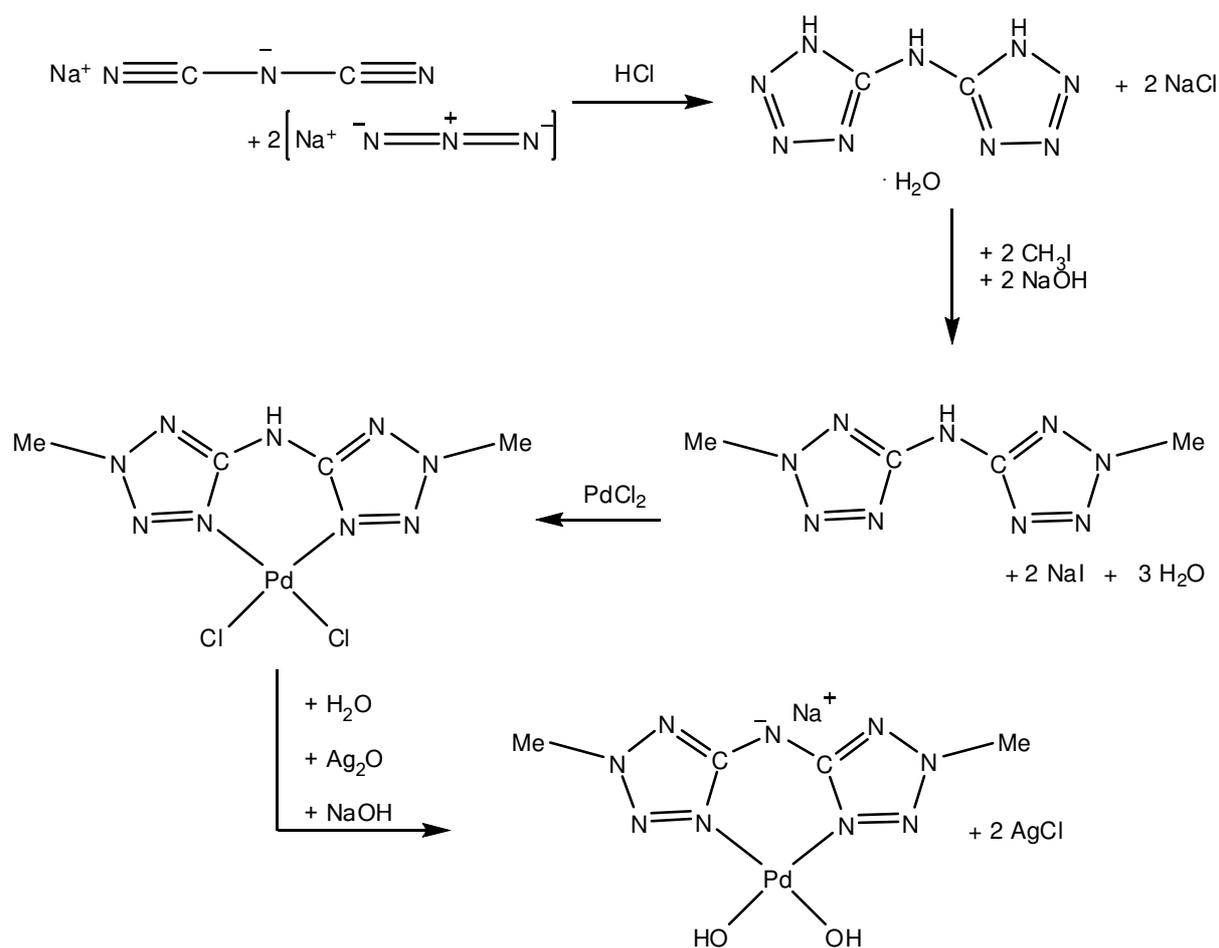


Abbildung 2.53: Reaktionsschema zur Synthese von Natrium-dimethylbistetrazolylamid-dihydroxido-palladium(II) (Pd-dmbta).

Bei den Umsetzungen von Pd-dmbta, Glycosylaminen und Salpetersäure tritt in manchen Fällen die Bildung des Amin-Komplexes $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ (**100**) auf. Der Ammoniak kommt vermutlich aus einer Rückreaktion der Glycosylamine mit Wasser. Dieses unerwünschte Nebenprodukt kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P1* mit einem

Kristallwassermolekül ($100 \cdot \text{H}_2\text{O}$) aus. Abbildung 2.54 zeigt die ORTEP-Darstellung von $100 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Anhand dieser Struktur kann der annähernd planare Aufbau (Torsionswinkel bewegen sich alle um die 0° oder 180°) des dmbta-Hilfsliganden verdeutlicht werden. Die N-Pd-N-Winkel weichen mit ca. $86^\circ - 93^\circ$ nur geringfügig vom idealen Wert ab und bestätigen die annähernd quadratisch-planare Koordination von Palladium(II). Die Pd-Bindungslängen der Amin-Liganden sind um ca. 0.03 \AA größer als zu den Stickstoffatomen des dmbta. Die Komplexe ordnen sich planar an und bilden Schichten aus. Dadurch kommt es zu π - π -Wechselwirkungen der Ebenen mit einem Abstand zwischen den Schichten von ca. 3.3 \AA (Abbildung 2.55). Zwischen den polaren Fragmenten des Komplexes liegen das Kristallwasser- und das Nitratmolekül, welche über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander Verbunden sind (Tabelle 2.50).

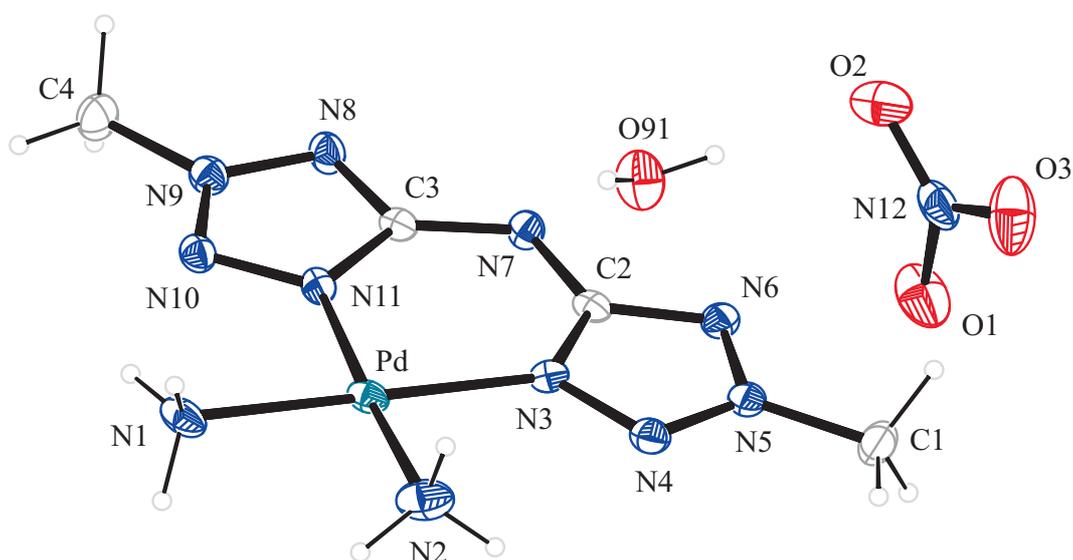


Abbildung 2.54: ORTEP-Darstellung von $100 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die Ellipsoide entsprechen 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Pd-N1 2.031(3), Pd-N2 2.030(3), Pd-N3 2.004(2), Pd-N11 2.006(3); N1-Pd-N2 89.05(12), N1-Pd-N11 92.78(10), N2-Pd-N3 92.07(12), N3-Pd-N11 86.14(10); C2-N7-C3-N11 1.1(5), C3-N8-N9-C4 $-179.5(3)$, C1-N5-N6-C2 179.8(3).

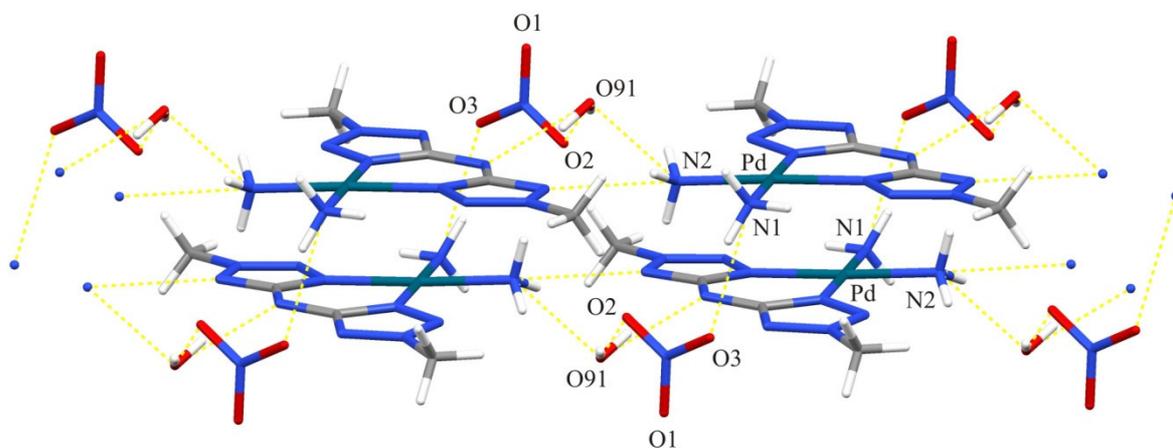


Abbildung 2.55: MERCURY-Darstellung von $100 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Wasserstoffbrücken sind gelb-gestrichelt dargestellt.

Tabelle 2.50: Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in $100 \cdot \text{H}_2\text{O}$. In Klammern Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome an berechneten/fixierten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
N1	H711	N10	2.995(4)	0.91	2.37	125.6
N1	H711	O3 ⁱ	3.190(4)	0.91	2.50	132.8
N1	H712	O3 ⁱⁱ	2.981(4)	0.91	2.12	158.3
N1	H713	O1 ⁱⁱⁱ	3.082(4)	0.91	2.40	132.3
N1	H713	O91 ⁱⁱⁱ	3.295(4)	0.91	2.50	145.7
N2	H721	O91 ^{iv}	3.010(4)	0.91	2.22	144.2
N2	H721	N4	2.973(4)	0.91	2.48	114.2
N2	H722	N8 ^{iv}	3.096(4)	0.91	2.39	134.3
N2	H722	O91 ⁱⁱⁱ	3.139(4)	0.91	2.44	133.7
N2	H723	N7 ⁱⁱ	3.374(4)	0.91	2.64	137.9
O91	H911	O2	2.838(4)	0.827(10)	2.046(17)	160(4)
O91	H911	N12	3.346(4)	0.827(10)	2.63(3)	145(4)
O91	H911	O1	3.215(4)	0.827(10)	2.65(4)	127(4)
O91	H912	N7	2.810(4)	0.823(10)	2.008(14)	165(4)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $x, y, z + 1$; ⁱⁱ $-x + 2, -y, -z + 1$; ⁱⁱⁱ $-x + 1, -y, -z + 1$; ^{iv} $x, y - 1, z$.

2.3.1 Nicht-reduzierende Amino-Polyole

Anhand der Umsetzungen von nicht-reduzierenden Amino-Polyolen mit Pd-dmbta sollen die Eigenschaften des neuen Hilfsliganden dmbta genauer analysiert werden. So zeigen die Reaktionen mit den Liganden D-Glucamin (mit einem Äquivalent Säure), Methyl-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranosid-Hydrochlorid und Methyl-3-amino-3-deoxy-D-mannopyranosid-Hydrochlorid ¹³C-NMR-spektroskopisch kaum Unterschiede gegenüber den Reaktionen mit Pd-en. Es entstehen jeweils die Komplexe $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\text{D-Gluc1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]$ (**101**), $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\text{Me-}\beta\text{-D-Glc2N3H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3)]$ (**102**), $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Man3N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^2, \text{N}^3)]$ (**103**) und $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Man3N4H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^3, \text{O}^4)]$ (**104**) (Verhältnis **103** zu **104** ca. 4:3) (Abbildung 2.56). Die Verschiebungen und CIS-Werte, die im Durchschnitt ca. 1.5 ppm größer ausfallen als bei den entsprechenden Pd-en-Komplexen, sind in Tabelle 2.51 aufgelistet und bestätigen das gleiche Koordinationsverhalten. Für **102** kann der dmbta-Komplex zusätzlich über ein FAB⁺-Massenspektrum mit dem passenden Peak bei 479.0 belegt werden.

Tabelle 2.51: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ ppm) der Amino-Polyol-Anteile in **101–104** im Vergleich zum jeweiligen Edukt in H_2O . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	OMe
D-Gluc1N*	δ	43.31	71.53	71.16	71.53	74.17	63.38	-
101	δ	52.14	82.73	71.84	70.74	74.37	63.97	-
	$\Delta\delta$	8.83	11.20	0.68	-0.79	0.20	0.59	-
Me- β -D-Glcp2N · HCl*	δ	101.03	55.97	72.21	69.98	76.44	60.60	57.66
102	δ	103.12	64.78	83.87	73.17	77.71	61.39	58.11
	$\Delta\delta$	2.09	8.81	11.66	3.19	1.27	0.79	0.45
Me- α -D-Manp3N · HCl*	δ	100.68	67.66	54.25	64.26	73.17	61.31	55.71
103	δ	100.41	79.62	62.45	65.72	72.49	61.46	55.67
	$\Delta\delta$	-0.27	11.96	8.20	1.46	-0.68	0.15	-0.04
104	δ	101.13	71.36	62.69	73.57	76.05	61.74	55.42
	$\Delta\delta$	0.45	3.70	8.44	9.31	2.88	0.43	-0.29

* NMR-Daten aus eigenen Messungen.

Für den Glucamin-Versuch können keine messbaren Kristalle erhalten werden, jedoch in den anderen beiden Ansätzen. So kristallisiert aus der Reaktionslösung mit Hilfe von Aceton als Fällungsreagenz der Komplex **102** in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit drei Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit und zehn Kristallwassermolekülen aus (**102**₃ · 10 H₂O). Die Kristallqualität ist nicht optimal, so dass die zehn Kristallwassermoleküle starke Fehlorderungen aufweisen, undefinierte Restelektronendichten vorhanden und etliche Schwingungsellipsoide der Komplexe unnormal vergrößert sind. Deshalb ist in der ORTEP-Darstellung von **102** (Abbildung 2.57) die zweite Formeleinheit mit den besten Werten abgebildet. Aufgrund des schlechten Datensatzes wird auf eine Auflistung der Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen verzichtet.

Ähnlich wie in der Struktur von **100** · H₂O kommt es durch den planaren dmbta-Hilfsliganden zur Schichtbildung. Der Zuckeranteil, von den Kristallwassermolekülen umgeben, ordnet sich hierbei jeweils an der polaren Amid-Funktion des dmbta-Liganden eines Nachbarkomplexes an und bildet eine Wasserstoffbrücke aus. Die Schichten darüber und darunter sind jeweils leicht versetzt und um ca. +30° oder -30° verdreht. Die MERCURY-Darstellung in Abbildung 2.58 zeigt einen Ausschnitt dieser Schichtstruktur von **102**₃ · 10 H₂O.

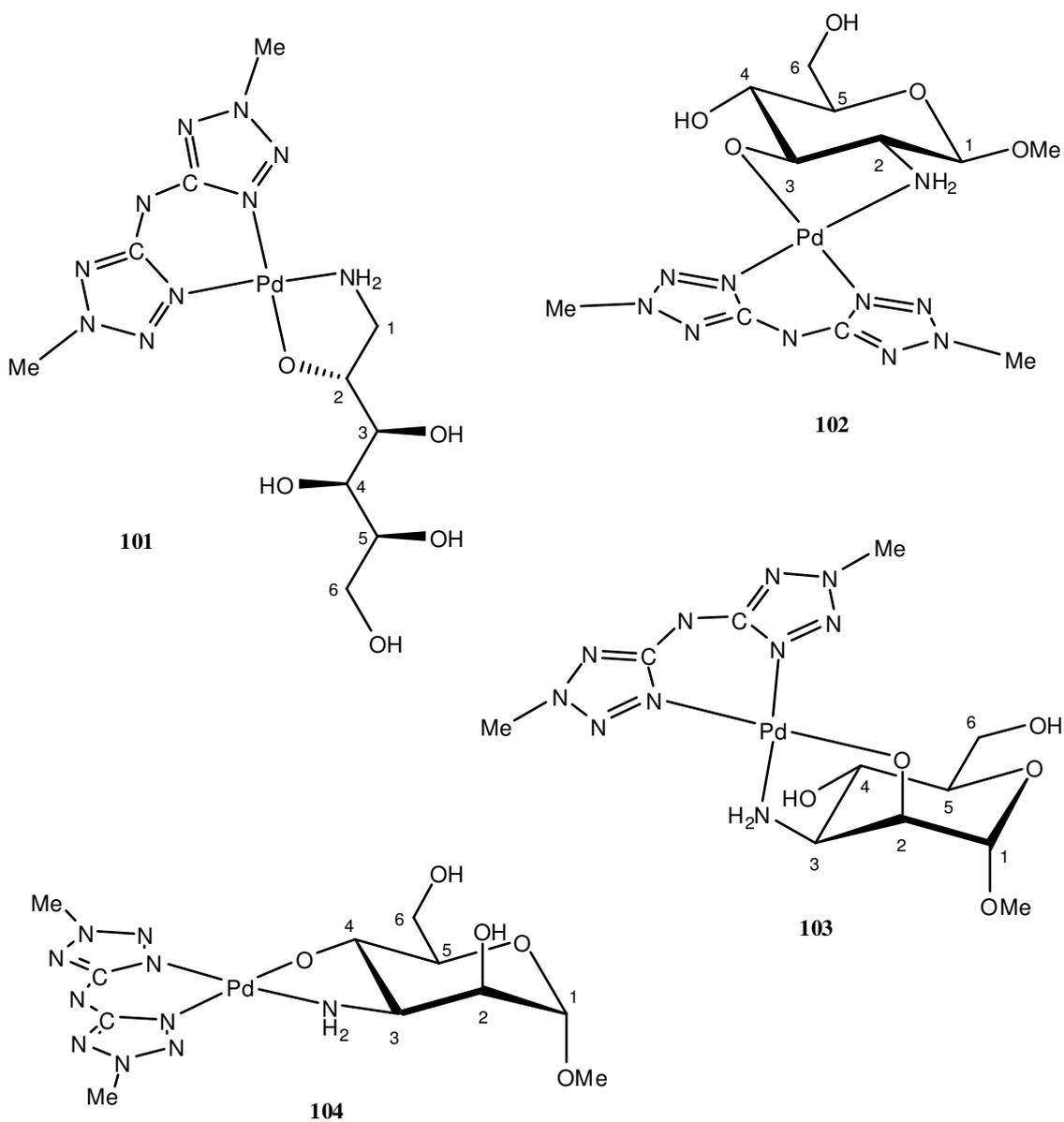


Abbildung 2.56: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\text{D-Gluc1N2H}_{-1}-\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]$ (**101**), $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\text{Me-}\beta\text{-D-Glc2N3H}_{-1}-\kappa\text{N}^2, \text{O}^3)]$ (**102**), $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Man3N2H}_{-1}-\kappa\text{O}^2, \text{N}^3)]$ (**103**) und $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Man3N4H}_{-1}-\kappa\text{N}^3, \text{O}^4)]$ (**104**).

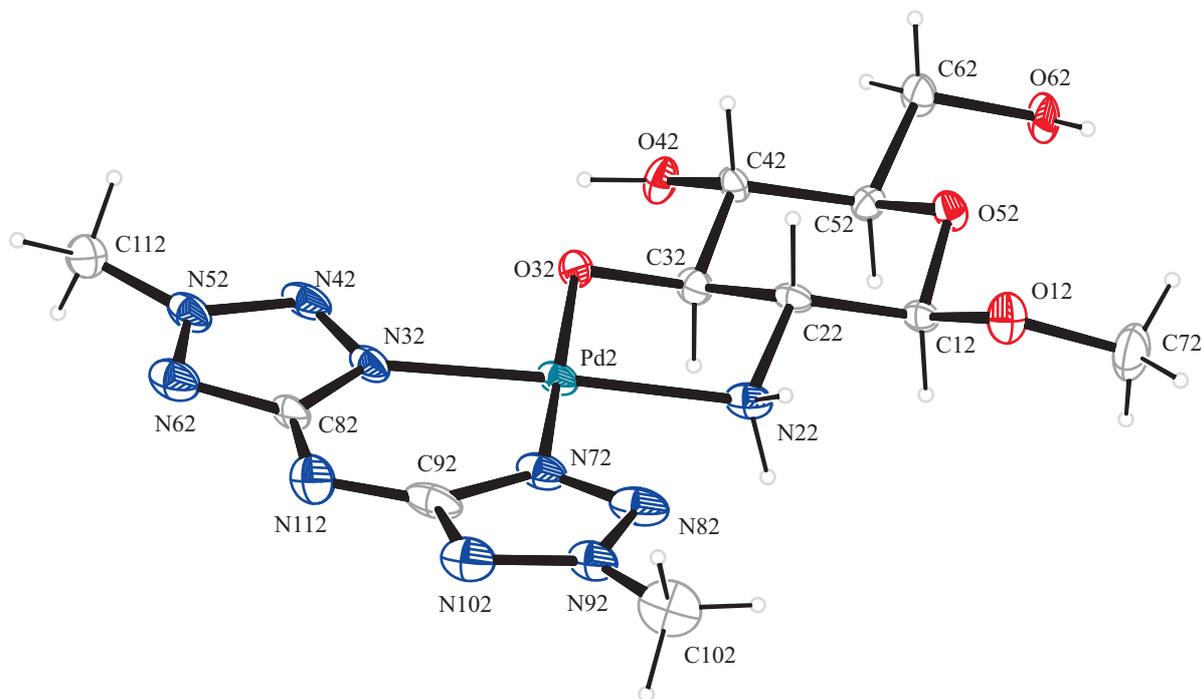


Abbildung 2.57: ORTEP-Darstellung von **102** in der Kristallstruktur von $102_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Die Ellipsoide entsprechen 25 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Pd2-O32 2.002(6), Pd2-N22 2.069(7), Pd2-N32 2.016(7), Pd2-N72 1.984(8); O32-Pd2-N22 85.4(2), O32-Pd2-N32 93.6(2), N22-Pd2-N72 94.7(3), N32-Pd2-N72 86.7(3); N22-C22-C32-O32 55.1(7), N32-Pd2-N72-C92 1.8(7). Faltungparameter für den 5-Ring Pd2-O32-C32-C22-N22: $Q_2 = 0.459(7)\text{\AA}$, $\varphi_2 = 275.3(7)^\circ$, Konformation ${}^{\text{C}32}\text{T}_{\text{C}22}$. Faltungparameter für den 6-Ring O52-C12-C22-C32-C42-C52: $Q = 0.604(7)\text{\AA}$, $\theta = 3.6(7)^\circ$, $\varphi = 34(9)^\circ$, Konformation ${}^4\text{C}_1$.

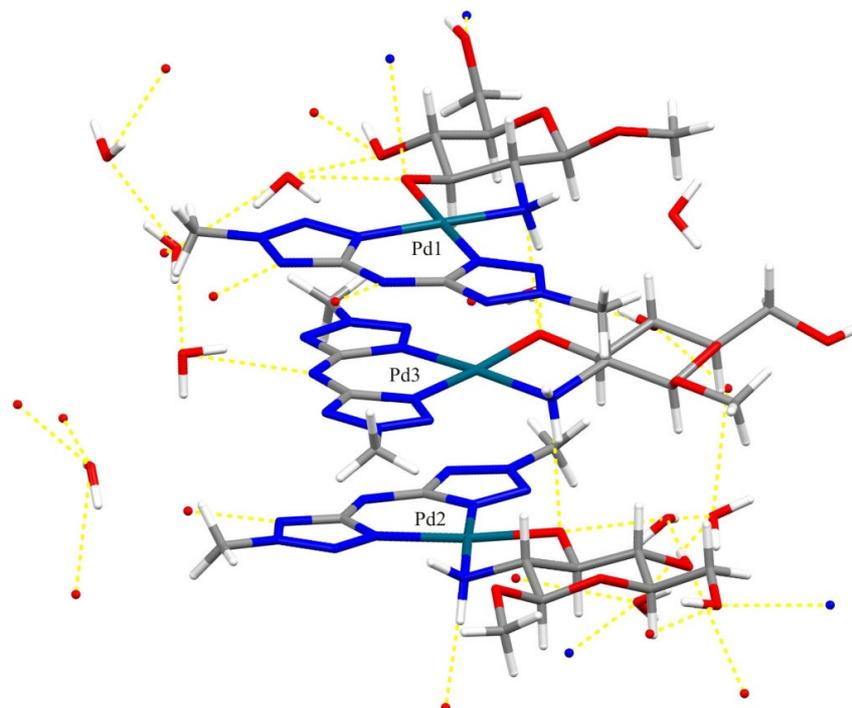


Abbildung 2.58: MERCURY-Darstellung von $102_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Wasserstoffbrücken sind gelb-gestrichelt dargestellt.

Ebenfalls mit Hilfe von Aceton kann der Komplex **103** in der triklinen Raumgruppe *P1* mit zwei Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit, sieben Kristallwassermolekülen und einem Acetonmolekül auskristallisiert werden ($103_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$). Die ORTEP-Darstellung von $103_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ist in Abbildung 2.59 zu finden. Das Palladiumatom ist fast quadratisch-planar koordiniert und die Pd-O- und Pd-N-Bindungsängen liegen alle um ca. 2 Å. Die aromatischen dmbta-Liganden stapeln sich auch in dieser Struktur erneut mit einem Abstand von ca. 3.3 Å. Durch die Koordination des Pd(dmbta)-Fragmentes an O2 und N3 liegt der Aminozucker fast quer zur dmbta-Ebene, wodurch es zusammen mit dem Kristallwasser und dem Acetonmolekül zu einer Anhäufung polarer Gruppen kommt. Das Acetonmolekül liegt zwischen drei Komplexeinheiten, jeweils zum Zuckeranteil gerichtet, und ist über eine Wasserstoffbrücke mit einem Kristallwasser verbunden. Die Kristallwassermoleküle ordnen sich um die Zuckermoleküle herum an und sind über Wasserstoffbrückenbindungen mit ihnen und der Amid-Funktion des dmbta-Hilfsliganden verknüpft. Die Abbildung 2.60 zeigt die MERCURY-Darstellung und die dazugehörigen Winkel und Abstände der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 2.52 zusammengefasst.

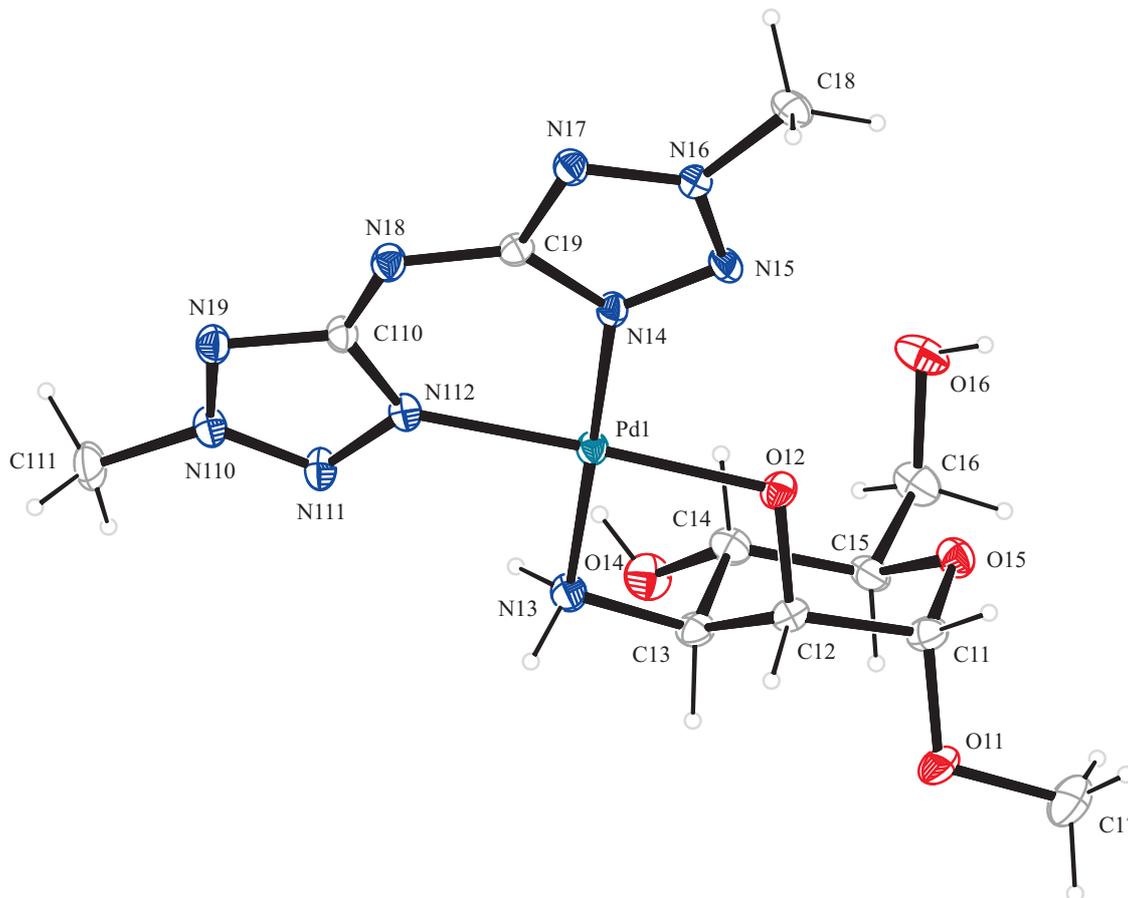


Abbildung 2.59: ORTEP-Darstellung von **103** in der Kristallstruktur von $103_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$. Die Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Pd1-O12 1.994(3), Pd1-N13 2.033(3), Pd1-N14 2.010(3), Pd1-N112 1.989(3); O12-Pd1-N13 84.42(13), O12-Pd1-N14 96.44(12), N13-Pd1-N112 93.68(14), N14-Pd1-N112 85.43(14); O12-Pd1-N13-C13 $-11.2(3)$, N15-N16-N17-C19 $-0.2(5)$, O12-C12-C13-N13 $-51.3(5)$.

Faltungsparameter für den 5-Ring Pd1-O12-C12-C13-N13: $Q_2 = 0.421(4)\text{Å}$, $\varphi_2 = 85.3(4)^\circ$, Konformation ${}^{C12}T_{C13}$. Faltungsparameter für den 6-Ring O15-C11-C12-C13-C14-C15: $Q = 0.535(5)\text{Å}$, $\theta = 4.2(5)^\circ$, $\varphi = 251(8)^\circ$, Konformation 4C_1 .

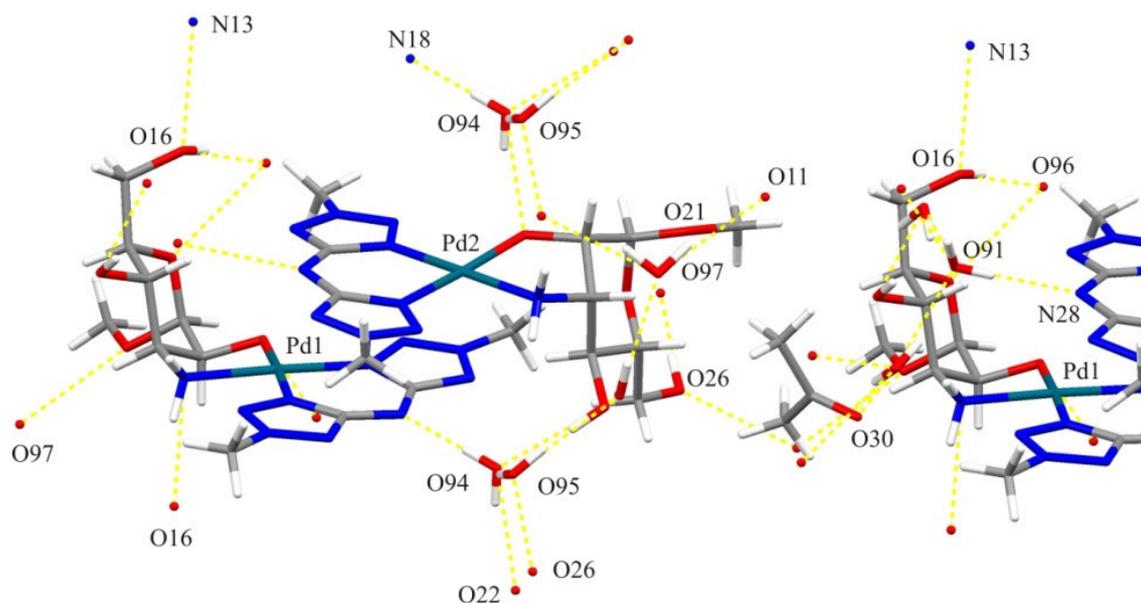


Abbildung 2.60: MERCURY-Darstellung von $103_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$. Wasserstoffbrücken sind gelb-gestrichelt dargestellt.

Tabelle 2.52: Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Wasserstoffbrückenbindungen in $103_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$. In Klammern Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome an berechneten/fixierten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O14	H814	O92	2.685(5)	0.84	1.97	142.4
O16	H816	O96 ⁱ	2.708(5)	0.84	1.89	166.0
O24	H824	O94 ⁱⁱ	2.687(4)	0.84	1.85	173.5
O26	H826	O95 ⁱⁱⁱ	2.765(5)	0.84	1.94	165.2
N13	H711	O16 ⁱⁱ	2.881(5)	0.92	2.01	156.7
N13	H712	O30	3.258(5)	0.92	2.59	130.3
N23	H721	O26 ^{iv}	3.133(5)	0.92	2.23	167.5
O91	H911	N28 ^v	2.779(5)	0.80(4)	2.02(4)	158(6)
O91	H912	O12 ^{iv}	2.678(5)	0.94(4)	1.81(5)	152(5)
O92	H921	O14	2.685(5)	0.86(5)	1.90(7)	151(8)
O92	H922	O91	2.751(7)	0.92(5)	1.89(5)	155(8)
O93	H931	O97	2.848(6)	0.79(5)	2.11(6)	155(7)
O93	H932	O24	2.901(5)	0.79(5)	2.12(5)	170(8)
O94	H941	N18 ^{vi}	2.832(5)	0.90(4)	1.94(4)	175(5)
O94	H942	O22	2.706(4)	0.79(4)	1.97(4)	156(5)
O95	H951	O94	2.868(5)	0.87(5)	2.03(5)	164(7)
O95	H952	O93 ^{vii}	2.880(6)	0.82(5)	2.07(5)	174(8)
O96	H961	O30	2.958(6)	0.88(4)	2.11(5)	161(6)
O96	H962	O91	2.750(5)	0.76(5)	2.02(5)	163(7)
O97	H971	O11 ^{iv}	2.967(5)	0.91(5)	2.07(5)	169(8)
O97	H972	O26 ^{iv}	2.822(5)	0.88(5)	1.98(5)	161(7)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $x - 1, y + 1, z$; ⁱⁱ $x + 1, y, z$; ⁱⁱⁱ $x, y + 1, z$; ^{iv} $x, y - 1, z$; ^v $x, y, z + 1$; ^{vi} $x - 1, y, z - 1$; ^{vii} $x - 1, y, z$.

2.3.2 2-Amino-2-deoxy-glycosen

Nach erfolgreichen Umsetzungen von Pd-dmbta mit geschützten Aminozuckern folgen die Reaktionen mit reduzierenden 2-Amino-2-deoxy-glycosen. Auch hier werden mit D-Xylosamin-Hydrochlorid (**36**), D-Glucosamin-Hydrochlorid und D-Mannosamin-Hydrochlorid nur ausgewählte Beispiele besprochen.

So zeigen alle drei Umsetzungen der 2-Amino-2-deoxy-Zucker mit einem Äquivalent Pd-dmbta fast identische ^{13}C -NMR-Ergebnisse zu den Pd-en-Versuchen. Kleine Unterschiede sind dennoch auszumachen. Bei der Umsetzung mit **36** erhält man nur ^{13}C -NMR-Spektren mit schlechtem Signal-Rausch-Verhältnis, in denen nur der Produktkomplex $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\alpha\text{-D-Xylp}2\text{N}1\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2)]$ (**105**) vorzufinden ist.

Die Reaktion mit D-Glucosamin-Hydrochlorid zeigt die zu den Pd(en)-Verbindungen analogen Koordinationsmuster mit den Komplexen $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\alpha\text{-D-Glcp}2\text{N}1\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2)]$ (**106 α**) und $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\beta\text{-D-Glcp}2\text{N}1\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2)]$ (**106 β**), die jedoch ungefähr gleich intensiv im ^{13}C -NMR-Spektrum vorliegen. Dagegen problematisch ist die Identifikation der N2/O3-Komplexe, denn einige Signale sind stark verbreitert und gehen im Signal-Rauschen fast unter oder sind überhaupt nicht zu sehen. Nur die beiden verschobenen Signale der jeweiligen C3-Atome sind gut erkennbar.

Das gleiche Problem ist auch bei der Umsetzung mit D-Mannosamin-Hydrochlorid zu finden. Das Hauptprodukt $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\beta\text{-D-Manp}2\text{N}1\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2)]$ (**107**) bildet einen intensiven Signalsatz im ^{13}C -NMR-Spektrum. Die zu erwarteten N2/O3-Komplexe sind mit verschobenen Signalen der C3-Atome angedeutet, jedoch fehlen die restlichen Signale oder gehen im Rauschen unter.

Die CIS-Werte der Kohlenstoffatome C1 und C2 in den Komplexen **105–107** belegen jeweils die Koordination an O1/N2 und sind erneut um ca. 1–3 ppm höher zu den vergleichbaren Pd(en)-Komplexen. In Abbildung 2.61 sind die Komplexe **105–107** grafisch dargestellt und in Tabelle 2.53 die dazugehörigen ^{13}C -NMR-Verschiebungen aufgelistet.

Messbare Kristalle konnten in keinem Reaktionsansatz gezüchtet werden.

Tabelle 2.53: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ ppm) des Amino-Zucker-Anteils in **105–107** im Vergleich zum jeweiligen Edukt in H_2O . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
36a	δ	90.26	55.12	70.52	70.15	62.19	-
105	δ	102.34	63.22	69.90	67.87	65.10	-
	$\Delta\delta$	12.08	8.10	-0.62	-2.28	2.91	-
$\alpha\text{-D-Glcp}2\text{N} \cdot \text{HCl}^*$	δ	89.29	54.47	69.76	69.76	71.77	60.53
106a	δ	101.02	61.77	71.94	69.96	72.93	61.67
	$\Delta\delta$	11.73	7.30	2.18	0.20	1.16	1.14
$\beta\text{-D-Glcp}2\text{N} \cdot \text{HCl}^*$	δ	92.88	56.92	72.17	69.89	76.32	60.67
106b	δ	103.60	65.94	75.33	70.86	77.71	61.34
	$\Delta\delta$	10.72	9.02	3.16	0.97	1.39	0.67
$\beta\text{-D-Manp}2\text{N} \cdot \text{HCl}^*$	δ	90.43	55.11	68.91	65.40	75.41	59.82
107	δ	105.31	65.78	70.84	67.58	76.39	61.99
	$\Delta\delta$	14.88	10.67	1.93	2.18	0.98	2.17

* NMR-Daten aus eigenen Messungen.

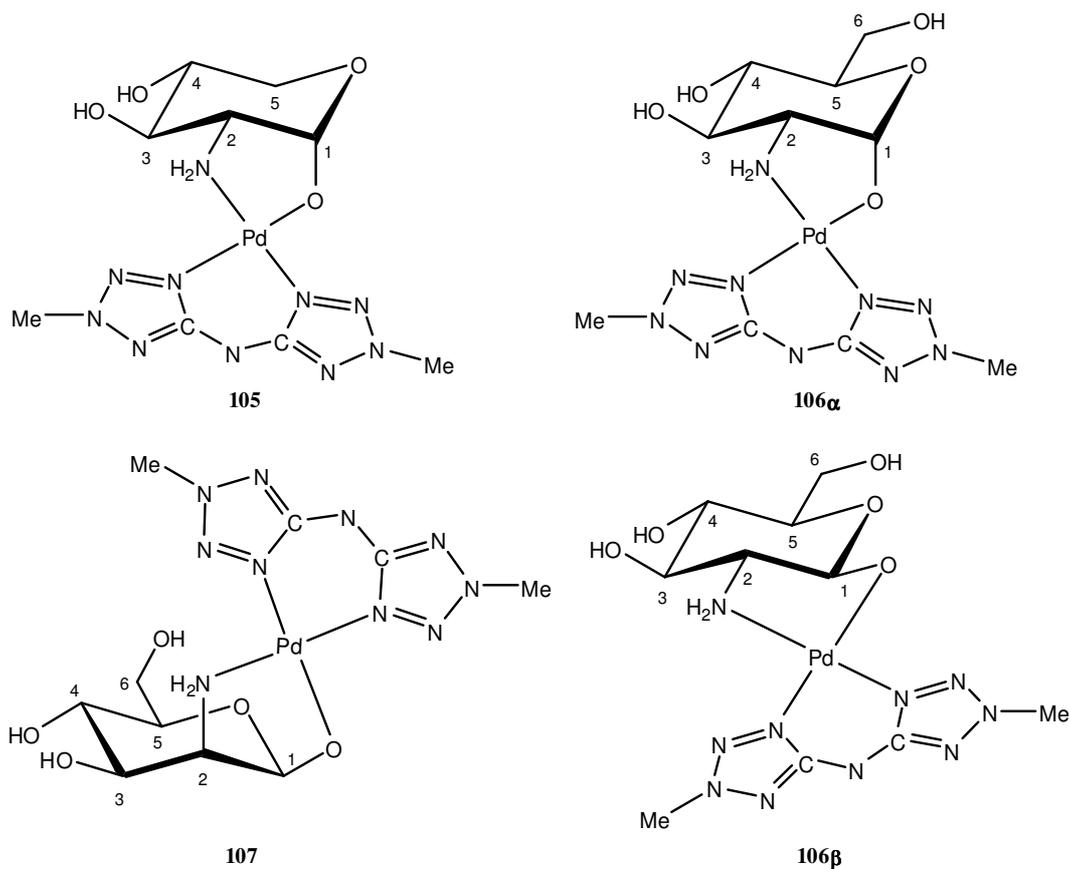


Abbildung 2.61: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\alpha\text{-D-Xylp}2\text{N}1\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2)]$ (**105**), $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\alpha\text{-D-Glcp}2\text{N}1\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2)]$ (**106a**), $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\beta\text{-D-Glcp}2\text{N}1\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2)]$ (**106b**) und $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\beta\text{-D-Manp}2\text{N}1\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2)]$ (**107**).

2.3.3 Glycosylamine

Die letzten Amino-Zucker, die mit dem Pd(dmbta)-Fragment untersucht werden, sind die Glycosylamine. Es werden nur die Ergebnisse der Pentosyl- (**1–4**) und die der 2-Deoxyhexosylamine (**8/9**) vorgestellt.

Pentosylamine

Bei den Umsetzungen von D-Ribosylamin (**1**), D-Arabinosylamin (**2**), D-Xylosylamin (**3**) und D-Lyxosylamin (**4**) mit Pd-dmbta und Säure in äquimolaren Mengen entstehen die Komplexe $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\beta\text{-D-Ribp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]$ (**108**), $[\text{Pd}(\text{dmbta})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]$ (**109**), $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\beta\text{-D-Xylp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]$ (**110**) und $[\text{Pd}(\text{dmbta})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Lyxp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]$ (**111**) (Abbildung 2.62). Die Koordination des Pd(dmbta)-Fragmentes liegt jeweils an N1/O2 vor und verursacht typische Verschiebungen von 1–7 ppm der direkt gebundenen Kohlenstoffatome.

Die Unterschiede zu den analogen Pd-en-Versuchen liegen in nur 0.5–1 ppm höheren CIS-Werten (Tabelle 2.54) in den ^{13}C -NMR-Spektren und, im Falle der Lyxosylamin-Umsetzung, im Ausbleiben der $^4\text{C}_1/^1\text{C}_4\text{-}\beta\text{-D}$ -Form (vergl. **68\beta**).

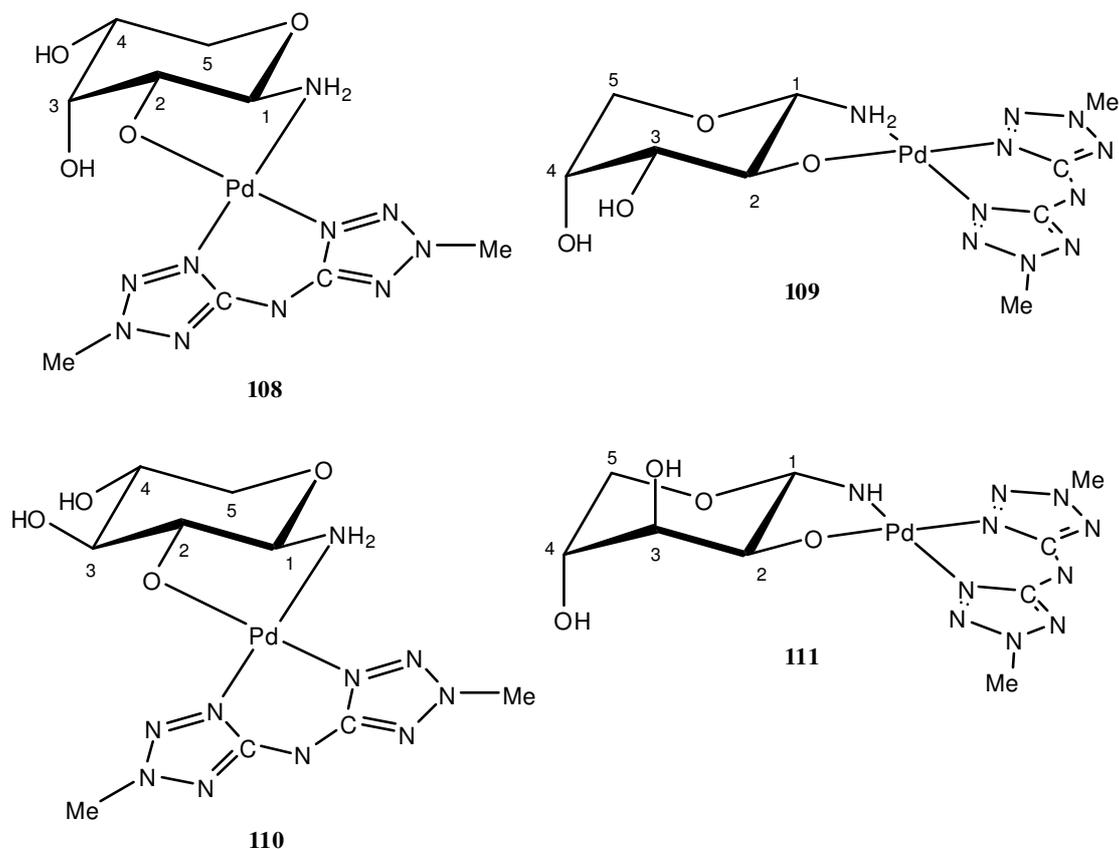


Abbildung 2.62: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\beta\text{-D-Ribp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]$ (**108**), $[\text{Pd}(\text{dmbta})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]$ (**109**), $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\beta\text{-D-Xylp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]$ (**110**) und $[\text{Pd}(\text{dmbta})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Lyxp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]$ (**111**).

Tabelle 2.54: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ ppm) der Glycosylamin-Anteile in **108–111** im Vergleich zum jeweiligen Edukt in H_2O . Für das Edukt $^1\text{C}_4$ - α -D-Lyx ρ 1N liegen keine Referenzdaten vor. Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5
1βp	δ	83.29	72.90	71.95	68.36	64.84
108	δ	84.63	79.96	72.50	66.83	65.12
	$\Delta\delta$	1.34	7.06	0.55	-1.53	0.28
2αp	δ	87.49	73.50	74.56	70.35	68.78
109	δ	88.38	78.46	75.37	70.56	68.37
	$\Delta\delta$	0.89	4.96	0.81	0.21	-0.41
3βp	δ	87.45	75.78	78.18	71.04	67.83
110	δ	89.00	81.76	78.37	69.69	69.00
	$\Delta\delta$	1.55	5.98	0.19	-1.35	1.17
111	δ	84.68	77.11	72.94	69.20	68.37

In dem Xylosylamin-Reaktionsansatz kann innerhalb weniger Stunden bei 4 °C ohne Zugabe von Fällungsreagenzien der Komplex **110** in der monoklinen Raumgruppe $C2$ mit einem Kristallwassermolekül ($\mathbf{110} \cdot \text{H}_2\text{O}$) auskristallisiert werden (Abbildung 2.63).

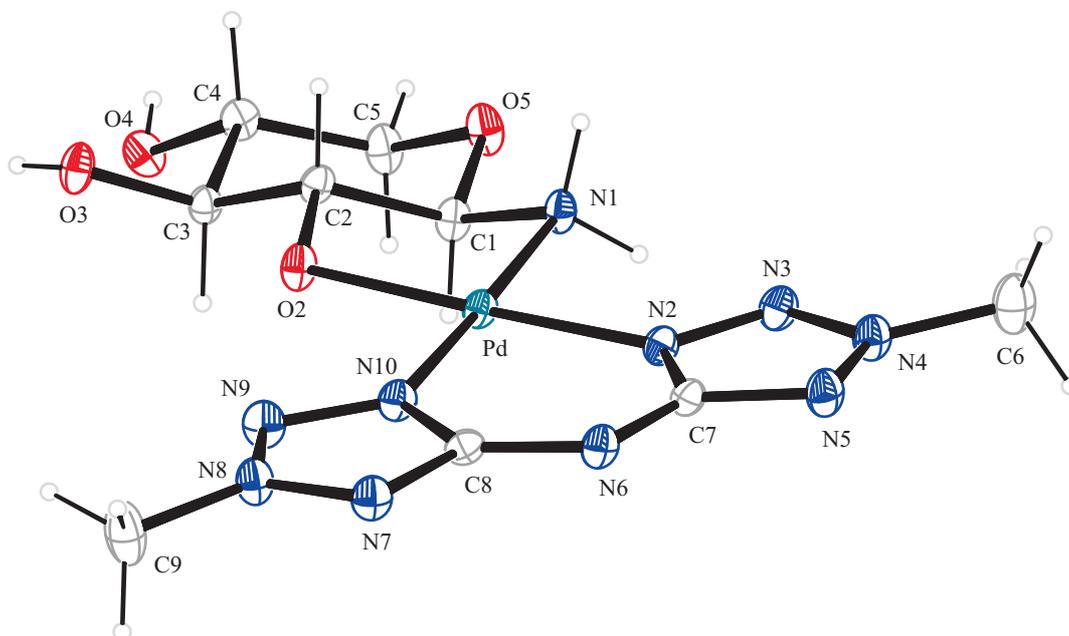


Abbildung 2.63: ORTEP-Darstellung von **110** in der Kristallstruktur von $\mathbf{110} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Pd-O2 1.991(2), Pd-N1 2.040(2), Pd-N2 1.995(2), Pd-N10 2.005(2); O2-Pd-N1 85.42(8), O2-Pd-N10 93.48(9), N1-Pd-N2 94.75(9), N2-Pd-N10 86.32(9); N1-C1-C2-O2 $-52.5(3)$, C8-N6-C7-N2 $-0.9(6)$.

Faltungsparameter für den 5-Ring Pd-O2-C2-C1-N1: $Q_2 = 0.443(3)\text{\AA}$, $\varphi_2 = 107.1(3)^\circ$, Konformation E_{C1} .
Faltungsparameter für den 6-Ring O5-C1-C2-C3-C4-C5: $Q = 0.594(3)\text{\AA}$, $\theta = 5.1(3)^\circ$, $\varphi = 62(3)^\circ$, Konformation 4C_1 .

Die N-Pd-N- und N-Pd-O-Bindungswinkel liegen erwartungsgemäß zwischen 85° und 95° , so dass das Palladium annähernd quadratisch-planar koordiniert vorliegt. Die Pd-N_{dmpta}- und Pd-O-Bindungslängen sind mit ungefähr 2 \AA fast gleich groß, die Pd-N_{Xyl1N}-Bindungslänge ist dagegen um ca. 0.04 \AA größer.

Die N1/O2-Koordination am Xylosylamin führt zu einer planaren Ausrichtung des Zuckerteils gegenüber den dmpta-Hilfsliganden, so dass es erneut zu einer Schichtbildung im Kristall kommt. Die Abstände zwischen den aromatischen Ringen, die in π - π -Wechselwirkung stehen, liegen wie zuvor bei ca. 3.3 \AA .

Das einzelne Kristallwassermolekül ist über Wasserstoffbrückenbindungen sowohl mit dem Zuckerteil als auch mit einem Stickstoffatom eines der Tetrazolyl-Ringe verbunden. Das Brücken-Amid-Stickstoffatom bildet diesmal direkt eine H-Brückenbindung zu O4 des Xylosylamins aus. Die Abbildung 2.64 zeigt die MERCURY-Darstellung und die dazugehörigen Winkel und Abstände der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 2.55 aufgelistet.

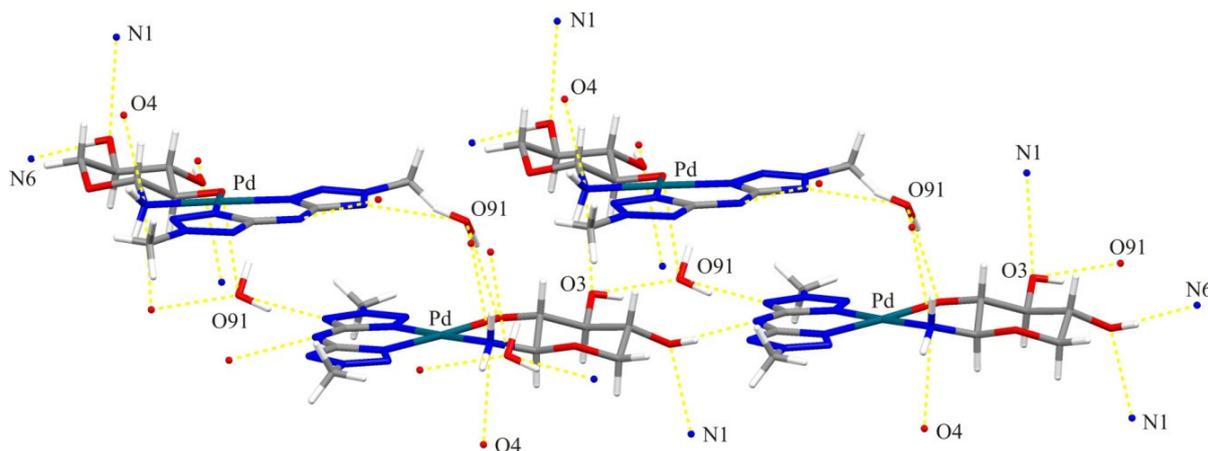


Abbildung 2.64: MERCURY-Darstellung von $110 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Wasserstoffbrücken sind gelb-gestrichelt dargestellt.

Tabelle 2.55: Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Wasserstoffbrückenbindungen in $110 \cdot \text{H}_2\text{O}$. In Klammern Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome an berechneten/fixierten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O3	H83	O91 ⁱ	2.846(3)	0.84	2.05	157.3
O4	H84	N6 ⁱⁱ	2.724(3)	0.84	1.90	165.4
N1	H711	O3 ⁱⁱⁱ	2.920(3)	0.92	2.09	149.7
N1	H712	O4 ^{iv}	2.848(3)	0.92	2.16	131.1
O91	H911	N7 ^v	2.988(3)	0.97(5)	2.06(5)	161(6)
O91	H912	O2 ⁱⁱⁱ	2.909(3)	0.97(4)	2.14(5)	135(5)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $x, y - 1, z$; ⁱⁱ $x - 0.5, y - 0.5, z - 1$; ⁱⁱⁱ $-x + 0.5, y + 0.5, -z + 1$; ^{iv} $-x + 0.5, y + 0.5, -z$; ^v $x - 0.5, y + 0.5, z - 1$.

2-Deoxy-hexosylamine

Die Umsetzungen mit den beiden 2-Deoxy-hexosylaminen zeigen eine Einschränkung des dmbta- gegenüber den Ethan-1,2-diamin-Hilfsliganden. So zeigen die ^{13}C -NMR-Spektren beider 1:1-Reaktionen jeweils deutliche Eduktsignale. Der Komplex $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\beta\text{-D-}arabino\text{-dHexf1N3H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^3)]$ (**112**) wird nur zu etwa 10 % gebildet, der andere Komplex $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\beta\text{-D-}lyx\text{-dHexf1N3H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^3)]$ (**113**) zu 80 %. Vermutlich scheint das dmbta-Molekül die Ausbildung von Chelat-Sechsringen je nach Ligand etwas abzuschwächen. Da keine 2-Deoxy-hexofuranosylamin-Referenz-Spektren vorhanden sind, sind die ^{13}C -NMR-Verschiebungen von **112** und **113** den dazu entsprechenden Pd(en)-Komplexen **72** und **74** gegenübergestellt, die die Ähnlichkeit deutlich belegen.

Tabelle 2.56: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ ppm) der 2-Deoxy-hexosylamin-Anteile in **112** und **113** in H_2O . Die Werte sind für einen direkten Vergleich den Pyranose-Edukten **8 β p** / **9 β p** und den analogen Pd(en)-komplexen **72** und **74** gegenübergestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
$\beta\text{-D-}ara\text{-dHexp1N}$ (8βp)	δ	83.11	41.16	72.80	72.58	78.59	62.57
72	δ	85.19	43.11	70.95	81.92	70.57	64.68
112	δ	85.02	43.31	71.11	81.41	70.11	64.03
$\beta\text{-D-}lyx\text{-dHexp1N}$ (9βp)	δ	83.32	36.31	70.06	68.33	77.72	63.09
74	δ	91.45	42.46	72.26	82.96	73.58	63.33
113	δ	90.80	42.96	72.20	82.46	73.06	63.44

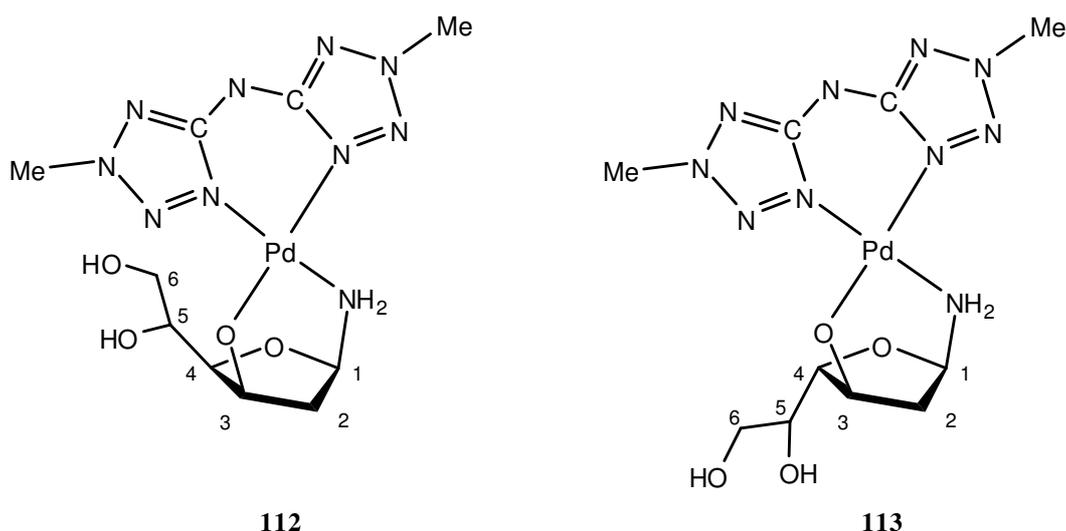


Abbildung 2.65: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $\text{Pd}(\text{dmbta})(\beta\text{-D-}arabino\text{-dHexf1N3H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^3)]$ (**112**) und $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\beta\text{-D-}lyx\text{-dHexf1N3H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^3)]$ (**113**).

2.4 Homoleptische Amino-Polyolato-Palladium(II)-Komplexe

Durch die Verwendung der Palladium(II)-Hilfsliganden Ethan-1,2-diamin und Dimethylbistetrazolylamin wurden bisher nur heteroleptische Komplexe präsentiert. Homoleptische Palladium(II)-Komplexe werden dagegen eher selten untersucht, da durch den Verlust der C_2 -Symmetrie des Hilfsliganden viele Produktisomere möglich sind. Im Falle der Amino-Polyole erwartet man für alle beobachtbaren Ligand-Isomere (n) (α / β , Pyranose / Furanose, 1,2- / 1,3-Koordination,...), bei gleichzeitiger Berücksichtigung von *cis/trans*-Isomerie, insgesamt $n(n + 1)$ Komplexisomere. Jedoch sind homoleptische Amino-Polyolato-Palladium(II)-Komplexe neutral, was sich eventuell positiv auf die Kristallisationsneigung auswirken könnte. Als Palladium(II)-Ausgangsverbindung wird das Kalium-tetrachlorido-palladat(II) verwendet, das direkt aus Palladium(II)-chlorid und Kaliumchlorid in Wasser hergestellt werden kann. (Abbildung 2.66).

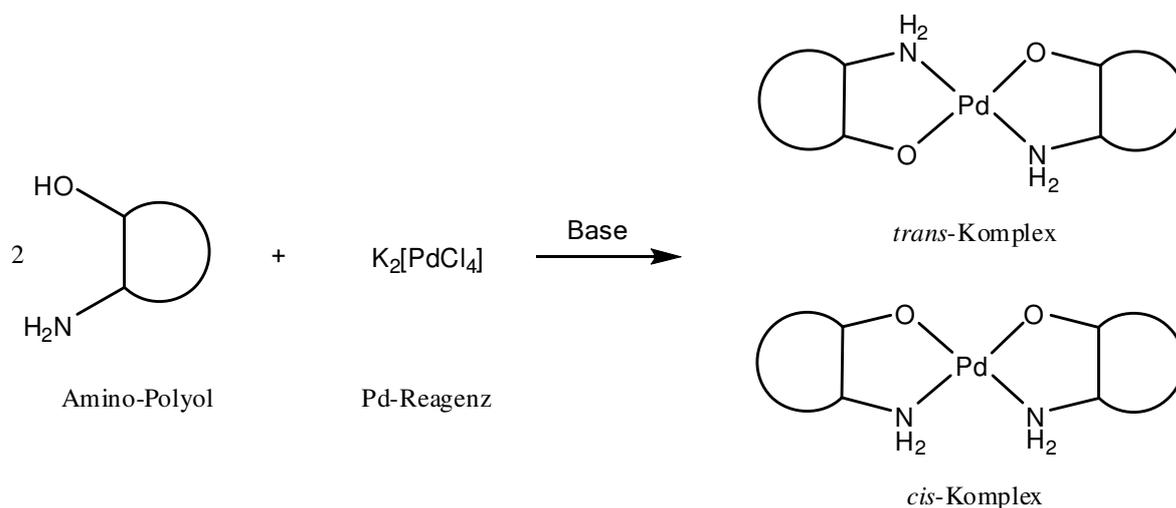


Abbildung 2.66: allgemeine Veranschaulichung der Reaktion zweier Amino-Polyole mit Kalium-tetrachlorido-palladat(II).

2.4.1 Nicht-reduzierende Amino-Polyole und Glycosylamine

Da die Chemie homoleptischer Palladium(II)-Komplexe mit Amino-Polyolen unerforscht ist, werden die Untersuchungen mit einfachen nicht-reduzierenden Liganden beginnen, um die Isomerenzahl so gering wie möglich zu halten. 2-Aminoethanol stellt den einfachsten Amino-Alkohol dar, der bei der Umsetzung mit Kalium-tetrachlorido-palladat(II) und Base, in einem molaren Verhältnis von 2:1:2 in Wasser, nach der $n(n + 1)$ -Formel nur zwei Produktisomere erwarten lässt. Das ¹³C-NMR-Spektrum dieser Reaktion (Abbildung 2.67) bestätigt die Formel mit dem Vorhandensein von zwei Signalsätzen. Da zwischen der *cis*- und *trans*-Form im NMR-Experiment nicht unterschieden werden kann, müssen die Signalsätze willkürlich

beiden Formen zugeordnet werden. Der fast doppelt so intensive Signalsatz wird dem Komplex [*trans*-Bis(2-aminoethanolato)-palladium(II)] (**114a**) und der andere dem Komplex [*cis*-Bis(2-aminoethanolato)-palladium(II)] (**114b**) zugeordnet. Die jeweiligen CIS-Werte orientieren sich an den heteroleptischen Amino-Polyolato-Komplexen, jedoch ist der CIS an den Amino-tragenden Kohlenstoffatomen C2 höher, als diejenigen der Sauerstoff-tragenden.

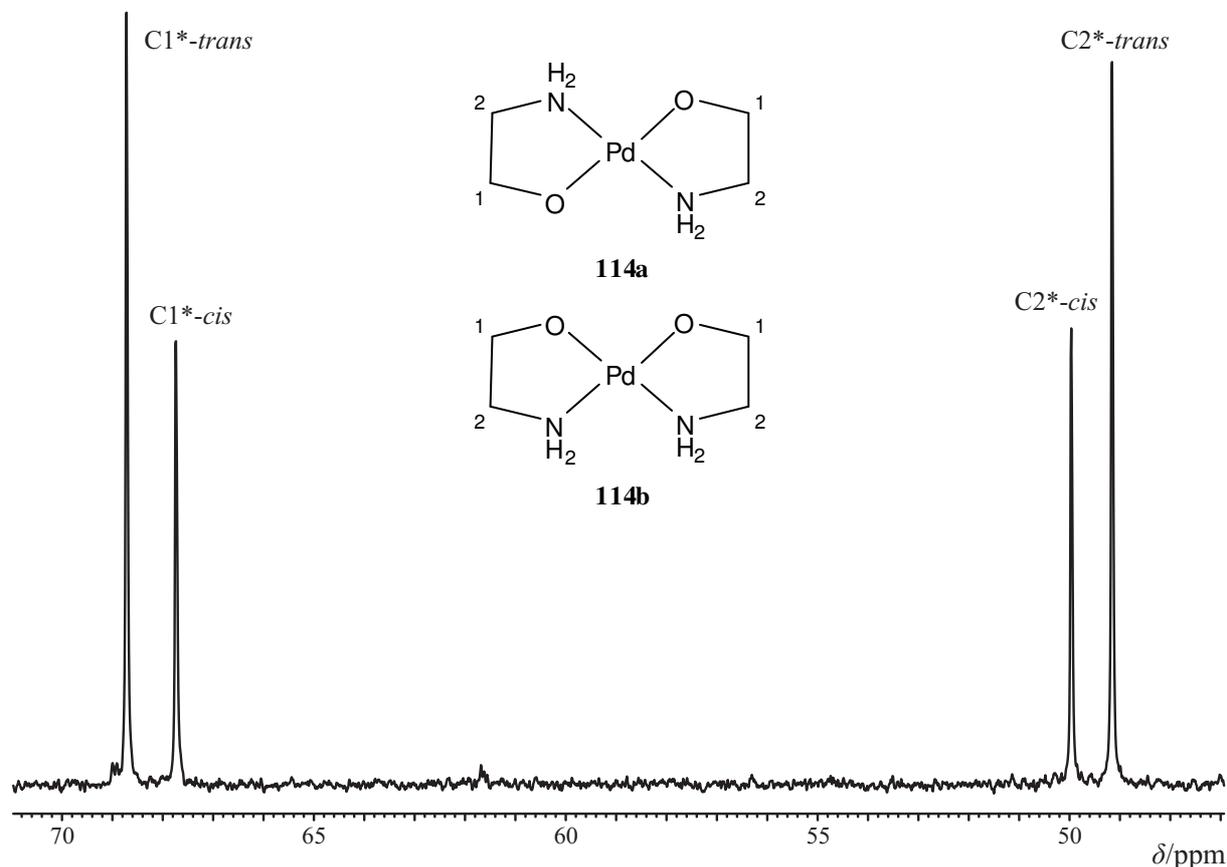


Abbildung 2.67: ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktion von 2 Äq. 2-Aminoethanol mit $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ und 2 Äq. NaOH in Wasser. Die mit einem Stern markierten Signale kennzeichnen die Kohlenstoffatome, die direkt an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebunden sind. Zusätzlich sind die Komplexe [*trans*-Bis(2-aminoethanolato)-palladium(II)] (**114a**) und [*cis*-Bis(2-aminoethanolato)-palladium(II)] (**114b**) abgebildet.

Tabelle 2.57: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ ppm) des 2-Aminoethanol-Anteils in **114** im Vergleich zum Edukt in H_2O . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2
2-Aminoethanol*	δ	63.78	43.17
114a	δ	68.72	49.15
	$\Delta\delta$	4.94	5.98
114b	δ	67.74	49.96
	$\Delta\delta$	3.96	6.79

* NMR-Daten aus eigenen Messungen.

Mit Hilfe von Aceton als Fällungsreagenz kann das weniger polare Komplex-Isomer **114a** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ ohne Lösemittelmoleküle auskristallisiert werden. Bindungswinkel- und -längen sind typisch für einen Amino-Polyolato-Komplex, so dass das Palladium(II)-Atom annähernd quadratisch-planar koordiniert ist.

Der Komplex **114a** ordnet sich in leiterartigen Reihen an, in denen die Komplexe über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft sind. Die Reihen werden jeweils durch die hydrophoben Ethan-1,2-diamin-Reste getrennt. Dabei kommt es durch die *trans*-Stellung der Liganden zu durchgehenden Wasserstoffbrückenbindungen von einem Stickstoffatom zu einem Sauerstoffatom des Nachbarkomplexes (Abbildung 2.69). Die Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 2.58 aufgelistet.

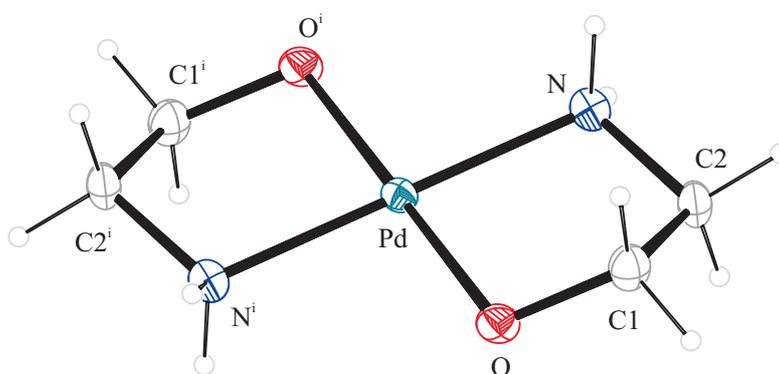


Abbildung 2.68: ORTEP-Darstellung von **114a**. Die Ellipsoide entsprechen 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Pd-O 2.004(2), Pd-N 2.039(2), O-Pd-N 85.02(9), O-Pd-Nⁱ 94.98(9); O-C1-C2-N 51.7(3). Faltungsparameter für den 5-Ring Pd-O-C1-C2-N: $Q_2 = 0.416(3)$ Å, $\varphi_2 = 269.0(3)^\circ$, Konformation ${}^{\text{C1}}T_{\text{C2}}$. Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x, -y, -z$.

Tabelle 2.58: Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in **114a**. In Klammern Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome an berechneten/fixierten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
N	H72	O ⁱ	2.873(3)	0.92	1.96	175.2
N	H71	O ⁱⁱ	2.877(3)	0.92	2.00	158.5

Symmetrieschlüssel: ⁱ $x + 1, y, z$; ⁱⁱ $x + 1, y, z + 1$.

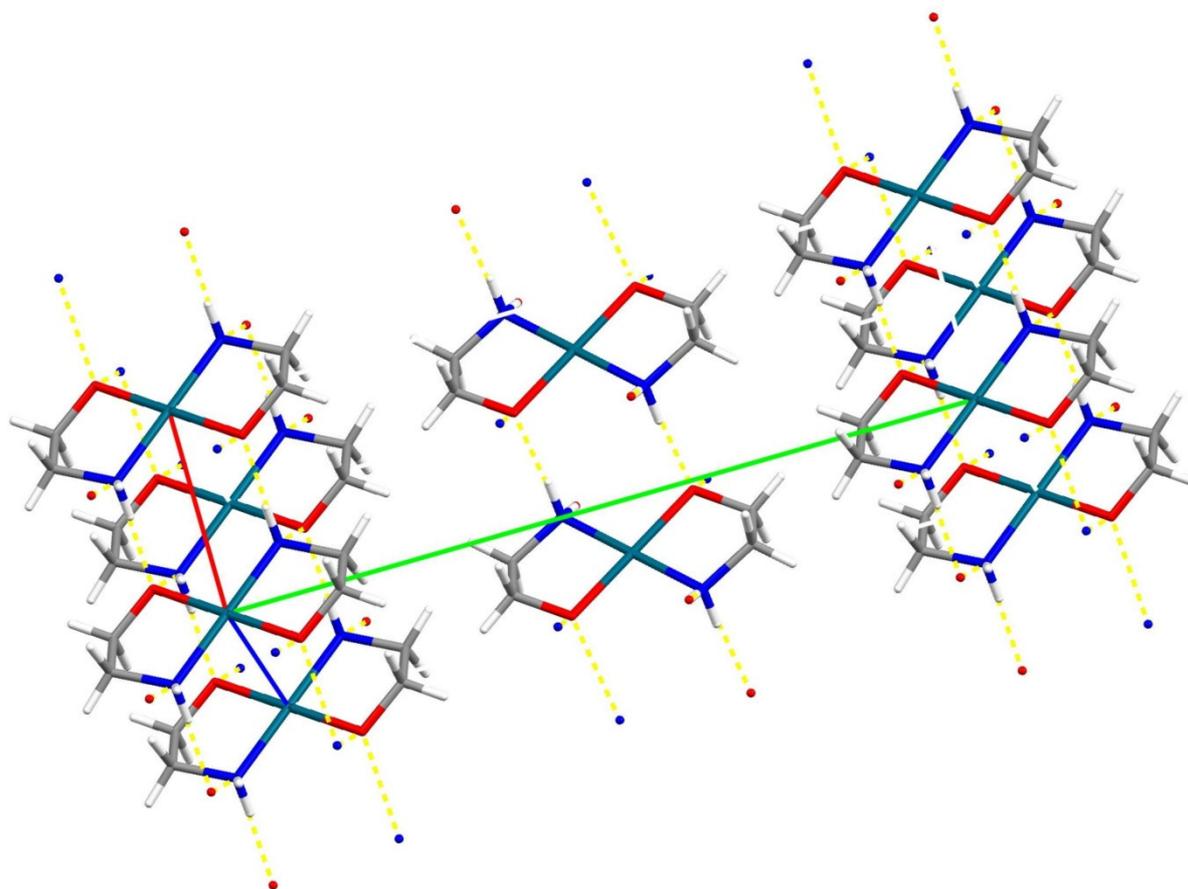


Abbildung 2.69: MERCURY-Darstellung von **114a**. Wasserstoffbrücken sind gelb-gestrichelt dargestellt. Zellachsen: rot = a, grün = b, blau = c.

N,N-Dimethyl-2-aminoethanol (DMAE)

Eine bessere Möglichkeit zur Unterscheidung von *cis*- und *trans*-Komplexen in ^{13}C -NMR-Spektren könnte durch Umsetzungen mit *N,N*-Dimethyl-2-aminoethanol erreicht werden. Durch das methylierte Stickstoffatom sollte der *cis*-Komplex aufgrund sterischer Probleme benachteiligt werden und in verminderter Intensität gebildet werden.

Die Reaktion von *N,N*-Dimethyl-2-aminoethanol, $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ und Natriumhydroxid in einem molaren Verhältnis von 2:1:2 in Wasser zeigt in dem dazugehörigen ^{13}C -NMR-Spektrum nur ein Produkt. Vermutlich handelt es sich hierbei um den Komplex [*trans*-Bis(DMAE1H₁)-Pd^{II}] (**115**), und der entsprechende *cis*-Komplex wird durch die Abstoßung der Methylgruppen nicht gebildet. Die CIS-Werte (Tabelle 2.59) werden durch die Methyl-Gruppen am Stickstoffatom, die selbst um ca. 5 ppm verschoben sind, beeinflusst. Für C2 sinkt der Wert um ca. 1 ppm, für C1 steigt er um ca. 3.5 ppm im direkten Vergleich mit **114a**. Ein Vergleich mit dem *cis*-Komplex **114b** würde noch größere Abweichungen der CIS-Werte ergeben (2 und 4.5 ppm), was für die vorläufige *cis*-/*trans*-Zuordnung in **114** spricht.

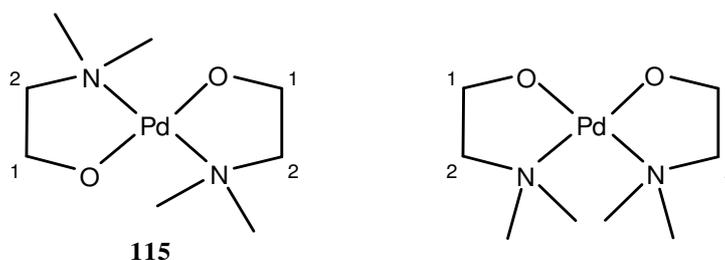


Abbildung 2.70: Veranschaulichung der Koordination in dem Komplex [*trans*-Bis(DMAE1H₁)-Pd^{II}] (**115**) und dem nicht gebildeten *cis*-Komplex.

Tabelle 2.59: ¹³C-NMR-Verschiebungen (δ /ppm) des DMAE-Anteils in **115** im Vergleich zum Edukt in H₂O. Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	NMe₂
DMAE	δ	60.37	59.46	44.93
115	δ	68.84	64.65	50.02
	$\Delta\delta$	8.47	5.19	5.09

(1R,2R)-trans-2-Aminocyclohexanol-Hydrochlorid und *(1S,2S)-trans-2-Aminocyclohexanol-Hydrochlorid*

Ein weiteres Derivat des 2-Aminoethanols stellt das *trans-2-Aminocyclohexanol-Hydrochlorid* dar, welches als (1*R*,2*R*)- und als (1*S*,2*S*)-Enantiomer kommerziell erhältlich ist. Durch die *trans*-Stellung der beiden funktionellen Gruppen kann eine *syn/anti*-Isomerie unterbunden werden. Die NMR-spektroskopischen Daten der Enantiomere sind sowohl für die Edukte als auch deren Produkte identisch, so dass die experimentellen Werte für beide Enantiomere nur einmal angegeben werden.

Die Umsetzungen der Liganden erfolgen jeweils mit Kalium-tetrachlorido-palladat(II) und Natriumhydroxid in einem molaren Verhältnis von 2:1:4 in Wasser. Es entstehen laut ¹³C-NMR-Analyse jeweils die *cis/trans*-Produkte [*trans*-Bis(1*R*,2*R-trans*-2-aminocyclohexanolato)-palladium(II)] (**116a**) und [*cis*-Bis(1*R*,2*R-trans*-2-aminocyclohexanolato)-palladium(II)] (**116b**) für das (1*R*,2*R*)-Enantiomer und [*trans*-bis(1*S*,2*S-trans*-2-aminocyclohexanolato)-palladium(II)] (**117a**) und [*cis*-bis(1*S*,2*S-trans*-2-aminocyclohexanolato)-palladium(II)] (**117b**) für das (1*S*,2*S*)-Enantiomer (Abbildung 2.71). Dabei wird jeweils ein Produkt besonders bevorzugt gebildet, in einem Verhältnis von ca. 7:1, welches wie zuvor als das *trans*-Isomer angenommen wird. Die CIS-Werte (Tabelle 2.60) von C1 und C2 liegen in einem Bereich zwischen 7–10 ppm.

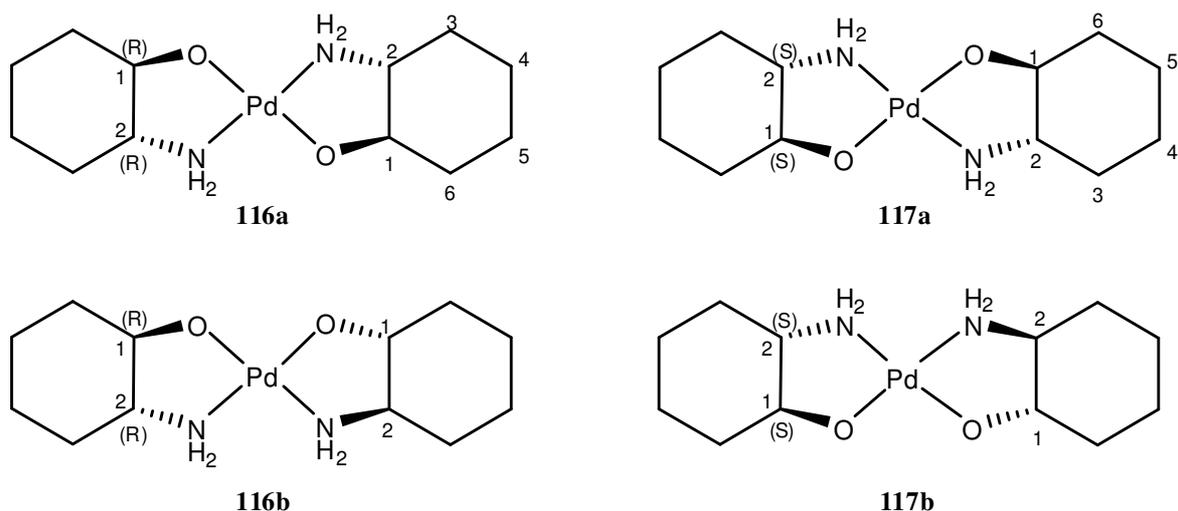


Abbildung 2.71: Produkte der Umsetzungen der *trans*-2-Aminocyclohexanol-Derivate mit Kaliumtetrachlorido-palladat(II) und Natriumhydroxid in Wasser: [*trans*-Bis(1*R*,2*R*-*trans*-2-aminocyclohexanolato)-palladium(II)] (**116a**), [*cis*-Bis(1*R*,2*R*-*trans*-2-aminocyclohexanolato)-palladium(II)] (**116b**), [*trans*-Bis(1*S*,2*S*-*trans*-2-aminocyclohexanolato)-palladium(II)] (**117a**) und [*cis*-Bis(1*S*,2*S*-*trans*-2-aminocyclohexanolato)-palladium(II)] (**117b**).

Tabelle 2.60: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ ppm) des *trans*-2-Aminocyclohexanol-Anteils in **116a/117a** und **116b/117b** im Vergleich zum Edukt in H_2O . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
<i>trans</i> -2-Aminocyclohexanol*	δ	71.76	56.91	29.41	23.97	24.04	33.83
116a/117a	δ	81.94	63.99	33.31	24.37	24.93	35.20
	δ	10.18	7.08	3.90	0.40	0.89	1.37
116b/117b	δ	81.18	64.49	33.40	24.44	24.93	35.20
	δ	9.42	7.58	3.99	0.47	0.89	1.37

* NMR-Daten aus eigenen Messungen.

Aus beiden Ansätzen kann mit Hilfe von Aceton jeweils der *trans*-Komplex in der orthorhombischen Raumgruppe $C222_1$ mit sechs Kristallwassermolekülen auskristallisiert werden. Die ORTEP-Darstellungen von **116a** · 6 H_2O und **117a** · 6 H_2O sind in den Abbildung 2.72 und Abbildung 2.73 zusammengefasst. In beiden Fällen bestätigen die Bindungslängen und -winkel die quadratisch-planare Koordinationsumgebung der Palladiumatome. Die Kristallwassermoleküle weisen Fehlordnungen auf, **117a** mehr als **116a**, so dass es zu kurzen Abständen zwischen den Wasserstoffatomen des Kristallwassers kommt. In **117a** sind einige O-H-Bindungen der Wassermoleküle mit ca. 0.7 Å ungewöhnlich kurz.

Anders als in der Kristallstruktur von **114a** können die Sauerstoff- und Stickstoffatome durch die Cyclohexan-Ringe keine direkten Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Deshalb kommt es zur Einlagerung der Wassermoleküle, die die Komplexe über H-Brückenbindungen vernetzen. Dadurch können sich die Komplexe nicht mehr leiterartig anordnen. Es kommt zur Ausbildung von Schichten, in denen jeweils ein Komplex von vier Nachbarkomplexen umgeben ist, die jeweils um ca. $\pm 90^\circ$ in der Ebene verdreht sind. Zwischen den Schichten liegen die polaren

Kristallwassermoleküle. Die MERCURY-Darstellung von **116a** · 6 H₂O (Abbildung 2.74; wegen der Ähnlichkeit wird auf weitere Abbildungen von **117a** · 6 H₂O verzichtet) und die Bindungslängen und -winkel der Wasserstoffbrückenbindungen von **116a** · 6 H₂O und **117a** · 6 H₂O (Tabelle 2.61 und Tabelle 2.62) geben einen Einblick in die Kristallstruktur.

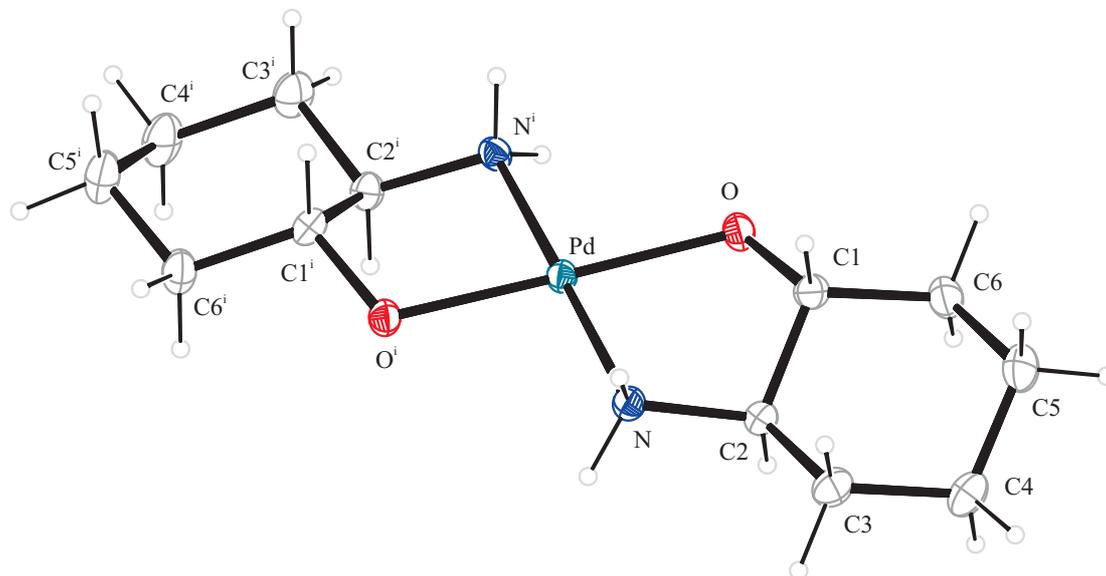


Abbildung 2.72: ORTEP-Darstellung von **116a** in der Kristallstruktur von **116a** · 6 H₂O. Die Ellipsoide entsprechen 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Pd-O 2.0058(14), Pd-N 2.0315(15); O-Pd-N 84.85(7), O-Pd-N' 95.18(7); C6-C1-C2-C3 57.4(3). Faltungswinkelparameter für den 5-Ring Pd-O-C1-C2-N: $Q_2 = 0.451(2)$ Å, $\varphi_2 = 96.3(2)^\circ$, Konformation ${}^{C1}T_{C2}$. Faltungswinkelparameter für den 6-Ring C1-C2-C3-C4-C5-C6: $Q = 0.570(3)$ Å, $\theta = 177.8(3)^\circ$, $\varphi = 264(10)^\circ$, Konformation ${}^{C5}C_{C1}$. Symmetrieschlüssel: ${}^i x, 1 - y, 1 - z$.

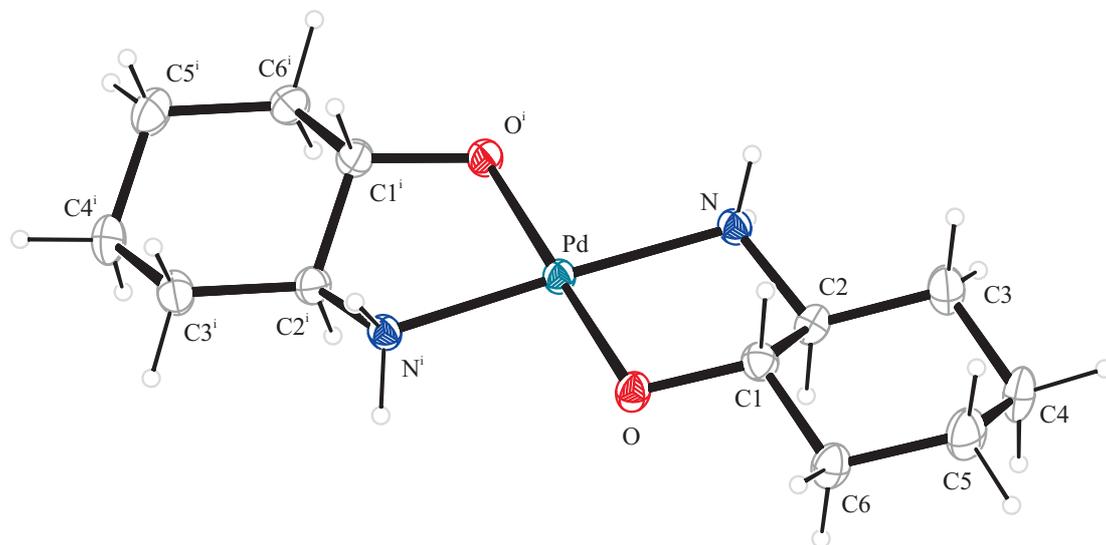


Abbildung 2.73: ORTEP-Darstellung von **117a** in der Kristallstruktur von **117a** · 6 H₂O. Die Ellipsoide entsprechen 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Pd-O 2.0099(15), Pd-N 2.0387(15); O-Pd-N 84.90(7), O-Pd-N' 95.14(7); C6-C1-C2-C3 -57.2(3). Faltungswinkelparameter für den 5-Ring Pd-O-C1-C2-N: $Q_2 = 0.442(2)$ Å, $\varphi_2 = 276.2(2)^\circ$, Konformation ${}^{C1}T_{C2}$. Faltungswinkelparameter für den 6-Ring C1-C2-C3-C4-C5-C6: $Q = 0.566(3)$ Å, $\theta = 0.0(3)^\circ$, $\varphi = 60(16)^\circ$, Konformation ${}^{C5}C_{C5}$. Symmetrieschlüssel: ${}^i x, 1 - y, 1 - z$.

Tabelle 2.61: Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Wasserstoffbrückenbindungen in **116a** · 6 H₂O. In Klammern Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome an berechneten/fixierten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
N	H711	O96 ⁱ	2.975(3)	0.92	2.07	167.6
N	H712	O93 ⁱⁱ	3.001(3)	0.92	2.20	145.7
O91	H911	O91 ⁱⁱⁱ	2.866(5)	0.800(9)	2.088(12)	164(3)
O91	H912	O95	2.799(3)	0.831(10)	1.976(11)	171(3)
O92	H921	O94	2.791(3)	0.797(10)	2.062(18)	152(3)
O92	H922	O91 ^{iv}	2.887(3)	0.803(10)	2.093(11)	170(3)
O93	H931	O91 ^v	2.843(3)	0.827(10)	2.016(10)	180(3)
O93	H932	O94	2.805(3)	0.821(10)	2.015(15)	161(3)
O94	H941	O95 ^{vi}	2.777(2)	0.825(10)	1.978(14)	163(3)
O94	H942	O ^{vii}	2.680(2)	0.820(10)	1.869(11)	170(3)
O95	H951	O96 ^{viii}	2.848(3)	0.810(10)	2.053(13)	167(3)
O95	H952	O ^{ix}	2.674(2)	0.831(10)	1.874(14)	161(3)
O96	H961	O96 ^{viii}	2.826(5)	0.806(9)	2.028(12)	170(3)
O96	H962	O92 ^x	2.823(3)	0.809(10)	2.024(11)	169(3)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $x + 0.5, y + 0.5, z$; ⁱⁱ $x - 0.5, y + 0.5, z$; ⁱⁱⁱ $x, -y + 1, -z + 1$; ^{iv} $-x + 1, y, -z + 0.5$; ^v $-x + 0.5, y - 0.5, -z + 0.5$; ^{vi} $-x + 0.5, -y + 0.5, z - 0.5$; ^{vii} $x + 0.5, -y + 0.5, -z$; ^{viii} $-x, y, -z + 0.5$; ^{ix} $-x + 0.5, -y + 0.5, z + 0.5$; ^x $x - 0.5, y - 0.5, z$.

Tabelle 2.62: Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Wasserstoffbrückenbindungen in **117a** · 6 H₂O. In Klammern Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome an berechneten/fixierten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
N	H711	O93 ⁱ	2.989(3)	0.92	2.18	146.4
N	H712	O96 ⁱⁱ	2.995(3)	0.92	2.09	167.6
O91	H911	O92	2.892(3)	0.75(3)	2.14(3)	176(4)
O91	H912	O95	2.818(4)	0.77(3)	2.05(3)	172(4)
O92	H921	O94	2.793(4)	0.71(3)	2.12(3)	158(5)
O92	H922	O92 ⁱⁱⁱ	2.871(5)	0.71(3)	2.16(3)	173(4)
O93	H931	O94	2.815(4)	0.73(3)	2.13(3)	159(4)
O93	H932	O91 ^{iv}	2.840(4)	0.74(3)	2.11(3)	170(5)
O94	H941	O ^v	2.693(3)	0.79(3)	1.90(3)	179(4)
O94	H942	O95 ^{vi}	2.777(3)	0.84(3)	1.96(3)	162(3)
O95	H951	O ^v	2.680(3)	0.84(3)	1.85(3)	175(4)
O95	H952	O96 ^{vii}	2.843(4)	0.72(3)	2.14(3)	166(4)
O96	H961	O96 ^{vii}	2.829(5)	0.67(3)	2.17(3)	173(5)
O96	H962	O92 ^{viii}	2.839(4)	0.74(3)	2.10(3)	175(4)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x + 0.5, y + 0.5, -z + 0.5$; ⁱⁱ $x + 0.5, y + 0.5, z$; ⁱⁱⁱ $x, -y + 1, -z$; ^{iv} $x + 0.5, y - 0.5, z$; ^v $-x + 0.5, -y + 0.5, z - 0.5$; ^{vi} $x + 0.5, -y + 0.5, -z$; ^{vii} $-x, y, -z + 0.5$; ^{viii} $-x + 0.5, y - 0.5, -z + 0.5$.

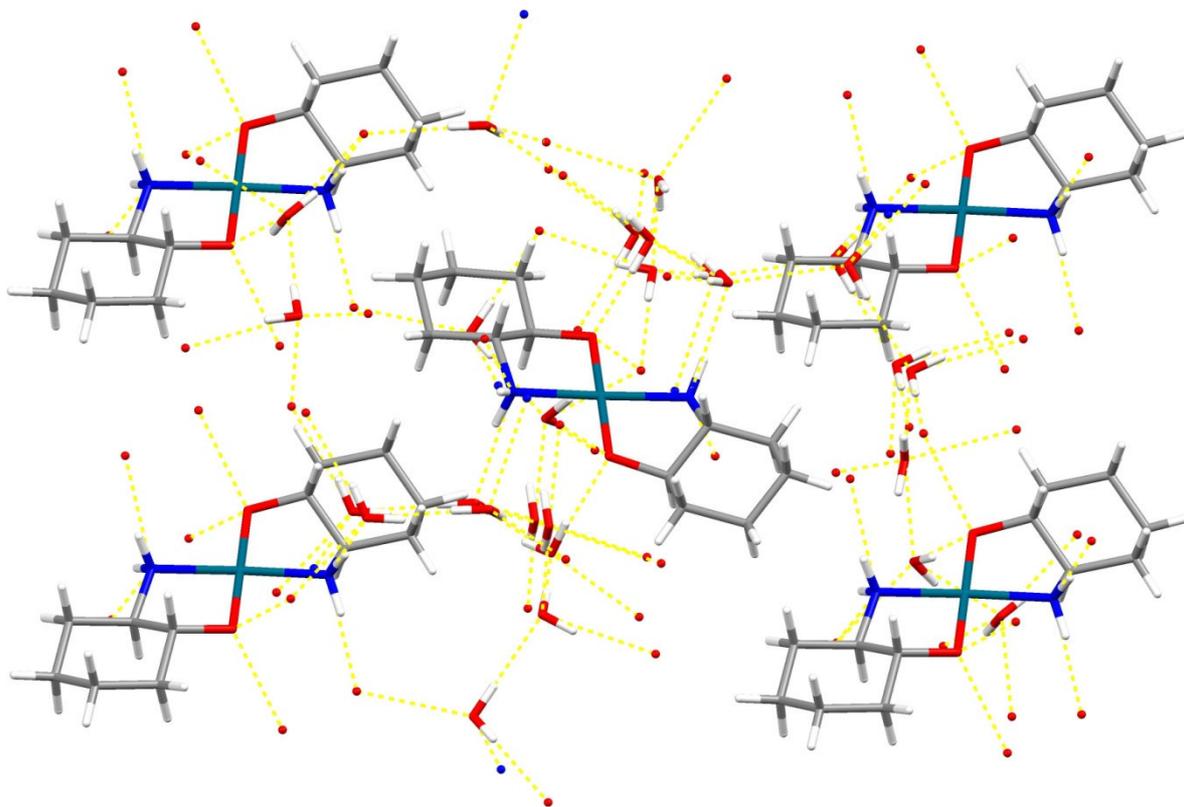


Abbildung 2.74: MERCURY-Darstellung von **116a** · 6 H₂O. Wasserstoffbrückenbindungen sind gelb-gestrichelt dargestellt.

2-Amino-1,3-propandiol

Das letzte 2-Aminoethanol-Derivat, das vorgestellt wird, ist das 2-Amino-1,3-propandiol (Glyc2N, 2-Amino-Derivat von Glycerin). Dieser Ligand zeigte bei der Umsetzung mit Pd-en durch die C_s -Symmetrie das Phänomen der Koaleszenz.^[16a] Durch den Koordinationswechsel von O1/N2 auf N2/O3 sind die Signale von C1 und C3 im ¹³C-NMR-Spektrum verschwunden. Deshalb stellt sich die Frage, ob die Koaleszenz auch für den homoleptischen Fall beobachtet werden kann.

Die Umsetzung von 2-Amino-1,3-propandiol, Kalium-tetrachlorido-palladat(II) und Natriumhydroxid im Verhältnis 2:1:2 in Wasser zeigt ein ¹³C-NMR-Spektrum (Abbildung 2.76), welches durch verbreiterte und verdoppelte Signale an eine beginnende Koaleszenz erinnert. Über DEPT-Spektren können die Signale von C1 und C3 eindeutig zugeordnet werden. Die CIS-Werte an C1/C2 (Tabelle 2.63), zwischen ca. 6–9 ppm, belegen die Koordination in den Komplexen [*trans*-Bis(Glyc2N1H₁)-Pd^{II}] (**118a**) und [*cis*-Bis(Glyc2N1H₁)-Pd^{II}] (**118b**). Vermutlich kommt es teilweise zu einem Koordinationswechsel von O1/N2 auf N2/O3, welches einen Wechsel zwischen dem *cis*- und *trans*-Komplex bedeutet und die Signale verbreitert oder doppelt erscheinen lässt (siehe Abbildung 2.75). Zugabe von Säure, die eine partielle Ablösung der Liganden und damit auch

die Koaleszenz forcieren soll, führt zu NMR-Spektren mit schlechtem Signal-Rausch-Verhältnis. Vermutlich sind durch den Wegfall eines permanenten Hilfsliganden zu viele Isomerie-Möglichkeiten gegeben, so dass möglicherweise Koaleszenz auftritt aber durch die schlechte Spektren-Qualität nicht eindeutig erkennbar ist. Für **118a** liegen die CIS-Werte zwischen 7–8 ppm, für **118b** zwischen 6–9 ppm.

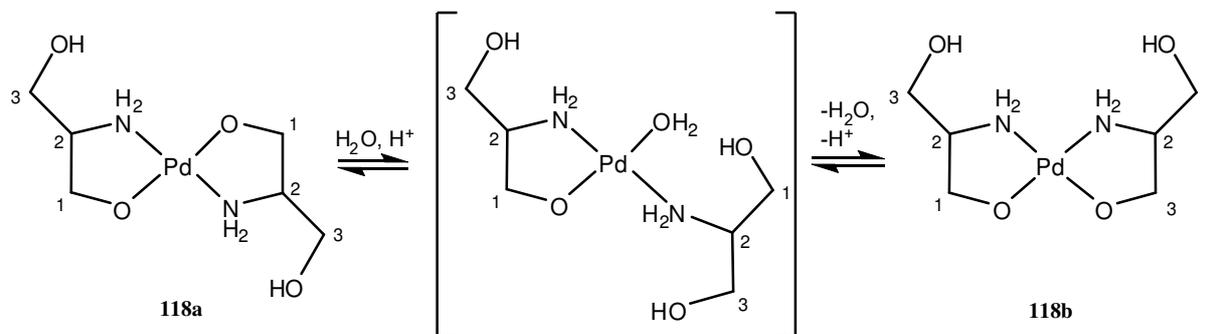


Abbildung 2.75: möglicher Reaktionsverlauf der Isomerisierung zwischen den Komplexen [*trans*-Bis(Glyc2N1H₋₁)-Pd^{II}] (**118a**) und [*cis*-Bis(Glyc2N1H₋₁)-Pd^{II}] (**118b**).

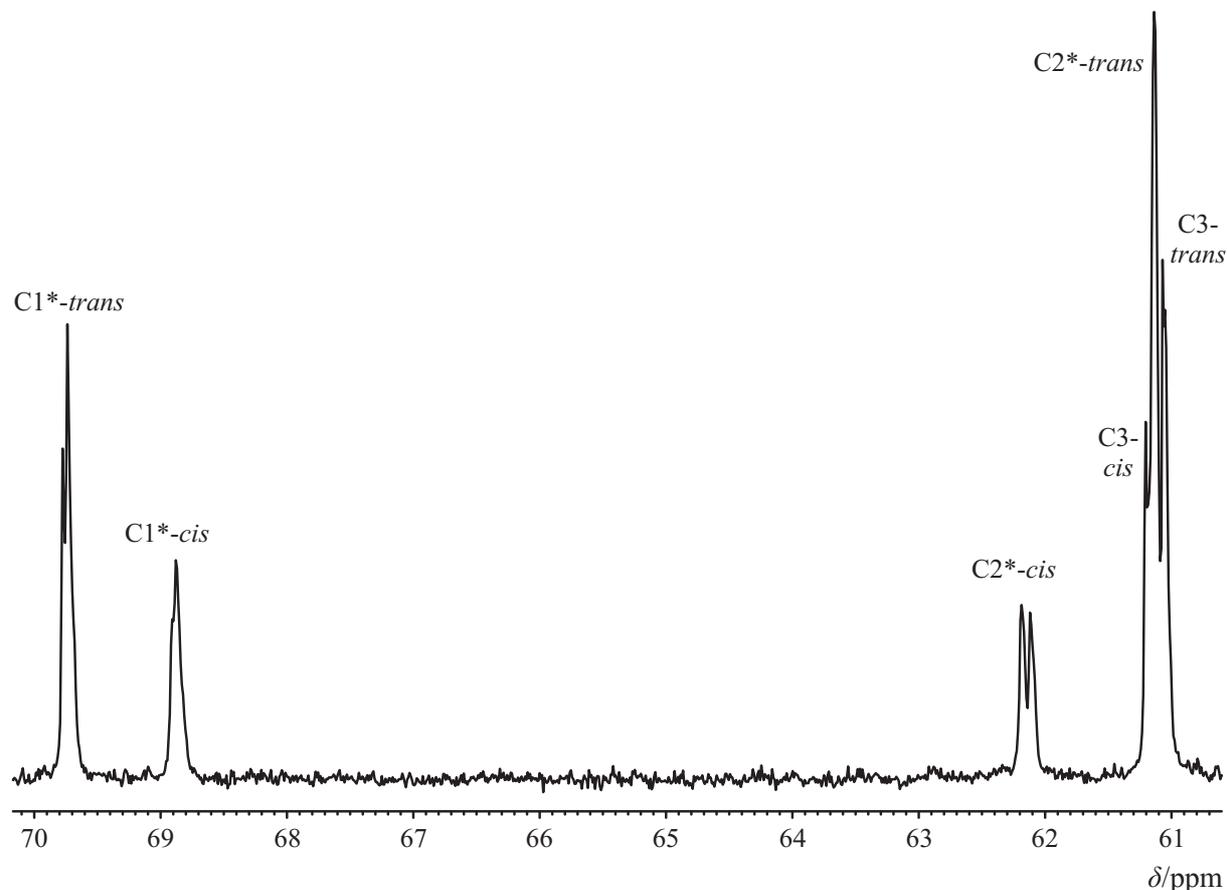


Abbildung 2.76: ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktion von 2 Äq. 2-Amino-1,3-propandiol mit K₂[PdCl₄] und 2 Äq. NaOH in H₂O. Die mit einem Stern markierten Signale kennzeichnen die Kohlenstoffatome, die direkt an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebunden sind.

Tabelle 2.63: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ ppm) des Glyc2N-Anteils in **118** im Vergleich zum Edukt in H_2O . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3
Glyc2N*	δ	63.12	53.07	63.12
118a	δ	69.73	61.13	61.05
	$\Delta\delta$	6.61	8.06	-2.07
118b	δ	68.87	62.14	61.13
	$\Delta\delta$	5.75	9.07	-1.99

* NMR-Daten aus eigenen Messungen.

Mit Hilfe von Aceton als Fällungsreagenz kann der Komplex **118a** in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit drei Kristallwassermolekülen (**118a** · 3 H_2O) auskristallisiert werden. Die Pd-N-Bindungslänge ist ca. 0.03 Å größer als die Pd-O-Länge, die ca. 2 Å lang ist. Die O-Pd-N-Bindungswinkel liegen wie bei den homoleptischen Strukturen zuvor zwischen ca. 84° und 96°. Das Palladiumatom ist annähernd quadratisch-planar koordiniert. Die ORTEP-Darstellung von **118a** ist in Abbildung 2.77 abgebildet.

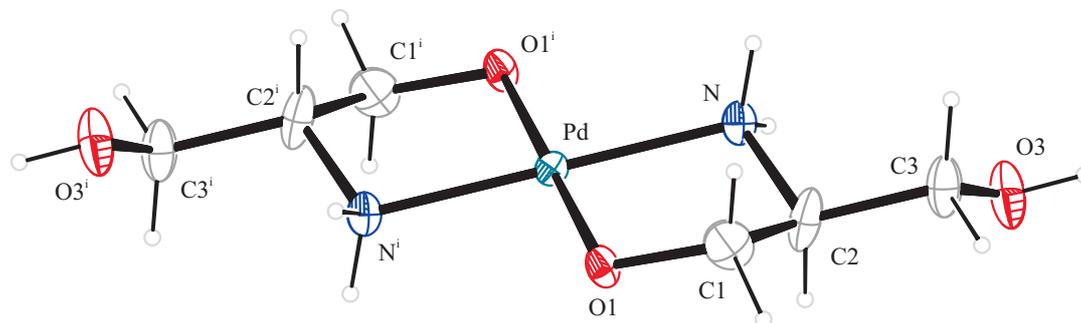


Abbildung 2.77: ORTEP-Darstellung von **118a** in der Kristallstruktur von **118a** · 3 H_2O . Die Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Pd-O1 1.988(5), Pd-N 2.033(6); O1-Pd-N 84.4(2), O1-Pd-Nⁱ 95.6(2); O1-C1-C2-N 48.8(10).

Faltungsparameter für den 5-Ring Pd-O1-C1-C2-N: $Q_2 = 0.397(9)\text{Å}$, $\varphi_2 = 284.3(8)^\circ$, Konformation E_{C2} . Symmetrieschlüssel: ⁱ - x, 2 - y, - z.

Durch die *trans*-Koordination des 2-Amino-1,3-propandiols ordnen sich die Komplexe in Reihen an, so dass Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Sauerstoffatom O3, dem Wassermolekül O91 und dem Stickstoffatom Nⁱ eines Nachbarkomplexes ausgebildet werden. Durch die Symmetrie erstrecken sich diese H-Brückenbindungen leiterartig durch die gesamte Kristallstruktur. Ober- und unterhalb werden diese Reihen parallel endlos fortgesetzt. Seitlich dagegen sind die Nachbarreihen um ca. 80° verdreht. Die MERCURY-Darstellung in Abbildung 2.78 zeigt den Aufbau der Kristallstruktur von **118a** · 3 H_2O .

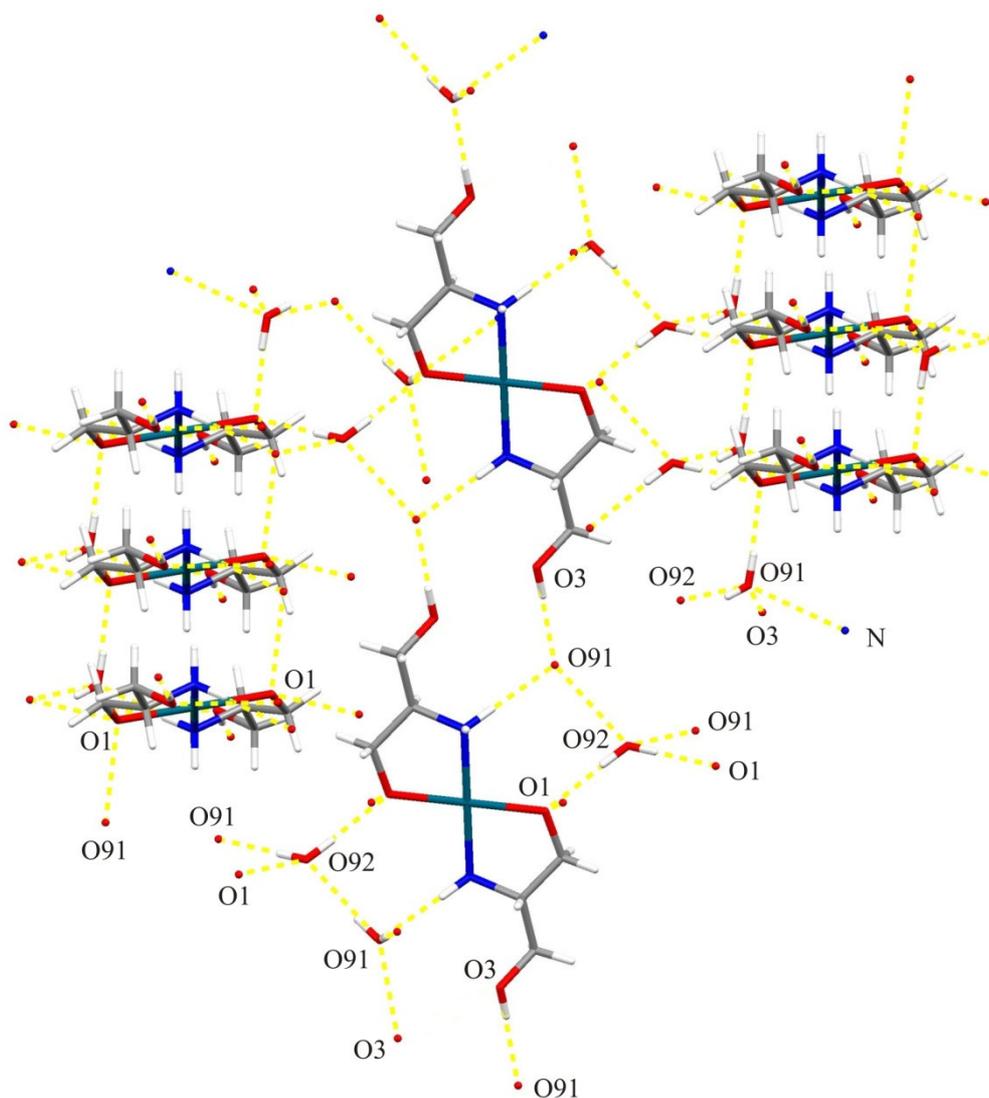


Abbildung 2.78: MERCURY-Darstellung von **118a** · 3 H₂O. Wasserstoffbrückenbindungen sind gelb-gestrichelt dargestellt.

Tabelle 2.64: Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in **118a** · 3 H₂O. In Klammern Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome an berechneten/fixierten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O3	H82	O91 ⁱ	2.719(8)	0.84	1.89	169.4
N	H71	O91 ⁱⁱ	3.026(8)	0.92	2.11	176.8
N	H72	O3 ⁱⁱⁱ	3.111(9)	0.92	2.25	156.1
O91	H911	O92	2.760(8)	0.79(5)	2.00(6)	162(8)
O91	H912	O1 ^{iv}	2.661(7)	0.81(5)	1.85(5)	175(9)
O92	H92	O1 ^v	2.717(7)	0.80(5)	1.91(6)	178(11)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x + 0.5, y - 0.5, -z + 0.5$; ⁱⁱ $x, -y + 1, z - 0.5$; ⁱⁱⁱ $x, y + 1, z$; ^{iv} $-x, y, -z + 0.5$; ^v $x, y - 1, z$.

(1S,2S)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol

Ist am Kohlenstoffatom C1 des 2-Amino-1,3-propandiols eine Phenyl-Gruppe gebunden, verliert dieser Ligand seine C_s -Symmetrie und die Koordinationsstellen O1/N2 und N2/O3 werden unterscheidbar. Dadurch erhöht sich für (*1S,2S*)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol die Ligand-Isomeren-Zahl n auf zwei, so dass insgesamt sechs verschiedene Produkt-Isomere zu erwarten sind.

Die Umsetzung von (*1S,2S*)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol, Kalium-tetrachloridopalladat(II) und Natriumhydroxid im molaren Verhältnis von 2:1:2 in Wasser zeigt im dazugehörigen ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 2.80) insgesamt vier verschiedene Produkt-Komplexe. Mit der Annahme, dass auch in Lösung die *trans*-Spezies bevorzugt vorliegen, wird dem intensivsten Signalsatz der Komplex [*trans*-Bis(*1S,2S*-1-Ph-Glyc2N1H₋₁-κO¹,N²)-Pd^{II}] (**119a**) zugeordnet und der dazugehörige kleinere Signalsatz dem entsprechenden Komplex [*cis*-Bis(*1S,2S*-1-Ph-Glyc2N1H₋₁-κO¹,N²)-Pd^{II}] (**119b**). Die beiden in der Mitte des Spektrums liegenden Signalsätze werden den entsprechenden N2/O3-koodinierten Komplexen [*trans*-Bis(*1S,2S*-1-Ph-Glyc2N3H₋₁-κN²,O³)-Pd^{II}] (**120a**) und [*cis*-Bis(*1S,2S*-1-Ph-Glyc2N3H₋₁-κN²,O³)-Pd^{II}] (**120b**) zugeordnet. Die Komplexe sind in Abbildung 2.79 veranschaulicht. Die zwei fehlenden *cis/trans*-Komplexe, in denen jeweils die Mischung von O1/N2 und N2/O3-Koordination vorliegt, werden vermutlich auch gebildet, jedoch in zu geringen Mengen.

Die CIS-Werte (Tabelle 2.65) für die Koordinationsstellen O1/N2 und N2/O3 liegen in einem Bereich zwischen 8.0–9.5 ppm und sind im Vergleich zu den Werten der Pd(en)-Komplexe im Durchschnitt um ca. 1 ppm größer ausgefallen. Analog zu Pd(en)-Komplexen wird die 1,2-Koordinationsstelle bevorzugt ausgebildet.

Tabelle 2.65: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ ppm) des *1S,2S*-1-Ph-Glyc2N-Anteils in **119** und **120** im Vergleich zum Edukt in H₂O. Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3
<i>1S,2S</i> -1-Ph-Glyc2N*	δ	74.74	57.51	62.98
119a	δ	82.93	66.99	61.86
	$\Delta\delta$	8.19	9.48	-1.12
119b	δ	83.00	66.94	61.75
	$\Delta\delta$	8.26	9.43	-1.23
120a	δ	72.86	66.89	70.89
	$\Delta\delta$	-1.88	9.38	7.91
120b	δ	72.74	66.89	70.99
	$\Delta\delta$	-2.00	9.38	8.01

* NMR-Daten aus eigenen Messungen.

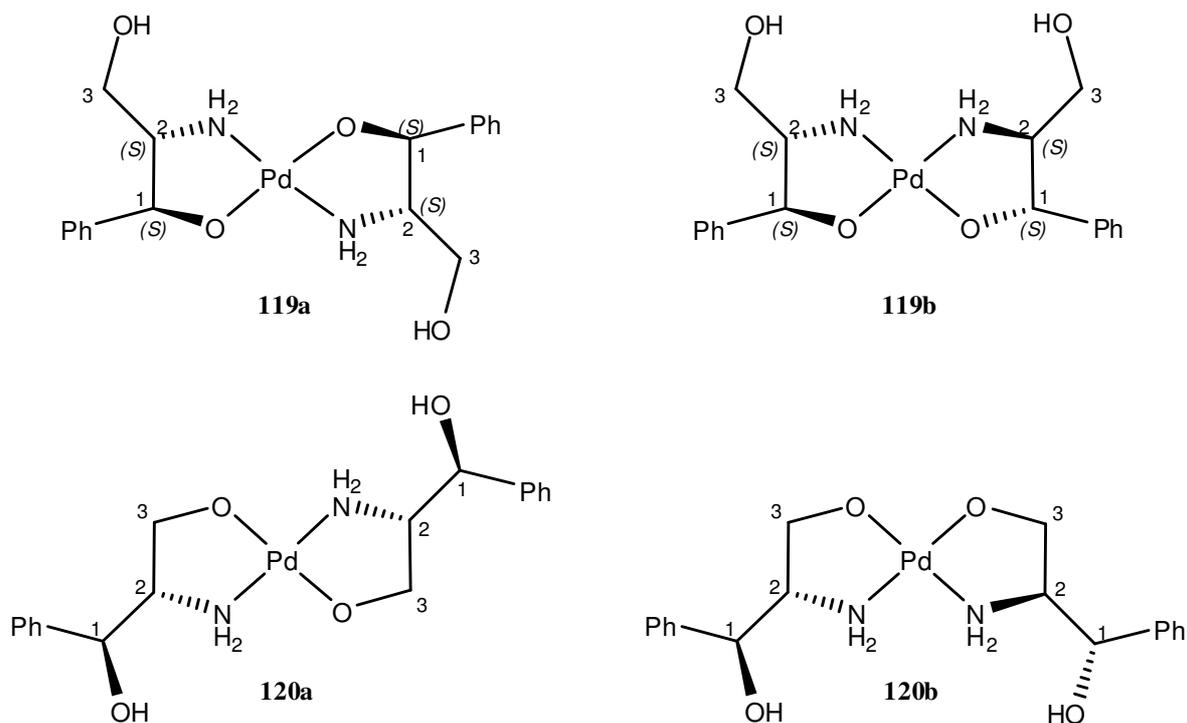


Abbildung 2.79: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen [*trans*-Bis(1*S*,2*S*-1-Ph-Glyc2N1H₁-κO¹,N²)-Pd^{II}] (**119a**), [*cis*-Bis(1*S*,2*S*-1-Ph-Glyc2N1H₁-κO¹,N²)-Pd^{II}] (**119b**), [*trans*-Bis(1*S*,2*S*-1-Ph-Glyc2N3H₁-κN²,O³)-Pd^{II}] (**120a**) und [*cis*-Bis(1*S*,2*S*-1-Ph-Glyc2N3H₁-κN²,O³)-Pd^{II}] (**120b**).

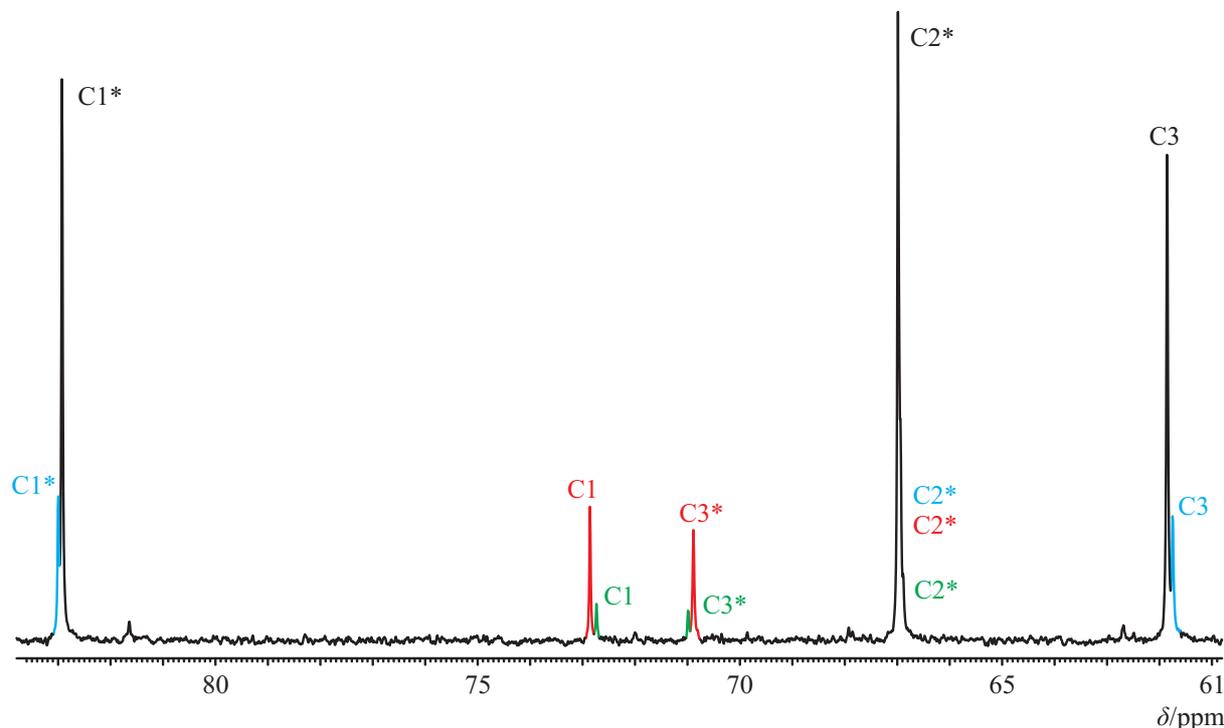


Abbildung 2.80: ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktion von 2 Äq. (1*S*,2*S*)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol mit K₂[PdCl₄] und 2 Äq. NaOH in H₂O. Schwarz: [*trans*-Bis(1*S*,2*S*-1-Ph-Glyc2N1H₁-κO¹,N²)-Pd^{II}] (**119a**), blau: [*cis*-Bis(1*S*,2*S*-1-Ph-Glyc2N1H₁-κO¹,N²)-Pd^{II}] (**119b**), rot: [*trans*-Bis(1*S*,2*S*-1-Ph-Glyc2N3H₁-κN²,O³)-Pd^{II}] (**120a**) und grün: [*cis*-Bis(1*S*,2*S*-1-Ph-Glyc2N3H₁-κN²,O³)-Pd^{II}] (**120b**). Die mit einem Stern markierten Signale kennzeichnen die Kohlenstoffatome, die direkt an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebunden sind.

D-Xylosylamin (3)

Das einzige Glycosylamin, das in diesem Kapitel vorgestellt wird, ist das *D*-Xylosylamin. Dieses ergab bei der Umsetzung mit einem Äquivalent Pd-en und Säure (Kapitel 2.2.5.3) nur einen Produkt-Komplex, so dass für die homoleptische Umsetzung nur zwei Produkte, das *cis*- und das *trans*-Isomer, zu erwarten sind. Die Umsetzung erfolgt analog zu den nicht-reduzierenden Amino-Polyolen mit Kalium-tetrachlorido-palladat(II) und Natriumhydroxid in Wasser in einem molaren Verhältnis von 2:1:2.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum dieser Reaktion zeigt ein deutliches Hauptprodukt, das von einem schwachen Signalsatz begleitet ist. Unter der Annahme, dass das *trans*-Produkt bevorzugt gebildet wird, handelt es sich bei der Hauptspezies um den Komplex [*trans*-Bis(β -*D*-Xylp2N1H_{L-1}- κ O¹,N²)-Pd^{II}] (**121a**) und bei dem Nebenprodukt um [*cis*-Bis(β -*D*-Xylp2N1H_{L-1}- κ O¹,N²)-Pd^{II}] (**121b**) (Abbildung 2.81). Die CIS-Werte (Tabelle 2.66) sind nahezu identisch mit den Pd-en-Versuchs-Ergebnissen und liegen zwischen 1–5 ppm.

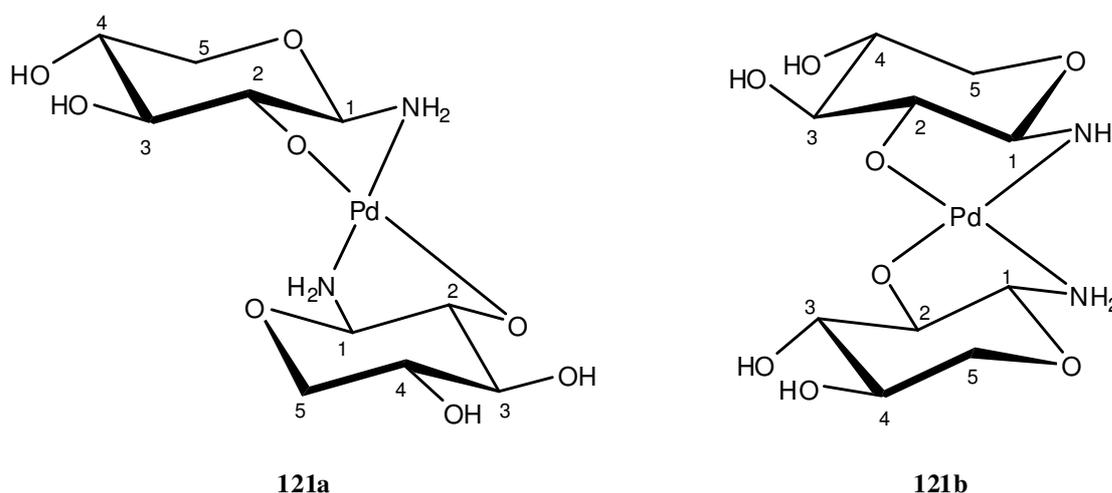


Abbildung 2.81: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen [*trans*-Bis(β -*D*-Xylp2N1H_{L-1}- κ O¹,N²)-Pd^{II}] (**121a**) und [*cis*-Bis(β -*D*-Xylp2N1H_{L-1}- κ O¹,N²)-Pd^{II}] (**121b**).

Tabelle 2.66: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ /ppm) des Xylosylamin-Anteils in **121** im Vergleich zum Edukt in H₂O. Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5
β -Xylp1N (3βp)	δ	87.45	75.78	78.18	71.04	67.83
121a	δ	88.60	80.87	77.91	69.50	68.50
	$\Delta\delta$	1.15	5.09	-0.27	-1.54	0.67
121b	δ	88.99	80.48	77.75	69.37	68.67
	$\Delta\delta$	1.54	4.70	-0.43	-1.67	0.84

2.4.2 Glycosamine

Mit dem Ziel, homoleptische Palladium(II)-Komplexe mit reduzierenden Zuckern zu synthetisieren, entsteht das Problem der Bildung vieler Komplex-Isomere. Bei der Umsetzung von D-Glucosamin-Hydrochlorid mit Pd-en entstehen insgesamt vier verschiedene Ligand-Variationen (α ; β ; 1,2- und 2,3-Koordination).^[16] Dies bedeutet, dass mit der $n(n+1)$ -Formel maximal 20 Isomere gebildet werden können. Jedoch ist davon auszugehen, dass nicht alle Isomere gleich häufig oder überhaupt gebildet werden.

Dies ist auch tatsächlich bei der Umsetzung von D-Glucosamin-Hydrochlorid mit Kaliumtetrachlorido-palladat(II) und Natriumhydroxid in Wasser in einem molaren Verhältnis von 2:1:4 beobachtbar. Das entsprechende ¹³C-NMR-Spektrum weist deutlich verbreiterte Signale auf, vor allem für C1 und C2, aber im direkten Vergleich mit dem Spektrum der Pd(en)-Reaktion (1:1-Verhältnis) sind signifikante Parallelen zu erkennen.^[16]

In Abbildung 2.82 sind die Spektren der homoleptischen Reaktion und der Pd(en)-Reaktion gegenüber gestellt, wodurch trotz der schlechten Qualität des Spektrums eine grobe Zuordnung erfolgen kann. Der Bereich bei 100 ppm deutet mit zwei getrennten „Signal-Bündeln“ CIS-behaftete α - und β -C1-Kohlenstoffatome an. Im Bereich zwischen 60 und 66 ppm sind die dazugehörigen verschobenen C2-Signal-Regionen zu sehen. Somit dürften als Hauptprodukte die vier Komplex-Isomere [*cis/trans*-Bis(α -D-Glcp2N1H₋₁- κ O¹,N²)-Pd^{II}] (**122a/b**) und [*cis/trans*-Bis(β -D-Glcp2N1H₋₁- κ O¹,N²)-Pd^{II}] (**123a/b**) vorhanden sein (a = *trans*; b = *cis*).

Der Bereich zwischen 90 und 95 ppm zeigt unverschobene α/β -C1-Signalbereiche. Da der Reaktionsansatz keine Anzeichen von Eduktresten gibt, muss es sich hier um die N2/O3-koodinierten Komplexe [*cis/trans*-Bis(α -D-Glcp2N3H₋₁- κ N²,O³)-Pd^{II}] (**124a/b**) und [*cis/trans*-Bis(β -D-Glcp2N3H₋₁- κ N²,O³)-Pd^{II}] (**125a/b**) handeln, obwohl keine CIS-behafteten C3-Signale zu sehen sind. In der Abbildung 2.83 sind die Komplexe **123–125** grafisch dargestellt. Aufgrund der schlechten Qualität des Spektrums kann keine genauere und weitere Analyse stattfinden.

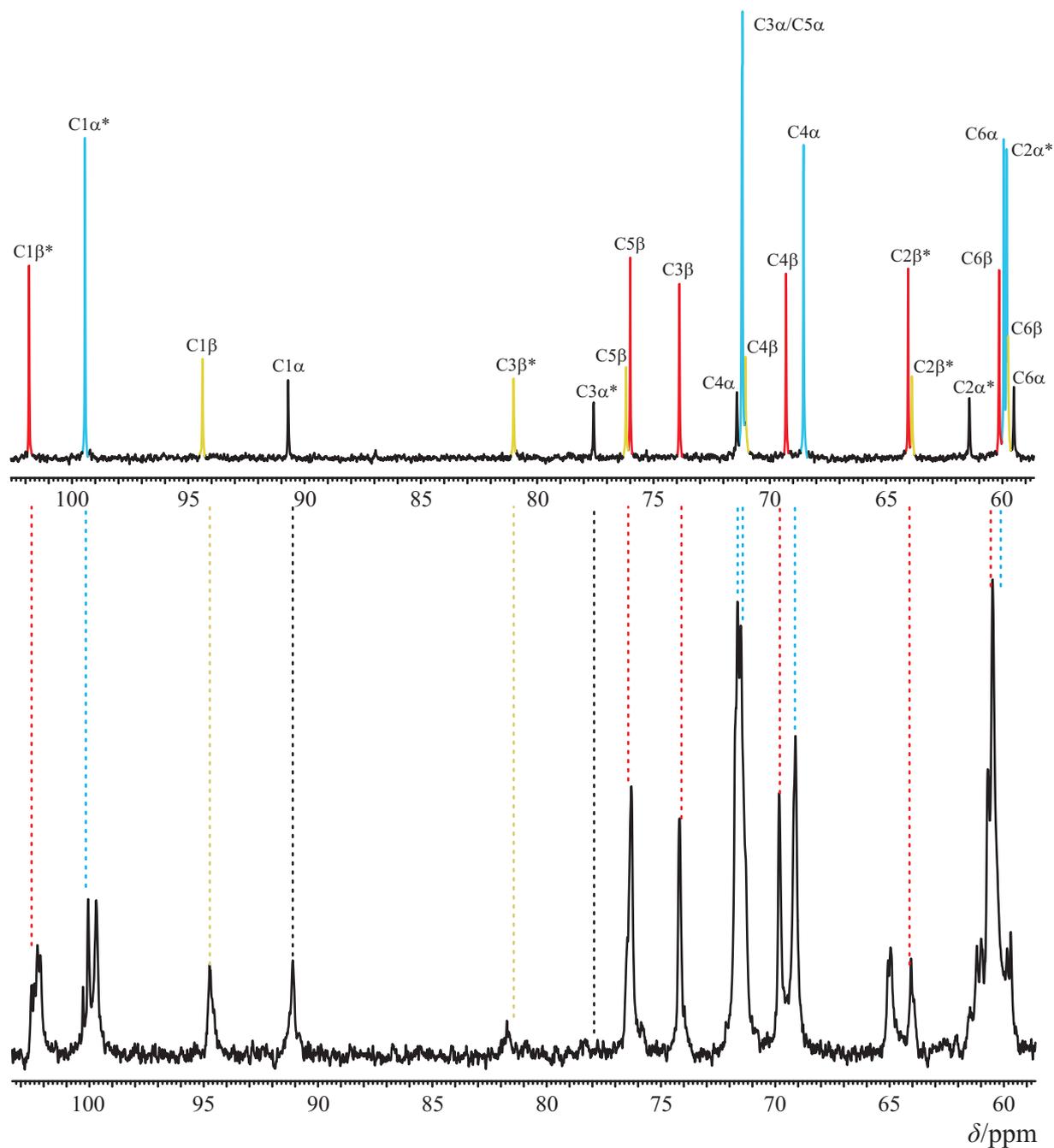


Abbildung 2.82: ^{13}C -NMR-Spektrenvergleich. Oberes Spektrum zeigt die Reaktionen von D-Glucosamin-Hydrochlorid mit Pd-en im Verhältnis 1:1; Produkte: Hellblau: $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Glcp2N1H}_{-1})\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2]^+$, rot: $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Glcp2N1H}_{-1})\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2]^+$, schwarz: $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Glcp2N3H}_{-1})\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3]^+$, gelb: $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Glcp2N3H}_{-1})\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3]^+$.^[16] Unteres Spektrum zeigt die Reaktion von Kalium-tetrachlorido-palladat(II) mit NaOH in Wasser im Verhältnis 2:1:4. Die gestrichelten Linien verdeutlichen die Ähnlichkeit der Signalverschiebungen zwischen homo- und heteroleptischer Koordination.

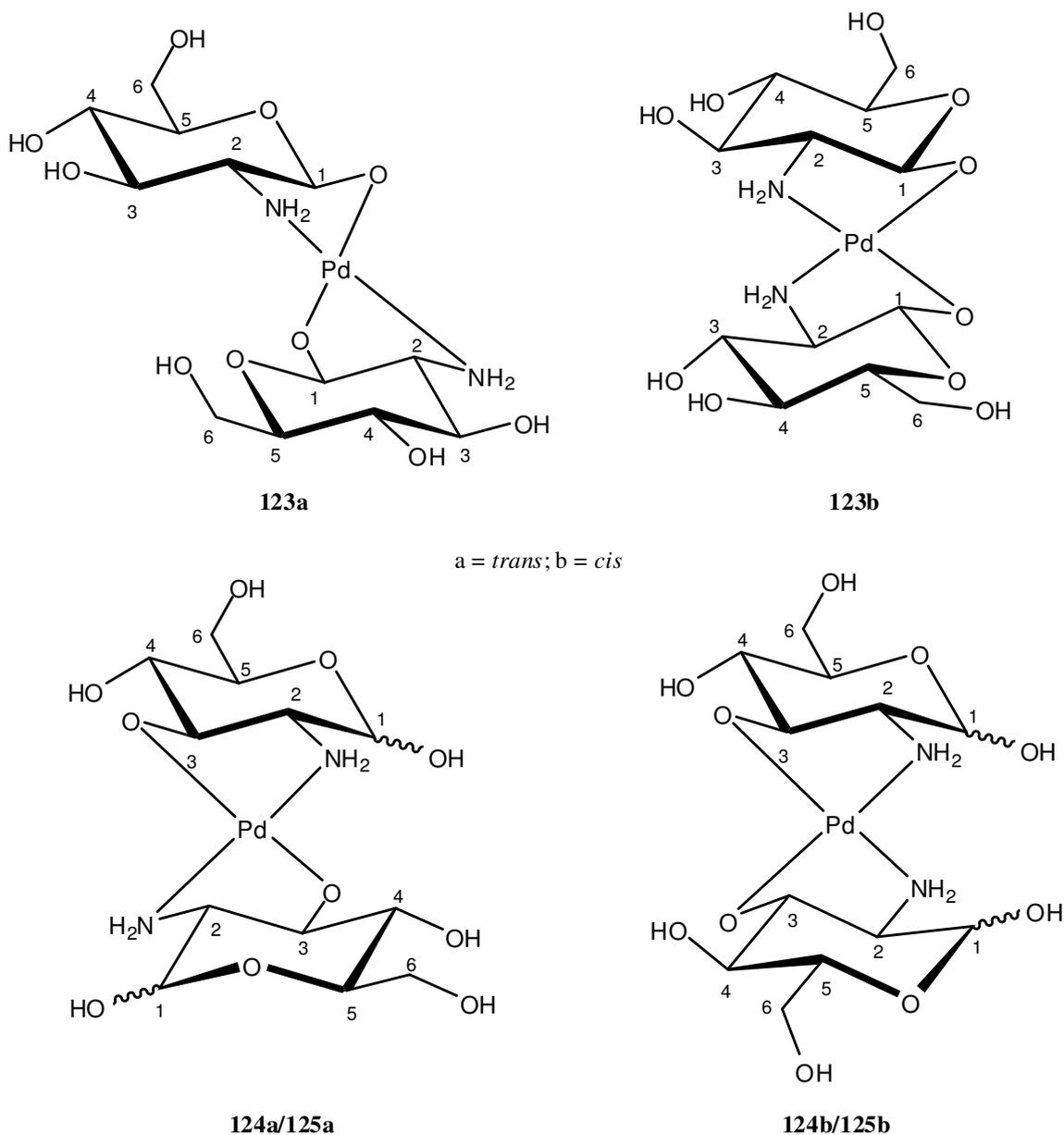


Abbildung 2.83: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[cis/trans\text{-Bis}(\beta\text{-D-Glcp}2\text{N}1\text{H}_1\text{-}\kappa\text{O}^1,\text{N}^2)\text{-Pd}^{\text{II}}]$ (**123a/b**), $[cis/trans\text{-Bis}(\alpha\text{-D-Glcp}2\text{N}3\text{H}_1\text{-}\kappa\text{N}^2,\text{O}^3)\text{-Pd}^{\text{II}}]$ (**124a/b**) und $[cis/trans\text{-Bis}(\beta\text{-D-Glcp}2\text{N}3\text{H}_1\text{-}\kappa\text{N}^2,\text{O}^3)\text{-Pd}^{\text{II}}]$ (**125a/b**). (a = *trans*; b = *cis*).

D-Mannosamin-Hydrochlorid

Mit dem Amino-Zucker D-Mannosamin ist eine O1/N2-Koordination in der α -Form nicht möglich, so dass nur drei Ligand-Variationen vorhanden sind. Das hat zur Folge, dass sich die maximale Anzahl an Komplex-Isomeren auf 12 reduziert, wobei durch den Wegfall einer der üblichen dominierenden Spezies (*cis*-/*trans*- α -Komplexe) die Spektren deutlich an Qualität gewinnen sollten.

Die Umsetzung von D-Mannosamin-Hydrochlorid mit Kalium-tetrachlorido-palladat(II) und Natriumhydroxid in Wasser (molares Verhältnis 2:1:4) zeigt ein, im Vergleich zu D-Glucosamin, übersichtliches Spektrum mit den Hauptprodukten [*trans*-bis(β -D-Manp2N1H₁- κ O¹,N²)-Pd^{II}] (**126a**) und [*cis*-Bis(β -D-Manp2N1H₁- κ O¹,N²)-Pd^{II}] (**126b**). Daneben können auch die N2/O3-koordinierten Komplexe [*cis/trans*-Bis(β -D-Manp2N3H₁- κ N²,O³)-Pd^{II}] (**127 β**) und [*cis/trans*-Bis(α -D-Manp2N3H₁- κ N²,O³)-Pd^{II}] (**127 α**) erkannt werden. Jedoch ist es bei **127** nicht möglich zwischen *cis*- oder *trans*-Form zu unterscheiden, da einige Signale von größeren überlagert sind. Ein Vergleich zwischen den Spektren der homoleptischen Reaktion von D-Mannosamin-Hydrochlorid und der Pd-en-Reaktion^[16] (1:1) in Abbildung 2.84 zeigt die ähnlichen Signalverschiebungen und die dadurch erleichterte Zuordnung der Signale.

An **126** kann der Unterschied zwischen *cis*- und *trans*-Form besonders an den Signalen der Kohlenstoffatome C1 und C2, die direkt an koordinierende Heteroatome gebunden sind, erkannt werden. Fallen die jeweiligen *cis/trans*-Signale der anderen Kohlenstoffatome in ein größeres oder ein verbreitertes Signal zusammen, kommt es bei C1 und C2 wieder zu deutlich getrennten Signalen mit unterschiedlichen CIS-Werten, wie es zu Beginn dieses Kapitels auch bei 2-Aminoethanol beobachtet werden konnte. So belaufen sich die CIS-Werte (Tabelle 2.67) von C1/C2 für den vermeintlichen *trans*-Komplex **126a** auf ca. 8–13 ppm, für den *cis*-Komplex **126b** auf ca. 9–12 ppm. In Abbildung 2.85 sind die Komplexe **126** und **127** grafisch veranschaulicht.

Tabelle 2.67: ¹³C-NMR-Verschiebungen (δ ppm) des Mannosamin-Anteils in **125** im Vergleich zum Edukt in H₂O. Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
β -D-Manp2N · HCl*	δ	90.43	55.11	68.91	65.40	75.41	59.82
126a	δ	103.62	63.08	69.64	66.18	74.91	60.65
	$\Delta\delta$	13.19	7.97	0.73	0.78	-0.50	0.83
126b	δ	102.78	64.29	69.71	66.40	74.91	60.76
	$\Delta\delta$	12.35	9.18	0.80	1.00	-0.50	0.94

* NMR-Daten aus eigenen Messungen.

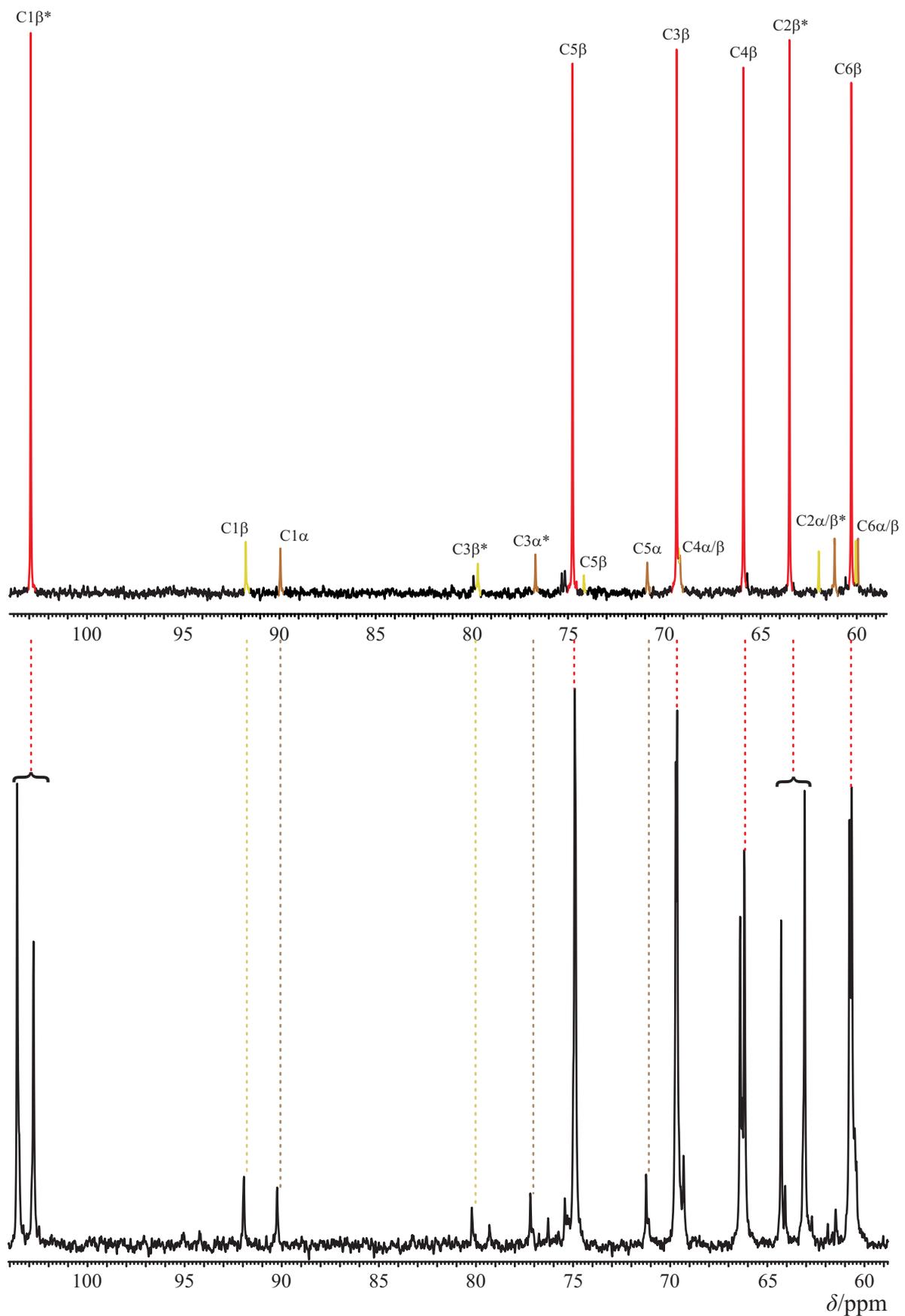


Abbildung 2.84: ^{13}C -NMR-Spektrenvergleich. Oberes Spektrum zeigt die Reaktionen von D-Mannosamin-Hydrochlorid mit Pd-en im Verhältnis 1:1; Produkte: rot: $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Manp}2\text{N}1\text{H}_1)\text{-}\kappa^2\text{O}^1, \text{M}]^+$, gelb: $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Manp}2\text{N}3\text{H}_1)\text{-}\kappa^2\text{N}, \text{O}^3]^+$, braun: $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Glcp}2\text{N}3\text{H}_1)\text{-}\kappa^2\text{N}, \text{O}^3]^+$.^[16] Unteres Spektrum zeigt die Reaktion von Kalium-tetrachlorido-palladat(II) mit NaOH in Wasser im Verhältnis 2:1:4. Die gestrichelten Linien verdeutlichen die Ähnlichkeit der Signalverschiebungen zwischen homo- und heteroleptischer Koordination.

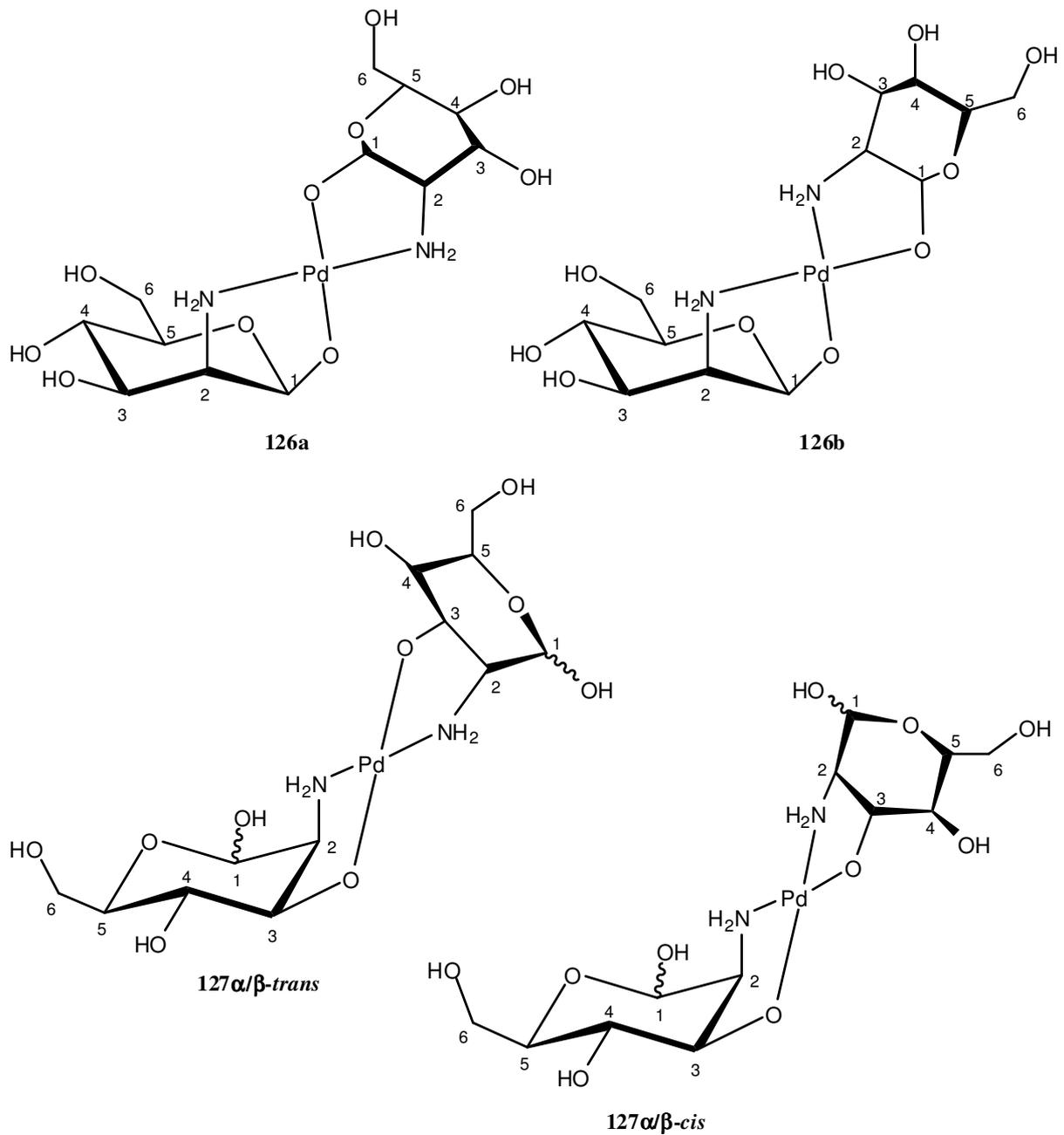


Abbildung 2.85: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen [*trans*-Bis(β-D-Manp2N1H₁-κO¹,N²)-Pd^{II}] (**126a**), [*cis*-Bis(β-D-Manp2N1H₁-κO¹,N²)-Pd^{II}] (**126b**), [*cis/trans*-Bis(β-D-Manp2N3H₁-κN²,O³)-Pd^{II}] (**127β**) und [*cis/trans*-Bis(α-D-Manp2N3H₁-κN²,O³)-Pd^{II}] (**127α**).

2.5 Amino-Polyolato-Komplexe mit dem *fac*-Re^I(CO)₃-Fragment

In vorangegangenen Arbeiten wurde bei dem Versuch, ein „klassisches“ Kohlenhydrat (nur OH-Funktionen) an das *fac*-Re^I(CO)₃-Fragment zu binden, ausschließlich mehrkernige Komplexe gefunden, in denen die Alkoholato-Funktionen meist verbrückend-koordiniert vorliegen.^[31] Das einfachpositiv geladene Rheniumatom ist nicht Lewis-sauer genug, um drei negativ geladene Alkoxido-Liganden zu binden. Die literaturbekannten einkernigen *fac*-Re^I(CO)₃-Komplexe weisen neben anionischen Donoren, wie deprotonierten Hydroxidgruppen oder Halogeniden, zusätzlich neutrale Donoren wie Phosphor-, Stickstoff- oder Schwefelatome auf.^[41] Durch diese Kombination wird die schwache Lewis-Acidität von Rhenium(I) ausgeglichen.

Für die Synthese einkerniger *fac*-Re^I(CO)₃-Kohlenhydrat-Komplexe muss demnach mindestens ein neutraler Donor im Ligand vorhanden sein, wie es bei den Amino-Polyolen der Fall ist.

Da das *fac*-Re^I(CO)₃-Fragment ausschließlich oktaedrische Komplexe bildet, sind für die Koordination noch drei freie Bindungsstellen, ebenfalls in facialer Anordnung, zu besetzen. Das Ziel ist es, reine Amino-Polyolato-*fac*-Re^I(CO)₃-Komplexe zu synthetisieren, ohne irgendwelche Bindungsstellen durch einen Hilfsliganden abzusättigen. Deshalb müssen die zu untersuchenden Amino-Polyole facial-tridentat bindungsfähig sein. Dies schränkt die Menge an verfügbaren Liganden deutlich ein, so dass nur flexible offenkettige Amino-Polyole und Amino-Zucker mit *ribo*-, *lyxo*- und *manno*-Konfiguration möglich sind (nur tatsächlich in dieser Arbeit zur Verfügung stehende Derivate sind hierbei berücksichtigt).

Als Re^I(CO)₃-Ausgangsverbindung wird das Bromo-pentacarbonyl-rhenium(I) [Re(CO)₅Br] eingesetzt, das in einer einstufigen Reaktion aus Decacarbonyldirhenium und Brom hergestellt werden kann.^[42]

Die Löslichkeit von [Re(CO)₅Br] ist in den meisten polaren Lösemitteln wie Aceton, Acetonitril, Tetrahydrofuran, Dimethylsulfoxid oder Methanol beschränkt und geht erst durch die Reaktion mit Base und einhergehender Abspaltung zweier CO-Liganden in Lösung. Wasser hingegen ist als Lösemittel ungeeignet, so dass alle vorgestellten Umsetzungen in Methanol durchgeführt wurden. Für die Aufnahme von ¹H-NMR-Spektren wurde das Methanol im Vakuum entfernt und durch Methanol-*d*₄ oder DMSO-*d*₆ ersetzt.

Die Umsetzungen verlaufen immer nach der gleichen Prozedur ohne Schutzgas und bei Raumtemperatur, indem der jeweilige Ligand mit [Re(CO)₅Br] äquimolar in Methanol aufgeschlämmt und die Reaktion mit einer Base, entweder 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) oder Natriummethanolat, gestartet wird.

Als Analyse-Methode neben der NMR-Spektroskopie ist sowohl die Massen- als auch IR-Spektroskopie geeignet. Die durchweg anionischen Re^I-Komplexe können mit Hilfe der FAB⁻-Massenspektroskopie mit dem typischen Rhenium-Isotopenmuster analysiert werden.

Die faciale Anordnung der CO-Liganden zeigt starke, typische IR-Schwingungen im Bereich zwischen $2000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$, die sich aufgrund der Symmetrie deutlich von der Eduktverbindung $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ unterscheiden. Die Röntgenstrukturanalyse scheidet leider vollständig aus, da in keinem Ansatz messbare Kristalle erhalten werden konnten. Nach keiner Reaktion war eine Bildung von Kristallen zu beobachten. Sowohl Versuche, über die Base verschiedene Kationen (DBUH^+ , PPN^+ [Bis(triphenylphosphin)iminium], Na^+ , K^+ [jeweils mit und ohne Kronenether]) einzuführen, als auch die Zugabe von Fällungsreagenzien (Wasser, Aceton, Diethylether, Chloroform) führten zu keinen positiven Ergebnissen.

2.5.1 Nicht-reduzierende Amino-Polyole

Als Einstieg in die Koordinationschemie des Rhenium(I) werden zunächst Umsetzungen mit einfacheren Amino-Polyolen beschrieben, um anschließend auf kompliziertere Systeme übergehen zu können.

Der erste zu untersuchende Ligand ist das (1*S*,2*S*)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol, welches im Palladium-Kapitel 2.2.1 schon gezeigt worden ist. Es besitzt genau drei koordinierende funktionelle Gruppen, so dass nur ein Produkt zu erwarten ist. Die Umsetzung erfolgt in Methanol mit zwei Äquivalenten DBU als Base. Das dazugehörige ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt

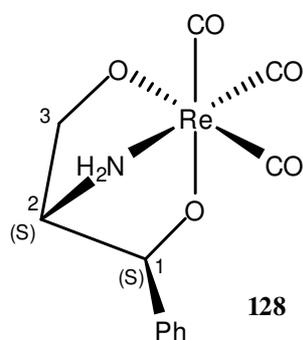


Abbildung 2.86: $[\text{Re}(\text{CO})_3(1\text{-Ph-Glyc}2\text{N}1,3\text{H}_2\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2, \text{O}^3)]^-$ (**128**)

erwartungsgemäß nur ein Hauptprodukt an. Es entsteht der Komplex $[\text{Re}(\text{CO})_3(1\text{-Ph-Glyc}2\text{N}1,3\text{H}_2\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2, \text{O}^3)]^-$ (**128**) (Abbildung 2.86), in dem das *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Fragment über alle drei Heteroatome gebunden ist. Die CIS-Werte (Tabelle 2.68) von C1–C3 bewegen sich dabei alle um etwa 5 ppm und liegen damit in einem ähnlichen Bereich wie es mit dem Pd(en)-Fragment beobachtet werden konnte. Die Signale der Phenyl-Gruppe sind im Bereich zwischen ca. 130–145 ppm ohne nennenswerte Verschiebung zu finden, die drei CO-Signale des Rheniumatoms bei knapp 200 ppm.

Tabelle 2.68: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ ppm) des (1*S*,2*S*)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol-Anteils in **128** im Vergleich zum Edukt in Methanol. Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3
1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> -1-Ph-Glyc2N*	δ	75.47	59.91	63.98
128	δ	80.96	64.68	69.58
	$\Delta\delta$	5.49	4.77	5.6

* NMR-Daten aus eigenen Messungen.

D-Glucamin

D-Glucamin ist trotz der längeren Kohlenstoff-Kette ein vergleichsweise einfacher Ligand wie die 2-Amino-1,3-propandiol-Derivate. Mit der Position der Aminogruppe an C1 ist die Koordinationsvielfalt deutlich eingeschränkt, so dass nur ein Produkt mit der Koordination über N1/O2/O3 erwartet wird. Die Umsetzung in Methanol mit zwei Äquivalenten DBU zeigt nach Auswertung der 2D-NMR-Experimente, dass nur ein Produkt entsteht, jedoch mit einer Koordination über N1/O2 und O4. Es entsteht der Komplex $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{D-Gluc1N2,4H}_2\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2, \text{O}^4)]^-$ (**129**) (Abbildung 2.87). Der CIS-Wert des Amino-tragenden Kohlenstoffatoms C1 liegt mit ca. 1.5 ppm für eine endständige Amino-Position erwartungsgemäß niedrig vor,

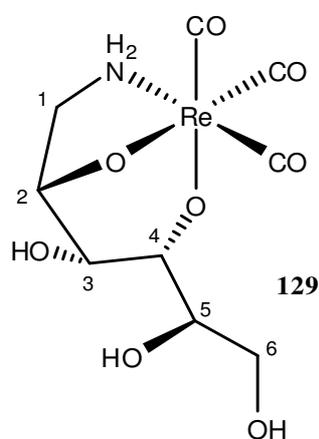


Abbildung 2.87: Komplex $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{D-Gluc1N2,4H}_2\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2, \text{O}^4)]^-$ (**129**).

die von C2 und C4 liegen zwischen ca. 5–8 ppm (Tabelle 2.69). Die Verschiebung von C3 fällt durch das Ausbleiben der direkten Koordination von O3 mit ca. 3 ppm geringer aus. Die dadurch entstehende Struktur kann teilweise durch Kopplungskonstanten bekräftigt werden. Auffällig sind die niedrigen $^3J_{1a,2}$ - und $^3J_{2,3}$ -Kopplungskonstanten von jeweils ca. 1 Hz. Bei einer Koordination über N1/O2/O3 würde das Wasserstoffatom H2 *gauche-gauche* zu H1 $_{a/b}$ stehen, so dass es zu Kopplungskonstanten von jeweils etwa 2 Hz kommen müsste.^[33] Durch die Koordination von O4 weist die D-Glucosaminsäure Flexibilität auf, wodurch die *gauche-gauche*-Konformation verlassen werden kann. Dies spiegelt sich in den $^3J_{1a,2}$ - und $^3J_{1b,2}$ -Kopplungskonstanten von ca. 1 und 4.2 Hz wieder. Unglücklicherweise ist das ^1H -NMR-Spektrum aufgrund

von Überlagerungen nicht weiter auswertbar.

Tabelle 2.69: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ ppm) des Glucamin-Anteils in **129** im Vergleich zum Edukt in Methanol. Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
D-Gluc1N	δ	44.53	72.70	71.88	72.70	74.98	64.59
129	δ	46.10	80.95	74.98	77.53	76.54	61.14
	$\Delta\delta$	1.57	8.25	3.1	4.83	1.56	-3.45

D-Glucosaminsäure

In Kapitel 2.2.3 konnte gezeigt werden, dass durch Zugabe oder Weglassen von Säure das Koordinationsverhalten der D-Glucosaminsäure gegenüber dem Pd(en)-Fragment steuerbar ist. Dies sollte mit dem *fac*-Re^I(CO)₃-Fragment in einem ähnlichen Rahmen möglich sein. Es werden zwei Koordinationsmöglichkeiten erwartet, einmal mit Carboxy-Beteiligung und einmal ohne, die hier nicht durch Säurezugabe sondern durch die Basenzugabe gesteuert werden.

Die erste Umsetzung wird in Methanol oder Methanol-*d*₄ mit drei Äquivalenten Natriummethanolat durchgeführt. Dies führt dazu, dass die zwitterionische Glucosaminsäure an N2, O3 und O4 deprotoniert und ausschließlich der zweifach negativ geladene Komplex [Re(CO)₃(D-Gluc1A2N1,3,4H₋₃-κN²,O³,O⁴)]²⁻ (**130**) gebildet wird (Abbildung 2.88). Die Säuregruppe nimmt an der Koordination nicht teil, was an den Verschiebungen der Signale im ¹³C-NMR-Spektrum erkannt werden kann. Die Signale können eindeutig über 2D-NMR-Experimente zugeordnet werden und die daraus ermittelten CIS-Werte (Tabelle 2.70) für C2, C3 und C4 bestätigen die Koordination. Aufgrund der Tatsache, dass die D-Glucosaminsäure in Methanol unlöslich ist, wurde für die Bestimmung der CIS-Werte das Edukt-Spektrum in Wasser herangenommen. Dadurch können die CIS-Werte möglicherweise fehlerbehaftet sein. Die Koordination kann zusätzlich über die Bestimmung der Kopplungskonstanten bekräftigt werden. Die mit ca. 1 Hz niedrig ausfallenden ³J_{2,3}- und ³J_{3,4}-Kopplungskonstanten belegen die starre Geometrie, die durch die Koordination um das Kohlenstoffatom C3 herum aufgebaut wird.

Wiederholt man die Reaktion mit zwei Äquivalenten Natriummethanolat, sind in dem dazugehörigen ¹³C-NMR-Spektrum zwei gleich intensive Signalsätze zu beobachten. Aufgrund von Signalüberlagerungen sowohl im ¹³C- als auch ¹H-NMR-Spektrum können keine aussagekräftigen 2D-NMR-Experimente durchgeführt werden. Jedoch zeigt ein Vergleich mit der Reaktion zuvor, dass erneut der Komplex **130** gebildet wird. Bei dem zweiten Produkt handelt es sich vermutlich um den Komplex [Re(CO)₃(D-Gluc1A2N1,3H₋₂-κO¹,N²,O³)]⁻ (**131**), mit einer Koordination über die Säurefunktion, N2 und O3 (Abbildung 2.88). Problematisch ist die Zuordnung von C3 und C4, wodurch rein theoretisch die Spektren auch als eine O1-, N2- und O4-Koordination, wie im Glucamin-Komplex **129** beobachtet, interpretiert werden können. Jedoch würden durch Vertauschen der Signale C3 und C4 keine typischen CIS-Werte möglich sein. Bei einer denkbaren O1/N2/O3-Koordination ergeben sich eindeutige CIS-Werte von 8–10 ppm für C1/C3 und ca. 4 ppm für C2.

Weitere Wiederholungen dieser Reaktion mit weniger als zwei Äquivalenten Natriummethanolat führen zu keiner Anreicherung von **131**, sondern zu unvollständigen Umsetzungen, in der ein Teil der D-Glucosaminsäure ungelöst zurückbleibt.

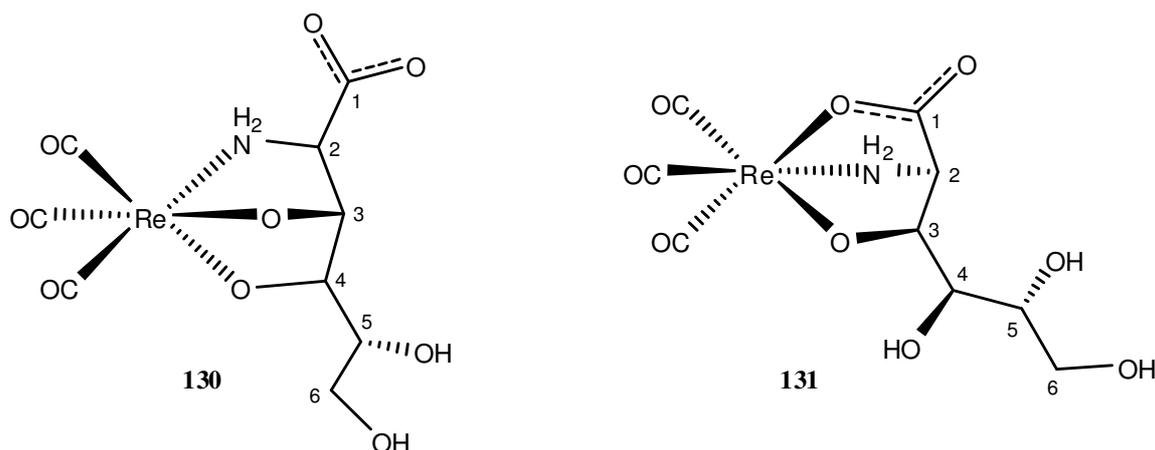


Abbildung 2.88: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{D-Gluc1A2N1,3,4H}_3\text{-}\kappa\text{N}^2,\text{O}^3,\text{O}^4)]^{2-}$ (**130**) und $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{D-Gluc1A2N1,3H}_2\text{-}\kappa\text{O}^1,\text{N}^2,\text{O}^3)]^-$ (**131**).

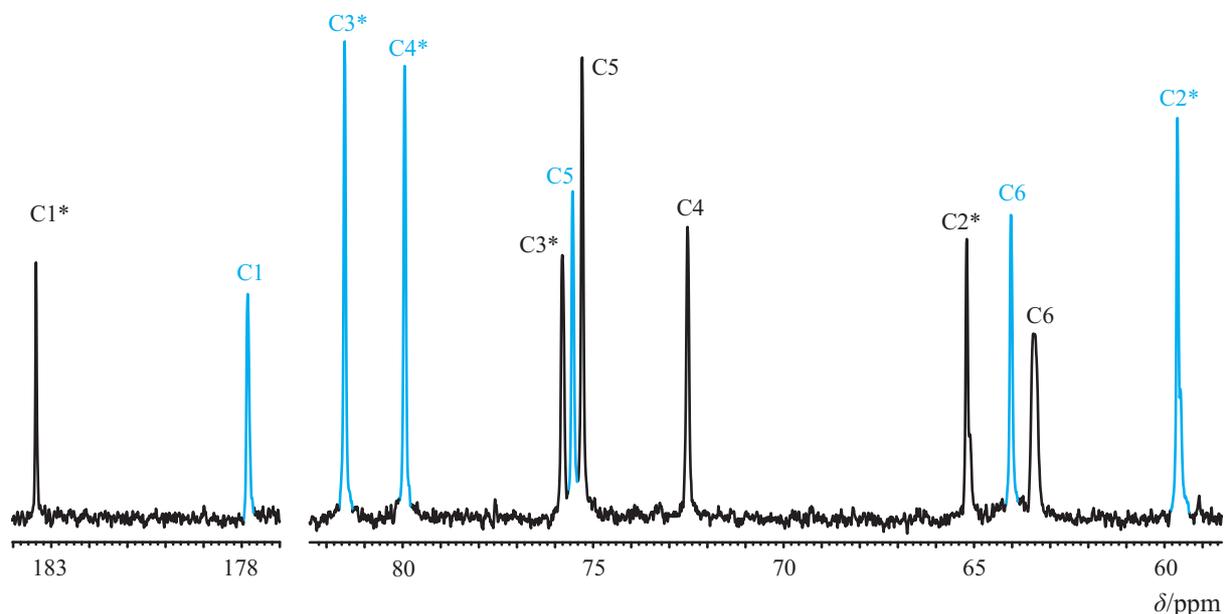


Abbildung 2.89: ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktion von Bromo-pentacarbonyl-rhenium(I) mit D-Glucosaminsäure und 2 Äquivalenten Natriummethanolat in Methanol- d_4 . Schwarz: $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{D-Gluc1A2N1,3H}_2\text{-}\kappa\text{O}^1,\text{N}^2,\text{O}^3)]^-$ (**131**) und blau: $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{D-Gluc1A2N1,3,4H}_2\text{-}\kappa\text{N}^2,\text{O}^3,\text{O}^4)]^{2-}$ (**130**). Der Übersichtlichkeit halber wurde der Bereich zwischen 82 und 177 ppm, in dem keine Signale vorhanden sind, ausgeschnitten. Die mit einem Stern markierten Signale kennzeichnen die Kohlenstoffatome, die direkt an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebunden sind.

Tabelle 2.70: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ ppm) des D-Glucosaminsäure-Anteils in **130** und **131** gelöst in Methanol- d_4 im Vergleich zum Edukt gelöst in H_2O . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
D-Gluc1A2N*	δ	173.58	59.27	68.22	73.75	71.74	63.73
130	δ	178.12	59.70	81.85	80.34	75.51	64.25
	$\Delta\delta$	4.54	0.43	13.63	6.59	3.77	0.52
131	δ	183.40	63.44	75.81	72.52	75.53	65.19
	$\Delta\delta$	9.82	4.17	7.59	-1.23	3.79	1.46

* NMR-Daten aus eigenen Messungen.

Tabelle 2.71: $^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) von D-Glucosaminsäure, **130** und **131**. $^1\text{H-NMR}$ -Edukt-Spektren gemessen in D_2O , Produkt-Spektren in Methanol- d_4 .

	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6a}$	$^3J_{5,6b}$	$^2J_{6a,6b}$
D-Gluc1A2N	3.6	1.1	≈ 6.5	≈ 1.9	≈ 4.4	≈ -11.5
130	≈ 1	≈ 1	3.9	8.0	≈ 5.1	-10.4
131	-	-	-	8.3	-	-10.4

Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-ribofuranosid (**13**)

Das in Kapitel 2.1.2 vorgestellte Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-ribofuranosid (**13**) eignet sich

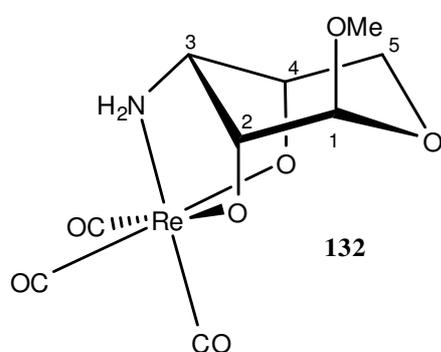


Abbildung 2.90: Komplex $[\text{Re}(\text{CO})_3(^1\text{C}_4\text{-Me-}\beta\text{-D-Ribp}3\text{N}2,4\text{H}_2\text{-}\kappa\text{O}^2, \text{N}^3, \text{O}^4)]^-$ (**132**).

durch die facial angeordneten OH/NH₂-Gruppen an C2–C4 in der $^1\text{C}_4\text{-D}$ -Konformation für eine Umsetzung mit $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$. Da alle freien funktionellen Gruppen für die Koordination benötigt werden, kann nur ein Produkt gebildet werden. Dies wird auch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Reaktion von **13**, $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ und zwei Äquivalenten DBU deutlich. Es wird nur der Komplex $[\text{Re}(\text{CO})_3(^1\text{C}_4\text{-Me-}\beta\text{-D-Ribp}3\text{N}2,4\text{H}_2\text{-}\kappa\text{O}^2, \text{N}^3, \text{O}^4)]^-$ (**132**) gebildet. Die CIS-Werte liegen mit 5–7 ppm in einem zu erwartenden Bereich vor. Die bestimmbareren Kopplungskonstanten bestätigen die $^1\text{C}_4\text{-D}$ -Konformation für die *ribo*-Konfiguration.

Tabelle 2.72: $^{13}\text{C-NMR}$ -Verschiebungen (δ ppm) des Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-ribofuranosid-Anteils in **132** gelöst in Methanol- d_4 im Vergleich zum Edukt gelöst in Methanol- d_4 . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	OMe
$^1\text{C}_4\text{-13}$	δ	101.41	67.18	48.37	63.68	65.49	55.85
132	δ	102.94	72.18	55.58	70.43	63.66	55.76
	$\Delta\delta$	1.53	5.00	7.21	6.75	-1.83	-0.09

Tabelle 2.73: $^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) von **132**. Edukt- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gemessen in D_2O , Produkt-Spektrum in CD_3OD .

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5a}$	$^3J_{4,5b}$	$^2J_{5a,5b}$
$^1\text{C}_4\text{-13}$	2.1	3.0	3.0	0.9	2.7	-12.2
132	≈ 1	≈ 2.6	≈ 2.6	-	-	-

2.5.2 Glycosylamine

Für die Reaktion mit dem *fac*-Re^I(CO)₃-Fragment geeignete Glycosylamine sind D-Ribosylamin (**1**), D-Lyxosylamin (**4**) und D-Mannosylamin (**6**). Alle drei Amino-Zucker sind je nachdem entweder in der Pyranose- (¹C₄- oder ⁴C₁-D-Konformation) oder Furanose-Form facial koordinierend.

D-Ribosylamin (**1**)

Im Falle des Amino-Zuckers D-Ribosylamin (**1**) entstehen bei der Umsetzung mit [Re(CO)₅Br] und zwei Äquivalenten DBU in Methanol ein Hauptprodukt mit einem Nebenprodukt in einem Verhältnis von ca. 6:1. Über 2D-NMR-Experimente können die Signale zugeordnet werden, so dass als Hauptprodukt der Komplex [Re(CO)₃(α-D-Ribf1N2,3H₂-κN¹,O²,O³)]⁻ (**133**) und als Nebenprodukt der Komplex [Re(CO)₃(α-D-Ribp1N2,3H₂-κN¹,O²,O³)]⁻ (**134**) gebildet werden (Abbildung 2.91).

Für die Bestimmung der CIS-Werte ist es problematisch, dass keine passenden Edukt-Spektren der α-Formen von **1**, und nur diese kommen für eine Koordination in Betracht, in Methanol verfügbar sind. Deshalb wird für den Komplex **133** das Edukt-Spektrum von **1** in DMSO-*d*₆ herangenommen, wodurch Fehler in der CIS-Wert-Bestimmung entstehen können. Die dadurch ermittelten CIS-Werte (Tabelle 2.74) für C1–C3 sind schwierig zu interpretieren, da an C1 und C2 untypisch niedrige Werte erhalten werden. Nur die Verschiebung an C3 mit über 10 ppm ist charakteristisch hoch genug für eine Koordination an dem jeweilig gebundenen Heteroatom. Als weiteres Indiz für die Furanose-Struktur dient die Position des Signals von C4 über 80 ppm. Somit bleibt für **133** nur eine Koordination über N1/O2/O3 in der α-Furanose übrig.

Für den Komplex **134** können keine CIS-Werte wegen mangelnder α-Pyranose-Edukt-Spektren angegeben werden. Indizien für die N1/O2/O3-α-Pyranose-Koordination geben die Signal-Position von C4 im ¹³C-NMR-Spektrum (deutlich unter 80 ppm) und die relativ hohen Verschiebungen der Signale von C2 und C3. Weitere Koordinationsmöglichkeiten wie die ¹C₄-D-Konformation oder β-Konfiguration sind unter strikter Amino-Koordination nicht realisierbar.

Kopplungskonstanten sind aufgrund starker Überlagerungen im ¹H-NMR-Spektrum nicht eindeutig auswertbar und können demnach nicht für eine Strukturaufklärung herangezogen werden.

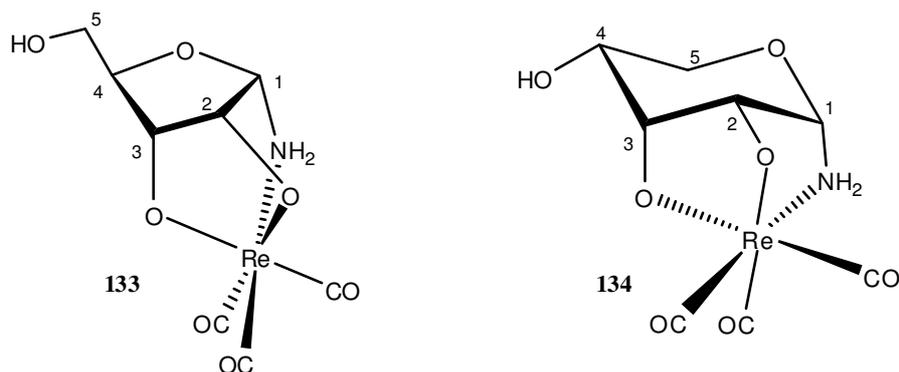


Abbildung 2.91: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Re}(\text{CO})_3(\alpha\text{-D-Ribf1N2,3H}_2\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2, \text{O}^3)]^-$ (**133**) und $[\text{Re}(\text{CO})_3(\alpha\text{-D-Ribp1N2,3H}_2\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2, \text{O}^3)]^-$ (**134**).

Tabelle 2.74: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ ppm) des Ribosylamin-Anteils in **133** und **134** gelöst in Methanol- d_4 im Vergleich zum Edukt gelöst in DMSO- d_6 . Für den Komplex **134** liegen keine Edukt-Spektren vor. Die Verschiebungen der Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5
$\alpha\text{-Ribf1N}$ (1af)	δ	86.06	71.29	71.50	81.40	61.98
133	δ	83.71	74.11	83.16	88.08	63.49
	$\Delta\delta$	-2.35	2.82	11.66	6.68	1.51
134	δ	83.71	77.36	80.79	68.10	58.82

D-Lyxosylamin (**4**) und *D*-Mannosylamin (**6**)

Im Vergleich zu *D*-Ribosylamin sind die Konfigurationen von *D*-Lyxosylamin und dessen homologer Hexose *D*-Mannosylamin an C2 und C3 vertauscht. Somit liegen die OH-Gruppen dieser Kohlenstoffatome oberhalb einer gedachten Zuckerebene, wodurch nur die β -Konfiguration für eine Koordination in Betracht kommt. Da **4** und **6** ein ähnliches Verhalten gegenüber der Koordination von Rhenium(I) zeigen, werden beide nebeneinander besprochen. Die Umsetzungen beider Amino-Zucker erfolgen analog zu der von Ribosylamin in Methanol mit zwei Äquivalenten DBU. Der Ribosylamin-Ansatz zeigt im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei Signalsätze mit unterschiedlichen Intensitäten (ca. 6:1) an, der mit Mannosylamin dagegen nur einen. Die Hauptprodukte weisen jeweils identische Koordinationsmuster auf: β -Furanose-Komplexe mit Koordination des *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Fragments über N1/O2/O3. Dabei handelt es sich um die Produkte $[\text{Re}(\text{CO})_3(\beta\text{-D-LyxflN2,3H}_2\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2, \text{O}^3)]^-$ (**135**) und $[\text{Re}(\text{CO})_3(\beta\text{-D-ManflN2,3H}_2\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2, \text{O}^3)]^-$ (**137**) (Abbildung 2.92). Für beide Komplexe können keine CIS-Werte ermittelt werden, da die benötigten β -Furanosen in den ^{13}C -NMR-Edukt-Spektren nicht vorhanden sind. Indizien für die zugeordnete Koordination in **135** und **137** sind die Signalpositionen von C4 bei jeweils ca. 80 ppm (Tabelle 2.75) und die für beide

Komplexe fast identischen Kopplungskonstanten aus den ^1H -NMR-Spektren. Die ermittelten $^3J_{1,2}$ -Kopplungskonstanten bestätigen die β -Konfigurationen, und die angedeuteten Triplets der Wasserstoffatome H3 die Furanose-Formen für die *ribo*- und *manno*-Konfiguration (Tabelle 2.76).

Bei dem Nebenprodukt des Ribosylamin-Ansatzes handelt es sich vermutlich um den $^1\text{C}_4$ - β -Pyranose-Komplex $[\text{Re}(\text{CO})_3(^1\text{C}_4\text{-}\beta\text{-D-Lyx}\rho\text{1N2,3H}_{-2}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2, \text{O}^3)]^-$ (**136**), ebenfalls koordiniert über N1/O2/O3. Da auch hier keine CIS-Werte wegen fehlender Edukt-Spektren angegeben werden können und die $J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten aufgrund von Überlagerungen nicht ermittelbar sind, kann nur über die Signalposition von C4 bei etwa 70 ppm die Pyranose-Form vermutet werden. Eine Pyranose-Koordination mit geforderter N1-Beteiligung ist für Ribosylamin nur in der $^1\text{C}_4$ - β -D-Form möglich und weitere Koordinationsvarianten sind nicht gegeben. Das Ausbleiben solch eines Nebenproduktes für den Mannosylamin-Fall spricht für den Komplex **136**, da Hexosen eine $^1\text{C}_4$ -D-Konformation wegen der einhergehenden axialen Position der Hydroxymethyl-Gruppe an C5 meiden.

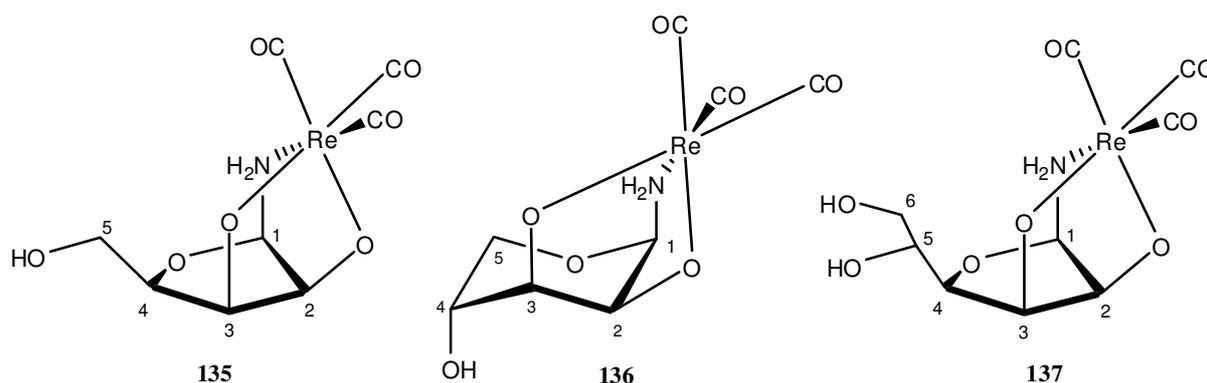


Abbildung 2.92: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Re}(\text{CO})_3(\beta\text{-D-Lyx}\rho\text{1N2,3H}_{-2}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2, \text{O}^3)]^-$ (**135**), $[\text{Re}(\text{CO})_3(^1\text{C}_4\text{-}\beta\text{-D-Lyx}\rho\text{1N2,3H}_{-2}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2, \text{O}^3)]^-$ (**136**) und $[\text{Re}(\text{CO})_3(\beta\text{-D-Man}\rho\text{1N2,3H}_{-2}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2, \text{O}^3)]^-$ (**137**).

Tabelle 2.75: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ ppm) des Lyxosylamin-Anteils in **135**, **136** und des Mannosylamin-Anteils in **137** jeweils gelöst in Methanol- d_4 . Fett gedruckte Werte deuten jeweils auf die vorliegende Pyranose- oder Furanose-Struktur hin.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
135	δ	84.02	85.25	76.47	80.75	64.25	-
136	δ	82.28	73.92	73.24	71.87	60.80	-
137	δ	83.55	85.32	74.99	80.41	75.38	64.89

Tabelle 2.76: $^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) von **135** und **137** in Methanol- d_4 .

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5a}$	$^3J_{4,5b}$	$^2J_{5a,5b}$	
135	4.4	3.3	3.3	2.5	3.3	≈ -12.4	
	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6a}$	$^3J_{5,6b}$	$^2J_{6a,6b}$
137	4.7	≈ 3.6	≈ 3.3	≈ 3.0	≈ 6.3	≈ 9.6	-

2.5.3 Reduzierende Amino-Zucker

Für eine Koordination mit dem *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Fragment geeignete, reduzierende Amino-Zucker sind D-Lyxosamin-Hydrochlorid (**29**), D-Mannosamin-Hydrochlorid und 3-Amino-3-deoxy-D-mannose-Hydrochlorid. Trotz der reduzierenden Eigenschaften können die Synthesen ohne Schutzgas und bei Raumtemperatur durchgeführt werden.

D-Mannosamin-Hydrochlorid, 3-Amino-3-deoxy-D-mannose-Hydrochlorid und D-Glucosamin-Hydrochlorid

Die beiden Amino-Zucker D-Mannosamin und 3-Amino-3-deoxy-D-mannose unterscheiden sich nur in der unterschiedlichen Position der Aminogruppe. Für die zu erwartenden O1/N2/O3 und O1/O2/N3-Koordinationen, jeweils in der β -Furanose-Form, hat dies wenig Einfluss.

Die Umsetzungen finden jeweils in Methanol statt. Für den D-Mannosamin-Hydrochlorid-Ansatz wird DBU und für den 3-Amino-3-deoxy-D-mannose-Ansatz wird Natriummethanolat als Base eingesetzt (jeweils drei Äquivalente). Laut ^{13}C -NMR-Analyse entsteht in beiden Ansätzen jeweils nur ein Produkt: $[\text{Re}(\text{CO})_3(\beta\text{-D-Manf}2\text{N}1,3\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2, \text{O}^3)]^-$ (**138**) und $[\text{Re}(\text{CO})_3(\beta\text{-D-Manf}3\text{N}1,2\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{O}^2, \text{N}^3)]^-$ (**139**). Über 2D-NMR-Experimente können alle Signale eindeutig zugeordnet werden. CIS-Werte können aufgrund fehlender β -Furanose-Eduktspektren nicht angegeben werden, jedoch kann über $J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (Tabelle 2.78) und die typischen Furanose- ^{13}C -NMR-Verschiebungen (Tabelle 2.77) die Koordination in **138** und **139** belegt werden. Die $^3J_{2,3}$ -, $^3J_{3,4}$ -Kopplungskonstanten des Furanose-Ringes von **139** sind im Durchschnitt ca. 1 Hz größer als die von **138**. Dies deutet eine stärkere Torsion des Ringes in **139** an. Ein Sachverhalt, der auf die Position der Aminogruppe an C3 zurückzuführen ist.

Um zu überprüfen, ob die theoretisch nicht facial-tridentat-kordinierenden Amino-Zucker, wie z.B. Glucosamin, tatsächlich ungeeignet sind, wird eine Umsetzung von D-Glucosamin-Hydrochlorid analog zu D-Mannosamin durchgeführt. Das ^{13}C -NMR-Spektrum dieser

Reaktion zeigt wider Erwarten kein Edukt, sondern ein definiertes Reaktionsprodukt. Mit Hilfe von 2D-NMR-Experimenten zeigt ein Vergleich mit den experimentellen Daten des Mannosamin-Ansatzes, dass es sich hier ebenfalls um den Komplex **138** handeln muss. Dies bedeutet, dass das Glucosamin während des Reaktionsprozesses in das Mannosamin epimerisiert wird.

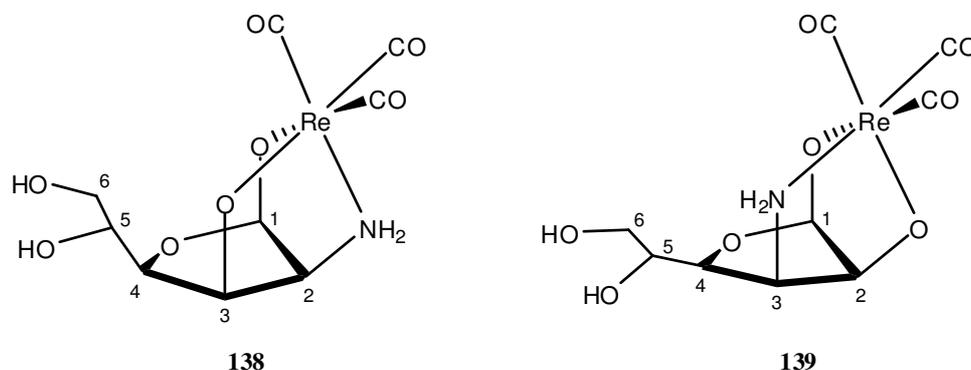


Abbildung 2.93: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Re}(\text{CO})_3(\beta\text{-D-Man}/2\text{N}1,3\text{H}_2\text{-}\kappa\text{O}^1,\text{N}^2,\text{O}^3)]^-$ (**138**) und $[\text{Re}(\text{CO})_3(\beta\text{-D-Man}/3\text{N}1,2\text{H}_2\text{-}\kappa\text{O}^1,\text{O}^2,\text{N}^3)]^-$ (**139**).

Tabelle 2.77: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ ppm) des Amino-Zucker-Anteils in **138** und **139** gelöst in Methanol- d_4 . Fett gedruckte Werte deuten jeweils auf die vorliegende Furanose-Struktur hin.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
138	δ	105.04	63.03	75.78	79.75	74.30	65.09
139	δ	102.27	84.36	52.07	75.44	73.70	63.58

Tabelle 2.78: $^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) von **138** und **139** in Methanol- d_4 . Fett gedruckte Werte deuten jeweils auf die vorliegende β -Furanose-Struktur hin.

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6a}$	$^3J_{5,6b}$	$^2J_{6a,6b}$
138	3.6	≈ 3.5	≈ 3.0	4.4	5.8	10.6	-11.0
139	3.6	4.7	4.1	1.9	4.4	6.3	-11.5

D-Lyxosamin-Hydrochlorid (**29**) und *D*-Xylosamin-Hydrochlorid (**36**)

Das *D*-Lyxosamin stellt die homologe Pentose zu *D*-Mannosamin dar. Koordinationschemisch ist ein ähnliches Verhalten, wie für *D*-Lyxosylamin beobachtet, zu erwarten. Die Umsetzung mit **29** wird mit drei Äquivalenten Natriummethanolat durchgeführt und anschließend 24 h bei Raumtemperatur gerührt.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt ein Hauptprodukt gepaart mit einem Nebenprodukt in einem Verhältnis von ca. 4:1. Über 2D-NMR-Experimente können alle Signale zugeordnet werden, so dass als Hauptprodukt der Komplex $[\text{Re}(\text{CO})_3(\beta\text{-D-Lyx}f2\text{N}1,3\text{H}_2\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2, \text{O}^3)]^-$ (**140**) und als Nebenprodukt der Komplex $[\text{Re}(\text{CO})_3(^1\text{C}_4\text{-}\beta\text{-D-Lyx}p2\text{N}1,3\text{H}_2\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2, \text{O}^3)]^-$ (**141**) gebildet werden (Abbildung 2.94).

Wie bei allen zuvor gezeigten Rhenium-Ansätzen können auch hier aufgrund fehlender Edukt-Spektren keine CIS-Werte angegeben werden. Ebenfalls problematisch ist die Qualität des ^1H -NMR-Spektrums, so dass keine Kopplungskonstanten bestimmt werden können. Die Zuordnung basiert allein auf charakteristischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum (Tabelle 2.79), auf Signal-Positionen von C4 und C1 sowie Vergleichen mit den experimentellen Daten der verwandten Komplexe **135**, **136** und **138**.

Die Umsetzung von D-Xylosamin-Hydrochlorid, die zu Glucosamin homologe Pentose, zeigt ebenfalls das Phänomen der Epimerisierung. Die experimentellen Ergebnisse sind mit dem Lyxosamin-Ansatz identisch, so dass auch für die Xylosamin-Umsetzung die Komplexe **140** und **141** vorliegen.

Wegen der beobachteten Epimerisierungsreaktionen von Glucosamin und Xylosamin wurde versucht mit anderen Derivaten (Glycosylamine und Galatosamin) ähnliche Ergebnisse zu erhalten. Jedoch zeigten sich hinsichtlich einer Epimerisierung keine Anhaltspunkte, stattdessen nur Edukt und vermutlich Abbauprodukte.

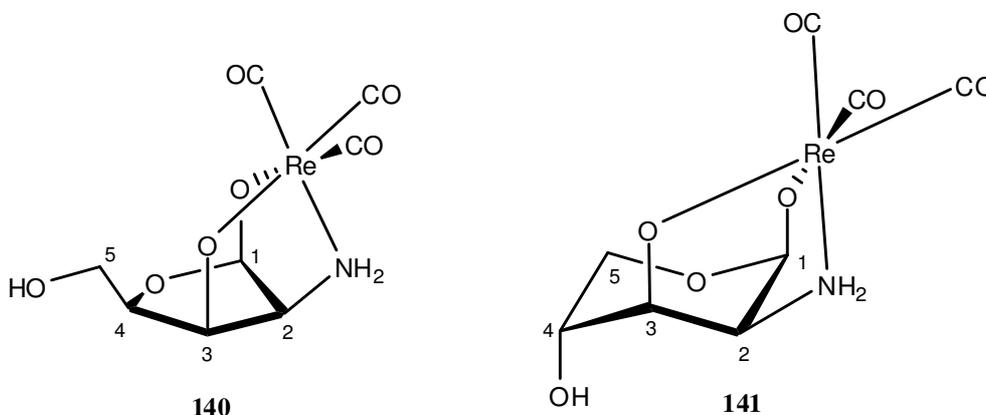


Abbildung 2.94: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Re}(\text{CO})_3(\beta\text{-D-Lyx}f2\text{N}2,3\text{H}_2\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2, \text{O}^3)]^-$ (**140**) und $[\text{Re}(\text{CO})_3(^1\text{C}_4\text{-}\beta\text{-D-Lyx}p2\text{N}2,3\text{H}_2\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2, \text{O}^3)]^-$ (**141**).

Tabelle 2.79: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ ppm) des D-Lyxosamin-Anteils in **140** und **141** gelöst in $\text{DMSO-}d_6$. Fett gedruckte Werte deuten jeweils auf die vorliegende Furanose- bzw. Pyranose-Struktur hin.

		C1	C2	C3	C4	C5
140	δ	105.48	62.20	76.48	77.68	62.63
141	δ	98.70	55.69	72.00	70.94	57.15

2.6 Amino-Polyolato-Komplexe mit weiteren Metallzentren

Der Fokus der Amino-Glycosid-Komplex-Untersuchungen liegt auf der Verwendung von Palladium(II)- und Rhenium(I)-Metallzentren. Daneben wurde mit weiteren ausgewählten Metallen versucht, bekannte Koordinationsmuster auf Amino-Polyole zu übertragen. Mit Mannosamin wurde versucht, einen homoleptischen Sandwich-artigen Komplex mit dreiwertigen Metallzentren [V^{III} , Cr^{III} , Fe^{III} , Ru^{III} , Al^{III} , Co^{III}] zu synthetisieren, wie es mit der normalen Mannose möglich ist.^[43] Jedoch konnten in keinem Ansatz kristalline Verbindungen oder brauchbare NMR-Spektren erhalten werden, so dass alle Versuche scheiterten, diesen Komplex-Typ mit Mannosamin zu synthetisieren.

Zusätzlich wurde versucht, homoleptische Kupfer(II)-Amino-Polyolato-Komplexe, analog zu den in Kapitel 2.4 beschriebenen Palladium(II)-Komplexen, aufzubauen. Alle Reaktionen zeigten die typische tief-blaue Amin-Kupfer-Komplex Farbe, jedoch konnten auch hier keine Kristalle gezüchtet werden.

Ebenfalls erfolglos waren die Umsetzungen mit Rhenium(V). Ausgehend von *mer*-Trichlorido-oxido-*trans*-bis(triphenylphosphan)-rhenium(V) wurde, mit verschiedenen Aminosäuren als zusätzlichen Ligand, versucht, Amino-Polyole bidentat zu binden. In keinem Ansatz konnte die typische blaue Farbe der Re^V -Lösungen erzielt werden und auch die NMR-Spektren zeigten alle keine Umsetzungen an.^[10a]

Jedoch waren nicht alle Reaktionen ohne Erfolg, wie die im Anschluss beschriebenen Versuche von Glucamin mit Cobalt(II) und Glucosamin mit Cisplatin und Kalium-tetrachlorido-platinat(II) zeigen.

2.6.1 Umsetzung von D-Glucamin mit Cobalt(II)

Mit D-Glucamin wurde ebenfalls mit verschiedenen Metallzentren (Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru) versucht, homoleptische Komplexe aufzubauen. Bei den Umsetzungen wurde der Ligand im 2:1-Verhältnis zum Metallsalz mit sechs Äquivalenten Base (Natriumhydroxid) eingesetzt. Ziel war es, homoleptische Komplexe mit jeweils einem Metallzentrum zu erzeugen. In allen Ansätzen wurde versucht, mit Hilfe von Aceton als Fällungsreagenz Kristalle zu züchten. Dies gelang nur in einem Fall, bei der Umsetzung von D-Glucamin mit Cobalt(II)-nitrat. Jedoch kristallisiert nicht der erwünschte Einkern-Komplex aus, sondern der zweikernige Komplex $[Co_2(D-Gluc1N2,3,4,5H_4-\mu O^3-\kappa N^1, O^{2,3}:\kappa O^{3,4,5})_2]^{2-}$ (**142**) mit Natrium als Gegenion und insgesamt sieben Kristallwassermolekülen ($Na_2\mathbf{142} \cdot 7 H_2O$) in der Raumgruppe *C2*. Hierbei liegen beide Cobaltatome in der Oxidationsstufe +III vor, so dass es durch den Luftsauerstoff zu einer Redoxreaktion gekommen ist. Die ORTEP-Darstellung von **142** ist in Abbildung 2.95 abgebildet.

Beide Cobalt(III)-Zentren sind von zwei D-Glucaminmolekülen umgeben, so dass das erste Cobaltzentrum ausschließlich über N1, O2 und O3 und das zweite Cobaltzentrum

ausschließlich über O3, O4 und O5 koordiniert vorliegt. Dadurch kommt es zu einer verbrückenden Koordination an O3 und die OH-Gruppe an C6 bleibt als einzige Funktion unkoordiniert. Die Co-N- und Co-O-Bindungslängen sind etwas kürzer als in den Palladium-Komplexen und liegen in einem Bereich um ca. 1.9 Å. Dabei sind die Bindungen zu dem verbrückenden Sauerstoffatom O3 und dem Stickstoffatom N1 geringfügig länger als zu den übrigen Co-O-Bindungen. Die O-Co-O- und O-Co-N-Bindungswinkel liegen zwischen 86° und 94°, so dass beide Cobaltatome annähernd oktaedrisch koordiniert sind.

Die Natriumatome liegen ober- und unterhalb einer gedachten Cobalt-Glucamin-Ebene, so dass ein Natriumatom an den Sauerstoffatomen O2, O4 und O3ⁱ sowie das andere Natriumatom an O2ⁱ, O4ⁱ und O3 koordiniert. Die verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre wird über drei Kristallwassermoleküle, von denen eines fehlgeordnet ist und gesplittet vorliegt, abgesättigt. Die ORTEP-Darstellung des Komplexes Na₂142 · 7 H₂O ist in Abbildung 2.96 dargestellt.

Durch die Fehlordnung im Kristallwasser kommt es zu inkonsistenten Wasserstoffbrückenbindungen. Die Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in Na₂142 · 7 H₂O sind in Tabelle 2.80 zusammengefasst.

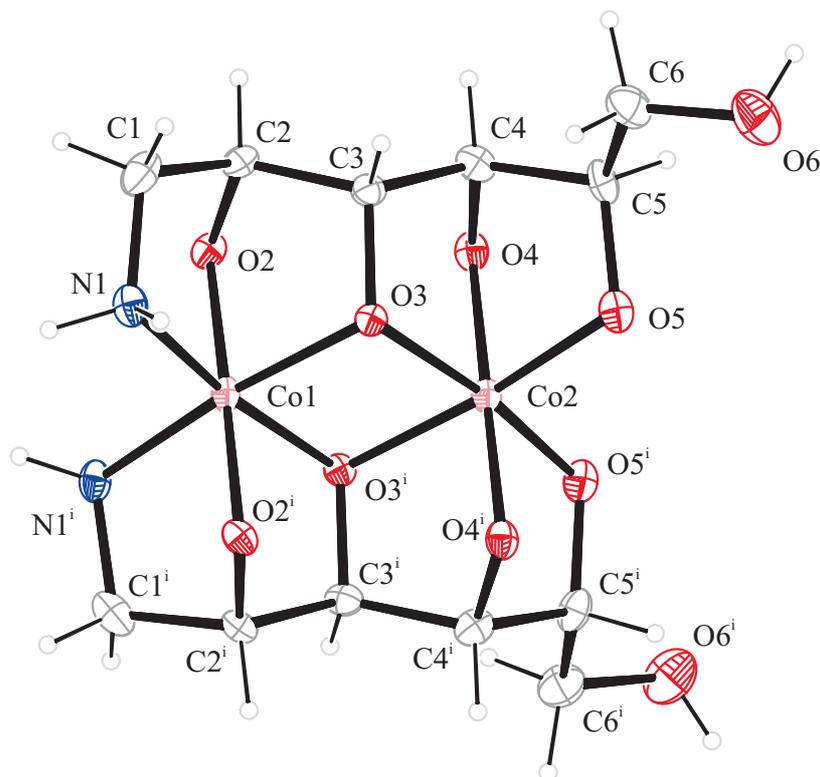


Abbildung 2.95: ORTEP-Darstellung von **142** in der Kristallstruktur von Na₂142 · 7 H₂O. Die Ellipsoide entsprechen 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Co1-O2 1.901(3), Co1-O3 1.929(3), Co1-N1 1.936(4), Co2-O3 1.939(3), Co2-O4 1.896(3), Co2-O5 1.921(4); O2-Co1-O3 87.12(10), O2-Co1-N1 85.13(15), O2-Co1-O2ⁱ 178.99(14), O2-Co1-O3ⁱ 93.63(10), O2-Co1-N1ⁱ 94.22(15); O3-Co2-O4 86.41(10), O3-Co2-O5 87.95(13), O3-Co2-O4ⁱ 93.79(10), O3-Co2-O5ⁱ 171.94(14), O4-Co2-O5 85.76(15); O4-C4-C5-O5 -49.3(5), N1-C1-C2-O2 48.8(5). Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 - x, y, - z.

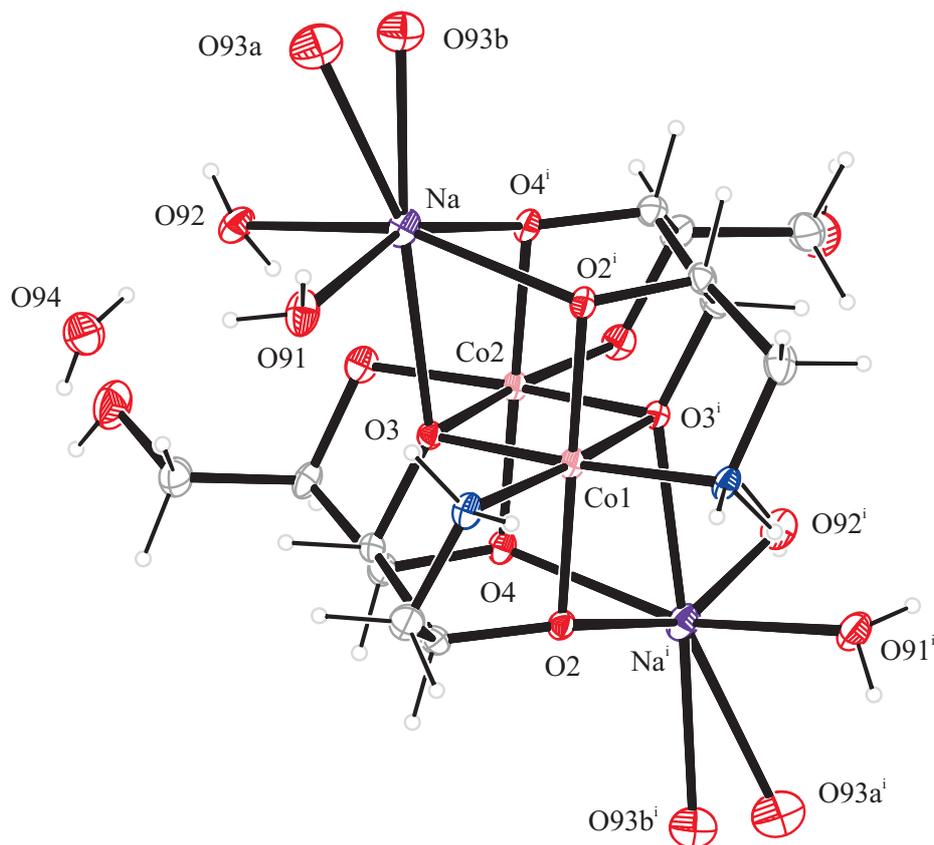


Abbildung 2.96: ORTEP-Darstellung von $\text{Na}_2\mathbf{142} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Die Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Na-O3 2.4934(18), Na-O91 2.366(4), Na-O92 2.374(4), Na-O93a 2.523(7), Na-O93b 2.390(7); O3-Na-O91 86.47(13), O3-Na-O92 84.34(13), O3-Na-O93a 161.91(19), O3-Na-O93b 173.24(19), O3-Na-O2ⁱ 70.83(10), O3-Na-O4ⁱ 70.86(10), O91-Na-O92 96.54(13), O91-Na-O4ⁱ 156.33(13). Symmetrieschlüssel: ⁱ $1 - x, y, -z$.

Tabelle 2.80: Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Na}_2\mathbf{142} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. In Klammern Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome an berechneten/fixierten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
N1	H711	O93a ⁱ	2.965(8)	0.92	2.08	159.8
N1	H711	O93b ⁱ	2.910(8)	0.92	2.16	138.1
N1	H712	O91	2.897(5)	0.92	1.99	168.2
O6	H86	O94 ⁱⁱ	2.793(4)	0.84	2.01	153.9
O91	H911	O4 ⁱⁱⁱ	2.667(5)	0.79(3)	1.90(3)	162(5)
O91	H912	O94	2.881(5)	0.84(3)	2.10(3)	156(4)
O92	H921	O5	2.765(5)	0.79(2)	1.98(3)	174(4)
O92	H922	O2 ^{iv}	2.688(5)	0.80(3)	1.89(2)	173(5)
O94	H941	O6 ^v	2.793(4)	0.73(2)	2.36(4)	119(4)
O94	H942	O92	2.769(4)	0.87(2)	1.91(3)	172(4)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $1 - x + 3/2, y - 0.5, -z$; ⁱⁱ $1 - x + 3/2, y + 0.5, -z + 1$; ⁱⁱⁱ $x + 0.5, y - 0.5, z$; ^{iv} $x + 0.5, y + 0.5, z$; ^v $1 - x + 3/2, y - 0.5, -z + 1$.

2.6.2 Glucosamin-Komplexe mit Platin(II)

Die bisherigen Erkenntnisse über Amino-Polyolato-Palladium(II)-Komplexe sollen auf ihre Vergleichbarkeit mit der Platin(II)-Chemie geprüft werden. Das höhere Homologe Platin(II) ist ebenfalls ein d^8 -Metallzentrum und bildet bevorzugt quadratisch planare Komplexe aus.^[44] Aufgrund der pharmazeutischen Bedeutung von Cisplatin wurde versucht ein Derivat zu synthetisieren, in dem beide Chlorido-Liganden durch einen Aminozucker-Liganden ersetzt sind. Da es sich hierbei nur um Vorversuche handelt, werden nur D-Glucosamin-Hydrochlorid und N-Acetyl-D-glucosamin untersucht.

Dabei wurde in wässriger Lösung versucht, mit Hilfe von Silber(I)-nitrat die Chlorido-Liganden des Cisplatin-Komplexes zu fällen, um einen reaktiven *cis*-Diaqua-diammin-Platin(II)-Komplex zu erhalten. Jedoch konnten, obwohl mehrfach in der Literatur beschrieben, keine geeigneten Synthesen gefunden werden um erfolgreiche Umsetzungen mit Glucosamin und Base zu erzielen.^[45] Ein Problem dabei ist die geringe Löslichkeit des Cisplatin in Wasser. Obwohl bei dieser Reaktion stets die Bildung von Silber(I)-chlorid zu beobachten war, konnte mit der daraus gewonnenen Lösung keine Umsetzung mit Glucosamin erreicht werden. Vermutlich kann keine vollständige Fällung mit Silber(I)-chlorid erzielt werden, so dass Cisplatin neben nicht reagiertem Silber(I)-nitrat bestehen bleibt. Die Silber(I)-Atome, die dadurch in Lösung verbleiben, reagieren vermutlich, wie in der Tollensprobe, mit dem Aminozucker und verhindern somit die Umsetzung. Um die Fällungsreaktion zu verbessern, wurden die Chlorido-Liganden des Cisplatin durch Iodido-Liganden ersetzt, aber alle weiteren Umsetzungen waren ebenso erfolglos. Erst ein Wechsel des Lösemittels von Wasser zu DMF oder DMSO macht Umsetzungen mit Glucosamin möglich.

Zuerst wird das Cisplatin in DMF oder DMSO aufgelöst, mit zwei Äquivalenten Silber(I)-nitrat umgesetzt und nach einer Reaktionszeit von ca. 30 min das ausgefallene Silber(I)-chlorid abfiltriert. Damit eine annähernd vollständige 1:1-Reaktion ablaufen kann, muss mit einem deutlichen Überschuss an theoretischer Platin(II)-Menge gearbeitet werden (ca. zwei Äquivalente Pt^{II} bezogen auf den Amino-Zucker). Als Base wird eine 1 M Natriumhydroxid-Lösung eingesetzt (zwei Äquivalente bezogen auf den Zucker).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 2.97) dieser Reaktion zeigt mindestens vier Produkte an, die von den Signal-Verschiebungen her an die analogen Pd-en-Komplexe von Glucosamin erinnern. Es liegen deutlich verschobene C1-, C2- und C3-Signale vor, die für eine O1/N2- und für eine N2/O3-Koordination sprechen, jeweils als α/β -Anomere. Somit sind die Komplexe $[cis-Pt(NH_3)_2(\alpha-D-Glcp2N1H_{-1})-\kappa O^1, N^2]^+$ (**143a**), $[cis-Pt(NH_3)_2(\beta-D-Glcp2N1H_{-1})-\kappa O^1, N^2]^+$ (**143b**), $[cis-Pt(NH_3)_2(\alpha-D-Glcp2N3H_{-1})-\kappa N^2, O^3]^+$ (**144a**), $[cis-Pt(NH_3)_2(\beta-D-Glcp2N3H_{-1})-\kappa N^2, O^3]^+$ (**144b**) entstanden (Abbildung 2.98).

Durch die DMF-Wasser-Lösemittelmischung ist das Signal-Rausch-Verhältnis der NMR-Spektren schlecht, so dass durch die hohe Signalanzahl die vier Produkte nicht eindeutig zugeordnet werden können. Durch die Vergleichbarkeit des Platin(II)-Ansatzes mit dem Pd-en-Ansatz (vgl. Abbildung 2.82) sind die Signale analog dazu zugeordnet.

Die ermittelten CIS-Werte (Tabelle 2.81) für C1, C2 und C3 liegen zwischen 8–15 ppm und sind im Durchschnitt ca. 3–5 ppm größer als die entsprechenden Pd(en)-Komplexe.

Wiederholungen dieser Reaktion mit noch mehr Äquivalenten Pt^{II} verschlechtert die Spektren-Qualität nochmals, ohne Hinweise auf Mehrfachmetallierung zu geben. Ebenso erfolglos sind die analogen Umsetzungen mit *N*-Acetyl-D-glucosamin, die keinerlei Produktbildung erkennen lassen. Eine Erhöhung der Basenmenge, vier Äquivalente bezogen auf den Zucker, führt zu keiner Koordination des Pt^{II}-Fragmentes an diesen Liganden.

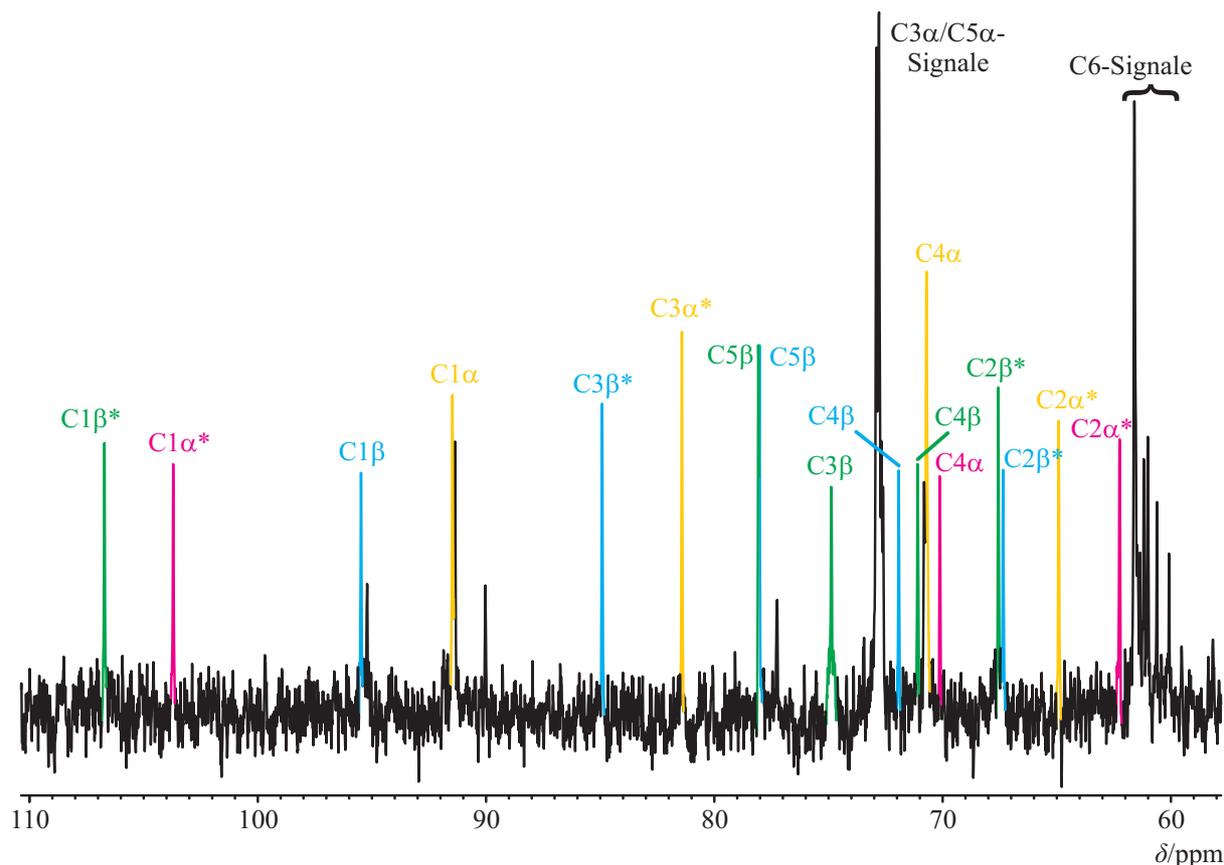


Abbildung 2.97: ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktion von Cisplatin und AgNO₃ in DMF mit D-Glucosamin-Hydrochlorid in 1 M NaOH-Lösung (Pt^{II}-Zucker-Verhältnis ca 2:1). **magenta:** [*cis*-Pt(NH₃)₂(α-D-Glcp2N1H₋₁)-κO¹,N²]⁺ (**143α**), **grün:** [*cis*-Pt(NH₃)₂(β-D-Glcp2N1H₋₁)-κO¹,N²]⁺ (**143β**), **gelb:** [*cis*-Pt(NH₃)₂(α-D-Glcp2N3H₋₁)-κN²,O³]⁺ (**144α**), **blau:** [*cis*-Pt(NH₃)₂(β-D-Glcp2N3H₋₁)-κN²,O³]⁺ (**144β**). Die mit einem Stern markierten Signale kennzeichnen die Kohlenstoffatome, die direkt an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebunden sind.

Tabelle 2.81: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ ppm) des Glucosamin-Anteils in **143** und **144** im Vergleich zum Edukt in H_2O . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
$\alpha\text{-D-Glcp}2\text{N} \cdot \text{HCl}^*$	δ	89.29	54.47	69.76	69.76	71.77	60.53
143α	δ	104.32	62.87	≈ 73.4	70.69	≈ 73.4	≈ 62
	$\Delta\delta$	15.03	8.40	≈ 3.6	0.93	≈ 1.6	≈ 1.5
144α	δ	92.08	65.51	82.03	71.31	≈ 73.4	≈ 62
	$\Delta\delta$	2.79	11.04	12.27	1.55	≈ 1.6	≈ 1.5
$\beta\text{-D-Glcp}2\text{N} \cdot \text{HCl}^*$	δ	92.88	56.92	72.17	69.89	76.32	60.67
143β	δ	107.32	68.17	75.48	71.70	78.68	≈ 62
	$\Delta\delta$	14.44	11.25	3.31	1.81	2.36	≈ 1.3
144β	δ	96.07	67.94	85.52	72.53	78.63	≈ 62
	$\Delta\delta$	3.19	11.02	13.35	2.64	2.31	≈ 1.3

* NMR-Daten aus eigenen Messungen.

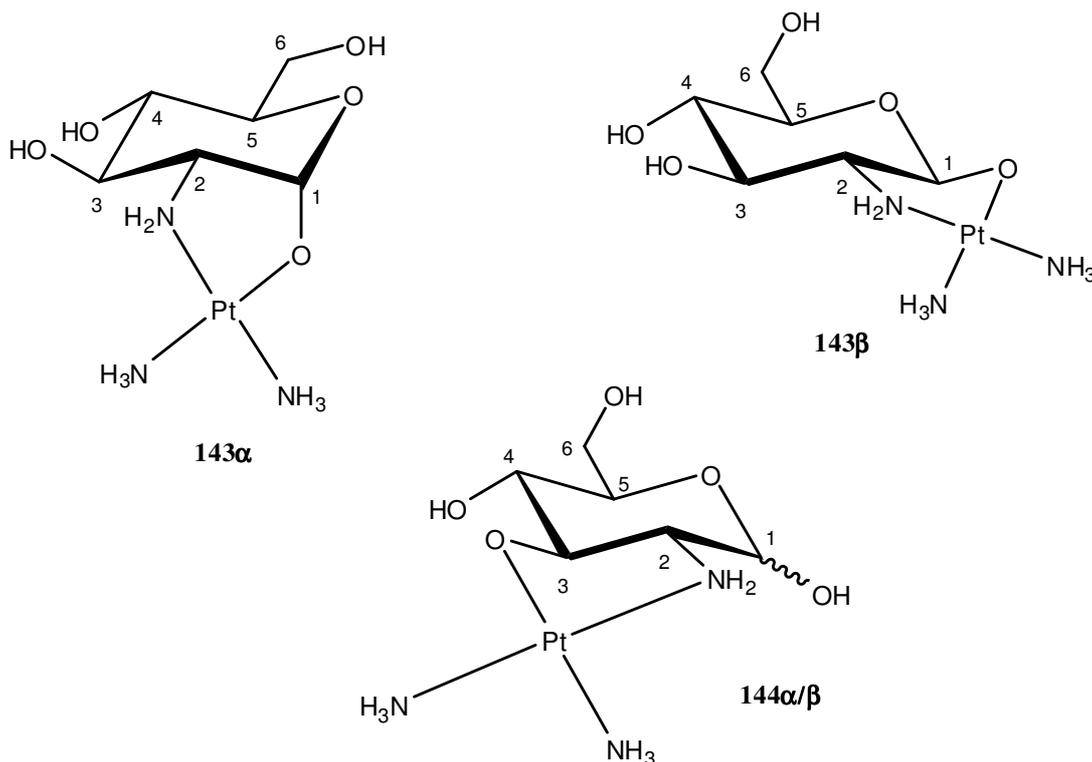


Abbildung 2.98: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2(\alpha\text{-D-Glcp}2\text{N}1\text{H}_{-1})\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2]^+$ (**143 α**), $[\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2(\beta\text{-D-Glcp}2\text{N}1\text{H}_{-1})\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2]^+$ (**143 β**), $[\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2(\alpha\text{-D-Glcp}2\text{N}3\text{H}_{-1})\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3]^+$ (**144 α**), $[\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2(\beta\text{-D-Glcp}2\text{N}3\text{H}_{-1})\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3]^+$ (**144 β**).

Zur besseren Veranschaulichung der unvollständigen Reaktion von Cisplatin wurde eine 1:1-Umsetzung von Cisplatin und Methyl-2-amino-2-deoxy- β -D-glucopyranosid-Hydrochlorid durchgeführt (mit zwei Äq. AgNO_3 und zwei Äq. NaOH). Das ^{13}C -NMR-Spektrum dieser Reaktion (Abbildung 2.99) zeigt, dass noch hauptsächlich Edukt neben geringen Mengen des Produktkomplexes $[\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Glcp2N3H}_1\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3)]^+$ (**145**) vorliegt.

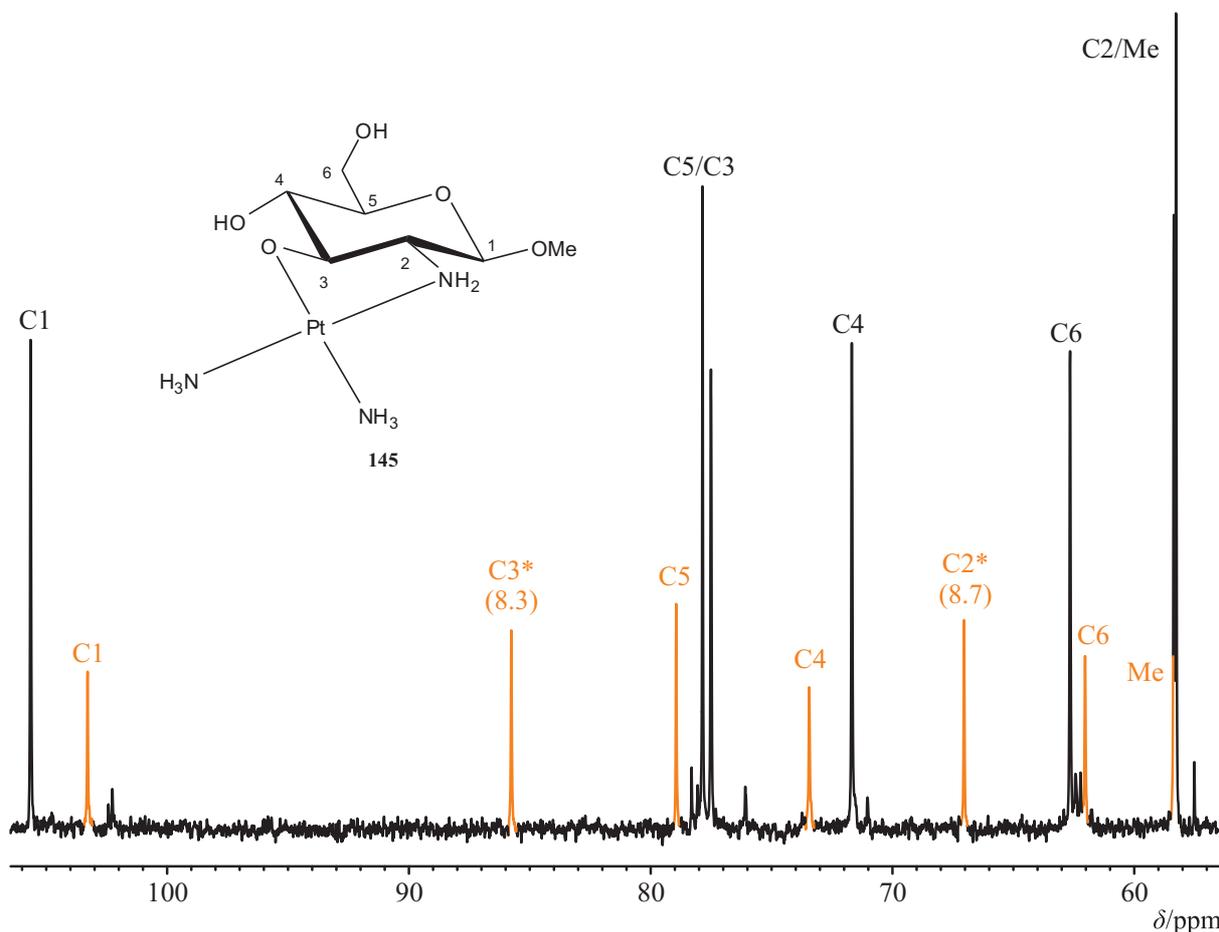


Abbildung 2.99: ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktion von Cisplatin und AgNO_3 in DMF mit Methyl-2-amino-2-deoxy- β -D-glucopyranosid-Hydrochlorid mit 1 M NaOH -Lösung (Pt^{II} -Zucker-Verhältnis 1:1). schwarz: Methyl-2-amino-2-deoxy- β -D-glucopyranosid, orange: $[\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Glcp2N3H}_1\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3)]^+$ (**145**). Die mit einem Stern markierten Signale kennzeichnen die Kohlenstoffatome, die direkt an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebunden sind. Die in Klammern angegebenen Werte stellen die CIS-Werte dar.

Eine weitere Möglichkeit, Platin(II) an Amino-Zucker zu binden, stellt der Tetrachlorido-platinat(II)-Komplex dar. Dieser wird als Kaliumsalz direkt in Wasser mit D-Glucosamin-Hydrochlorid im Verhältnis 1:1 und zwei Äquivalenten Base umgesetzt. Das dazugehörige ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt im Bereich zwischen 80 und 110 ppm sechs einzelne Signale, die wie zuvor für die O1/N2 und N2/O3-Koordination sprechen. Jedoch ist der restliche Teil des Spektrums von vielen sich überlagernden Signalen geprägt, so dass hier keine Zuordnung möglich ist. Anhand der Signale von C1 und C3 können jedoch die typischen Muster erkannt werden, wie sie für Cisplatin und Pd-en gefunden wurden. Es entstehen mit dem *cis*- PtCl_2 -Fragment genau die gleichen Koordinationsvarianten und damit die Komplexe

$[cis-PtCl_2(\alpha-D-Glcp2N1H_{-1})-\kappa O^1, N^2]^-$ (**146a**), $[cis-PtCl_2(\beta-D-Glcp2N1H_{-1})-\kappa O^1, N^2]^-$ (**146b**), $[cis-PtCl_2(\alpha-D-Glcp2N3H_{-1})-\kappa N^2, O^3]^-$ (**147a**), $[cis-PtCl_2(\beta-D-Glcp2N3H_{-1})-\kappa N^2, O^3]^-$ (**147b**). Durch die zwei Chlorido-Liganden als Hilfsliganden liegen die Komplexe nicht mehr kationisch sondern anionisch vor. Die CIS-Werte der C1- und C3-Kohlenstoffatome sind mit 13–16 ppm ähnlich hoch wie mit Cisplatin und belegen die jeweilige Koordination an O1 und O3. Zusammen mit der geforderten Amino-Koordination ergeben sich die Produkt-Komplexe **145** und **146**.

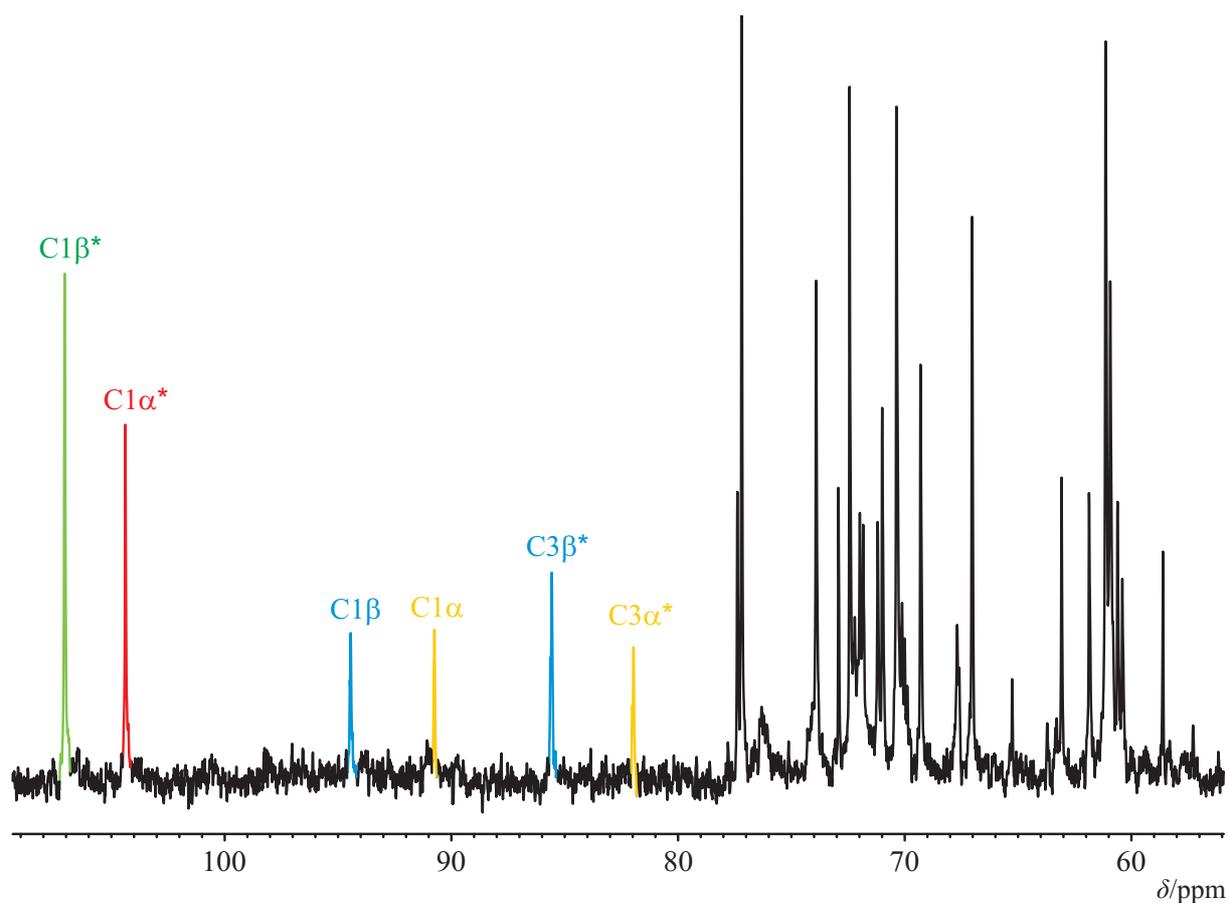


Abbildung 2.100: ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktion von $K_2[PtCl_4]$, D-Glucosamin-Hydrochlorid und Natriumhydroxid in H_2O . rot: $[cis-PtCl_2(\alpha-D-Glcp2N1H_{-1})-\kappa O^1, N^2]^-$ (**146a**), grün: $[cis-PtCl_2(\beta-D-Glcp2N1H_{-1})-\kappa O^1, N^2]^-$ (**146b**), gelb: $[cis-PtCl_2(\alpha-D-Glcp2N3H_{-1})-\kappa N^2, O^3]^-$ (**147a**), blau: $[cis-PtCl_2(\beta-D-Glcp2N3H_{-1})-\kappa N^2, O^3]^-$ (**147b**). Die mit einem Stern markierten Signale kennzeichnen die Kohlenstoffatome, die direkt an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebunden sind.

Tabelle 2.82: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ ppm) der Kohlenstoffatome C1 und C3 des Glucosamin-Anteils in **145** und **146** im Vergleich zum Edukt in H_2O . Kohlenstoffatome, die aufgrund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- und Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind fett dargestellt.

		C1	C3
$\alpha\text{-D-Glcp2N} \cdot \text{HCl}^*$	δ	89.29	69.76
146α	δ	104.83	-
	$\Delta\delta$	15.54	-
147α	δ	91.19	82.41
	$\Delta\delta$	1.90	12.65
$\beta\text{-D-Glcp2N} \cdot \text{HCl}^*$	δ	92.88	72.17
146β	δ	107.50	-
	$\Delta\delta$	14.62	-
147β	δ	94.88	86.01
	$\Delta\delta$	2.00	13.84

* NMR-Daten aus eigenen Messungen.

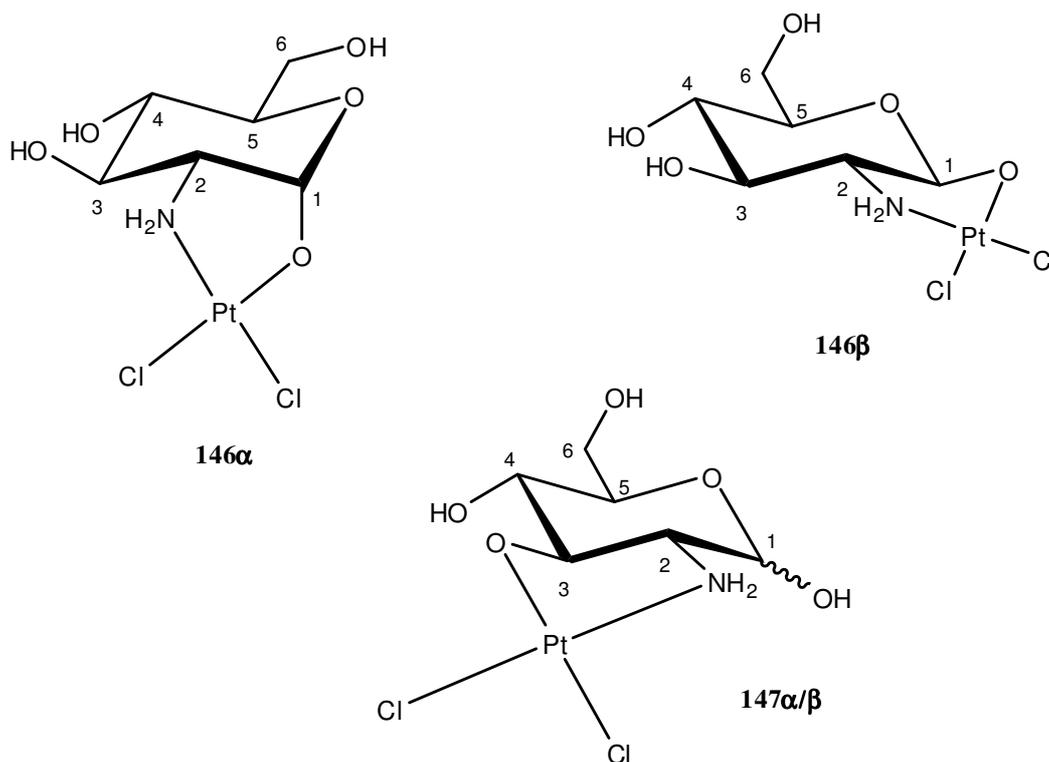


Abbildung 2.101: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{cis-PtCl}_2(\alpha\text{-D-Glcp2N1H}_{-1})\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2]^-$ (**146 α**), $[\text{cis-PtCl}_2(\beta\text{-D-Glcp2N1H}_{-1})\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2]^-$ (**146 β**), $[\text{cis-PtCl}_2(\alpha\text{-D-Glcp2N3H}_{-1})\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3]^-$ (**147 α**), $[\text{cis-PtCl}_2(\beta\text{-D-Glcp2N3H}_{-1})\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3]^-$ (**147 β**).

3 Diskussion

3.1 Amino-Polyolato-Komplexe mit dem Pd(en)-Fragment

Der Verlauf dieser Dissertation, unter Berücksichtigung der Vorarbeiten, hat gezeigt, dass die unsubstituierte Aminogruppe in allen gezeigten Komplexverbindungen an der Koordination beteiligt ist und alle Ansätze im Verhältnis 1:1 vollständig ablaufen.^[16] Dies bestätigt die schon von vornherein vermutete Dominanz der Palladium(II)-Stickstoff- gegenüber der Alkoholato-Koordination. Das Besondere an den Amino-substituierten Kohlenhydraten liegt an den besseren Ligandeneigenschaften der Aminogruppe gegenüber Übergangsmetallen. Je nach Position der Aminogruppe im Kohlenhydrat ist ein anderes Koordinationsmuster zu erwarten, wodurch ein Dirigieren der Metallbindungsstellen möglich ist.

In dieser Arbeit wurden insgesamt vier unterschiedliche Amino-Positionen (an C1, C2, C3 und C6) untersucht, so dass zunächst die Ergebnisse der jeweiligen Aminozucker-Gruppe gegenübergestellt werden.

3.1.1 1-Amino-1-deoxy-polyole – Monometallierung

Neben den synthetisierten Glycosylaminen **1–9** zählen auch die Liganden D-Glucamin und (*R*)-3-Amino-1,2-propandiol zu dieser Gruppe. Bei all diesen Verbindungen zeigt sich durch die endständige Position der Aminogruppe bei einer Koordination von Palladium(II) im 1:1-Verhältnis, dass jeweils nur eine Metallbindungsstelle vorhanden ist. Dadurch, dass die Aminogruppe den „Koordinationsstartpunkt“ vorgibt, bleibt nur die Koordination über N1/O2 und N1/O3 übrig. Bei Nicht-2-Deoxy-Derivaten werden aber nur Chelat-Fünfringe beobachtet, nicht aber N1/O3-Sechsringchelate. Bei den 2-Deoxy-Derivaten dagegen ist dies die einzige Möglichkeit. Da bei beiden 2-Deoxy-hexosylaminen die N1/O3-Koordination in der Pyranose-Form nur in der ¹C₄-D-Konformation möglich wäre, diese aber energetisch durch die axiale Position der Hydroxymethyl-Gruppe an C5 zu ungünstig ist, bilden sich ausschließlich die Furanose-Komplexe **72** und **74**.

Verglichen mit dem Koordinationsverhalten unsubstituierter Aldosen, deren Komplexe oft α/β -Isomerie zeigen und viele verschiedene Metallbindungsstellen (O1/O2, O1/O3, O2/O3) aufweisen, ist eine deutliche Vereinfachung durch die vorliegende Aminogruppe zu erkennen.^[33]

Die für die Strukturbestimmung ermittelten CIS-Werte der mono-metallierten Komplexe fallen einheitlich aus. Dabei gilt es aber zwischen Glycosylaminen und reduzierten Amino-Polyolen zu unterscheiden. Denn die CIS-Werte der Glucamin- und (*R*)-3-Amino-1,2-

propandiol-Komplexe **37** und **40** fallen mit 7–9 ppm recht hoch aus und nähern sich damit den Werten der vergleichbaren Glycerin- und Xylit-Pd(en)-Komplexe (8.5–10 ppm) an.^[9h] Ein verminderter CIS-Wert durch die Aminogruppe wird nicht beobachtet. Bei den Glycosylaminen dagegen liegen die CIS-Werte für die Amino-tragenden Kohlenstoffatome C1 generell niedrig (1–2 ppm), für die benachbarten Kohlenstoffatome C2 bei ca. 5–8 ppm. Ein anderes Phänomen, dass vermutlich ebenfalls auf die Aminogruppe zurückzuführen ist, sind die leicht erhöhten $^3J_{1,2}$ -Kopplungskonstanten. Diese liegen für alle β -Anomer-Komplexe mit *trans*-Stellung von N1/O2 in einem Bereich zwischen 9–10 Hz und sind damit im Durchschnitt ca. 1–2 Hz größer als in vergleichbaren Aldose-Komplexen.^[33]

3.1.2 1-Amino-1-deoxy-polyole – Mehrfachmetallierung

Durch die fixierte Koordination an der Aminogruppe des Kohlenstoffatoms C1 kommen bei einer weiteren Koordination eines Pd(en)-Fragmentes für die Pyranose-Form nur die zwei O3/O4- und O4/O6-Metallbindungsstellen in Betracht. Bei der Furanose-Form und Glucamin kommt zusätzlich die O5/O6-Bindungsstelle hinzu.

Bei der Koordination eines zweiten Pd(en)-Fragmentes werden weiterhin nur Chelat-Fünfringe ausgebildet, so dass die Variante über O4/O6 keine Bedeutung hat. Es liegen fast nur dimetallierte Pyranosen mit N1/O2- und O3/O4-Koordination vor. Nur die 2-Deoxyhexosylamine bilden gezwungenermaßen Furanose-Komplexe mit den Metallbindungsstellen N1/O3 und O5/O6 aus.

Bei Glucamin werden je nach Metallierungsgrad die Metallbindungsstellen nacheinander belegt. Zuerst kommt die Koordination über N1/O2, dann O3/O4 und zuletzt O5/O6. Mischungen untereinander, wie O4/O5 oder O3/O5 werden nicht beobachtet. Der vergleichbare Sorbit dagegen bildet eine Vielzahl an Isomeren aus.^[46]

Die CIS-Werte der dimetallierten Glycosylamin-Komplexe verhalten sich im Vergleich zu den Aldose-Komplexen in gewohnter Art und Weise. Die Signale für C3 und C4 liegen in einem Bereich zwischen 8–12 ppm, typisch für eine Sauerstoff-Palladium-Koordination, verschoben vor. Dabei bleibt der CIS-Wert an C1 nahezu konstant, der an C2 steigt geringfügig um 1–2 ppm. Das Amino-Polyol Glucamin zeigt eine geringfügig höhere Abweichung. Durch den höheren Metallierungsgrad fällt der CIS an C1 um ca. 1.4 ppm, dafür steigt der von C2 um mehr als 3 ppm an.

Passend zu den erhöhten $^3J_{1,2}$ -Kopplungskonstanten für die β -Pyranose-Komplexe sind auch die der α -Pyranose-Komplexe, die durch die Dimetallierung bei Xylosylamin und Glucosylamin auftreten, mit ca. 5 Hz etwa 2 Hz größer als bei entsprechenden Aldose-Komplexen.^[33]

3.1.3 2-Amino-2-deoxy-polyole – Monometallierung

Unter Berücksichtigung der Vorarbeiten zur Komplexchemie von Aminozuckern stehen insgesamt sieben Liganden dieser Gruppe zur Verfügung (Glc2N, Man2N, Gal2N, Xyl2N, Lyx2N, Glyc2N, 1-Ph-Glyc2N).^[16] Durch die Position der Aminogruppe an C2 nähern sich die 2-Amino-2-deoxy-glycosen vom Verhalten her den Aldosen an. Die α/β - und Pyranose/Furanose-Isomerie der Edukte in wässriger Lösung entspricht weitestgehend der der Aldosen.^[35] Dies überträgt sich in weiten Teilen auch auf die Koordinationsverbindungen mit Palladium(II).

Bei den 1:1-Umsetzungen werden durchweg insgesamt zwei Metallbindungsstellen beobachtet: die O1/N2- und N2/O3-Bindungsstelle. Durch die Möglichkeit der α/β -Isomerie bei den Amino-Glycosen entstehen dadurch jeweils vier Produktkomplexe. Vergleichbar mit normalen Aldosen, ist bei einer O1/N2-Koordination die α -Form die bevorzugte Variante.^[33] Bei der N2/O3-Koordination dagegen sind beide Konfigurationen in etwa gleich stark vertreten.

Vergleicht man die CIS-Werte zunächst für jede Metallbindungsstelle getrennt voneinander, lassen sich Regelmäßigkeiten erkennen. So belaufen sich die CIS-Werte der Glycosamin-Komplexe mit N1/O2-Koordination zwischen 5–8 ppm für das Amino-tragende Kohlenstoffatom C2 und zwischen 9–12 ppm für das anomere Kohlenstoffatom C1. Die CIS-Werte der N2/O3-Koordination weichen davon nur gering ab und liegen für C2 zwischen 6–7 ppm, für C3 zwischen 8–11 ppm. Die CIS-Werte der beiden Amino-Polyol-Liganden ordnen sich mit 6–9 ppm passend dazu.

Bei den Aminozuckern Mannosamin und Lyxosamin kommt es zu höheren CIS-Werten. Für die N1/O2-Koordination ergeben sich für das Kohlenstoffatom C2 des Mannosamin-Komplexes CIS-Werte zwischen 7–8 ppm und 10–13 ppm für C1.^[16] Die des Lyxosamin-Komplexes **76** fallen mit 11 und 14 ppm nochmals größer aus.

3.1.4 2-Amino-2-deoxy-polyole – Mehrfachmetallierung

Eine Erhöhung der Pd(en)-Äquivalente auf zwei führt, im Gegensatz zu den Glycosylaminen, stets zur einer vollständigen Umsetzung, ohne das Eduktsignale im ¹³C-NMR-Spektrum zu sehen sind. Der auffälligste Unterschied zu den 1:1-Ansätzen ist das Verschwinden der N2/O3-Bindungsstelle zu Gunsten der dimetallierten Formen mit Koordination über O1/N2 und O3/O4. Andere Bindungsmuster treten nicht auf. Eine weitere Erhöhung der Pd(en)-Äquivalente führt nur bei Glucosamin zu einer Bildung eines neuen Komplexes, dessen Struktur nur vermutet werden kann.^[16] Im Kapitel 3.2.5 wird hierauf nochmals genauer eingegangen.

Die CIS-Werte erhöhen sich durch die Koordination eines zweiten Pd(en)-Fragmentes geringfügig. Somit liegen folgende CIS-Bereiche vor: C1: 9–11 ppm, C2: 8–11 ppm, C3: 10–

13 ppm und C4 8–12 ppm, ohne Berücksichtigung der Mannosamin und Lyxosamin-Komplexe. Denn hier sind erneut höhere Werte an C1 mit bis zu 15 ppm zu beobachten.

Bei Betrachtung aller ermittelten CIS-Werte stellt man unter Berücksichtigung der Stickstoff-Koordination eine große Ähnlichkeit zu den jeweils analogen Pd(en)- und Pd(*R,R*-chxn)-Aldose-Komplexen fest.^[33] Ebenso sind alle vorgefundenen Komplexmuster auch bei den Aldose-Komplexen vorzufinden, jedoch weisen diese eine größere Produktvielfalt als die Aminozucker-Komplexe auf.^[33] Dies bestätigt die höhere Kontrolle bei der Komplexbildung beim Vorhandensein einer Aminogruppe.

3.1.5 D-Glucosaminsäure

Ebenfalls zu den 2-Amino-2-deoxy-polyolen zu zählen ist die D-Glucosaminsäure (2-Amino-2-deoxy-D-gluconsäure). Jedoch nimmt sie mit dem gezeigten Koordinationsverhalten eine Sonderstellung ein. In vorausgegangenen und aktuellen Forschungsergebnissen hat sich die Carboxylatgruppe als eine für das Palladium(II)-Atom bevorzugte Koordinationsstelle herausgestellt.^[47] Dies kann mit der D-Glucosaminsäure nur zum Teil bestätigt werden.

Denn sowohl bei einer 2:1- als auch 3:1-Umsetzung mit Säure konnte die erwartete Säurekoordination nicht beobachtet werden. Stattdessen wurde eine verbrückende Koordination an O4 vorgefunden. Durch das Ausbleiben der Säurekoordination ist dieses Bindungsmuster verständlich, da die stöchiometrische Säurezugabe eine Basenfunktion eines Pd(en)-Moleküls neutralisiert. Unklar bleibt das Ausbleiben der Carboxylato-Koordination in diesem Fall, so dass die Chemie dieser Säuregruppen eventuell neu eingeschätzt werden muss. Jedoch bedarf es hierfür weiterer Untersuchungen mit ähnlichen Liganden.

3.1.6 2-*N*-Acetylamino-2-deoxy- und 2-Deoxy-hexosen

Weitere Derivate aus der Gruppe der 2-Amino-2-deoxy-polyole stellen die 2-*N*-Acetylamino-2-deoxy-hexosen dar. Durch die acetylierte Aminogruppe ist auch hier eine deutliche Veränderung des Koordinationsverhaltens gegenüber Palladium(II) im Vergleich zu den normalen Aminozuckern beobachtet worden. Genau dieses andere chemische Verhalten, zusammen mit den 2-Deoxy-hexosen, machten sie für die Aufklärung einer unbekanntes Spezies, die bei der Reaktion von Glucosamin mit drei Äquivalenten Pd-en auftrat (vgl. Kapitel 3.2.3), interessant. Der in dieser Reaktion als Minderspezies auftretende Signalsatz zeigte deutliche Unterschiede zu den typischen Verschiebungen der dimetallierten Komplexe. Deutlichstes Merkmal war der sehr hohe CIS-Wert von C2 mit ca. 16 ppm, der ungefähr 6 ppm zu hoch erschien. Mit einer Wiederholung der Reaktion in Methanol konnte diese Verbindung sogar zum Hauptprodukt gemacht werden. Da dieses Signalmuster nur mit mehr als zwei Äquivalenten Pd-en auftrat, war die erste Vermutung, die der unbekanntes Komplex erfüllen musste, trimetalliert zu sein. Grundsätzlich problematisch hierbei war das Ausbleiben weiterer Analysemöglichkeiten. Es

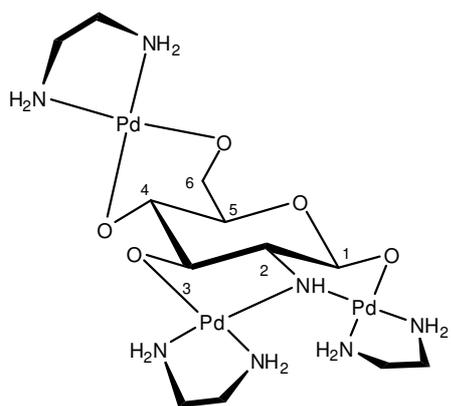


Abbildung 3.1: Vermutete Koordination im unbekanntem Komplex bei der Reaktion von Glucosamin mit drei Äq. Pd-en.

konnten keine Kristalle erhalten werden, 2D-NMR-Spektroskopie konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden und Massen- sowie IR-Spektroskopie waren ebenfalls wenig hilfreich. Deshalb konnte um dessen Struktur nur spekuliert werden.

Eine Furanose-Form kam aufgrund der Signallage zunächst nicht in Betracht, so dass zusätzlich zu dem hohen CIS-Wert von C2, eine verbrückende Koordination am Stickstoffatom N2 angenommen wurde (Abbildung 3.1). Durch die einhergehende Deprotonierung der Aminogruppe war eine mögliche Erklärung des hohen CIS-Wertes gefunden. Die

verbrückende Amino-Koordination bei gleichzeitiger Deprotonierung schien trotz der Schlüssigkeit ungewöhnlich, so dass mit den Liganden 2-Amino-1,3-propandiol und L-Serin vereinfachte Modellverbindungen gefunden wurden. Jedoch zeigten diese bei Umsetzungen mit zwei oder drei Äquivalenten Pd-en keine Anzeichen einer Mehrfachmetallierung und demnach auch kein verbrückendes Stickstoffatom.^[16]

Durch diesen vermeintlichen Gegenbeweis war ein neuer Strukturvorschlag notwendig und mit einer dreifachmetallierten Furanose-Struktur auch gefunden worden (Abbildung 3.2). Um das dritte Pd(en)-Fragment in dieser theoretischen Struktur einbauen zu können, wurde dieses einzähnig an die Aminogruppe gebunden und durch einen Chlorido-Liganden, eingebracht durch das Hydrochlorid des Aminozuckers, abgesättigt.

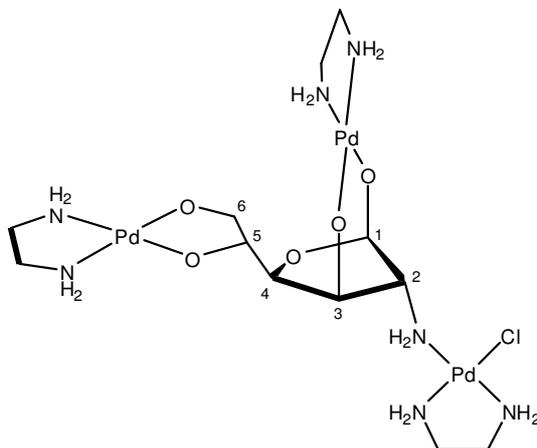


Abbildung 3.2: Zweiter Strukturvorschlag für den unbekanntem Glucosamin-Palladium-Komplex.

Der Signalsatz der unbekanntem Glucosamin-Spezies wies jedoch nicht die typische C4-Tieffeld-Verschiebung einer Furanose auf und das Kohlenstoffatom C6 hatte keine koordinationspezifische Verschiebung. Beide Indizien sprachen nicht für den neuen Strukturvorschlag. Für eine bessere Interpretation dieses Sachverhaltes wurde mit den 2-Deoxy-hexosen ein Modellsystem gefunden, in der die sonderbare Amino-Koordination

wegfällt, aber die Furanose-Form möglicherweise bestehen bleibt. Sollte die angestrebte Furanose-Form tatsächlich vorliegen, würde ein direkter Vergleich der experimentellen Ergebnisse diesen Sachverhalt klären können.

Die NMR-Spektren zu den Umsetzungen der 2-Deoxy-hexosen mit Pd-en bestätigen das Vorliegen von Furanose-Komplexen mit einer Koordination über O1/O3 und O5/O6, wie sie auch für den zweiten Strukturvorschlag angenommen wurde. Dies konnte mit der Kristallstruktur von **87** zusätzlich nachgewiesen werden. Jedoch zeigt der Vergleich zwischen den NMR-Spektren der 2-Deoxy-hexose-Komplexe **86** und **87** mit dem des unbekanntes Glucosamin-Komplexes zu signifikante Unterschiede für die Signale von C4 und C6, so dass es sich bei dem Strukturvorschlag nicht um den vermuteten Furanose-Komplex handeln kann. Um ein Modell zu erhalten, das noch näher an das Glucosamin heranreicht, wurde das entsprechende *N*-Acetyl-glucosamin ausgesucht. Durch die Acetylgruppe wurde davon ausgegangen, dass keine Koordination am Stickstoffatom möglich ist und stattdessen eine entsprechende Furanose-Struktur gebildet wird, wie es bei den 2-Deoxy-hexosen der Fall ist. Anders als erwartet zeigt die Umsetzung von *N*-Acetyl-glucosamin mit zwei Äquivalenten Pd-en keinen Furanose-Komplex, sondern stattdessen einen gewohnten dimetallierten Pyranose-Komplex **90** mit Koordination über O1/N2 und O3/O4. Das Besondere dabei ist aber, dass die *N*-Acetyl-Funktion deprotoniert und koordiniert vorliegt. Dies kann über die entsprechende Kristallstruktur zusätzlich zu den NMR-Daten bestätigt werden. Ebenfalls interessant ist der erhöhte CIS-Wert an C2 von ca. 19 ppm, der an den vergleichbar hohen Wert des unbekanntes Signalsatzes erinnert. Dieser Befund bekräftigte wieder den ursprünglichen Strukturvorschlag, in der das Stickstoffatom deprotoniert und verbrückend koordiniert vorliegt. Nachdem keine weiteren Strukturvorschläge mehr vorhanden waren und weitere Versuche, die tatsächliche Struktur aufzuklären, fehl schlugen, blieb es bei dieser Vermutung.^[16b]

Mit diesem Versuch, mehr über das Koordinationsverhalten von Glucosamin zu verstehen, wurde die Koordinationschemie der *N*-Acetyl-Zucker eröffnet. Der synthetisierte Komplex **90** zeigt nicht nur, dass eine Koordination dieser Gruppe überhaupt möglich ist, sondern dass diese auch zu zwei isomeren Formen führt. Durch die Deprotonierung der NH-Funktion kommt es zur Delokalisierung des freien Elektronenpaares über das Carbonyl-Kohlenstoffatom der Acetyl-Gruppe. Dies führt zu einer Planarisierung der Umgebung des Stickstoffatoms mit starkem p-Charakter des freien Elektronenpaares. Damit ergeben sich zwei Stellungsisomere, wobei eines davon durch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert wird. Diese Isomerie ist bei allen *N*-Acetyl-glycosamin-Komplexen zu beobachten.

Der Komplex **90** und dessen Isomer **90'** liegen jeweils in der α -Konfiguration vor. Weitere Produkte sind nicht vorhanden, dementsprechend auch keine β -Isomere. Um dieses Fehlen besser verstehen zu können, wurde das Molekül **90** und das dazu passende β -Isomer mit der Methode B3LYP und dem in *Gaussian 03*^[48] integrierten Basissatz CEP-4G^[49] für Palladium sowie 6-31G(d,p) für alle restlichen Atome berechnet. Die Berechnungen ergaben, dass die Acetyl-Gruppe des β -Isomers sich um wenige Grad aus der Koplanarität mit dem Chelat-

Fünfring verdreht, um eine Abstoßung mit der OH-Gruppe an C3 zu minimieren (Abbildung 3.3). Energetisch betrachtet ist das β -Isomer ca. 30 kJ mol^{-1} instabiler als die α -Form.

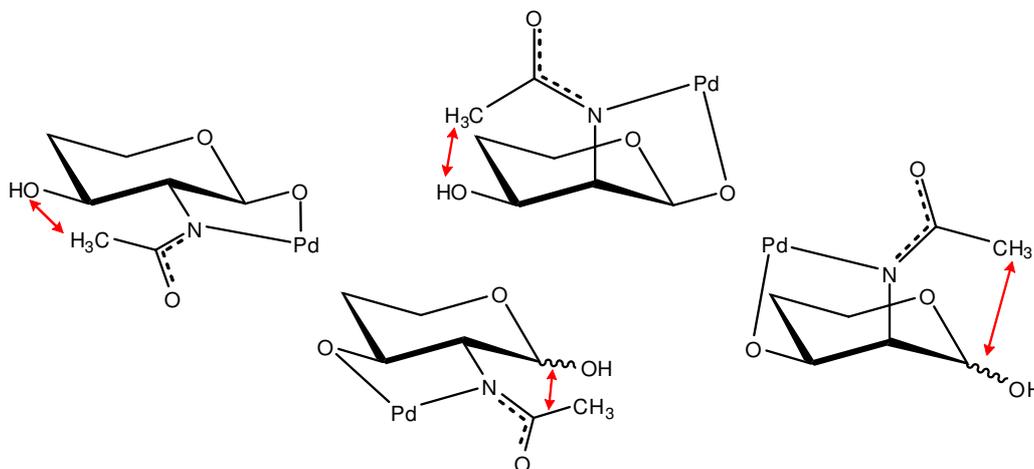


Abbildung 3.3: In *N*-Acetyl-glycosamin-Komplexen nicht beobachtete Koordinationsmuster. Rote Pfeile verdeutlichen die räumliche Nähe der Acetyl- und der OH-Gruppe an C1 und C3.

Das gleiche Problem ist bei den Umsetzungen mit *N*-Acetyl-mannosamin zu sehen. Keine Reaktion kann hier Hinweise auf eine O1/N2-Koordination in einer Pyranose-Form geben. Es kommt zu einer sterischen Hinderung durch die Acetyl-Gruppe und der OH-Gruppe an C3, die diese Anordnung zu ungünstig macht. Eine α -Konfiguration kommt für Mannose-Derivate generell nicht in Betracht. Stattdessen weicht das System in die Furanose-Form aus mit der bevorzugten Koordination über O1/O3 neben geringen Mengen über O1/N2, oder behält die Pyranose-Form bei und koordiniert über O3/O4. Somit kann als allgemeine Regel für die *N*-Acetyl-Zucker aufgestellt werden, dass eine Koordination über O1/N2, mit Beteiligung der *N*-Acetyl-Gruppe, in der β -Pyranose-Konfiguration nicht möglich ist.

N-Acetyl-galactosamin zeigt ein koordinatives Verhalten, das zwischen dem des Glucosamin- und dem des Mannosamin-Derivats liegt. Sowohl die O1/N2-Koordination in der α -Pyranose als auch die β -Furanose mit Koordination über O1/O3, ohne *N*-Acetyl-Beteiligung, sind zu beobachten.

Alle drei *N*-Acetyl-Zucker zeigen bei den Umsetzungen mit Pd-en im Verhältnis 1:1 eine Vielzahl an Isomeren. Jedoch kommt es immer zur Bildung einer Hauptspezies, die für GlcNAc und GalNAc die α -Pyranose mit *N*-Acetyl-Koordination darstellt, bei ManNAc die β -Furanose ohne *N*-Acetyl-Beteiligung. Bei allen kann zusätzlich die O3/O4-Koordination beobachtet werden, aber eine N2/O3-Bindung ist in allen Reaktionen nicht zu sehen. Auch hier können sterische Probleme zwischen der Acetyl-Gruppe und der OH-Gruppe an C1 als möglicher Grund für das Ausbleiben herangezogen werden (Abbildung 3.3). Für einen stärkeren experimentellen Nachweis wurde das Methyl-2-*N*-Acetylamino-2-deoxy- α/β -D-glucopyranosid hergestellt. Der entsprechende nicht-acetylierte Zucker zeigte bei der Umsetzung mit Pd-en ausschließlich eine Koordination über N2/O3,^[16] die *N*-acetylierte

Form hingegen überhaupt nicht. Es ist stattdessen nur die Koordination über O3/O4 zu sehen. Damit kann die N2/O3-Koordination für die *N*-Acetyl-Zucker ausgeschlossen werden.

3.1.7 3-Amino-3-deoxy- und 6-Amino-6-deoxy-Zucker

Durch Analyse der Koordination dieser beiden Aminozucker-Typen kann gezeigt werden, dass durch die Position der Aminogruppe die Metallbindungsstellen gesteuert werden können. Eine der bevorzugten Bindungsstellen von Palladium an normalen Aldosen stellt die OH-Gruppe an C1 dar. Durch die sauerstoffreiche Umgebung ist deren Acidität erhöht und kann damit leichter deprotoniert und koordiniert werden. Fast alle Aldose-Palladium-Komplexe sind über O1 gebunden.^[33,38]

Der reduzierende Aminozucker 3-Amino-3-deoxy-D-mannose zeigt bei einer 1:1-Umsetzung mit Pd-en, dass auf eine Koordination an O1 zu Gunsten der Stickstoff-Koordination an C3 verzichtet wird. Auch die 6-Amino-6-deoxy-D-galactose zeigt die Bevorzugung der Amino-Bindung zu Lasten der O1-Koordination.

Ebenfalls auffällig bei den Methyl-geschützten 6-Amino-6-deoxy-Derivaten ist die einzig beobachtete Metallbindungsstelle O4/N6, bei einer 1:1-Umsetzung. Normalerweise ist diese Bindungsstelle (in Aldosen und anderen Derivaten O4/O6) für Palladium(II), wegen der Ausbildung eines Chelat-Sechsrings, derart ungünstig, dass es bei vergleichbaren Pyranosiden nur mit Pd-en-Überschuss als Minderspezies ausgebildet wird. Das ungeschützte Gal6N weicht der pyranoiden Form aus und bindet das Pd(en)-Fragment bevorzugt über O5/N6 in der Furanose, so dass wieder ein Chelat-Fünfring möglich ist.

3.2 Amino-Polyolato-Komplexe mit Pd(dmbta)

Mit der Synthese der neuen Palladium(II)-Sonde „Pd(dmbta)“ konnte eine weitere Möglichkeit aufgezeigt werden, Amino-Polyolato-Komplexe zu bilden. Die gebildeten Koordinationsmuster der Pd(dmbta)-Komplexe sind identisch mit denen der Pd(en)-Komplexe und die ermittelten ¹³C-NMR-Verschiebungen fallen durchweg ca. 1–3 ppm höher aus.

Der primäre Zweck dieses Hilfsliganden, die Kristallisationsneigung der Produktkomplexe zu erhöhen, konnte nur bedingt erreicht werden. Es waren insgesamt nur vier Röntgenstrukturanalysen mit dem Pd(dmbta)-Fragment möglich, die Ähnlichkeiten in ihrem Kristallaufbau erkennen lassen.

Durch den apolaren und aromatischen Charakter des Dimethylbistetrazolylamins kommt es stets zu einer Stapelung der Komplexe mit π - π -Wechselwirkungen, die einen Abstand von ca. 3.3 Å mit sich bringt. Durch die eingelagerten Wasser-Moleküle und die polaren Amino- und

Hydroxygruppen der Aminozucker orientieren sich diese im Kristall zueinander an und bilden Wasserstoffbrückenbindungen aus.

Sind die durchschnittlichen Pd-Bindungslängen in Pd(en)-Komplexen ca. 2.00 Å (Pd-O) und 2.03 Å (Pd-N) lang, kommt es durch die aromatischen Stickstoff-Liganden zu leicht veränderten Werten in den Pd(dmbta)-Komplexen. Die Pd-O-Bindungslängen bleiben in einem durchschnittlichen Bereich von 2.00 Å, bei den Pd-N-Bindungslängen muss zwischen der Aminogruppe und den Tetrazol-Stickstoffatomen unterschieden werden. Die Pd-N_{Amin}-Bindungslängen liegen in einem Bereich zwischen 2.03–2.07 Å, die Pd-N_{aromat}-Bindungslängen sind mit ca. 1.98–2.02 Å etwas kürzer.

Die Palladium-Atome sind alle annähernd quadratisch-planar koordiniert, was an den Palladium-Bindungswinkeln (X-Pd-X; X = N, O), die sich in einem Bereich von ca. 84°–96° bewegen, zu erkennen ist. Dies entspricht auch den Werten, die in Pd(en)-Komplexen beobachtet wurden.

Da nur eine geringfügig höhere Kristallisationsneigung der Pd(dmbta)-Komplexe beobachtet werden konnte, wäre eine andere Modifikation des H₂bta-Moleküls hilfreich. Durch die Einführung noch weniger polarer Gruppen an den Tetrazolyringen könnte die Wasserlöslichkeit noch mehr herabgesetzt werden, was eventuell eine bessere Kristallisationsneigung mit sich bringen würde. Jedoch sollten diese nicht zu groß und sperrig ausfallen, damit die stabilisierenden π - π -Wechselwirkungen nicht gestört werden. Möglicherweise könnten Phenyl-Gruppen bei einer koplanaren Ausrichtung zum bta-Grundgerüst einerseits die Löslichkeit herabsetzen, andererseits die aromatischen Wechselwirkungen noch erweitern.

3.3 Homoleptische Amino-Polyolato-Palladium(II)-Komplexe

Die Bildung homoleptischer Komplexe hat gezeigt, dass der Verlust eines C₂-symmetrischen Hilfsliganden die Produktmöglichkeiten um ein Vielfaches ansteigen lässt. Als Hauptproblem der homoleptischen Komplexe hat sich die *cis/trans*-Isomerie herausgestellt. Diese Isomerie ist bei fast allen Umsetzungen zu sehen, jedoch können die entsprechenden Signale in den ¹³C-NMR-Spektren nicht den jeweiligen Formen zugeordnet werden. Dadurch, dass meist eine Isomerie-Form bevorzugt gebildet wird, können zumindest die Signalsätze voneinander getrennt werden. Mit den Ergebnissen aus der Umsetzung von *N,N*-Dimethyl-2-aminoethanol, welches nur die Bildung des Komplexes [*trans*-bis(DMAE1H₋₁)-palladium(II)] (**115**) erlaubt, und den vier erhaltenen Kristallstrukturen, in denen jeweils nur die *trans*-Form auskristallisiert ist, wurde den intensiveren Signalsätzen die *trans*-Form zugeordnet.

Die ermittelten CIS-Werte entsprechen weitgehend denen der vergleichbaren Pd(en)-Komplexe. Dies macht besonders der direkte ¹³C-NMR-Spektren-Vergleich zwischen einem Pd(en)- und einem homoleptischen Komplex mit gleichen Liganden deutlich.

Eines der Hauptziele der Synthese von homoleptischen Amino-Polyolato-Komplexen war erneut eine erhöhte Kristallisationsneigung der Produkte. Ähnlich wie bei der Synthese von Pd(dmbta)-Komplexen, sind die Produktkomplexe neutral. Jedoch beschränkt sich die erhöhte Kristallisationsneigung nur auf die kleineren Amino-Polyole.

Die aus den Kristallstrukturen ermittelten Bindungslängen entsprechen denen der Pd(en)-Komplexe. Die Pd-N-Bindungslänge ist durchschnittlich 2.03 Å lang, die Pd-O-Bindungslänge durchschnittlich 2.00 Å. Bei den X-Pd-X-Bindungswinkeln (X = N, O) ist die Ähnlichkeit mit einem Bereich zwischen 85°–95° genauso gegeben.

3.4 Amino-Polyolato-Komplexe mit dem *fac*-Re^I(CO)₃-Fragment

Das *fac*-Re^I(CO)₃-Fragment zeigte sich in dieser Arbeit als geeignete Sonde für Amino-Polyole. Durch den geforderten tridentaten Bindungsmodus konnten andere Koordinationsmuster als mit Palladium(II) erhalten werden. Bei allen Umsetzungen zeigt sich eine geringe Produktvielfalt. Alle Komplexe mit Amino-hexosen liegen in der Furanose-Form vor, jeweils über die funktionellen Gruppen an C1, C2, und C3 koordiniert. Bei den Amino-pentosen dominiert ebenfalls dieser Koordinationstyp, jedoch gibt es auch Pyranose-Komplexe in der ¹C₄- und ⁴C_{1-D}-Konformation. Identische Koordinationsmuster sind auch bei normalen Glycosen mit den Co^{III}(tacn)- und Ga^{III}(tacn)-Sonden zu beobachten.^[50] Durch die Bildung weniger Produktisomere ergeben sich für die Rhenium-Komplexe, in Hinblick auf die Synthese der entsprechenden radioaktiven Produktkomplexe, Vorteile. Geringe Verluste, wenige Aufarbeitungsschritte und eine einfache Analytik sollten die Synthesezeit kurz halten. Anforderungen, die bei Arbeiten mit radioaktiven Isotopen mit geringen Halbwertszeiten aus praktischen und finanziellen Gründen erforderlich sind.

Über CIS-Werte kann in den meisten Fällen die Koordination nicht bestimmt werden, da die Produktkomplexe in Zuckerkonformationen/konfigurationen vorliegen, die in den jeweiligen Edukt-Referenz-Spektren nicht vorkommen. Deshalb mussten andere analytische Methoden für die Charakterisierung dieser Rhenium(I)-Komplexe gefunden werden. Diese beschränken sich teilweise auf Indizien wie Massen- und IR-Spektroskopie, sowie die typischen ¹³C-NMR-Signalverschiebungen von C4 der Furanosen. Jedoch kann in einigen Fällen über die Bestimmung von ³J_{H,H}-Kopplungskonstanten die Struktur des Aminozuckers in den Komplexen abgesichert werden.

Die bestimmbaren CIS-Werte der nicht-reduzierenden Amino-Polyolato-Komplexe bewegen sich in einem ähnlichen Bereich wie es für Palladium(II) der Fall ist. Für Sauerstoff-tragende Kohlenstoffatome liegen die CIS-Werte zwischen 4–12 ppm, die der Stickstoff-tragende Kohlenstoffatome zwischen 2–7 ppm. Die große Bandbreite an Verschiebungen entsteht durch die unterschiedlichen Aminogruppe-Positionen (C1–C3), die auch die CIS-Werte der direkten Nachbaratome negativ beeinflussen.

3.5 Amino-Polyolato-Komplexe mit Platin(II)

Das Koordinationsverhalten der Platin(II)-Verbindungen (*cis*-Pt(NH₃)₂- und *cis*-PtCl₂-Fragment) gegenüber Glucosamin ist nahezu mit dem der Palladium(II)-Fragmente identisch. Die Unterschiede beschränken sich auf eine leicht geänderte Produkt-Isomeren-Verteilung und ca. 3–5 ppm höhere CIS-Werten. Jedoch scheint eine Amino-Platin(II)-Koordination für die Komplexbildung erforderlich zu sein. In keiner Reaktion war eine reine Diolato-Koordination von Platin(II) zu beobachten, wodurch Mehrfachmetallierungen mit Amino-Polyolen, die nur eine Aminogruppe besitzen, unmöglich erscheinen. Bei eingehender Literaturrecherche konnten keine Diamino-Platin(II)-Komplexe mit Alkoholato-Liganden gefunden werden, stattdessen nur mit Carboxylato-Liganden [vgl. Carboplatin und Oxaliplatin (Abbildung 1.6)].

Unter Berücksichtigung dieser Eigenart der Platin(II)-Chemie ist es nicht mehr ungewöhnlich, dass bei einer Umsetzung mit dem entsprechenden *N*-Acetyl-glucosamin keine Koordination zu beobachten ist. Durch die zwingende Deprotonierung der *N*-Acetyl-Funktion bei einer Koordination nähert sich die O1/N2-Bindungsstelle vom koordinationschemischen Charakter her einem Diolato-Liganden an, so dass diese Bindungsstelle für das Platin(II) nicht mehr in Frage kommt.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde durch die Synthese von unterschiedlich substituierten Aminozuckern das kommerziell verfügbare Ligandenangebot erweitert. Dadurch konnten neue Metall-Amino-Polyolato-Komplexe dargestellt und charakterisiert werden. Hierfür wurden erfolgreich erprobte Ansätze adaptiert und die Ergebnisse mittels 1D- und 2D-NMR-, Massen-, Infrarotspektroskopie und Röntgenstrukturanalyse identifiziert und ausgewertet.

Zu Beginn dieser Arbeit wurden die Synthesen der Glycosylamine [D-Ribosylamin (**1**), D-Arabinosylamin (**2**), D-Xylosylamin (**3**), D-Lyxosylamin (**4**), D-Glucosylamin (**5**), D-Mannosylamin (**6**), D-Galactosylamin (**7**), 2-Deoxy-*arabino*-D-hexosylamin (**8**), 2-Deoxy-*lyxo*-D-hexosylamin (**9**)], der 3-Amino-3-deoxy-Zucker [Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-xylopyranosid (**12**) und Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-ribopyranosid (**13**)], der 6-Amino-6-deoxy-Zucker [Methyl-6-amino-6-deoxy- α -D-mannopyranosid (**19**) und Methyl-6-amino-6-deoxy- α -D-glucopyranosid (**22**), 6-Amino-6-deoxy-D-galactose-Hydrochlorid (**16**)] und der 2-Amino-2-deoxy-Zucker [D-Lyxosamin-Hydrochlorid (**29**) und D-Xylosamin-Hydrochlorid (**36**)] vorgestellt.

Anschließend wurden die kommerziell erhältlichen Amino-Polyole [(*R*)-3-Amino-1,2-propandiol, (1*S*,2*S*)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol, D-Glucamin, D-Glucosaminsäure, 3-Amino-3-deoxy-D-mannose-Hydrochlorid, Methyl-3-Amino-3-deoxy- α -D-mannopyranosid-Hydrochlorid, 2-Deoxy-D-*lyxo*-hexose, 2-Deoxy-D-*arabino*-hexose, *N*-Acetyl-D-glucosamin, *N*-Acetyl-D-mannosamin, *N*-Acetyl-D-galactosamin] sowie die synthetisierten Aminozucker mit Pd-en, eine wässrige Lösung von Ethan-1,2-diamin-dihydroxido-palladium(II), in verschiedenen Stöchiometrien umgesetzt. Die dabei auffälligsten Merkmale sind die immer zu beobachtende Koordination der Aminogruppe und die fast ausschließlich auftretende 1,2-Koordination über Chelat-Fünfringe. Die Bildung von Chelat-Sechsringen tritt nur dann auf, wenn der zu untersuchende Ligand in seinem Koordinationsverhalten beschränkt ist, wie es bei den 2-Deoxy-hexosen/hexosylaminen, Methyl-Pyranosiden und den 6-Amino-deoxy-Derivaten der Fall ist.

Mit den Untersuchungen der 2-*N*-Acetylamino-glycosen konnte zum ersten Mal die *N*-Acetyl-Funktion als koordinativ bindungsfähige Gruppe gezeigt werden, wie dies in [$\{Pd(en)\}_2(\alpha$ -D-GlcpNAc1,2,3,4H₄)- $\kappa O^1, N^2: \kappa O^{3,4}$] · 9.6 H₂O (**90** · 9.6 H₂O) der Fall ist. Dieser Komplex stellt die erste überhaupt röntgenographisch charakterisierte *N*-Acetyl-Zucker-Palladium-Verbindung dar.

Mit dem Hilfsliganden Dimethylbistetrazolylamin wurde die Synthese einer speziell auf Amino-Polyolato-Koordination abgestimmten Palladium(II)-Sonde realisiert. Die Umsetzungen von ausgewählten Amino-Polyolen fanden äquimolar statt. Durch den besonderen Aufbau des Pd(dmbta)-Fragmentes besitzt dieses eine negative Ladung und kann die einfachpositive Ladung des Amino-Polyolato-Palladium(II)-Fragments ausgleichen. Es entstehen neutrale Komplexe, die über eine etwas höhere Kristallisationsneigung als

entsprechende Pd(en)-Komplexe verfügen. So konnte der erste Palladium-Glycosylamin-Komplex $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\beta\text{-D-Xylp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]$ (**110**) röntgenographisch charakterisiert werden. Die weiteren Eigenschaften des Pd(dmbta)-Fragmentes, wie Koordinationsverhalten und CIS-Werte, entsprechen mit wenigen Ausnahmen dem des Pd(en)-Fragmentes.

Neben der Bildung von heteroleptischen Palladium-Komplexen war ein weiteres Ziel, durch Umsetzungen ohne Hilfsliganden homoleptische Palladium-Komplexe zu erhalten. Hierbei wurden bevorzugt nicht-reduzierende Amino-Polyole $\{(1S,2S)\text{-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol, 2-Amino-1,3-propandiol, trans-2-Aminocyclohexanol-Hydrochlorid, N,N-Dimethyl-2-aminoethanol, 2-Aminoethanol}\}$ und ausgewählte Aminozucker (Glc2N, Man2N, Xyl1N) umgesetzt. Durch die *cis/trans*-Isomerie ist bei allen Umsetzungen eine gesteigerte Produktvielfalt gegenüber der klassischen Palladium(II)-Koordinationschemie mit C_2 -symmetrischen Hilfsliganden zu beobachten. Die homoleptischen Amino-Polyolato-Komplexe sind neutral und weisen, wie die Pd(dmbta)-Komplexe, eine etwas höhere Kristallisationsneigung als vergleichbare Pd(en)-Komplexe auf. Dadurch konnten vier homoleptische Amino-Polyolato-Komplexe (**114a**, **116a**, **117a** und **118a**) kristallisiert und ihre Struktur mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Das chemische Verhalten dieser homoleptischen Komplexe (bevorzugte Metallbindungsstellen und NMR-Verschiebungen) weist kaum Unterschiede zu der klassischen Pd(en)-Chemie auf.

Mit Hilfe von $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ konnten *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Amino-Polyolato-Komplexe dargestellt und charakterisiert werden. Durch den oktaedrischen Aufbau von Komplexen des *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Fragments wurden facial-tridentat bindungsfähige Amino-Polyole benötigt. Dementsprechend wurden die Liganden $(1S,2S)\text{-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol, D-Glucamin, D-Glucosaminsäure, Methyl-3-amino-3-deoxy-}\beta\text{-D-ribopyranosid (13), D-Ribosylamin (1), D-Lyxosylamin (4), D-Mannosylamin (6), D-Mannosamin-Hydrochlorid, 3-Amino-3-deoxy-D-mannose-Hydrochlorid, D-Glucosamin-Hydrochlorid, D-Lyxosamin-Hydrochlorid (29) und D-Xylosamin-Hydrochlorid (36)}$ umgesetzt. Dabei haben die Aminohexosen gemeinsam, dass sie nur über *eine* Koordinationsmöglichkeit für das *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Fragment verfügen. Für die Aminozucker Glucosamin und Xylosamin konnte hierbei das Phänomen der C2-Eperimerisierung beobachtet werden. Die beschriebenen Produkte wurden über NMR-Spektroskopie, IR- und Massenspektroskopie nachgewiesen. In allen Fällen konnte eine Beteiligung der Aminogruppe belegt werden.

Im letzten Teil dieser Arbeit werden die Umsetzungen mit weiteren Metallen (Co, Pt) vorgestellt. Bei der Reaktion von Cobalt(II) mit D-Glucamin bildete sich der homoleptische, zweikernige Komplex $\text{Na}_2[\text{Co}_2(\text{D-Gluc1N2,3,4,5H}_{-4}\text{-}\mu\text{O}^3\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^{2,3}:\kappa\text{O}^{3,4,5})_2]$ (Na_2 **142**), der röntgenographisch charakterisiert werden konnte. Die Synthesen zu Platin(II)-Glucosamin-Komplexen ließen für das Platin(II)-Zentralmetall sowohl Parallelen als auch Unterschiede im Koordinationsverhalten zum Palladium(II)-Zentralmetall erkennen. Hierbei zeigte sich, dass auch das Platin(II) die Koordination über die Aminogruppe bevorzugt, aber keine Platin(II)-Diolato-Koordination möglich ist.

Bei Betrachtung aller Reaktionen stellt sich heraus, dass die Aminogruppe das Koordinationsverhalten von Glycosen einschränkt, überschaubarer und leichter vorhersagbar macht. Die Amino-Koordination war in allen durchgeführten Ansätzen obligatorisch. Jedoch stellt die niedrige Kristallisationsneigung der Amino-Polyolato-Metallverbindungen ein Charakterisierungsproblem dar.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechnik und Anmerkungen

Die verwendeten Chemikalien aller Hersteller wurden in hoher Qualität bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Alle Reaktionen mit Pd-en, Pd-tmen und Pd-dmbta wurden in Schlenkrohren unter Schutzgas und Eiskühlung bei 0 °C durchgeführt. Dabei diente Stickstoff aus der Hausleitung als Schutzgas, die Vakuumapparatur erreichte einen Druck von 10^{-3} mbar. Als Kristallisationsgefäße dienten Reagenzgläser unterschiedlicher Größen, die ineinander gestellt wurden. Dabei enthielt ein Reagenzglas das Reaktionsgemisch, das andere das Fällungs- oder Trockenmittel. Die Ansätze wurden bei 4 °C aufbewahrt.

Die Palladium(II)-Umsetzungen zur Bildung homoleptischer Komplexe und Rhenium(I)-Umsetzungen wurden unter Luftatmosphäre durchgeführt. Die Reaktionsgemische wurden für die Palladium-Ansätze eisgekühlt, für die Rhenium(I)-Ansätze bei Raumtemperatur oder unter Rückfluss gerührt (siehe jeweilige Vorschrift). Zur Kristallisation diente die oben beschriebene Methode.

Für die Isolierung der synthetisierten Verbindungen wurde in ausgewählten Fällen eine säulenchromatische Aufreinigung durchgeführt. Zur Analyse der Reaktionslösungen wurden DC-Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄ der Firma Merck verwendet. Nachweis der Zonen erfolgte durch Fluoreszenzlöschung unter UV-Licht ($\lambda = 254$ nm) und durch Verwendung von Färbelösungen. Für Aminogruppen wurden die DC-Platten in eine Ninhydrin-Lösung (300 mg Ninhydrin, 100 mL *n*-BuOH, 3 mL Eisessig), für Hydroxygruppen in eine Vanillin-Lösung (300 mg Vanillin, 4 mL konz. Schwefelsäure, 30 mL H₂O, 25 mL Ethanol) und allgemein für Zuckerverbindungen in eine Cer(IV)-sulfat-Lösung (1 % Ce(SO₄)₂ in 10 % H₂SO₄) eingetaucht und durch anschließendes Erhitzen mit einer Heizpistole nachgewiesen.

Die Aufreinigung der Verbindungen durch Flash-Chromatographie wurde an Kieselgel der Korngröße 35-70 μ m der Firma Acros durchgeführt. Die Eluenten sind an der jeweiligen Stelle angegeben.

5.2 Analytische Methoden

- Kristallauswahl: *Leica* MZ6 mit Polarisationsseinheit
- Röntgenbeugungsexperimente: *Oxford* Diffraction XCalibur Kappa CCD mit *Oxford* Diffraction Kühlanlage, *Nonius* Kappa CCD mit FR591 Drehanode und *Oxford* Cryostream Kühlanlage
- NMR-Spektroskopie: *Jeol* ECX 400, *Jeol* ECP 270, *Jeol* ECP 500
- Massenspektroskopie: FAB: *Jeol* JMS-700; ESI: *Thermo Finnigan* LTQ FT; *Thermo Finnigan* IonMax Ionenquelle mit ESI-Kopf
- IR-Spektroskopie: *Jasco* FT/IR 460 Plus
- ICP-AAS: *Perkin-Elmer* 1100B mit Graphitrohreinheit HGA 700 und Autosampler; *Varian-Vista* Simultan-Spektrometer mit Autosampler
- Elementaranalyse: *Elementar* vario EL (C,H,N); *Metrohm* Titroprocessor 686 (Cl,Br)

5.2.1 Massenspektrometrie

Es wurden, je nach Produkt, ESI-, EI- oder FAB-Messungen durchgeführt. Dabei wurden Letztere mit Glycerin oder 3-Nitrobenzylalkohol (NBA) als Matrix aufgenommen. Die Werte für m/z beziehen sich jeweils auf das komplette Produktmolekül.

5.2.2 NMR-Untersuchungen

Alle NMR-Messungen wurden in 5 mm Röhrchen durchgeführt. Gemessen wurde bei Resonanzfrequenzen von 270 MHz (*Jeol* ECP 270), 400 MHz (*Jeol* ECX400/ ECP 400) und 500 MHz (*Jeol* ECP 500) für ^1H , sowie 68 MHz (*Jeol* ECP 270), 100 MHz (*Jeol* ECX400/ ECP 400) und 125 MHz (*Jeol* ECP 500) für ^{13}C . Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden allesamt Protonen-Breitband-entkoppelt ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment) gemessen. Zur Referenzierung wurde den Palladiumansätzen 10 μL Methanol oder Dimethylsulfoxid beziehungsweise 50 μL $\text{MeOH-}d_4$ oder $\text{DMSO-}d_6$ zugesetzt. Für die Signalzuordnung wurden ^1H , ^1H -COSY-, DEPT135- und ^1H , ^{13}C -HMQC-Experimente durchgeführt. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm DELTA.

5.2.3 Kristallstrukturbestimmung

Die polarisationsoptisch geprüften Kristalle wurden an einem Einkristalldiffraktometer mit Flächendetektion (MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator oder Multilayer Röntgenoptik) röntgenographisch vermessen. Die Temperaturregelung auf 200 K erfolgte mit gekühltem

Stickstoff. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-97, SIR97).^[51, 52] Die Strukturen wurden mittels Differenz-Fourier-Rechnungen (SHELXL-97) mit vollständiger Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $F_o^2 - F_c^2$ verfeinert.^[51] Die Berechnung der Abstände und Winkel erfolgte mit dem Programm PLATON, für die Abbildungen wurden die Programme SCHAKAL-99, ORTEP und MERCURY verwendet.^[53, 54, 55, 56] Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen sind den entsprechenden Tabellen im Anhang zu entnehmen.

Die dort angegebenen Güterwerte sind wie folgt definiert:

$$(1) \quad R(F) = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$(2) \quad R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o \rangle^2|}{\sum F_o^2}$$

$$(3) \quad R_w(F^2) = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

$$(4) \quad S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{N_{\text{hkl}} - N_{\text{Parameter}}}}$$

Der Wichtungsfaktor w definiert sich wie folgt:

$$(5) \quad w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP}$$

mit

$$(6) \quad P = \frac{\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2}{3}$$

Die Werte der Parameter x und y wurden gemäß SHELXL-97 so gewählt, dass die Varianz von $w(F_c^2 / F_o^2)$ über verschiedene, bezüglich ihrer Intensität geordnete Reflexgruppen möglichst gering ausfällt.

Der Koeffizient U_{eq} ist definiert durch:

$$(7) \quad U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^* \right)$$

5.3 Reagenzien

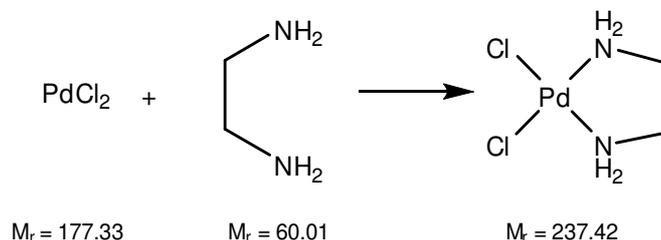
Aceton	p. a. $\geq 99.5 \%$	Fluka
Acetonitril	$\geq 99.8 \%$	VWR
Acetylbromid	purum $\geq 98 \%$	Fluka
Acetylchlorid	puriss. $>99 \%$	Fluka
<i>N</i> -Acetyl-D-galactosamin	-	Glycon
<i>N</i> -Acetyl-D-glucosamin	-	Glycon
<i>N</i> -Acetyl-D-mannosamin · H ₂ O	-	Glycon
Amberlite [®] IR120 [H ⁺]	-	Merck
(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol	$\geq 98 \%$	Acros
(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)- <i>trans</i> -2-Aminocyclohexanol · HCl	$\geq 98 \%$	Aldrich
(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)- <i>trans</i> -2-Aminocyclohexanol · HCl	$\geq 98 \%$	Aldrich
3-Amino-3-deoxy-D-mannose · HCl	98 %	TRC
2-Aminoethanol	$\geq 98 \%$	Sigma-Aldrich
2-Amino-1,3-propandiol	98 %	Acros
(<i>R</i>)-3-Amino-1,2-propandiol	98 %	Fluka
Ammoniak in Methanol, 7 N	-	Acros
Ammoniumformiat	97 %	Acros
D-Arabinose	$\geq 99 \%$	Fluka
Benzol	$\geq 99.5 \%$	VWR
Bis(tri- <i>n</i> -butylzinn)oxid	97 %	ABCR
Blei(II)-carbonat, basisch	extra pure, -325 mesh	Acros
Brom	$\geq 99 \%$	Merck
<i>n</i> -Butanol	99.8 %	Sigma-Aldrich
D-(+)-Camphersulfonsäure	$\geq 99 \%$	Fluka
Celite [®] Filter Cel	-	Fluka
Cer(IV)-sulfat · 4 H ₂ O	$\geq 98 \%$	Sigma-Aldrich
<i>cis</i> -Diammin-dichlorido-platin(II)	65 % Pt	ChemPur
Chloroform	p.a. $\geq 99.8 \%$	Fluka
Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat	$\geq 98 \%$	Fluka
Decacarbonyldirhenium	98 %	Strem/Acros
2-Deoxy-D-galactose	98 %	Aldrich
2-Deoxy-D-glucose	98 %	ABCR
Deuteriumoxid	99.9 atom % D	Aldrich
1,8-Diazobicyclo(5.4.0)undec-7-en (DBU)	p.a. $\geq 99.0 \%$	Fluka
Dichlormethan	purum $\geq 98 \%$	Fluka
Diethylglykoldimethylether	99 %	Aldrich
Diethylether	p. a. $\geq 99.5 \%$	Fluka

<i>N,N</i> -Dimethyl-2-aminoethanol	≥ 98 %	Fluka
Dimethylformamid	p. a. ≥ 99.5 %	Acros
Dimethylsulfoxid	p. a. ≥ 99.8 %	VWR
Dimethylsulfoxid- <i>d</i> ₆	99.8+ atom % D	Aldrich
Essigsäure	≥ 99.7 %	Sigma-Aldrich
Ethanol	p.a. ≥ 99.8 %	Merck
Ethylacetat	p.a. ≥ 99.5 %	Fluka
Ethan-1,2-diamin	p. a. ≥ 99.5 %	Fluka
D-Galactosamin-Hydrochlorid	99 %	Acros/Molekula
D-Galactose	≥ 98 %	Fluka
D-Glucamin	≥ 98 %	Fluka
D-Glucosamin-Hydrochlorid	≥ 99 %	Fluka
D-Glucosaminsäure	96 %	TRC
D-Glucose	≥ 98 %	Fluka
<i>n</i> -Hexan	p.a. ≥ 99.0 %	Fluka
Hydroxylamin-Hydrochlorid	99+ %	Acros
Iodmethan	99.5 %	Sigma-Aldrich
Iodsäure	p. a. ≥ 99.5 %	Fluka
1,2;3,4-Di- <i>O</i> -isopropyliden-D-galactopyranose	-	Glycon
Kaliumcarbonat	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
Kaliumchlorid	p. a. ≥ 99.5 %	Fluka
Kalium-tetrachlorido-platinat(II)	99.9 %	ABCR
Lithiumaluminiumhydrid	reagent grade 95 %	Aldrich
D-Lyxose	99 %	ABCR
Magnesiumsulfat	≥ 99 %	Fluka
D-Mannosamin-Hydrochlorid	99 %	Fluka/Molekula
D-Mannose	≥ 98 %	Fluka/ABCR
Methanol	≥ 99 %	Fluka
Methanol- <i>d</i> ₄	99.8+ atom % D	Aldrich
2-Methoxypropen	98 %	Fluka
Methyl-3-amino-3-deoxy-D-mannopyranosid · HCl	98 %	TRC
Methyl- α -D-glucofuranosid	≥ 99 %	Fluka
Methyl- α -D-mannopyranosid	≥ 99 %	Fluka
Methyl- β -D-xylofuranosid	99 %	Sigma-Aldrich
Molsieb 3 Å	-	Acros
Natriumazid	99 %	Acros
Natriumcarbonat	≥ 99 %	Fluka
Natriumdicyanamid	≥ 96 %	Fluka
Natriumhydrogencarbonat	≥ 99.5 %	Sigma-Aldrich
Natriummethanolat in Methanol, 0.5 M	-	Fluka

Natriumsulfat	≥ 99 %	Acros
Natronlauge	0.1 M / 1 M	VWR
Ninhydrin	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
Palladium auf Aktivkohle	10 % Pd	ABCR
Palladium(II)-chlorid	purum 60 % Pd	Fluka/AppliChem
<i>n</i> -Pentan	p.a. ≥ 99.5 %	Fluka
Pyridin	99.5 %	Acros
D-Ribose	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
37 % Salzsäure	reinst, 37 %	Fluka
1 M / 2 M / 6 M Salzsäure		Merck
65 % Salpetersäure	reinst, 65 %	Fluka
2 M Salpetersäure		Riedel-de Haën
Silber(I)-oxid	99+%	Merck
Silber(I)-nitrat	99%	Sigma-Aldrich
Silicagel	60 Å	Acros
Tetrachlormethan	p.a.	Merck
Tetrahydrofuran	puriss.	Fluka
<i>p</i> -Toluolsulphonylchlorid	99+%	Acros
Trifluormethansulfonsäureanhydrid	99 %	ABCR
Vanillin	99 %	Sigma-Aldrich
Wasser	deionisiert (Hausanlage)	
D-Xylose	≥ 98 %	Fluka/ABCR

5.4 Darstellung und Charakterisierung der Ausgangsverbindungen

5.4.1 Dichlorido-ethan-1,2-diamin-palladium(II)



Literatur: A. Gutbier, M. Woernle, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, *39*, 2716–2717.^[57]

Reagenzien: Palladium(II)-chlorid, Ethan-1,2-diamin, 37 % Salzsäure, Wasser.

Durchführung: Zunächst werden 2.03 g (11.3 mmol) Palladium(II)-chlorid in 10 mL Wasser und 2 mL 37 % Salzsäure gelöst. Anschließend wird eine Lösung aus 2.4 mL Ethan-1,2-diamin und 6.5 mL Wasser hergestellt und 2/3 davon innerhalb von 15 Minuten langsam zur Pd-Lösung getropft. Es fällt ein rosafarbener Niederschlag aus. Das restliche Drittel der Ethan-1,2-diamin-Lösung wird bei 45 °C langsam zugetropft, wobei sich der Niederschlag wieder löst und eine gelbe Lösung entsteht. Der pH-Wert wird mit 37 % Salzsäure auf 2 eingestellt. Dabei fällt ein oranger Feststoff aus, der abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen wird. Der pH-Wert des Filtrats wird erneut auf 2 eingestellt, wodurch weiteres Produkt als oranges Pulver ausfällt.

Eigenschaften: oranger Feststoff, luftstabil.

Ausbeute: 2.44 g (10.3 mmol), 91 % der Theorie.

Analytik: Elementaranalyse: C₂H₈Cl₂N₂Pd (237.42 g/mol)

ber.	C 10.12	H 3.40	N 11.80
gef.	C 10.09	H 3.27	N 11.81.

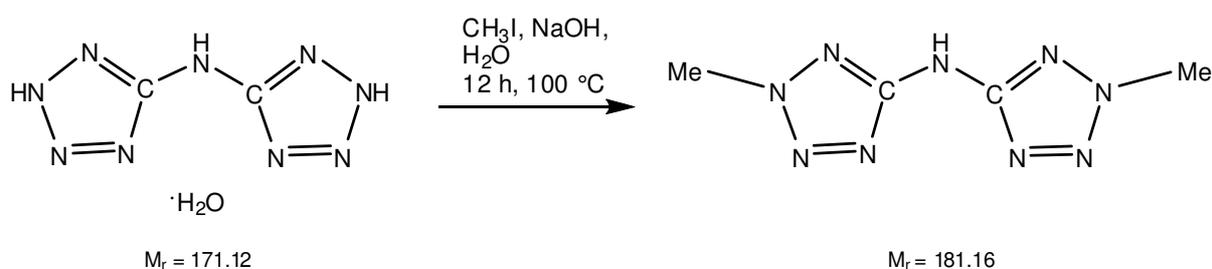
Durchführung: Es werden 65 g (1.0 mol) Natriumazid und 44.5 g (500 mmol) Natriumdicyanamid in einen Rundkolben eingewogen und 750 mL 2 M Salzsäure langsam zugetropft. Nach 48 stündigem Refluxieren wird die Mischung unter Eiskühlung mit 50 mL konz. Salzsäure versetzt. Das ausgefallene farblose Produkt wird abfiltriert und mit kaltem Ethanol und wenig Diethylether gewaschen.

Eigenschaften: Der farblose Feststoff ist explosionsgefährlich und darf nicht unter Vakuum trocken gezogen werden!

Ausbeute: 76.05 g (0.44 mol), 88 % der Theorie.

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 153.52 (CN_4).

5.4.4 Dimethylbistetrazolylamin (Hdmbta)



Literatur: T. M. Klapötke, P. Mayer, J. Stiersdorfer, J. J. Weigand, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5248–5258.^[40]

Reagenzien: Bistetrazolylamin-Monohydrat (5.4.3), Natriumhydroxid, Iodmethan, Wasser, Aceton, Diethylether.

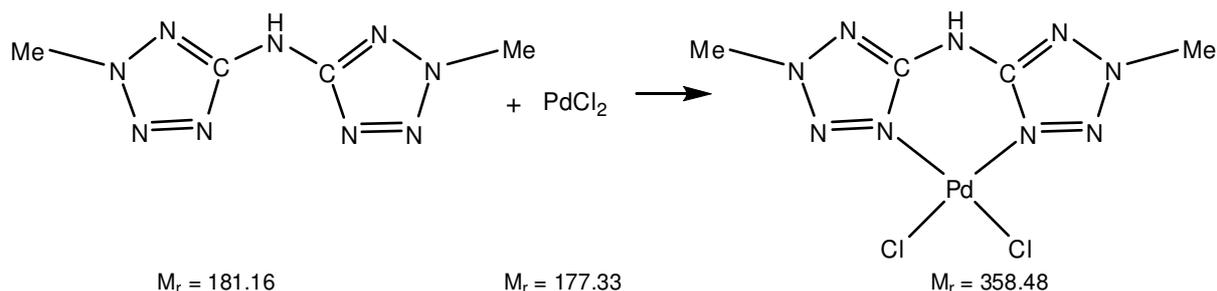
Durchführung: In einem Rundkolben werden 17.1 g (100 mmol) Bistetrazolylamin-Monohydrat mit einer Lösung aus 8.0 g Natriumhydroxid (0.20 mol) in 100 mL Wasser versetzt und langsam eine Lösung aus 12.5 mL (200 mmol) Iodmethan und 50 mL Aceton zugetropft. Nach 12 h Refluxieren fällt bei 4 °C das farblose Produkt aus, das abfiltriert und mit Wasser, Aceton und Diethylether gewaschen wird.

Eigenschaften: Der farblose Feststoff ist explosionsgefährlich und darf nicht unter Vakuum trocken gezogen werden!

Ausbeute: 4.19 g (0.02 mol), 23.1 % der Theorie.

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 40.31 (CH_3), 161.92 (CN_4).
 ^1H -NMR (270 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 4.36 (s, CH_3), 10.94 (s, NH).

5.4.5 Dichlorido-dimethylbistetrazolylamin-palladium(II)



Reagenzien: Dimethylbistetrazolylamin (5.4.4), Palladium(II)-chlorid, 37 % Salzsäure, Wasser.

Durchführung: Es werden in einem 100 mL Erlenmeyerkolben 0.50 g (2.8 mmol) Dimethylbistetrazolylamin in ca. 40 mL konzentrierter Salzsäure unter Rühren gelöst. In einem weiteren Erlenmeyerkolben werden 0.49 g (2.8 mmol) Palladium(II)-chlorid in 0.5 mL konzentrierter Salzsäure und 2.0 mL Wasser gelöst. Die Lösung mit dem Palladium(II)-chlorid wird langsam zur Dimethylbistetrazolylamin-Lösung getropft und über Nacht bei 4 °C gerührt.

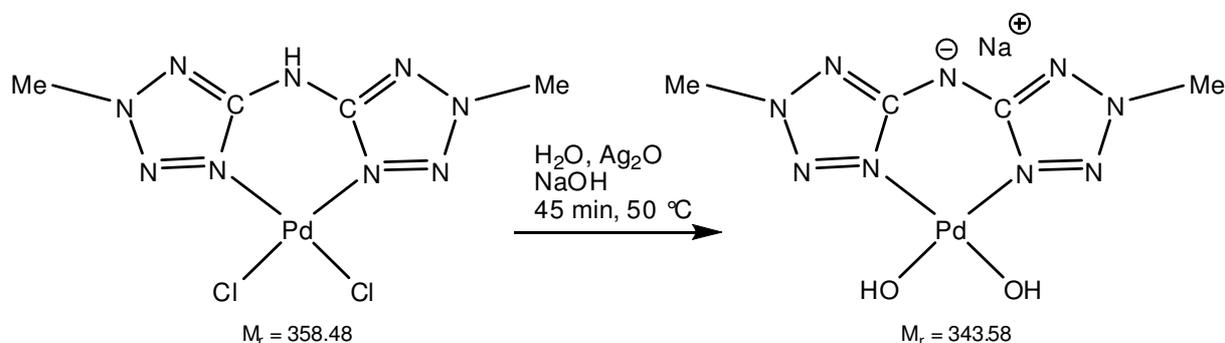
Eigenschaften: Es entsteht eine Lösung, in der ein oranger Feststoff ausfällt.

Ausbeute: 0.87 g (2.43 mmol), 87.9 % der Theorie.

Analytik: Elementaranalyse: $C_4H_7Cl_2N_9Pd$ (358.38 g/mol)

ber.	C 13.40	H 1.97	N 35.16
gef.	C 13.36	H 2.09	N 35.24.

5.4.6 Natrium-dimethylbistetrazolylamid-dihydroxido-palladium(II) (Pd-dmbta) als 0.23 M Lösung



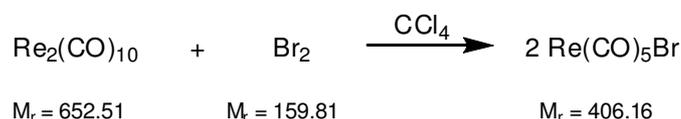
Reagenzien: Dichlorido-dimethylbistetrazolylamin-palladium(II) (5.4.5), Silber(I)-oxid, Wasser, 1 M Natronlauge.

Durchführung: In einen Schlenkroundkolben werden 0.83 g (2.3 mmol) Dichlorido-dimethylbistetrazolylamin-palladium(II) eingewogen und mit 0.80 g (3.5 mmol, 1.5 eq) Silber(I)-oxid gut vermischt. Unter Schutzgas und Lichtausschluss werden 7.75 mL Wasser zugegeben (um eine 0.3 molare Lösung zu erhalten) und anschließend im 50 °C warmen Wasserbad 15 Minuten lang gerührt, bevor 2.32 mL (2.32 mmol) 1 molare Natronlauge zugegeben werden. Nach einer weiteren halben Stunde Rühren im Wasserbad wird die Suspension unter Schutzgas filtriert. Es wird eine gelbe Lösung erhalten.

Eigenschaften: Die gelbe Lösung ist unter Schutzgas und bei 4 °C mehrere Wochen stabil.

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 41.34 (CH_3), 161.93 (CN_4).

5.4.7 Bromo-pentacarbonyl-rhenium(I)



Literatur: G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie Bd. III*, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, **1981**, 1951–1952.^[42]

Reagenzien: Decacarbonyldirhenium, Brom, Tetrachlormethan.

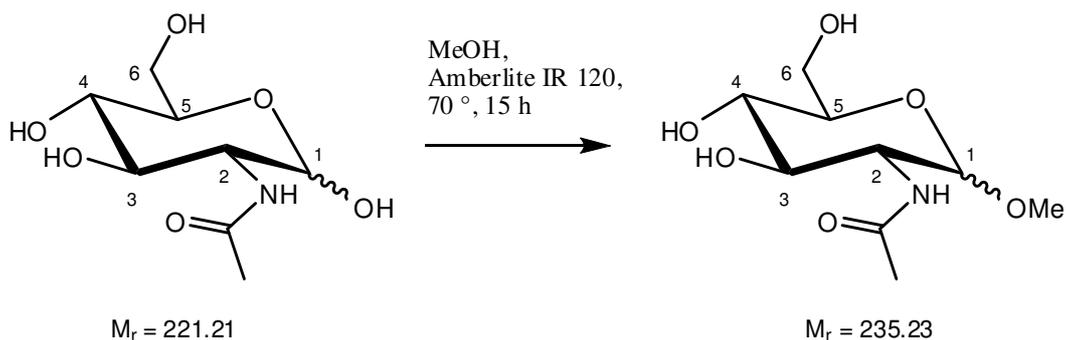
Durchführung: In einem 250 mL Rundkolben werden unter Eiskühlung 6.53 g (10.0 mmol) Decacarbonyldirhenium in 50 mL Tetrachlormethan suspendiert. Es folgt das langsame Zutropfen einer Lösung aus 0.60 mL (11 mmol) Brom in 50 mL Tetrachlormethan aus einem Tropftrichter. Nach Beendigung des Zutropfens wird das Eisbad entfernt und die Suspension anschließend für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und mehrere Male mit wenig Tetrachlormethan gewaschen, bis die Rotfärbung (überschüssiges Brom) des Feststoffes verschwunden ist. Der farblose Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 7.60 g (18.7 mmol), 93.6 % der Theorie.

Analytik:

- Elementaranalyse: $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ (406.16 g/mol)
ber. C 14.79 Br 19.67
gef. C 14.83 Br 19.59.
- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2148 (m), 2074 (m), 2056 (s), 2040 (s), 1973 (s), 1960 (s) cm^{-1} .

5.4.8 Methyl-2-*N*-Acetylamino-2-deoxy- α/β -D-glucopyranosid



Literatur: S. Borowski, D. Michalik, H. Reinke, C. Vogel, A. Hanuszkiewicz, K. A. Duda, O. Holst, *Carbohydr. Res.* **2005**, 343 (6), 1004–1011.^[39]

Reagenzien: *N*-Acetyl-D-glucosamin, Amberlite[®] IR120 [H⁺], Methanol.

Durchführung: 6.0 g (27 mmol) *N*-Acetyl-D-glucosamin und 10.0 g Amberlite[®] IR120 [H⁺] werden in 200 mL Methanol aufgeschlämmt und für 15 h unter Rückfluss auf 70 °C erhitzt. Dabei geht das *N*-Acetyl-D-glucosamin vollständig in Lösung. Anschließend wird das Amberlite[®] IR120 abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält das Produkt als farblosen Feststoff, welches als α/β -Mischung vorliegt.

Ausbeute: 6.30 g (26.8 mmol), 99 % der Theorie.

Analytik:

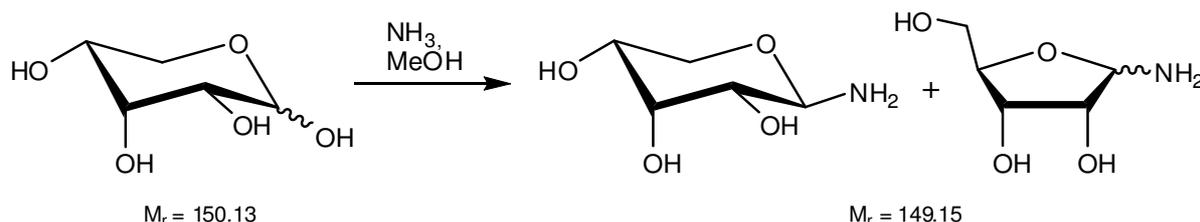
- Methyl-2-*N*-Acetylamino-2-deoxy- α -D-glucopyranosid:
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 170.71 (CH₃CO), 98.77 (C1), 73.52 (C5), 71.68 (C3), 71.59 (C4), 61.74 (C6), 55.17 (OMe), 54.71 (C2), 23.43 (CH₃CO).
- Methyl-2-*N*-Acetylamino-2-deoxy- β -D-glucopyranosid:
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 170.42 (CH₃CO), 102.68 (C1), 77.78 (C5), 75.26 (C3), 71.31 (C4), 61.94 (C6), 56.54 (OMe), 56.11 (C2), 22.89 (CH₃CO).

5.5 Darstellung und Charakterisierung der Aminozucker

5.5.1 Synthese der D-Glycosylamine

Literatur: Y. Zhu, Q. Pan, C. Thibaudeau, S. Zhao, I. Carmichael, A. S. Serianni, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 466–479.^[17]

5.5.1.1 D-Ribosylamin (1)



Reagenzien: D-Ribose, Ammoniak in Methanol (7 N), Methanol, Diethylether.

Durchführung: In einem 250-mL-Schlenkcolben werden 1.0 g D-Ribose in 40 mL methanolischer Ammoniak-Lösung (7 N) aufgeschlämmt und vorsichtig auf 50 °C erwärmt bis eine klare Lösung entsteht. Nach Abkühlen auf RT wird die Lösung bei ca. 4 °C aufbewahrt. Nach 7 Tagen fällt das Produkt als farblose Kristalle aus. Diese werden abfiltriert, zuerst mit kaltem Methanol dann mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.76 g (5.1 mmol), 77 % der Theorie.

Analytik:

- β -D-Ribopyranosylamin (**1 β p**):

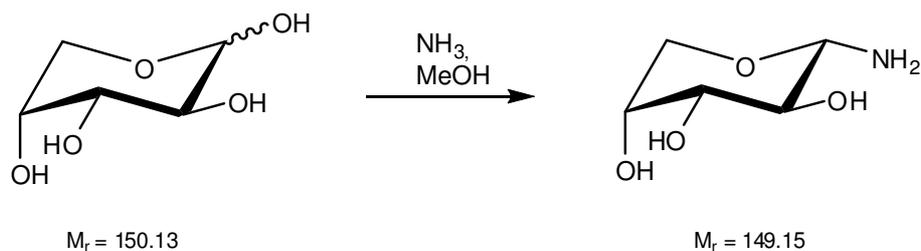
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 4.03 (d, 1H, *H1*, $^3J_{1,2} = 8.0$ Hz), 3.81 (t, 1H, *H3*, $^3J_{2,3} \approx ^3J_{3,4} \approx 2.6$ Hz), 3.45 (ddd, 1H, *H4*, $^3J_{4,5b} = 8.0$ Hz), 3.36 (dd, 1H, *H5a*, $^3J_{4,5a} = 4.8$ Hz, $^2J_{5a,5b} = -11.3$ Hz), 3.26 (m, 1H, *H5a*), 2.98 (dd, 1H, *H2*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 82.55 (C1), 72.33 (C2), 70.17 (C3), 67.65 (C4), 66.80 (C5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, D $_2$ O): δ [ppm] = 83.29 (C1), 72.90 (C2), 71.95 (C3), 68.36 (C4), 64.84 (C5).

- β -D-Ribofuranosylamin (**1 β f**):
 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [ppm] = 4.32 (d, 1H, $H1$, $^3J_{1,2} = 5.2$ Hz), 3.78 (m, 1H, $H3$), 3.56 (m, 1H, $H4$), 3.45 (m, 1H, $H2$), 3.39-3.29 (m, 2H, $H5a/b$).
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [ppm] = 90.07 (C1), 82.74 (C4), 75.55 (C2), 70.75 (C3), 62.38 (C5).
- α -D-Ribofuranosylamin (**1 α f**):
 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [ppm] = 4.63 (d, 1H, $H1$, $^3J_{1,2} = 3.6$ Hz), 3.80 (m, 1H, $H3$), 3.65 (m, 1H, $H4$), 3.47–3.29 (m, 2H, $H5a/b$), 3.11 (m, 1H, $H2$).
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [ppm] = 86.06 (C1), 81.40 (C4), 71.50 (C3), 71.29 (C2), 61.98 (C5).

5.5.1.2 D-Arabinosylamin (**2**)



Reagenzien: D-Arabinose, Ammoniak in Methanol (7 N), Methanol, Diethylether.

Durchführung: In einem 250-mL-Schlenkkolben werden 1.0 g D-Arabinose in 40 mL methanolischer Ammoniak-Lösung (7 N) aufgeschlämmt und vorsichtig auf 50 °C erwärmt bis eine klare Lösung entsteht. Nach Abkühlen auf RT wird die Lösung bei ca. 4 °C aufbewahrt. Nach 24 h fällt $^1\text{C}_4$ - α -D-Arabinopyranosylamin (**2 α p**) (Raumgruppe $P2_12_12_1$) als farblose Kristalle aus. Diese werden abfiltriert, zuerst mit kaltem Methanol dann mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

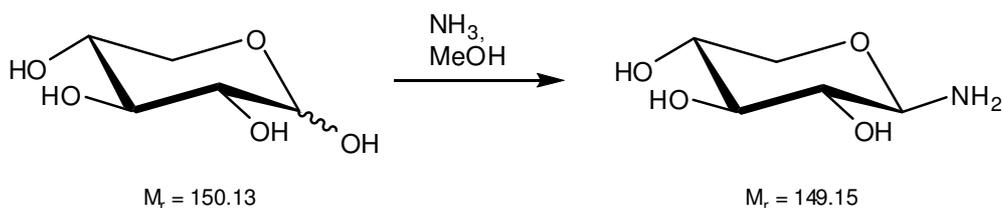
Ausbeute: 0.92 g (6.2 mmol), 93 % der Theorie.

Analytik: $^1\text{C}_4$ - α -D-Arabinopyranosylamin (**2 α p**):

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ [ppm] = 3.91 (d, 1H, $H1$, $^3J_{1,2} = 8.8$ Hz), 3.89 (dt, 1H, $H4$, $^3J_{3,4} \approx 3.5$ Hz, $^3J_{4,5a} \approx ^3J_{4,5b} \approx 2.0$ Hz), 3.79 (dd, 1H, $H5a$, $^2J_{5a,5b} = -12.9$ Hz), 3.61–3.56 (m, 2H, $H3/H5b$), 3.36 (dd, 1H, $H2$, $^3J_{2,3} = 9.6$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, D_2O): δ [ppm] = 87.49 (C1), 74.56 (C3), 73.50 (C2), 70.35 (C4), 68.78 (C5).

5.5.1.3 D-Xylosylamin (3)



Reagenzien: D-Xylose, Ammoniak in Methanol (7 N), Methanol, Diethylether.

Durchführung: In einem 250-mL-Schlenkkolben werden 1.0 g D-Xylose in 40 mL methanolischer Ammoniak-Lösung (7 N) aufgeschlämmt und vorsichtig auf 50 °C erwärmt bis eine klare Lösung entsteht. Nach Abkühlen auf RT wird die Lösung bei ca. 4 °C aufbewahrt. Nach 24 h fällt β -D-Xylopyranosylamin (**3 β p**) (Raumgruppe $P2_1$) als farblose Kristalle aus. Diese werden abfiltriert, zuerst mit kaltem Methanol dann mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

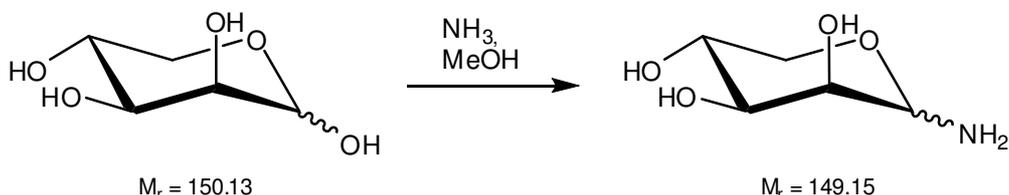
Ausbeute: 0.90 g (6.1 mmol), 91 % der Theorie.

Analytik: β -D-Xylopyranosylamin (**3 β p**):

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ [ppm] = 3.96 (d, 1H, $H1$, $^3J_{1,2} = 8.5$ Hz), 3.82 (dd, 1H, $H5a$, $^3J_{4,5a} = 5.5$ Hz, $^2J_{5a,5b} = -11.5$ Hz), 3.53 (ddd, 1H, $H4$, $^3J_{3,4} = 9.3$ Hz, $^3J_{4,5b} \approx 10.8$ Hz), 3.35 (dd, 1H, $H3$, $^3J_{2,3} = 9.0$), 3.22 (dd, 1H, $H5b$), 2.74 (t, 1H, $H2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, D_2O): δ [ppm] = 87.45 (C1), 78.18 (C3), 75.78 (C2), 71.04 (C4), 67.83 (C5).

5.5.1.4 D-Lyxosylamin (4)



Reagenzien: D-Lyxose, Ammoniak in Methanol (7 N), Methanol, Diethylether.

Durchführung: In einem 250-mL-Schlenkkolben werden 1.0 g D-Lyxose in 40 mL methanolischer Ammoniak-Lösung (7 N) aufgeschlämmt und vorsichtig auf 50 °C erwärmt bis eine klare Lösung entsteht. Nach Abkühlen auf RT wird die Lösung bei ca. 4 °C

aufbewahrt. Nach 24 h fällt β -D-Lyxopyranosylamin (**4 β p**) (Raumgruppe $P2_12_12_1$) als farblose Kristalle aus. Diese werden abfiltriert, zuerst mit kaltem Methanol dann mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.66 g (4.4 mmol), 66 % der Theorie.

Analytik:

- β -D-Lyxopyranosylamin (**4 β p**):

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ [ppm] = 4.21 (d, 1H, $H1$, $^3J_{1,2} = 1.1$ Hz), 3.82 (dd, 1H, $H5a$, $^3J_{4,5a} = 5.5$ Hz, $^2J_{5a,5b} = -11.0$ Hz), 3.80 (dd, 1H, $H2$, $^3J_{2,3} = 3.3$ Hz), 3.75–3.68 (ddd, 1H, $H4$, $^3J_{3,4} = 9.6$ Hz, $^3J_{4,5b} = 10.4$ Hz), 3.50 (dd, 1H, $H3$), 3.14 (dd, 1H, $H5b$).

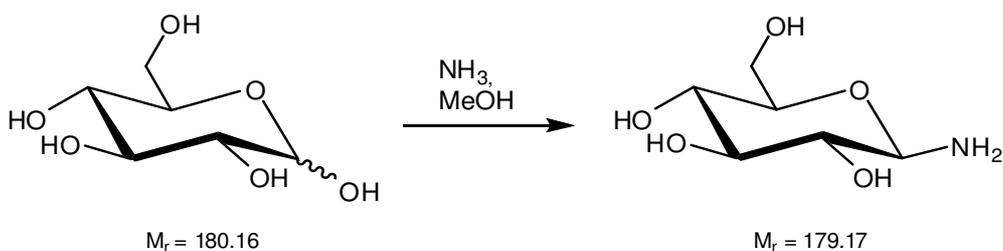
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, D_2O): δ [ppm] = 84.91 (C1), 75.40 (C3), 72.62 (C2), 67.89 (C5), 67.83 (C4).

- α -D-Lyxopyranosylamin (**4 α p**):

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [ppm] = 4.08 (d, 1H, $H1$, $^3J_{1,2} = 7.1$ Hz), 3.64 (m, 1H, $H3$), 3.59 (m, 1H, $H5a$), 3.45 (m, 1H, $H4$), 3.40 (m, 1H, $H5b$), 3.31 (m, 1H, $H2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, D_2O): δ [ppm] = 83.93 (C1), 71.91 (C3), 71.20 (C2), 70.61 (C4), 66.27 (C5).

5.5.1.5 D-Glucosylamin (5)



Reagenzien: D-Glucose, Ammoniak in Methanol (7 N), Methanol, Diethylether.

Durchführung: In einem 250-mL-Schlenkkolben werden 1.0 g D-Glucose in 40 mL methanolischer Ammoniak-Lösung (7 N) aufgeschlämmt und vorsichtig auf 50 °C erwärmt bis eine klare Lösung entsteht. Nach Abkühlen auf RT wird die Lösung bei ca. 4 °C aufbewahrt. Nach 7 Tagen fällt das Produkt als farbloser Feststoff aus. Diese werden abfiltriert, zuerst mit kaltem Methanol dann mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

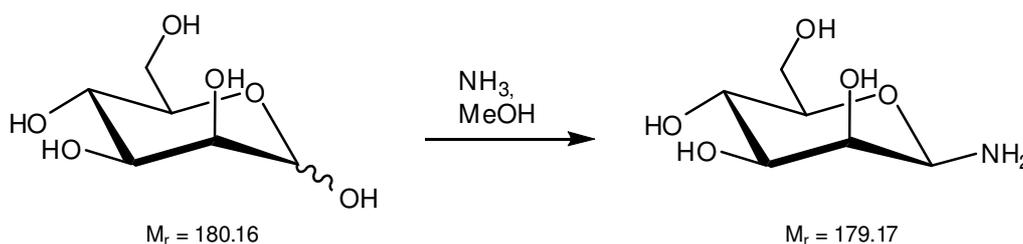
Ausbeute: 0.53 g (3.0 mmol), 53 % der Theorie.

Analytik: β -D-Glucopyranosylamin (**5 β p**):

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ [ppm] = 4.00 (d, 1H, *H1*, $^3J_{1,2} = 8.5$ Hz), 3.80 (dd, 1H, *H6a*, $^3J_{5,6a} = 2.2$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -12.1$ Hz), 3.61 (dd, 1H, *H6b*, $^3J_{5,6b} = 5.5$ Hz), 3.39 (dd, 1H, *H3*, $^3J_{2,3} = 9.1$ Hz, $^3J_{3,4} = 8.8$ Hz), 3.34–3.26 (m, 2H, *H4*, *H5*), 3.07 (dd, 1H, *H2*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, D_2O): δ [ppm] = 86.60 (C1), 78.44 (C5), 78.11 (C3), 75.86 (C2), 71.39 (C4), 62.42 (C6).

5.5.1.6 D-Mannosylamin (**6**)



Reagenzien: D-Mannose, Ammoniak in Methanol (7 N), Methanol, Diethylether.

Durchführung: In einem 250-mL-Schlenkkolben werden 1.0 g D-Mannose in 40 mL methanolischer Ammoniak-Lösung (7 N) aufgeschlämmt und vorsichtig auf 50 °C erwärmt bis eine klare Lösung entsteht. Nach Abkühlen auf RT wird die Lösung bei ca. 4 °C aufbewahrt. Nach 7 Tagen fällt das Produkt als farblose Kristalle aus. Diese werden abfiltriert, zuerst mit kaltem Methanol dann mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

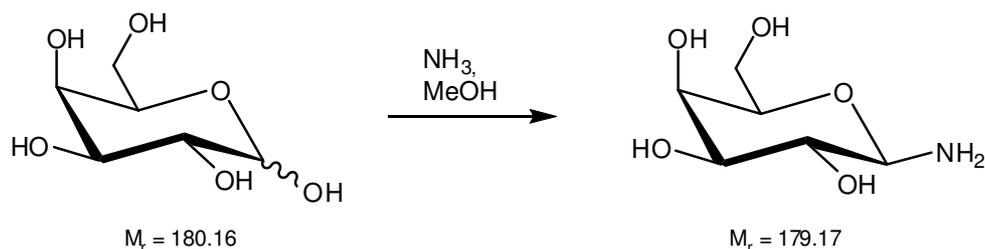
Ausbeute: 0.81 g (4.5 mmol), 81 % der Theorie.

Analytik: β -D-Mannopyranosylamin (**6 β p**):

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [ppm] = 4.01 (dd, 1H, *H1*, $^3J_{1,2} = 1.1$ Hz), 3.64 (dd, 1H, *H6a*, $^2J_{6a,6b} = -11.5$ Hz, $^3J_{5,6a} = 2.1$ Hz), 3.52 (dd, 1H, *H2*, $^3J_{2,3} = 3.0$ Hz), 3.38 (dd, 1H, *H6b*, $^3J_{5,6b} = 6.4$ Hz), 3.28 (t, 1H, *H4*, $^3J_{3,4} = ^3J_{4,5} = 9.3$ Hz), 3.21 (dd, 1H, *H3*), 2.98 (ddd, 1H, *H5*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, D_2O): δ [ppm] = 84.05 (C1), 78.77 (C5), 75.39 (C3), 72.82 (C2), 68.45 (C4), 62.74 (C6).

5.5.1.7 D-Galactosylamin (7)



Reagenzien: D-Galactose, Ammoniak in Methanol (7 N), Methanol, Diethylether.

Durchführung: In einem 250-mL-Schlenkkolben werden 1.0 g D-Galactose in 40 mL methanolischer Ammoniak-Lösung (7 N) aufgeschlämmt und vorsichtig auf 50 °C erwärmt bis eine klare Lösung entsteht. Nach Abkühlen auf RT wird die Lösung für 48 h bei ca. 4 °C aufbewahrt. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird in wenig kaltem Methanol (2 mL) aufgenommen, filtriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.76 g (4.2 mmol), 76 % der Theorie.

Analytik:

- β -D-Galactopyranosylamin (**7 β p**):

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ [ppm] = 4.00 (dd, 1H, *H1*, $^3J_{1,2} = 8.8$ Hz), 3.90 (dd, 1H, *H4*, $^3J_{3,4} = 3.3$ Hz, $^3J_{4,5} = 3.6$ Hz), 3.70 (m, 2H, *H6a/b*), 3.64 (ddd, 1H, *H5*, $^3J_{5,6a} = 2.6$ Hz, $^3J_{5,6b} = 7.7$ Hz), 3.61 (dd, 1H, *H3*, $^3J_{2,3} = 9.3$ Hz), 3.36 (dd, 1H, *H2*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, D_2O): δ [ppm] = 86.15 (C1), 76.60 (C5), 74.05 (C3), 72.63 (C2), 69.61 (C4), 61.81 (C6).

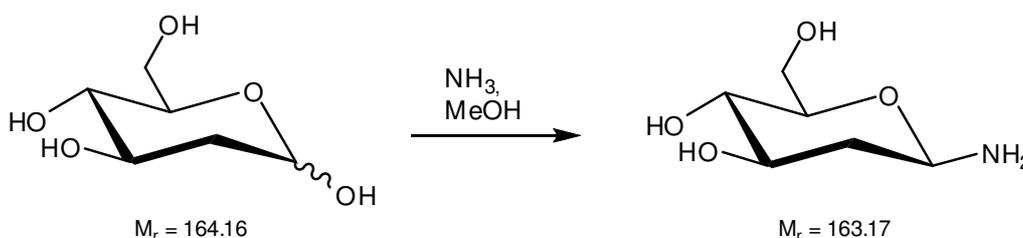
- α -D-Galactopyranosylamin (**7 α p**):

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [ppm] = 4.62 (dd, 1H, *H1*, $^3J_{1,2} \approx 4.8$ Hz), 3.86 (ddd, 1H, *H5*, $^3J_{4,5} \approx 3.2$ Hz, $^3J_{5,6a} \approx 6.5$ Hz, $^3J_{5,6b} \approx 1.1$ Hz), 3.67 (dd, 1H, *H4*, $^3J_{3,4} \approx 2.9$ Hz), 3.57 (dd, 1H, *H2*, $^3J_{2,3} = 9.6$ Hz), 3.50 (dd, 1H, *H6a*, $^2J_{6a,6b} = -10.4$ Hz), 3.44 (m, 1H, *H3*), 3.39 (m, 1H, *H6b*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [ppm] = 81.23 (C1), 69.61 (C5/C3), 68.79 (C4), 68.40 (C2), 60.50 (C6).

- β -D-Galactofuranosylamin (**7 β f**):
 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [ppm] = 4.36 (dd, 1H, $H1$, $^3J_{1,2} = 4.3$ Hz), 3.86 (m, 1H, $H3$), 3.63 (dd, 1H, $H4$, $^3J_{3,4} \approx 3.9$ Hz, $^3J_{4,5} \approx 2.4$ Hz), ≈ 3.50 (m, 1H, $H2$), ≈ 3.42 (m, 1H, $H5$), 3.35–3.31 (m, 2H, $H6a/b$).
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [ppm] = 90.63 (C1), 82.27 (C4), 81.11 (C2), 77.16 (C3), 71.08 (C5), 62.79 (C6).
- α -D-Galactofuranosylamin (**7 α f**):
 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [ppm] = 4.63 (m, 1H, $H1$), 3.86 (m, 1H, $H3$), 3.72 (dd, 1H, $H4$, $^3J_{3,4} \approx 5.8$ Hz, $^3J_{4,5} \approx 2.4$ Hz), ≈ 3.56 (m, 1H, $H2$), ≈ 3.42 (m, 1H, $H5$), 3.35–3.31 (m, 2H, $H6a/b$).
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [ppm] = 85.88 (C1), 80.74 (C4), 76.53 (C2), 76.40 (C3), 71.12 (C5), 62.86 (C6).

5.5.1.8 2-Deoxy-*arabino*-D-hexosylamin (**8**)



Reagenzien: 2-Deoxy-*arabino*-D-hexose, Ammoniak in Methanol (7 N), Methanol, Diethylether.

Durchführung: In einem 250-mL-Schlenkkolben werden 1.0 g 2-Deoxy-*arabino*-D-hexose in 40 mL methanolischer Ammoniak-Lösung (7 N) aufgeschlämmt und vorsichtig auf 50 °C erwärmt bis eine klare Lösung entsteht. Nach Abkühlen auf RT wird die Lösung bei ca. 4 °C aufbewahrt. Nach 24 h fällt 2-Deoxy-*arabino*- β -D-hexopyranosylamin (**8 β p**) (Raumgruppe $P2_1$) als farblose Kristalle aus. Diese werden abfiltriert, zuerst mit kaltem Methanol dann mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

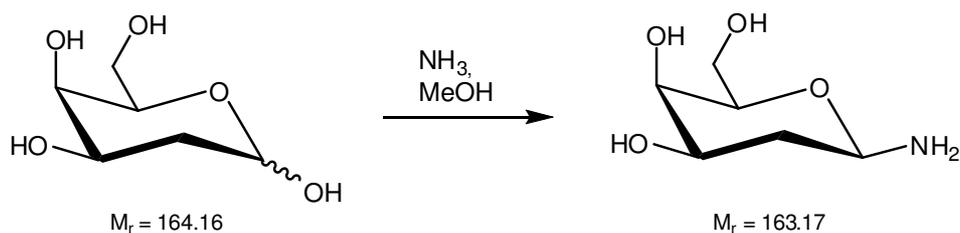
Ausbeute: 0.94 g (5.8 mmol), 95 % der Theorie.

Analytik: 2-Deoxy-*arabino*- β -D-hexopyranosylamin (**8 β p**):

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [ppm] = 3.98 (d, 1H, $H1$, $^3J_{1,2b} = 9.6$ Hz), 3.61 (m, 1H, $H6a$), 3.34 (m, 2H, $H3$, $H6b$), 2.95 (m, 1H, $H5$), 2.86 (t, 1H, $H4$, $^3J_{3,4} \approx ^3J_{4,5} \approx 7.8$ Hz), 1.85 (dd, 1H, $H2a$, $^3J_{2a,3} = 4.7$ Hz, $^2J_{2a,2b} \approx -12.0$ Hz), 1.15 (m, 1H, $H2b$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, D_2O): δ [ppm] = 83.11 (C1), 78.59 (C5), 72.80 (C3), 72.58 (C4), 62.57 (C6), 41.16 (C2).

5.5.1.9 2-Deoxy-*lyxo*-D-hexosylamin (9)



Reagenzien: 2-Deoxy-*lyxo*-D-hexose, Ammoniak in Methanol (7 N), Methanol, Diethylether.

Durchführung: In einem 250-mL-Schlenkkolben werden 1.0 g 2-Deoxy-*lyxo*-D-hexose in 40 mL methanolischer Ammoniak-Lösung (7 N) aufgeschlämmt und vorsichtig auf 50 °C erwärmt bis eine klare Lösung entsteht. Nach Abkühlen auf RT wird die Lösung bei ca. 4 °C aufbewahrt. Nach 7 Tagen fällt 2-Deoxy-*lyxo*-β-D-hexopyranosylamin (**9βp**) (Raumgruppe $P2_12_12_1$) als farblose Kristalle aus. Diese werden abfiltriert, zuerst mit kaltem Methanol dann mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.90 g (5.5 mmol), 90 % der Theorie.

Analytik: 2-Deoxy-*lyxo*-β-D-hexopyranosylamin (**9βp**):

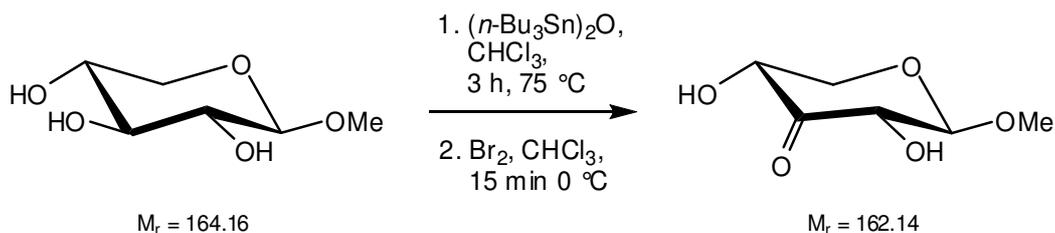
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ [ppm] = 4.19 (dd, 1H, $H1$, $^3J_{1,2a} = 2.2$ Hz, $^3J_{1,2b} = 10.7$ Hz), 3.82 (m, 1H, $H6a$), 3.69 (m, 3H, $H3$, $H5$, $H6b$), 3.59 (dd, 1H, $H4$, $^3J_{3,4} = 5.2$, $^3J_{4,5} = 6.6$ Hz), 1.87 (ddd, 1H, $H2a$, $^3J_{2a,3} = 4.7$ Hz, $^2J_{2a,2b} \approx -12.0$ Hz), 1.15 (m, 1H, $H2b$, $^3J_{2b,3} \approx 10.0$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, D_2O): δ [ppm] = 83.32 (C1), 77.72 (C5), 70.06 (C3), 68.33 (C4), 63.09 (C6), 36.31 (C2).

5.5.2 Synthese von Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-xylopyranosid (12) und Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-ribofuranosid (13)

Literatur: Y. Tsuda, M. Hanajima, N. Matsuhira, Y. Okuno, K. Kanemitsu, *Chem. Pharm. Bull.*, **1989**, 37 (9), 2344–2350.^[19]

5.5.2.1 Methyl- β -D-erythro-pentopyranosid-3-ulose (10)



Reagenzien: Methyl- β -D-xylopyranosid, Bis(tri-*n*-butylzinn)oxid, Brom, Chloroform, Silicagel, Ethylacetat, Magnesiumsulfat, Molsieb (3 Å).

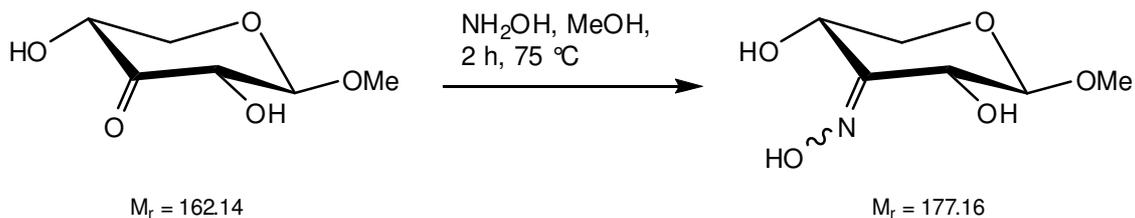
Durchführung: Es werden 7.77 g (47.3 mmol) Methyl- β -D-xylopyranosid in 500 mL Chloroform suspendiert und mit Molsieb (3 Å) versehen. Anschließend werden 48.2 mL (94.5 mmol) Bis(tri-*n*-butylzinn)oxid vorsichtig hinzugegeben und unter Rückfluss für 3 h bei 75 °C erhitzt. Danach werden 4.9 mL (95 mmol) Brom, mit 5 mL Chloroform verdünnt, langsam bei 0 °C zugetropft. Das Produkt wird säulenchromatographisch aufgereinigt.

Fraktionen, die das Produkt aufweisen, werden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Durch Umkristallisation in Ethylacetat kann das Produkt **10'** als Dimer (Raumgruppe $P2_1$) in Form von farblosen Kristallen erhalten werden.

Ausbeute: 5.0 g (31 mmol), 65 % der Theorie.

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, CD_3OD): δ [ppm] = 206.23 (C3), 107.68 (C1), 78.10 (C2), 73.16 (C4), 66.94 (C5), 57.17 (OMe).

5.5.2.2 *E*-/*Z*-Methyl- β -D-erythro-pentopyranosid-3-oxim (**11**)



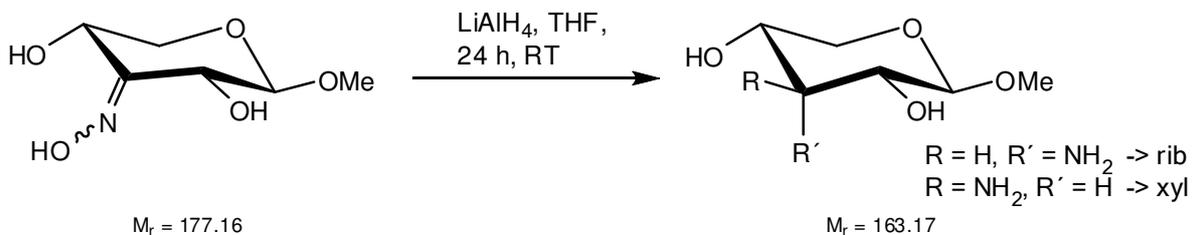
Reagenzien: Methyl- β -D-erythro-pentopyranosid-3-ulose (**10**) (aus 5.5.2.1), Hydroxylamin-Hydrochlorid, Natriumhydrogencarbonat, Methanol, Ethylacetat, Silicagel.

Durchführung: Es werden 5.0 g (31 mmol) Methyl- β -D-erythro-pentopyranosid-3-ulose in 200 mL Methanol suspendiert. Anschließend werden 3.2 g (46 mmol) Hydroxylamin-Hydrochlorid und 3.9 g (46 mmol) Natriumhydrogencarbonat hinzugefügt und unter Rückfluss für 2 h bei 75 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird entstandenes Natriumchlorid abfiltriert. Im Vakuum wird das Methanol aus dem Filtrat entfernt. Der Rückstand wird in Ethylacetat aufgenommen und auf eine zuvor vorbereitete Säule gegeben. Es wird eine große Fraktion aufgefangen, welche im Vakuum getrocknet wird. Die Produkte werden als ein schwach grünliches Öl erhalten.

Ausbeute: 5.3 g (30 mmol), 97 % der Theorie.

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, CD_3OD): δ [ppm] = 152.24 (C3), 152.02 (C3), 103.13 (C1), 102.86 (C1), 70.93 (C2), 69.20 (C2), 65.65 (C4), 64.71 (C4), 62.51 (C5), 60.98 (C5), 54.75 (OMe), 54.63 (OMe).

5.5.2.3 Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-xylopyranosid (**12**) und Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-ribo-pyranosid (**13**)



Reagenzien: *E*-/*Z*-Methyl- β -D-erythro-pentopyranosid-3-oxim (**11**) (aus 5.5.2.2), Wasser, Tetrahydrofuran, Lithiumaluminiumhydrid, Ethanol, 0.1 M Natronlauge.

Durchführung: Es werden 2.0 g (11 mmol) des Isomeren-Gemisch aus 5.5.2.2 in 60 mL Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend wird eine Lithiumaluminiumhydrid-Lösung, bestehend aus 1.7 g (45 mmol) LiAlH_4 und 100 mL Tetrahydrofuran, unter Rühren hinzugefügt. Die Reaktion findet über Nacht bei Raumtemperatur statt. Im Anschluss werden 2 mL Wasser und 2 mL 0.1 M Natronlauge dazugegeben. Die entstandenen Isomere Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-xylopyranosid und Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-ribo-pyranosid werden in wenig Ethanol gelöst und bei 4 °C auskristallisiert. Hierbei kristallisiert zuerst das Xylopyranosid (Raumgruppe $P2_1$) aus, welches abfiltriert und mit kaltem Ethanol gewaschen wird. Die Mutterlauge wird im Vakuum eingeeengt und erneut zur weiteren Kristallisation mit Ethanol bei 4 °C gelagert. Die nächste Kristallfraktion ist eine Mischung aus beiden Isomeren. Weitere Kristallisation ergibt das Ribopyranosid in der 1C_4 -Konformation (Raumgruppe $P2_12_12_1$).

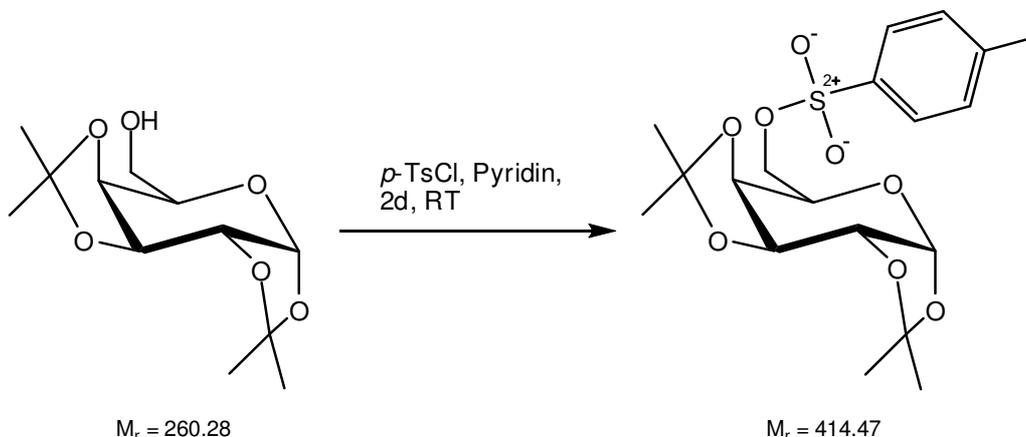
Gesamtausbeute: 1.0 g (5.8 mmol), 51 % der Theorie.

Analytik:

- 1C_4 -Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-ribo-pyranosid (**13**):
 ${}^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ [ppm] = 4.70 (d, 1H, $H1$, ${}^3J_{1,2} = 2.1$ Hz), 3.81 (dd, 1H, $H5a$, ${}^3J_{4,5a} = 0.9$ Hz, ${}^2J_{5a,5b} = -12.2$ Hz), 3.72 (m, 1H, $H4$), 3.67 (dd, 1H, $H5b$, ${}^3J_{4,5b} = 2.7$ Hz), 3.59 (m, 1H, $H2$), 2.88 (t, 1H, $H3$, ${}^3J_{2,3} = {}^3J_{3,4} = 3.0$ Hz),
 ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, D_2O): δ [ppm] = 102.60 (C1), 72.07 (C2), 70.77 (C4), 65.15 (C5), 55.94 (OMe), 47.93 (C3).
- Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-xylo-pyranosid (**12**):
 ${}^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ [ppm] = 4.22 (d, 1H, $H1$, ${}^3J_{1,2} = 7.7$ Hz), 3.85 (dd, 1H, $H5a$, ${}^3J_{4,5a} = 5.0$ Hz, ${}^2J_{5a,5b} = -11.3$ Hz), 3.43 (s, 3H, Me), 3.38 (dd, 1H, $H4$, ${}^3J_{3,4} = 9.6$ Hz), 3.24 (t, 1H, $H5b$, ${}^3J_{4,5b} = 10.4$ Hz), 3.03 (dd, 1H, $H2$, ${}^3J_{2,3} = 9.6$ Hz), 2.61 (t, 1H, $H3$),
 ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, D_2O): δ [ppm] = 105.51 (C1), 74.04 (C2), 70.48 (C4), 67.70 (C5), 59.47 (C3), 57.95 (Me).

5.5.3 Synthese von 6-Amino-6-deoxy-D-galactose-Hydrochlorid

5.5.3.1 6-O-*p*-Toluolsulfonyl-1,2;3,4-di-*O*-isopropyliden-D-galactopyranose (14a)



Literatur: H. Paulsen, K. Steinert., K. Heyns, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1599–1620.^[21]

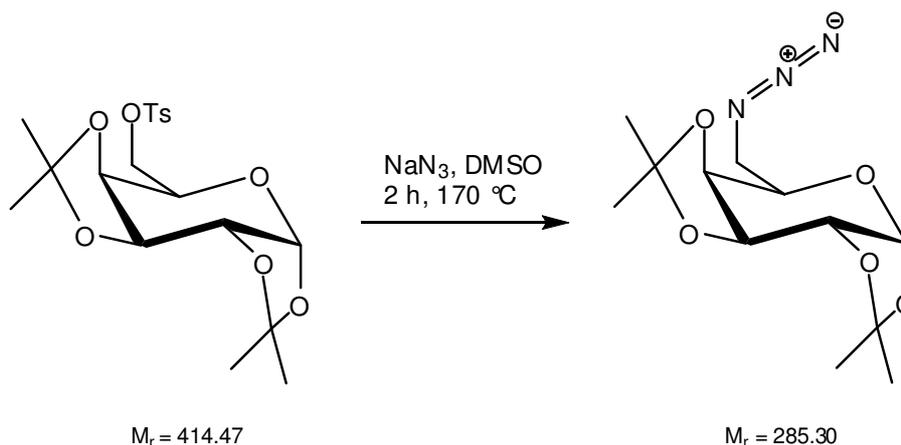
Reagenzien: 1,2;3,4-Di-*O*-isopropyliden-D-galactopyranose, *p*-Toluolsulfonylchlorid, Pyridin, Natriumhydrogencarbonat, Wasser, Chloroform, Magnesiumsulfat.

Durchführung: In einem 500 mL Schlenk Kolben werden 10.0 g (38.4 mmol) 1,2;3,4-Di-*O*-isopropyliden-D-galactopyranose vorgelegt und in 200 mL Pyridin gelöst. Unter Rühren werden 11.0 g (57.6 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid zugegeben. Die hellbraune Lösung färbt sich intensiv gelb. Die Lösung wird bei Raumtemperatur zwei Tage lang gerührt. Hierbei färbt sich die Lösung von gelb nach hellbraun. Anschließend wird eine Lösung aus 6.0 g (71 mmol) Natriumhydrogencarbonat in 200 mL Wasser und Eis zu der Lösung zugegeben und im Eiswasserbad gekühlt. Die Lösung wird dreimal jeweils mit 150 mL Chloroform ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden gesammelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und die zurückbleibende Substanz im Vakuum getrocknet. Der erhaltene Feststoff ist hellgelb und an Luft stabil.

Ausbeute: 14.4 g (34.7 mmol), 90 % der Theorie.

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 145.02 / 132.07 / 130.15 / 127.68 (6C, C_{aromat}) 108.69 / 109.6 (C7 / C8), 95.44 (C1), 69.92–69.09 (C2–C5), 65.60 (C6), 25.69–21.05 (5C, C_{Methyl}).

5.5.3.2 6-Azido-6-deoxy-1,2;3,4-di-*O*-isopropyliden-D-galactopyranose (**14b**)



Literatur: W. Meyer zu Reckendorf, L. Rolf, N. Wassiliadou-Micheli, *Carbohydr. Res.* **1975**, *45*, 307–311.^[36]

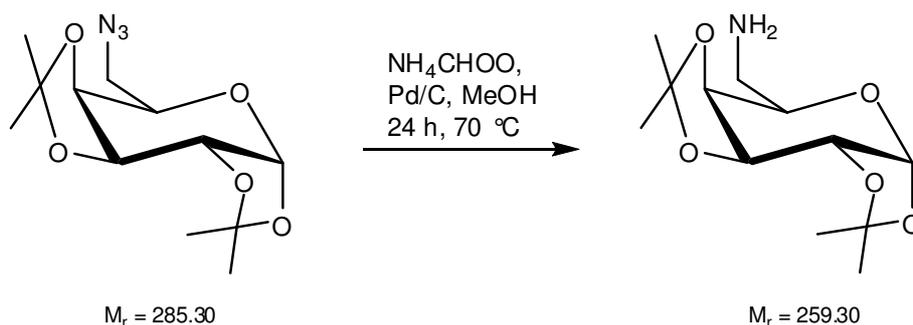
Reagenzien: Natriumazid, Dimethylsulfoxid, Wasser, 6-*O*-*p*-Toluolsulfonyl-1,2;3,4-di-*O*-isopropyliden-D-galactopyranose (**14a**) aus 5.5.3.1, Wasser, Ethylacetat, Magnesiumsulfat.

Durchführung: 14.0 g (33.8 mmol) 6-*O*-*p*-Toluolsulfonyl-1,2;3,4-di-*O*-isopropyliden-D-galactopyranose und 5.0 g (77 mmol) Natriumazid werden in einen Kolben mit 150 mL Dimethylsulfoxid gegeben. Unter Rückfluss wird das Gemisch 2 h lang im Ölbad bei 170 °C erhitzt. Das Azid löst sich dabei unter Bildung einer rotbraunen Lösung, die anschließend auf Raumtemperatur gekühlt wird. Nach Zugabe von 100 mL Wasser wird das Gemisch dreimal jeweils mit 200 mL Ethylacetat ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden gesammelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der zurückbleibende ölige Rückstand im Vakuum getrocknet. Das goldgelbe viskose Produkt ist luftstabil.

Ausbeute: 8.0 g (28 mmol), 83 % der Theorie.

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 108.78–107.59 ppm (C7 / C8), 95.69 (C1), 72.50–66.86 (C2–C5), 50.25 (C6), 25.83–24.18 (4C, C_qCH₃).

5.5.3.3 6-Amino-6-deoxy-1,2;3,4-di-*O*-isopropyliden-D-galactopyranose (15)



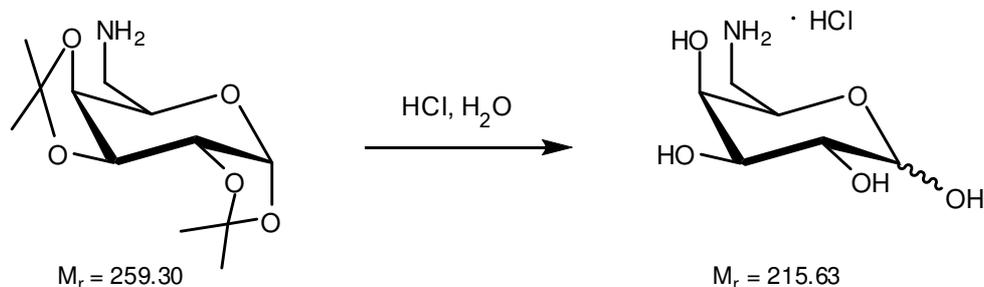
Reagenzien: 6-Azido-6-deoxy-1,2;3,4-di-*O*-isopropyliden-D-galactopyranose (**14b**) aus 5.5.3.2, Methanol, Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd), Ammoniumformiat.

Durchführung: 7.5 g (26 mmol) 6-Azido-6-deoxy-1,2;3,4-di-*O*-isopropyliden-D-galactopyranose werden in einen Schlenkkolben vorgelegt und in 200 mL Methanol gelöst. Anschließend werden 5.5 g (87 mmol) Ammoniumformiat und 0.5 g Pd/C (10 % Pd) zugegeben und 24 h unter Rückfluss erhitzt. Die Ammoniumsalze, die sich während der Reaktion im Rückflusskühler abscheiden, werden mit Wasser in ein separates Gefäß gespült, um eine Verstopfung des Kühlers zu vermeiden. Nach der Reaktion wird der Katalysator abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das überschüssige Ammoniumformiat wird im Hochvakuum bei gleichzeitigem Erwärmen auf 50–60 °C entfernt.

Ausbeute: 5.8 g (22 mmol), 85 % der Theorie.

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, CD_3OD): δ [ppm] = 110.88–110.22 ppm (C7 / C8), 97.55 (C1), 72.63–65.95 (C2–C5), 41.17 (C6), 26.26–24.46 (4C, C_qCH_3).

5.5.3.4 6-Amino-6-deoxy-D-galactose-Hydrochlorid (16)



Reagenzien: 6-Amino-6-deoxy-1,2;3,4-di-*O*-isopropyliden-D-galactopyranose (**15**) aus 5.5.3.3, 6 M Salzsäure, Aktivkohle, Celite® Filter Cel.

Durchführung: 5.5 g (21 mmol) 6-Amino-6-deoxy-1,2;3,4-di-*O*-isopropyliden-D-galactopyranose werden in 50 mL 6 M Salzsäure gelöst und 15 min bei 60 °C gerührt, wobei sich die Lösung tiefbraun färbt. Nach Abkühlen wird die Salzsäure im Vakuum entfernt, der Rückstand in 50 mL Wasser aufgenommen, 1 g feine Aktivkohle hinzugegeben und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle mit Hilfe von Celite® Filter Cel abgenutscht und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält das Produkt als zähen, braunen Feststoff.

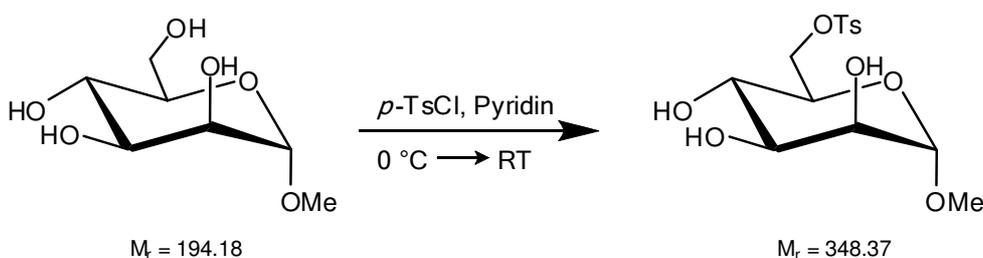
Ausbeute: 2.30 g (10.7 mmol), 50 % der Theorie.

Analytik:

- 6-Amino-6-deoxy-β-D-galactopyranose-Hydrochlorid (**16βp**):
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, H₂O): δ [ppm] = 97.02 (C1), 73.16 (C5), 72.28 (C3), 71.39 (C2), 69.92 (C4), 40.05 (C6).
- 6-Amino-6-deoxy-α-D-galactopyranose-Hydrochlorid (**16αp**):
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, H₂O): δ [ppm] = 92.94 (C1), 70.48 (C5), 69.54 (C4), 68.72 (C3), 66.83 (C2), 41.18 (C6).

5.5.4 Synthese von Methyl-6-amino-6-deoxy-α-D-mannopyranosid

5.5.4.1 Methyl-6-*O*-*p*-toluolsulfonyl-α-D-mannopyranosid (17)



Literatur: H. Paulsen, K. Steinert, K. Heyns, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1599–1620.^[21]

Reagenzien: Methyl-α-D-mannopyranosid, *p*-Toluolsulfonylchlorid, Pyridin, Chloroform, Benzol, Natriumcarbonat, Wasser, Magnesiumsulfat.

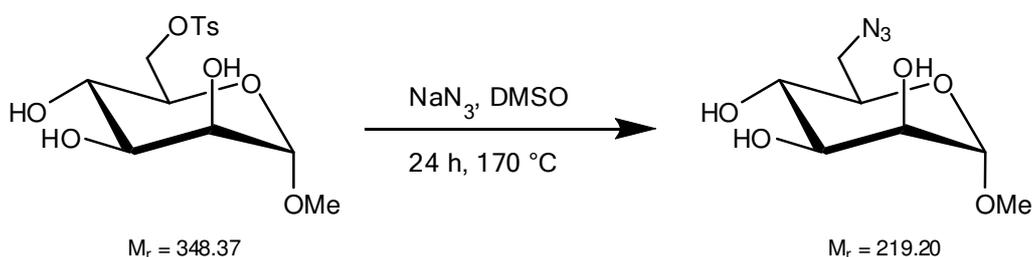
Durchführung: In einem 500-mL-Schlenkkolben werden 30.0 g (155 mmol) Methyl-α-D-mannopyranosid in 300 mL Pyridin vorgelegt und bei 0 °C 28 g (0.15 mol, 0.95 Äq.) *p*-Toluolsulfonylchlorid langsam zugegeben. Die Reaktionslösung wird 24 h bei RT gerührt. Anschließend werden 400 mL Chloroform dazugegeben und mit wässriger Natriumcarbonat-Lösung dreimal mit jeweils 100 mL gewaschen. Die organische Phase wird gesammelt, über

Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Der ölige Rückstand wird unter verminderten Druck (10^{-3} mbar) getrocknet. Der Feststoff wird in Benzol umkristallisiert und das Produkt als viskoser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 22.0 g (63.2 mmol), 43 % der Theorie.

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 144.91 / 130.15 / 127.65 (6C, C_{aromat}), 101.20 (C1), 70.83–70.08 (C2–C5), 66.41 (C6), 54.19 (OMe).

5.5.4.2 Methyl-6-azido-6-deoxy- α -D-mannopyranosid (18)



Literatur: W. Meyer zu Reckendorf, L. Rolf, N. Wassiliadou-Micheli, *Carbohydr. Res.* **1975**, *45*, 307–311.^[36]

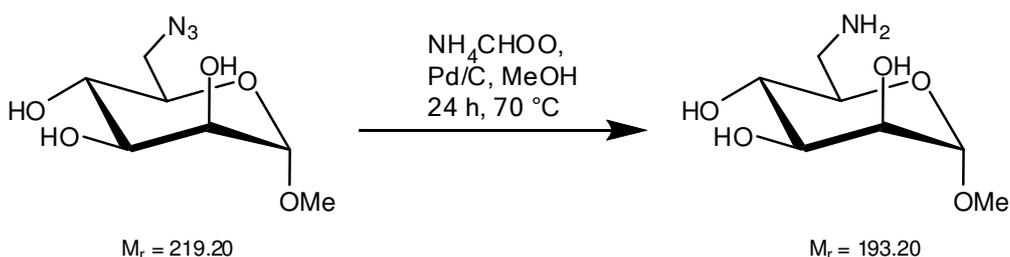
Reagenzien: Methyl-6-*O-p*-toluolsulfonyl- α -D-mannopyranosid (17) aus 5.5.4.1, Wasser, Natriumazid, Dimethylsulfoxid, Chloroform.

Durchführung: In einem 250-mL-Kolben werden 22.0 g (63.2 mmol) Methyl-6-*O-p*-toluolsulfonyl- α -D-mannopyranosid und 10.0 g (154 mmol, 2.5 Äq.) Natriumazid eingewogen und in 100 mL Dimethylsulfoxid gelöst. Das Gemisch wird unter Rückfluss 24 h erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird in 400 mL Chloroform und 100 mL Wasser gelöst und die organische Phase dreimal mit 100 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wird gesammelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt.

Ausbeute: 9.5 g (43 mmol), 69 % der Theorie.

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, CD_3OD): δ [ppm] = 102.62 ppm (C1), 73.55–69.12 (C2–C5), 55.39 (OMe), 52.77 (C6).

5.5.4.3 Methyl-6-amino-6-deoxy- α -D-mannopyranosid (19)



Reagenzien: Methyl-6-azido-6-deoxy- α -D-mannopyranosid (**18**) aus 5.5.4.2, Methanol, Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd), Ammoniumformiat.

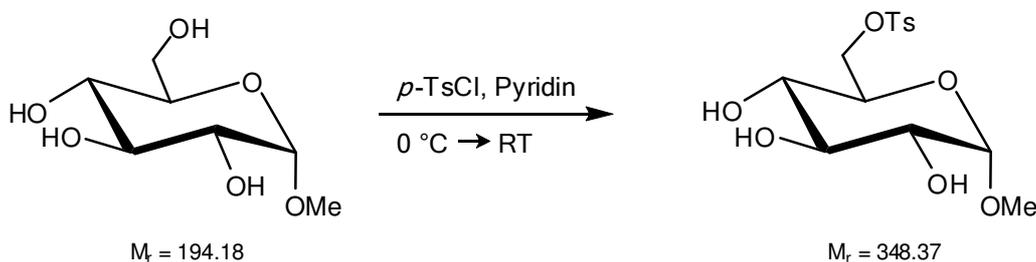
Durchführung: 9.5 g (43 mmol) Methyl-6-azido-6-deoxy- α -D-mannopyranosid und 17.0 g (270 mmol) Ammoniumformiat werden in einen Schlenk Kolben vorgelegt und in 200 mL Methanol aufgeschlämmt. Anschließend werden 400 mg Pd/C (10 % Pd) zugegeben und 24 h unter Rückfluss erhitzt. Die Ammoniumsalze, die sich während der Reaktion im Rückflusskühler abscheiden, werden mit Wasser in ein separates Gefäß gespült, um eine Verstopfung des Kühlers zu vermeiden. Nach der Reaktion wird der Katalysator abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das überschüssige Ammoniumformiat wird im Hochvakuum bei 50–60 °C entfernt.

Ausbeute: 6.3 g (33 mmol), 75 % der Theorie.

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, H_2O): δ [ppm] = 101.73 ppm (C1), 70.80 (C4), 70.50 (C3), 69.11 (C2), 68.97 (C5), 55.78 (OMe), 41.30 (C6).

5.5.5 Synthese von Methyl-6-amino-6-deoxy- α -D-glucopyranosid

5.5.5.1 Methyl-6-*O*-*p*-toluolsulfonyl- α -D-glucopyranosid (**20**)



Literatur: H. Paulsen, K. Steinert, K. Heyns, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1599–1620.^[21]

Reagenzien: Methyl- α -D-glucopyranosid, *p*-Toluolsulfonylchlorid, Pyridin, Wasser, Benzol, Kaliumhydrogensulfat, Natriumhydrogencarbonat, Aktivkohle.

Durchführung: 30.0 g (155 mmol) Methyl- α -D-glucopyranosid werden in 300 mL Pyridin gelöst und bei 0 °C 26.5 g (139 mmol, 0.9 Äq.) *p*-Toluolsulfonylchlorid langsam unter kräftigem Rühren hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird 24 h bei RT gerührt. Anschließend werden 400 mL Chloroform dazugegeben und mit wässriger Natriumcarbonat-Lösung dreimal mit jeweils 100 mL gewaschen. Die organische Phase wird gesammelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Der viskose Rückstand wird in 250 mL Benzol umkristallisiert. Der farblose Feststoff wird unter verminderten Druck (10^{-3} mbar) getrocknet und in Wasser umkristallisiert. Es können Kristalle von Methyl-6-*O*-*p*-toluolsulfonyl- α -D-glucopyranosid \cdot 2 H₂O [**20** \cdot 2 H₂O] (Raumgruppe *P2*₁) erhalten werden, die zu einer Einkristallröntgenstrukturanalyse herangezogen werden können.

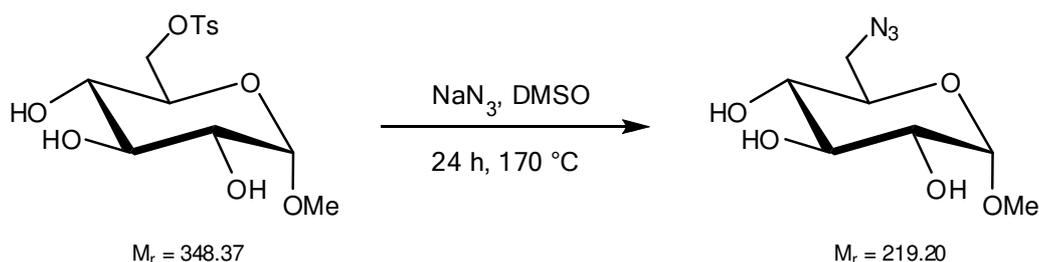
Ausbeute: 34.4 g (98.7 mmol), 71 % der Theorie.

Analytik:

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 7.77 (d, 2H, *H*_{aromat}, ³*J* = 8.3 Hz), 7.48 (d, 2H, *H*_{aromat}, ³*J* = 8.5 Hz), 4.48 (d, 1H, *H*₁, ³*J*_{1,2} = 3.6 Hz), 4.22 (dd, 1H, *H*_{6a}, ³*J*_{5,6a} \approx 1.8 Hz, ²*J*_{6a,6b} = -10.4 Hz), 4.06 (dd, 1H, *H*_{6b}, ³*J*_{5,6b} = 6.3 Hz), 3.49 (sp, 1H, *H*₅), 3.33 (t, 1H, *H*₃, ³*J*_{3,4} = 9.2 Hz), 3.20 (s, 3H, *OMe*), 3.14 (dd, 1H, *H*₂, ³*J*_{2,3} = 9.6 Hz), 3.00 (t, 1H, *H*₄, ³*J*_{4,5} \approx 9.6 Hz), 2.41 (s, 3H, Me_{Tosyl}).

¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 144.97/132.41/130.19/127.66 (6C, *C*_{aromat}), 99.79 ppm (*C*₁), 73.09 (*C*₃), 71.64 (*C*₂), 70.36 (*C*₆), 69.80 (*C*₄), 69.46 (*C*₅) 54.58 (*OMe*), 21.16 (Me_{Tosyl}).

5.5.5.2 Methyl-6-azido-6-deoxy- α -D-glucopyranosid (21)



Literatur: W. Meyer zu Reckendorf, L. Rolf, N. Wassiliadou-Micheli, *Carbohydr. Res.* **1975**, *45*, 307–311.^[36]

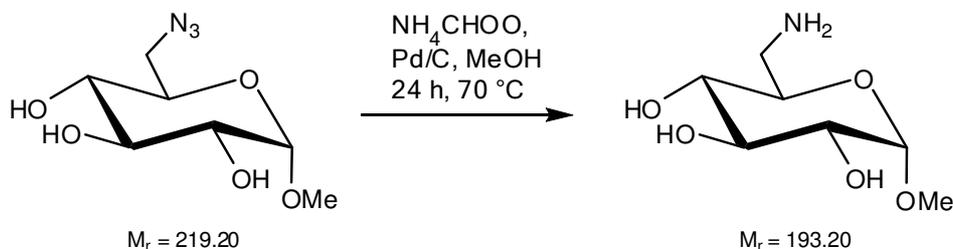
Reagenzien: Methyl-6-*O*-*p*-toluolsulfonyl- α -D-glucopyranosid (**20**) aus 5.5.5.1, Natriumazid, Dimethylsulfoxid, Aceton.

Durchführung: 17.4 g (50.0 mmol) Methyl-6-*O*-*p*-toluolsulfonyl- α -D-glucopyranosid und 10.0 g (154 mmol) Natriumazid werden in einen Schlenk Kolben eingewogen und in 100 mL DMSO aufgeschlämmt. Unter Rückfluss wird das Gemisch bei 170 °C 24 h erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird in 300 mL Ethylacetat und 100 mL Wasser gelöst. Die organische Phase wird dreimal jeweils mit 100 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Das Produkt wird als brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 7.3 g (33 mmol), 65 % der Theorie.

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, DMSO): δ [ppm] = 100.99 ppm (C1), 74.66–72.00 (C2–C5), 56.83 (OMe), 52.53 (C6).

5.5.5.3 Methyl-6-amino-6-deoxy- α -D-glucopyranosid (22)



Reagenzien: Methyl-6-azido-6-deoxy- α -D-glucopyranosid (**21**) aus 5.5.5.2, Ethylacetat, Methanol, Ammoniumformiat.

Durchführung: 7.3 g (33 mmol) Methyl-6-azido-6-deoxy- α -D-glucopyranosid und 15.0 g Ammoniumformiat werden in 200 mL Methanol aufgeschlämmt. Anschließend werden 400 mg Pd/C (10 % Pd) zugegeben und 24 h unter Rückfluss erhitzt. Die Ammoniumsalze, die sich während der Reaktion im Rückflusskühler abscheiden, werden mit Wasser in ein separates Gefäß gespült, um eine Verstopfung des Kühlers zu vermeiden. Nach der Reaktion wird der Katalysator abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das überschüssige Ammoniumformiat wird im Hochvakuum bei 50–60 °C entfernt.

Ausbeute: 5.9 g (31 mmol), 91 % der Theorie.

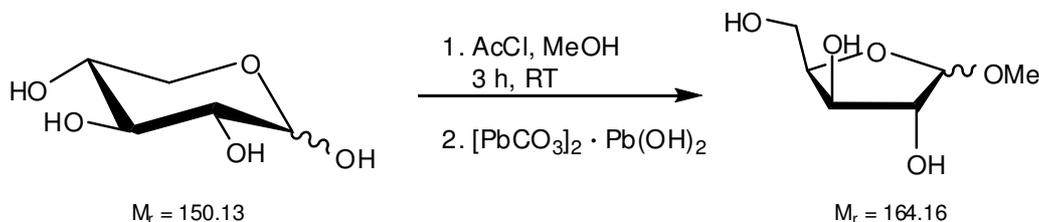
Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ [ppm] = 4.84 (d, 1H, $H1$, $^3J_{1,2} = 3.6$ Hz), 3.81 (dt, 1H, $H5$, $^3J_{4,5} = 9.6$ Hz, $^3J_{5,6a} = 2.8$ Hz), 3.65 (t, 1H, $H3$, $^3J_{2,3} = ^3J_{3,4} = 9.6$ Hz), 3.58 (dd, 1H, $H2$), 3.45 (sp, 1H, $H6a$), 3.42 (s, 3H, Me), 3.31 (t, 1H, $H4$), 3.13 (dd, 1H, $H6b$, $^3J_{5,6b} = 9.1$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -13.2$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, D_2O): δ [ppm] = 99.44 (C1), 72.73 (C3), 71.43 (C4), 71.08 (C2), 67.57 (C5), 55.49 (OMe), 40.61 (C6).

5.5.6 Synthese von D-Lyxosamin-Hydrochlorid

5.5.6.1 Methyl-D-xylofuranosid (23)



Literatur: M. A. Thomé, M. B. Giudicelli, D. Picq, D. Anker, *J. Carbohydr. Chem.* **1991**, 10(5), 923–926.^[37]

Reagenzien: D-Xylose, Acetylchlorid, Methanol, basisches Blei(II)-carbonat.

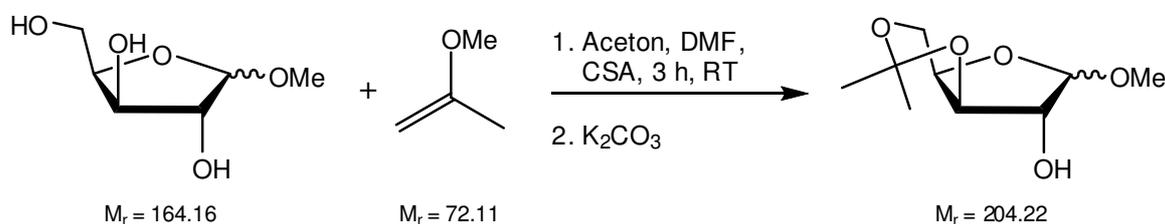
Durchführung: Zu D-Xylose (50 g, 0.33 mol) in Methanol (600 mL) wird Acetylchlorid (5.0 mL, $\rho = 1.105$, 70 mmol) zugegeben und 3 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei der Zucker langsam in Lösung geht. Nach Zugabe von basischem Blei(II)-carbonat (35 g, 45 mmol) wird die farblose Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration mit einem Spritzenfilter und Entfernen des Methanols *in vacuo* wird ein in etwa äquimolares Anomerengemisch als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 51.9 g (0.32 mol, 96 %).

Analytik:

- Methyl- β -D-xylofuranosid (**23 β f**):
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 109.66 (C1), 82.75 (C4), 81.09 (C2), 75.42 (C3), 61.09 (C5), 54.88 (OMe).
- Methyl- α -D-xylofuranosid (**23 α f**):
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 102.41 (C1), 79.02 (C4), 77.85 (C2), 75.97 (C3), 60.98 (C5), 55.15 (OMe).

5.5.6.2 3,5-O-Isopropyliden-methyl-D-xylofuranosid (24)



Literatur: M. A. Thomé, M. B. Giudicelli, D. Picq, D. Anker, *J. Carbohydr. Chem.* **1991**, *10*(5), 923–926.^[37]

Reagenzien: Methyl-D-xylofuranosid (**23**) aus 5.5.6.1, D-(+)-Camphersulfonsäure, Aceton, 2-Methoxypropen, Dimethylformamid, Kaliumcarbonat.

Durchführung: Zu einer Lösung von Methyl-D-xylofuranosid (51.0 g, 0.3 mol) und D-(+)-Camphersulfonsäure (0.50 g, 2.2 mmol) in Aceton (500 mL) und Dimethylformamid (50 mL) wird bei 0 °C 2-Methoxypropen (33.4 mL, $\rho = 0.766$, 0.35 mol) zugegeben und 3 h bei selbiger Temperatur gerührt. Nach Zugabe von Kaliumcarbonat (0.50 g 3.6 mmol) und einer weiteren Stunde Rühren wird das Lösemittel *in vacuo* entfernt, Diethylether (200 mL) zugesetzt und von einem gelben Feststoff abfiltriert. Nach Entfernen des Ethers *in vacuo* kann ein in etwa äquimolares Anomerengemisch als farbloses Öl isoliert werden.

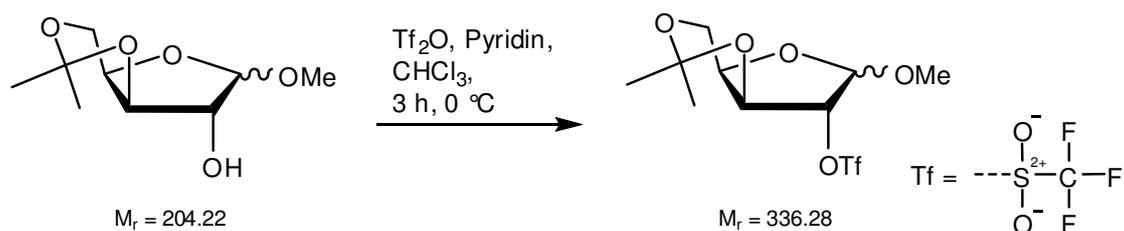
Ausbeute: 50.4 g (0.25 mol, 80 %).

Analytik:

R_f (DCM/MeOH 15:1) = 0.35, 0.47 (α - und β -Anomer).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 110.44 (C1 β), 103.55 (C1 α), 97.17 (2C, C $_q$), 79.62, 76.19, 75.44, 74.75, 73.36, 70.50, 60.09 (C5 β), 59.1 (C5 α), 55.43 (OMe $^\beta$), 54.50 (OMe $^\alpha$), 28.13 (C $_q$ CH $_3$), 27.66 (C $_q$ CH $_3$), 20.37 (C $_q$ CH $_3$), 20.17 (C $_q$ CH $_3$).

5.5.6.3 3,5-*O*-Isopropyliden-2-*O*-trifluormethansulfonyl-methyl-D-xylofuranosid (25)



Literatur: G. W. J. Fleet, P. W. Smith, *Tetrahedron* **1986**, 42(20), 5685–5692.^[58]

Reagenzien: 3,5-*O*-Isopropyliden-methyl-D-xylofuranosid (**24**) aus 5.5.6.2, Chloroform, Pyridin, Trifluormethansulfonsäureanhydrid, Dichlormethan.

Durchführung: Zu einer Lösung von 3,5-*O*-Isopropyliden-methyl-D-xylofuranosid (10.4 g, 50.9 mmol) in Chloroform (100 mL) und Pyridin (100 mL) wird bei 0 °C Trifluormethansulfonsäureanhydrid (11.5 mL, $\rho = 1.677 \text{ g/cm}^3$, 68.4 mmol) zugegeben und 3 h bei 0 °C gerührt. Zur rotbraunen Reaktionslösung werden 7.5 g Kaliumcarbonat in 100 mL Wasser zugegeben. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan ($3 \times 150 \text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit einer gesättigten, wässrigen Natriumchlorid-Lösung ($2 \times 50 \text{ mL}$) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Das äquimolare Anomerengemisch wird als rotbraunes Öl erhalten.

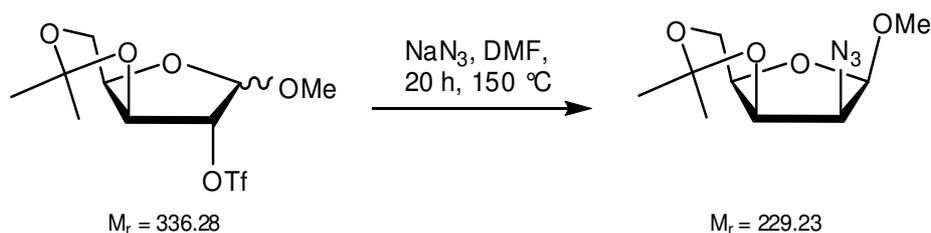
Ausbeute: 16.3 g (48.5 mmol, 95 %).

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 5.33 (d, 1H, $H1\alpha$, $^3J_{1,2} = 4.4 \text{ Hz}$), 5.19 (d, 1H, $H1\beta$, $^3J_{1,2} = 0.9 \text{ Hz}$), 5.13 (d, 1H, $H2\alpha$), 4.96 (s, 1H, $H2\beta$), 4.62 (sp, 1H, $H3\beta$), 4.59 (d, 1H, $H3\alpha$, $^3J_{3,4} = 3.9 \text{ Hz}$), 4.14 (dd, 1H, $H4\alpha$, $^3J_{4,5} = 7.7 \text{ Hz}$), 4.07–4.00 (sp, 3H, $H5\alpha$, $H4\beta$), 3.81–3.73 (sp, 2H, $H5\beta$), 3.41 (s, 3H, OCH_3^a), 3.37 (s, 3H, OCH_3^b), 1.40 (s, 3H, C_qCH_3^a), 1.39 (s, 3H, C_qCH_3^c), 1.28 (s, 3H, C_qCH_3^b), 1.26 (s, 3H, C_qCH_3^d).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 122.69/119.55/116.32/113.20 (q, CF_3 , $^1J_{\text{C,F}} \approx 320 \text{ Hz}$), 106.00 ($\text{C}1\beta$), 100.50 ($\text{C}1\alpha$), 98.15 (C_q), 98.10 (C_q), 93.00 ($\text{C}2\beta$), 89.04 ($\text{C}2\alpha$), 72.85 (2C, $\text{C}4\alpha/\beta$), 72.13 ($\text{C}3\beta$), 70.36 ($\text{C}3\alpha$), 59.35 ($\text{C}5\beta$), 59.20 ($\text{C}5\alpha$), 56.00 (OCH_3), 55.22 (OCH_3), 28.00 (C_qCH_3), 27.58 (C_qCH_3), 20.25 (C_qCH_3), 20.01 (C_qCH_3).

5.5.6.4 2-Azido-2-deoxy-3,5-*O*-isopropyliden-*O*-methyl- β -D-lyxofuranosid (26)



Literatur: G. W. J. Fleet, P. W. Smith, *Tetrahedron* **1986**, 42(20), 5685–5692.^[58]

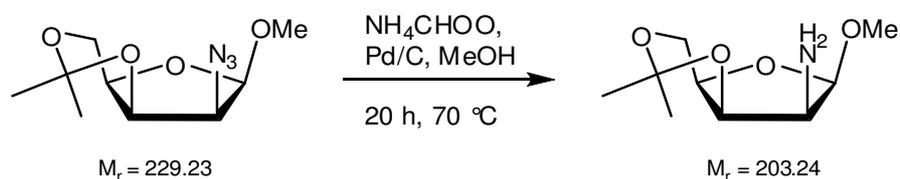
Reagenzien: 3,5-*O*-Isopropyliden-2-trifluormethansulfonyl-methyl-D-xylofuranosid (**25**) aus 5.5.6.3, Natriumazid, Dimethylformamid.

Durchführung: Eine Lösung aus 3,5-*O*-Isopropyliden-2-trifluormethansulfonyl-methyl-D-xylofuranosid (16.0 g, 47.6 mmol) und Natriumazid (9.3 g, 0.14 mol, 3 Äq.) in Dimethylformamid (200 mL) werden 20 h bei 150 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels *in vacuo* werden 300 mL Wasser zugegeben und mit Ethylacetat (3 × 150 mL) extrahiert. Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösemittels *in vacuo* wird das Produkt als ein rotbraunes Öl erhalten.

Ausbeute: 4.3 g (19 mmol, 39 %).

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 106.09 (C1), 97.05 (C_q), 71.64 (C4), 70.48 (C3), 66.60 (C2), 59.93 (C5), 55.58 (OCH₃), 28.61 (C_qCH₃), 19.06 (C_qCH₃).

5.5.6.5 2-Amino-2-deoxy-3,5-*O*-isopropyliden-methyl- β -D-lyxofuranosid (27)



Reagenzien: 2-Azido-2-deoxy-3,5-*O*-isopropyliden-methyl- β -D-lyxofuranosid (**26**) aus 5.5.6.4, Ammoniumformiat, 10 % Palladium auf Aktivkohle, Methanol.

Durchführung: Eine Suspension aus 2-Azido-2-deoxy-3,5-*O*-isopropyliden-methyl- β -D-lyxofuranosid (4.0 g, 17 mmol), Ammoniumformiat (11.0 g, 0.17 mol, 10 äq) und 10 % Palladium auf Aktivkohle (0.5 g) in Methanol (200 mL) wird 20 h bei 70 °C gerührt. Nach

Abkühlung auf Raumtemperatur wird mit einem Spritzenfilter filtriert und das Methanol *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (EtOAc → EtOAc/MeOH 3:2) wird das Produkt als farbloses Öl erhalten.

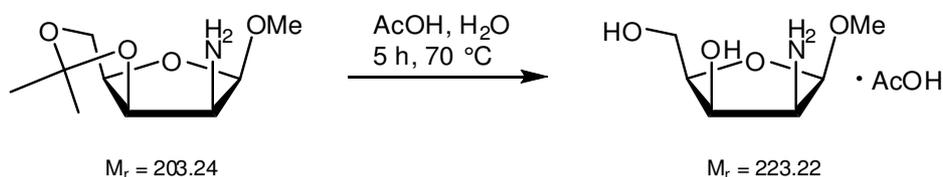
Ausbeute: 1.5 g (7.4 mmol, 42 %).

Analytik:

R_f (EtOAc/MeOH 3:2) = 0.45.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, CD_3OD): δ [ppm] = 108.09 (C1), 99.38 (C_q), 73.55 (C4), 70.00 (C3), 61.16 (C5), 60.91 (C2), 56.47 (OMe), 28.98 (C_qCH₃), 19.44 (C_qCH₃).

5.5.6.6 2-Amino-2-deoxy-methyl- β -D-lyxofuranosid-Hydroacetat (28)



Reagenzien: 2-Amino-2-deoxy-3,5-*O*-isopropyliden-methyl- β -D-lyxofuranosid (27) aus 5.5.6.5, 25 % Essigsäure.

Durchführung: 2-Amino-2-deoxy-3,5-*O*-isopropyliden-methyl- β -D-lyxofuranosid (1.5 g, 7.4 mmol) wird 5 h in 25 % Essigsäure (20 mL) bei 70 °C gerührt. Nach Entfernen der Essigsäure *in vacuo* wird das Produkt als farbloser Feststoff erhalten.

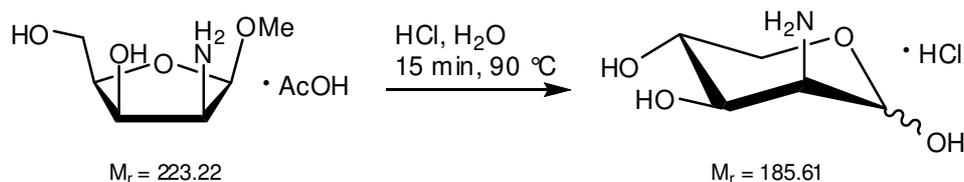
Ausbeute: 1.5 g (6.7 mmol, 91 %).

Analytik:

^1H -NMR (400 MHz, D_2O): δ [ppm] = 5.15 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2} = 3.2$ Hz), 4.61 (dd, 1H, H3, $^3J_{2,3} \approx ^3J_{3,4} \approx 5.4$ Hz), 4.30 (dt, 1H, H4, $^3J_{4,5} = 4.3$ Hz), 3.85–3.74 (sp, 2H, H5), 3.62 (dd, 1H, H2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [ppm] = 180.00 (CH_3COO), 105.26 (C1), 81.29 (C4), 69.60 (C3), 59.71 (C5), 58.12 (C2), 56.39 (OCH_3), 22.66 (CH_3COO).

5.5.6.7 D-Lyxosamin-Hydrochlorid (29)



Reagenzien: 2-Amino-2-deoxy-methyl- β -D-lyxofuranosid-Hydroacetat (**28**) aus 5.5.6.6, Wasser, 6 M Salzsäure.

Durchführung: 1.4 g (6.3 mmol) 2-Amino-2-deoxy-methyl- β -D-lyxofuranosid Hydroacetat werden in 20 mL 6 M Salzsäure aufgelöst und für 15 min auf 90 °C erwärmt. Nach Abkühlen wird die Lösung filtriert und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt wird als leicht verunreinigter brauner Feststoff erhalten.

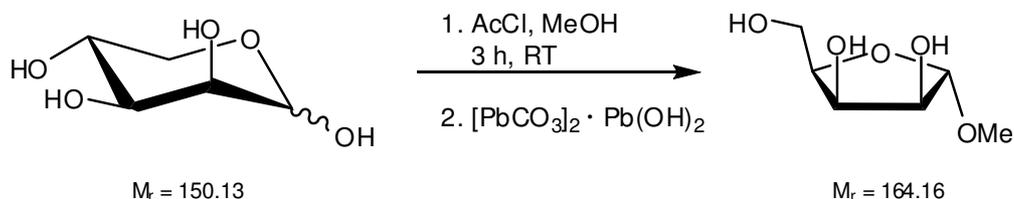
Ausbeute: 0.90 g (4.8 mmol, 77 %).

Analytik:

- α -D-Lyxosamin-Hydrochlorid (**29 α p**):
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 90.78 (C1), 68.33 (C3), 66.88 (C4), 62.20 (C5), 52.13 (C2).
- β -D-Lyxosamin-Hydrochlorid (**29 β p**):
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 91.21 (C1), 67.98 (C3/C4), 65.22 (C5), 52.95 (C2).

5.5.7 Synthese von D-Xylosamin-Hydrochlorid

5.5.7.1 Methyl- α -D-lyxofuranosid (30)



Literatur: M. A. Thomé, M. B. Giudicelli, D. Picq, D. Anker, *J. Carbohydr. Chem.* **1991**, 10(5), 923–926.^[37]

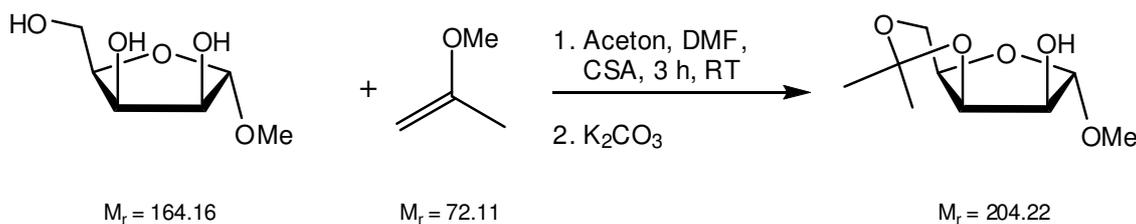
Reagenzien: D-Lyxose, Acetylchlorid, Methanol, basisches Blei(II)-carbonat.

Durchführung: Zu D-Lyxose (7.5 g, 50 mmol) in Methanol (200 mL) werden 1.0 mL (14 mmol, $\rho = 1.105$) Acetylchlorid zugegeben und 3 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei der Zucker langsam in Lösung geht. Nach Zugabe von 15.0 g (19.3 mmol) basischem Blei(II)-carbonat wird die Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration mit einem Spritzenfilter und Entfernen des Methanols *in vacuo* wird das Produkt mit geringfügigen Verunreinigungen an Methyl- β -D-Lyxofuranosid erhalten und ohne weitere Reinigungsschritte umgesetzt (siehe 5.5.7.2).

Ausbeute: 8.0 g (49 mmol, 97 %).

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, D_2O): δ [ppm] = 108.58 (C1), 80.82 (C4), 76.51 (C2), 71.56 (C3), 60.69 (C5), 56.36 (OMe).

5.5.7.2 3,5-O-Isopropyliden-methyl- α -D-lyxofuranosid (31)



Literatur: M. A. Thomé, M. B. Giudicelli, D. Picq, D. Anker, *J. Carbohydr. Chem.* **1991**, *10*(5), 923–926.^[37]

Reagenzien: Methyl- α -D-lyxofuranosid (30) aus 5.5.7.1, D-(+)-Camphersulfonsäure, 2-Methoxypropen, Aceton, Dimethylaformamid, Kaliumcarbonat.

Durchführung: Zu einer Lösung von ungereinigtem Methyl- α -D-lyxofuranosid (8.0 g, 49 mmol) und D-(+)-Camphersulfonsäure (0.2 g, 0.9 mmol) in Aceton (200 mL) und Dimethylaformamid (50 mL) werden bei 0 °C 5.1 mL (54 mmol) 2-Methoxypropen zugegeben und 20 h bei selbiger Temperatur gerührt. Nach Zugabe von 0.50 g (3.6 mmol) Kaliumcarbonat und einer weiteren Stunde Rühren wird das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Nach Zugabe von 100 mL Diethylether wird der Feststoff abfiltriert und die Lösemittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt wird leicht verunreinigt als farbloses Öl erhalten.

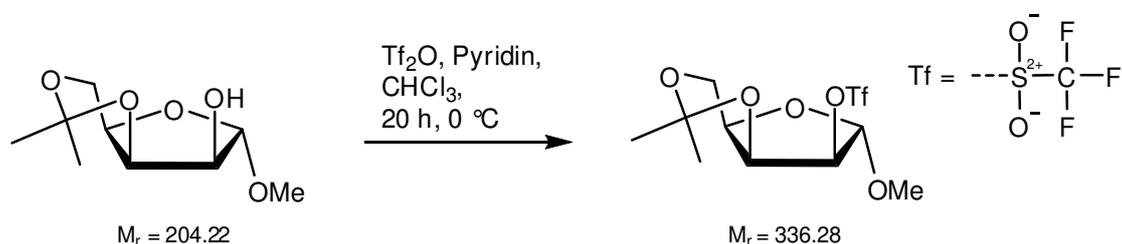
Ausbeute: 6.2 g (30 mmol, 62 %).

Analytik:

R_f (Hex/EtOAc 4:1) = 0.27.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 4.80 (d, 1H, $H1$, $^3J_{1,2} = 5.2$ Hz), 4.16 (dd, 1H, $H3$, $^3J_{2,3} \approx ^3J_{3,4} \approx 4.2$ Hz), 3.96 (sp, 1H, $H5a$), 3.94–3.90 (sp, 1H, $H2$), 3.83 (sp, 1H, $H4$), 3.72–3.68 (dd, 1H, $H5b$, $^3J_{4,5ab} = 1.4$ Hz, $^2J_{5a,5b} = -11.8$ Hz), 3.30 (s, 3H, OCH_3), 1.37 (s, 3H, C_qCH_3), 1.28 (s, 3H, C_qCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.5 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 108.82 (C1), 96.61 (C_q), 77.53 (C2), 70.83 (C4), 69.79 (C3), 60.30 (C5), 55.59 (OCH_3), 29.01 (C_qCH_3), 19.08 (C_qCH_3).

5.5.7.3 3,5-*O*-Isopropyliden-methyl-2-*O*-trifluormethansulfonyl- α -D-lyxofuranosid (32)

Literatur: G. W. J. Fleet, P. W. Smith, *Tetrahedron* **1986**, 42(20), 5685–5692.^[58]

Reagenzien: Trifluormethansulfonsäureanhydrid, Chloroform, 3,5-*O*-Isopropyliden-methyl- α -D-lyxofuranosid (**31**) aus 5.5.7.2, Pyridin, Kaliumcarbonat.

Durchführung: Zu einer Lösung von 6.0 g (29 mmol) 3,5-*O*-Isopropyliden-methyl- α -D-lyxofuranosid in 25 mL Pyridin und 100 mL Chloroform werden 7.4 mL (44 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid bei 0 °C zugegeben und einen Tag bei selbiger Temperatur gerührt. Nach Zugabe von 5 g Kaliumcarbonat in 200 mL Eiswasser wird mit Chloroform (3 \times 150 mL) extrahiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittelgemisch *in vacuo* entfernt. Das Produkt wird als rotbrauner Feststoff erhalten.

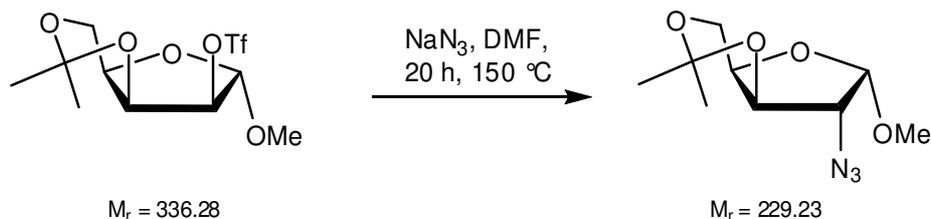
Ausbeute: 9.70 g (28.8 mmol, 98 %).

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 5.32 (dd, 1H, $H2$, $^3J_{1,2} \approx ^3J_{2,3} \approx 4.4$ Hz), 5.27 (d, 1H, $H1$), 4.56 (dd, 1H, $H3$, $^3J_{3,4} = 2.2$ Hz, $^3J_{2,3} = 4.4$ Hz), 4.08 (ddd, 1H, $H4$, $^3J_{3,4} = 2.2$ Hz, $^3J_{4,5} = 2.5$ Hz), 4.05–4.01 (dd, 1H, $H5a$, $^3J_{4,5a} = 2.5$ Hz, $^2J_{5a,5b} = -13.5$ Hz), 3.81–3.78 (dd, 1H, $H5b$, $^3J_{4,5b} = 1.7$ Hz), 3.30 (s, 3H, OCH_3), 1.39 (s, 3H, C_qCH_3), 1.30 (s, 3H, C_qCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 122.71/119.53/116.35/113.17 (q, CF_3 , $^1J_{\text{C,F}} \approx 320$ Hz), 104.93 (C1), 97.30 (C_q), 89.57 (C2), 71.13 (C4), 68.34 (C3), 59.68 (C5), 55.68 (OCH_3), 28.51 (C_qCH_3), 19.04 (C_qCH_3).

5.5.7.4 2-Azido-2-deoxy-3,5-*O*-isopropyliden-methyl- α -D-xylofuranosid (33)



Literatur: G. W. J. Fleet, P. W. Smith, *Tetrahedron* **1986**, 42(20), 5685–5692.^[58]

Reagenzien: 3,5-*O*-Isopropyliden-methyl-2-trifluormethansulfonyl- α -D-lyxofuranosid (32) aus 5.5.7.3, Natriumazid, Dimethylformamid, Ethylacetat, Natriumsulfat.

Durchführung: Eine Lösung aus 9.5 g (28 mmol) 3,5-*O*-Isopropyliden-methyl-2-trifluormethansulfonyl- α -D-lyxofuranosid und 5.6 g (86 mmol) Natriumazid in 100 mL Dimethylformamid wird 1 Tag bei 160 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels *in vacuo* werden 200 mL Wasser zugegeben und mit Ethylacetat (3 × 150 mL) extrahiert. Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösemittelgemisches *in vacuo* wird das Produkt erhalten.

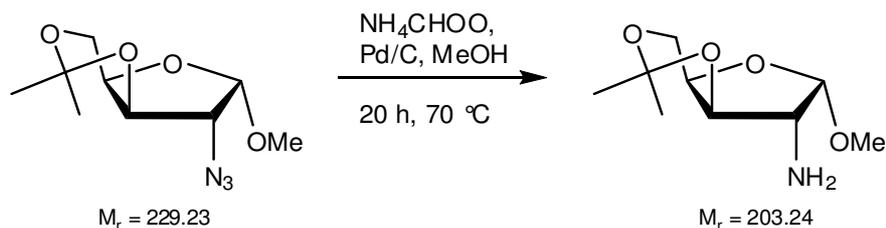
Ausbeute: 3.5 g (15 mmol, 54 %).

Analytik:

^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD): δ [ppm] = 5.26 (d, 1H, $H1$, $^3J_{1,2} = 4.4$ Hz), 4.25 (sp, 1H, $H3$), 4.06–4.02 (m, 1H, $H5a$), 4.03–4.02 (sp, 1H, $H4$), 3.95 (dd, 1H, $H2$, $^3J_{2,3} = 3.3$ Hz), 3.82–3.79 (sp, 1H, $H5b$), 3.49 (s, 3H, OCH_3), 1.41 (s, 3H, C_qCH_3), 1.32 (s, 3H, C_qCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, CD_3OD): δ [ppm] = 105.85 (C1), 99.50 (C_q), 75.22 (C3), 72.87 (C4), 68.38 (C2), 61.31 (C5), 56.70 (OCH_3), 28.41 (C_qCH_3), 20.50 (C_qCH_3).

5.5.7.5 2-Amino-2-deoxy-3,5-*O*-isopropyliden-methyl- α -D-xylofuranosid (34)



Reagenzien: 2-Azido-2-deoxy-3,5-*O*-isopropyliden-methyl- α -D-xylofuranosid (33) aus 5.5.7.4, Ammoniumformiat, 10 % Palladium auf Aktivkohle, Methanol, Ethylacetat.

Durchführung: Eine Suspension aus 3.4 g (15 mmol) 2-Azido-2-deoxy-3,5-*O*-isopropyliden-methyl- α -D-xylofuranosid, 9.3 g (0.15 mol) Ammoniumformiat und 400 mg 10 % Palladium auf Aktivkohle in 150 mL Methanol wird 1 Tag bei 75 °C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur, Filtration mit einem Spritzenfilter, Entfernen des Methanols *in vacuo* und säulenchromatographischer Reinigung (EtOAc \rightarrow EtOAc/MeOH 3:2) wird das Produkt als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.8 g (8.9 mmol, 60 %).

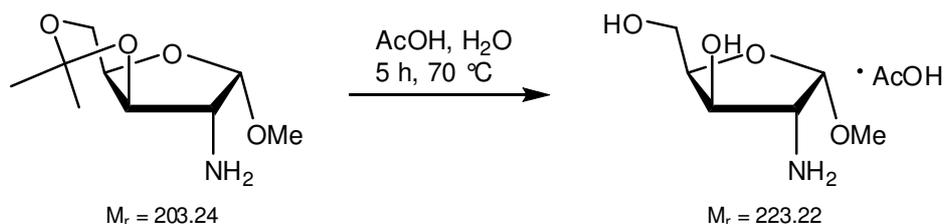
Analytik:

R_f (EtOAc/MeOH 3:2) = 0.33.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): δ [ppm] = 5.18 (d, 1H, $H1$, $^3J_{1,2} = 5.2$ Hz), 4.36–4.35 (sp, 1H, $H3$), 4.12–4.07 (sp, 2H, $H4$, $H5a$), 3.86–3.81 (sp, 1H, $H5b$), 3.63 (dd, 1H, $H2$, $^3J_{2,3} = 1.4$ Hz), 1.43 (s, 3H, C_qCH_3), 1.33 (s, 3H, C_qCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3OD): δ [ppm] = 102.77 (C1), 99.75 (C_q), 75.30 (C3), 72.34 (C4), 60.90 (C5), 60.76 (C2), 56.09 (OCH_3), 28.07 (C_qCH_3), 20.74 (C_qCH_3).

5.5.7.6 2-Amino-2-deoxy-methyl- α -D-xylofuranosid-Hydroacetat (35)



Reagenzien: 2-Amino-2-deoxy-3,5-*O*-isopropyliden-methyl- α -D-xylofuranosid (34) aus 5.5.7.5, 25 % Essigsäure.

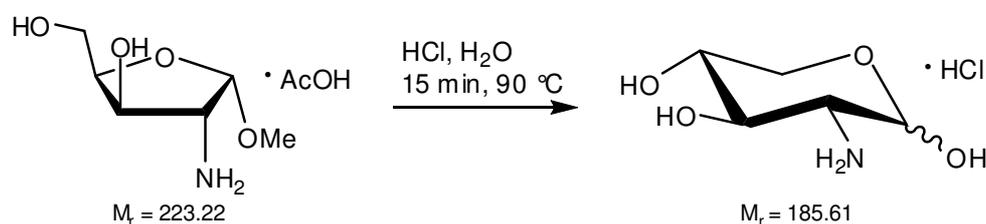
Durchführung: Eine Lösung von 1.7 g (8.4 mmol) 2-Amino-2-deoxy-3,5-*O*-isopropyliden-methyl- α -D-xylofuranosid in 20 mL 25 % Essigsäure wird 5 h bei 70 °C gerührt und die Essigsäure *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 1.6 g (7.2 mmol, 85 %).

Analytik:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, CD_3OD): δ [ppm] = 177.43 (COO), 101.27 (C1), 80.42 (C4), 74.05 (C3), 61.73 (C5), 60.77 (C2), 55.65 (OCH₃), 22.18 (CH₃COO).

5.5.7.7 D-Xylosamin-Hydrochlorid (36)



Reagenzien: 2-Amino-2-deoxy-methyl- α -D-lyxofuranosid-Hydroacetat (**35**) aus 5.5.7.6, 6 M Salzsäure .

Durchführung: 1.5 g (6.7 mmol) 2-Amino-2-deoxy-methyl- α -D-xylofuranosid-Hydroacetat werden in 20 mL 6 M Salzsäure aufgelöst und für 15 min bei 90 °C gerührt. Anschließend wird die Lösung filtriert und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt wird leicht verunreinigt als brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.1 g (5.8 mmol, 80 %).

Analytik:

- β -D-Xylosamin-Hydrochlorid (**36 β p**):
 ^1H -NMR (500 MHz, D_2O): δ [ppm] = 4.87 (d, 1H, *H1*, $^3J_{1,2} = 8.3$ Hz), 4.01–3.98 (dd, 1H, *H5a*, $^3J_{4,5a} = 5.1$ Hz, $^2J_{5a,5b} = -11.5$ Hz), 3.70–3.60 (sp, 2H, *H4*, *H3*), 3.35 (dd, 1H, *H5b*, $^3J_{4,5b} = 10.7$ Hz), 2.98 (dd, 1H, *H2*, $^3J_{2,3} = 9.8$ Hz).
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, D_2O): δ = 94.38 (C1), 72.98 (C3), 70.30 (C4), 66.25 (C5), 57.56 (C2).
- α -D-Xylosamin-Hydrochlorid (**36 α p**):
 ^1H -NMR (500 MHz, D_2O): δ [ppm] = 5.39 (d, 1H, *H1*, $^3J_{1,2} = 3.4$ Hz), 3.83 (dd, 1H, *H3*, $^3J_{2,3} \approx 9.6$ Hz, $^3J_{3,4} \approx 9.0$ Hz), 3.78–3.71 (sp, 2H, *H5a/b*), 3.70–3.60 (sp, 1H, *H4*), 3.28 (dd, 1H, *H2*).
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, D_2O): δ = 90.26 (C1), 70.52 (C3), 70.15 (C4), 62.19 (C5), 55.12 (C2).

5.6 Darstellung und Charakterisierung der Komplexverbindungen

5.6.1 Komplexe mit Pd-en

5.6.1.1 (*R*)-3-Amino-1,2-propandiol

Reagenzien: (*R*)-3-Amino-1,2-propandiol, 0.3 M Ethan-1,2-diamin-dihydroxido-*d*₂-palladium(II)-Lösung in D₂O (aus 5.4.2), 1 M Salzsäure.

Durchführung: 41 mg (0.45 mmol) (*R*)-3-Amino-1,2-propandiol werden mit 0.60 mL (0.60 mmol) 1 M Salzsäure versetzt und für 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung im Vakuum getrocknet. Zu dem gelblichen Feststoff werden 1.50 mL (0.45 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D₂O gegeben und 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C einige Tage stabil ist.

Analytik: [Pd(en)(*R*-Glyc3N2H_{1-κ}O²,N³)]⁺ (**37**):

¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, D₂O): δ [ppm] = 79.26 (C2), 64.05 (C1), 50.82 (C3).

5.6.1.2 (1*S*,2*S*)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol

Reagenzien: (1*S*,2*S*)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol, 0.3 M Ethan-1,2-diamin-dihydroxido-*d*₂-palladium(II)-Lösung in D₂O (aus 5.4.2), 1 M Salzsäure.

Durchführung: 43 mg (0.26 mmol) (1*S*,2*S*)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol werden mit 0.35 mL (0.35 mmol) 1 M Salzsäure versetzt und für 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung im Vakuum getrocknet. Zu dem gelblichen Feststoff werden 0.85 mL (0.26 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D₂O gegeben und 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C einige Tage stabil ist.

Analytik:

- [Pd(en)(1*S*,2*S*-1-Ph-Glyc2N1H_{1-κ}O¹,N²)]⁺ (**38**):

¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, D₂O): δ [ppm] = 142.36/129.45/128.97/127.70 (6C, C_{Phenyl}), 82.03 (C1), 66.04 (C2), 61.74 (C3).

- [Pd(en)(1*S*,2*S*-1-Ph-Glyc2N3H_{1-κ}N²,O³)]⁺ (**39**):

¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, D₂O): δ [ppm] = 141.44/129.55/129.23/127.33 (6C, C_{Phenyl}), 72.95 (C1), 69.94 (C3), 66.19 (C2).

5.6.1.3 D-Glucamin

Reagenzien: D-Glucamin, 0.3 M Ethan-1,2-diamin-dihydroxido-*d*₂-palladium(II)-Lösung in D₂O (aus 5.4.2), 1 M Salzsäure.

Durchführung (allgemein): D-Glucamin wird mit 1 M Salzsäure versetzt und für 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung im Vakuum getrocknet. Zurück bleibt eine klare, gelartige Substanz. Zu dieser wird unter Schutzgas eine 0.3 M Lösung von Pd-en in D₂O gegeben und 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C einige Tage stabil ist.

Eingesetzte Mengen:

	D-Gluc1N	1 M Salzsäure	0.3 M Pd-en in D ₂ O
1:1:1	46 mg (0.25 mmol)	0.35 mL (0.35 mmol)	0.85 mL (0.26 mmol)
1:1:2	27 mg (0.15 mmol)	0.20 mL (0.20 mmol)	1.00 mL (0.30 mmol)
1:1:3	18 mg (0.10 mmol)	0.15 mL (0.15 mmol)	1.00 mL (0.30 mmol)

Analytik (Pd-en : D-Gluc1N 1:1):

[Pd(en)(D-Gluc1N2H₁-κN¹,O²)]⁺ (**40**):

¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, D₂O): δ [ppm] = 80.56 (C2), 72.79 (C5), 71.83 (C4), 71.73 (C3), 63.65 (C6), 50.64 (C1).

Analytik (Pd-en : D-Gluc1N 2:1):

[{Pd(en)}₂(D-Gluc1N2,3,4H₃-κN¹,O²:κO^{3,4})]⁺ (**41**):

¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, D₂O): δ [ppm] = 83.93 (C2), 80.94 (C3/C4), 74.15 (C5), 64.74 (C6), 49.26 (C1).

Analytik (Pd-en : D-Gluc1N 3:1):

[{Pd(en)}₃(D-Gluc1N2,3,4,5,6H₅-κN¹,O²:κO^{3,4}:κO^{5,6})]⁺ (**42**):

¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, D₂O): δ [ppm] = 84.31 (C2), 82.11 (C5), 80.63 (C4), 80.26 (C3), 76.93 (C6), 49.25 (C1).

5.6.1.4 D-Glucosaminsäure

Reagenzien: D-Glucosaminsäure, 0.3 M Ethan-1,2-diamin-dihydroxido-*d*₂-palladium(II)-Lösung in D₂O (aus 5.4.2), 2 M Salpetersäure.

Durchführung (allgemein): D-Glucosaminsäure wird unter Schutzgas in eine 0.3 M Lösung von Pd-en in Wasser gegeben. Anschließend wird 2 M Salpetersäure zugegeben und 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C einige Tage stabil ist.

Eingesetzte Mengen:

	D-Gluc1A2N	2 M Salpetersäure	0.3 M Pd-en in D ₂ O	pH-Wert
1:0:1	53 mg (0.27 mmol)	-	0.90 mL (0.27 mmol)	11
1:0:2	26 mg (0.13 mmol)	-	0.90 mL (0.27 mmol)	12
1:0:3	18 mg (0.09 mmol)	-	0.90 mL (0.27 mmol)	13
1:1:1	53 mg (0.27 mmol)	135 µL (0.27 mmol)	0.90 mL (0.27 mmol)	7.5
1:1:2	26 mg (0.13 mmol)	67 µL (0.13 mmol)	0.90 mL (0.27 mmol)	10
1:1:3	18 mg (0.09 mmol)	45 µL (0.09 mmol)	0.90 mL (0.27 mmol)	12

Analytik (Pd-en : D-Gluc1A2N : HNO₃ 1:1:1):

[Pd(en)(D-Gluc1A2N1H₋₁-κO¹,N²)]⁺ (**45**):

¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, D₂O): δ [ppm] = 185.34 (C1), 72.96 (C4), 71.91 (C5), 70.23 (C3), 63.70 (C6), 62.29 (C2).

Röntgenstrukturanalyse: Durch Sättigung der Reaktionslösung mit Aceton können nach zwei Wochen gelbe Kristalle von [Pd(en)(2,3-*N,O*-Isopropyliden-D-Glc1A2N1H₋₁-κO¹,N²)]nitrat Monohydrat (**45'**NO₃ · H₂O) erhalten werden. Raumgruppe *P2*₁.

Analytik (Pd-en : D-Gluc1A2N : HNO₃ 1:1:0):

- [Pd(en)(D-Gluc1A2N1,3H₋₂-κN²,O³)] (**43**):

¹H-NMR (500 MHz, D₂O): δ [ppm] = 3.86 (dd, 1H, *H3*, ³*J*_{2,3} = 5.3 Hz, ³*J*_{3,4} = 2.4 Hz), 3.75 (dd, 1H, *H6a*, ³*J*_{5,6a} ≈ 4.0 Hz, ²*J*_{6a,6b} ≈ -11.6 Hz), 3.68 (sp, 1H, *H5*), 3.55 (dd, 1H, *H6b*, ³*J*_{5,6b} ≈ 6.2 Hz), 3.54 (dd, 1H, *H4*, ³*J*_{4,5} ≈ 7.1 Hz), 3.38 (d, 1H, *H2*).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, D₂O): δ [ppm] = 177.19 (C1), 81.51 (C3), 73.52 (C4), 73.08 (C5), 66.08 (C2), 63.52 (C6).

- [Pd(en)(D-Gluc1A2N1,4H₋₂-κN²,O⁴)] (**44**):

¹H-NMR (500 MHz, D₂O): δ [ppm] = 4.37 (t, 1H, *H3*, ³*J*_{2,3} ≈ ³*J*_{3,4} ≈ 1 Hz), ≈3.7 (sp, 1H, *H6a*), ≈3.5 (sp, 1H, *H6b*), 3.50–3.44 (m, 1H, *H5*), 3.35 (dd, 1H, *H4*, ³*J*_{4,5} ≈ 8.6 Hz), 3.29 (d, 1H, *H2*).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, D₂O): δ [ppm] = 177.92 (C1), 77.99 (C4), 71.74 (C5), 71.12 (C3), 65.11 (C6), 60.17 (C2).

Röntgenstrukturanalyse: Durch Sättigung der Reaktionslösung mit Aceton können nach zwei Tagen gelbe Kristalle von [Pd(en)(D-Glc1A2N1,3H₋₂-κN²,O³)] Tetrahydrat (**43** · 4 H₂O) erhalten werden. Raumgruppe *P2*₁2₁2₁.

Analytik (Pd-en : D-Gluc1A2N : HNO₃ 2:1:1):

$[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\text{D-Gluc1A2N1,3,4H}_{-3}\text{-}\mu_4\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^4:\mu_4\text{-}\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**47**):

¹H-NMR (500 MHz, D₂O): δ [ppm] = 4.46 (ddd, 1H, *H5*, $^3J_{4,5} \approx 9$ Hz, $^3J_{5,6a} = 2.8$ Hz, $^3J_{5,6b} = 5.8$ Hz), 3.84 (dd, 1H, *H6a*, $^2J_{6a,6b} = -12.0$ Hz), 3.74 (t, 1H, *H3*, $^3J_{2,3} = ^3J_{3,4} < 1$ Hz), 3.62 (dd, 1H, *H6b*), 3.44 (dd, 1H, *H4*), 3.22 (d, 1H, *H2*).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, D₂O): δ [ppm] = 177.91 (C1), 88.09 (C4), 77.33 (C3), 72.87 (C5), 63.93 (C6), 61.90 (C2).

Analytik (Pd-en : D-Gluc1A2N : HNO₃ 2-3:1:0):

$[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\text{D-Gluc1A2N1,3,5,6H}_{-4}\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3:\kappa\text{O}^{5,6})]$ (**46**):

¹H-NMR (500 MHz, D₂O): δ [ppm] = 3.75–3.69 (sp, 2H, *H3*, *H4*), 3.37 (d, 1H, *H2*, $^3J_{2,3} = 5.8$ Hz), 3.31–3.21 (sp, 3H, *H5*, *6a/b*).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, D₂O): δ [ppm] = 177.46 (C1), 81.45 (C5), 81.39 (C3), 74.58 (C4), 73.26 (C6), 66.59 (C2).

Analytik (Pd-en : D-Gluc1A2N : HNO₃ 3:1:1 / 4:1:0):

$[\{\text{Pd}(\text{en})\}_3(\text{D-Gluc1A2N1,3,4,5,6H}_{-5}\text{-}\mu\text{O}^4\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^4:\mu\text{O}^4\text{-}\kappa\text{O}^{3,4}:\kappa\text{O}^{5,6})]^+$ (**48**):

¹H-NMR (500 MHz, D₂O): δ [ppm] = 4.07 (dt, 1H, *H5*, $^3J_{4,5} = 8.6$ Hz, $^3J_{5,6a/b} = 4.3$ Hz), 3.80 (dd, 1H, *H4*, $^3J_{3,4} < 1$ Hz), 3.68 (dd, 1H, *H3*, $^3J_{2,3} < 1$ Hz), 3.40 (dd, 1H, *H6*, $^2J_{6a,6b} = -10.3$ Hz), 3.32 (d, 1H, *H2*), 3.23 (dd, 1H, *H6b*).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, D₂O): δ [ppm] = 178.30 (C1), 90.37 (C4), 82.49 (C5), 77.30 (C3), 72.87 (C6), 62.37 (C2).

5.6.1.5 Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-xylopyranosid

Reagenzien: Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-xylopyranosid (aus 5.5.2.3), 0.3 M Ethan-1,2-diamin-dihydroxido-*d*₂-palladium(II)-Lösung in D₂O (aus 5.4.2), 2 M Salpetersäure.

Durchführung: 36 mg (0.22 mmol) Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-xylopyranosid werden mit 110 μ L (0.22 mmol) 2 M Salpetersäure versetzt und 0.76 mL (0.22 mmol) 0.3 M Pd-en in D₂O zugegeben und 24 h bei 4 °C gerührt. Durch Sättigung der klaren, gelben Lösung mit Aceton und anschließende Eindiffusion von Aceton können schwach gelbe Kristalle von $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp3N2,3,4H}_{-3}\text{-}\kappa\text{O}^2, \text{N}^3)] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (**49**) $\cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Raumgruppe *P2*₁) erhalten werden.

Analytik:

- $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp3N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^2, \text{N}^3)]^+$ (**49**):
¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, D₂O): δ [ppm] = 106.37 (C1), 79.43 (C2), 70.02 (C4), 67.37 (C5), 66.94 (C3), 57.66 (OMe).
- $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp3N4H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^3, \text{O}^4)]^+$ (**50**):
¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, D₂O): δ [ppm] = 105.31 (C1), 76.57 (C4), 73.32 (C2), 66.98 (C5), 66.94 (C3), 58.03 (OMe).

5.6.1.6 Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-ribosepyranosid

Reagenzien: Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-ribosepyranosid (aus 5.5.2.3), 0.3 M Ethan-1,2-diamin-dihydroxido-*d*₂-palladium(II)-Lösung in D₂O (aus 5.4.2), 2 M Salpetersäure.

Durchführung: Es werden 36 mg (0.22 mmol) Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-ribosepyranosid mit 110 μ L (0.22 mmol) 2 M Salpetersäure versetzt und 0.76 mL (0.22 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D₂O zugegeben und 24 h bei 4 °C gerührt.

Analytik:

- [Pd(en)(Me- β -D-Ribp3N2H₁- κ O²,N³)]⁺ (**51**):
¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, D₂O): δ [ppm] = 102.91 (C1), 78.18 (C2), 65.21 (C4), 63.54 (C5), 59.15 (C3), 56.92 (OMe).
- [Pd(en)(Me- β -D-Ribp3N4H₁- κ N³,O⁴)]⁺ (**52**):
¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, D₂O): δ [ppm] = 101.58 (C1), 75.38 (C4), 67.91 (C2), 64.60 (C5), 58.78 (C3), 57.01 (OMe).

5.6.1.7 Methyl-3-amino-3-deoxy- α -D-mannopyranosid-Hydrochlorid

Reagenzien: Methyl-3-amino-3-deoxy- α -D-mannopyranosid-Hydrochlorid, 0.3 M Ethan-1,2-diamin-dihydroxido-*d*₂-palladium(II)-Lösung in D₂O (aus 5.4.2).

Durchführung (1:1): 57 mg (0.25 mmol) Methyl-3-amino-3-deoxy- α -D-mannopyranosid-Hydrochlorid werden in 0.85 mL (0.26 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D₂O aufgelöst und 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik:

- [Pd(en)(Me- α -D-Manp3N2H₁- κ O²,N³)]⁺ (**53**):
¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, D₂O): δ [ppm] = 100.77 (C1), 78.61 (C2), 72.76 (C5), 66.28 (C4), 61.74 (C6), 61.47 (C3), 55.01 (OMe).
- [Pd(en)(Me- α -D-Manp3N4H₁- κ N³,O⁴)]⁺ (**54**):
¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, D₂O): δ [ppm] = 101.23 (C1), 76.03 (C5), 72.90 (C4), 71.22 (C2), 61.74 (C6), 61.47 (C3), 55.49 (OMe).

Durchführung (2:1): 29 mg (0.13 mmol) Methyl-3-amino-3-deoxy- α -D-mannopyranosid-Hydrochlorid werden in 0.86 mL (0.26 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D₂O aufgelöst

und 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik: [$\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp3N2,4,6H-}_3\text{-}\kappa\text{O}^2, \text{N}^3\text{:}\kappa\text{O}^{4,6})\}]^+$ (**55**):

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, D_2O): δ [ppm] = 100.94 (C1), 79.16 (C2), 74.88 (C4), 72.93 (C5), 67.61 (C6), 62.25 (C3), 55.60 (OMe).

5.6.1.8 3-Amino-3-deoxy-D-mannose-Hydrochlorid

Reagenzien: 3-Amino-3-deoxy-D-mannose-Hydrochlorid, 0.3 M Ethan-1,2-diamin-dihydroxido- d_2 -palladium(II)-Lösung in D_2O (aus 5.4.2).

Durchführung (1:1): 54 mg (0.25 mmol) 3-Amino-3-deoxy-D-mannose-Hydrochlorid werden in 0.85 mL (0.26 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D_2O aufgelöst und 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik:

- [$\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Manp3N2H-}_1\text{-}\kappa\text{O}^2, \text{N}^3)\}]^+$ (**56a**):
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, D_2O): δ [ppm] = 93.99 (C1), 79.54 (C2), 72.65 (C5), 66.41 (C4), 61.82 (C6), 61.13 (C3).
- [$\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Manp3N4H-}_1\text{-}\kappa\text{N}^3, \text{O}^4)\}]^+$ (**57a**):
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, D_2O): δ [ppm] = 94.60 (C1), 75.84 (C5), 73.04 (C4), 72.05 (C2), 61.82 (C6), 61.42 (C3).
- [$\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Manp3N2H-}_1\text{-}\kappa\text{O}^2, \text{N}^3)\}]^+$ (**56b**):
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, D_2O): δ [ppm] = 93.48 (C1), 79.37 (C2), 77.62 (C5), 66.41 (C4), 64.30 (C3), 61.82 (C6).
- [$\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Manp3N4H-}_1\text{-}\kappa\text{N}^3, \text{O}^4)\}]^+$ (**57b**):
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, D_2O): δ [ppm] = 95.36 (C1), 78.60 (C5), 73.45 (C4), 72.11 (C2), 64.91 (C3), 61.84 (C6).

Durchführung (2:1): 27 mg (0.13 mmol) 3-Amino-3-deoxy-D-mannose-Hydrochlorid werden in 0.86 mL (0.26 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D_2O aufgelöst und 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik: $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Manp}3\text{N}1,2,4\text{H}_{-3}\text{-}\kappa\text{O}^{1,2}:\kappa\text{N}^3,\text{O}^4)]^+$ (**58**):

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, D_2O): δ [ppm] = 4.26 (d, 1H, *H1*, $^3J_{1,2} = 1.5$ Hz), 3.84 (dd, 1H, *H6a*, $^3J_{5,6a} \approx 1.9$ Hz, $^2J_{6a,6b} \approx -12.3$ Hz), 3.65 (dd, 1H, *H6b*, $^3J_{5,6b} = 7.7$ Hz), 3.39 (dd, 1H, *H4*, $^3J_{3,4} = 10.8$ Hz, $^3J_{4,5} = 9.5$ Hz), 3.16 (ddd, 1H, *H5*), 2.73 (dd, 1H, *H3*, $^3J_{2,3} = 3.3$ Hz), ≈ 2.68 (sp, 1H, *H2*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (67.9 MHz, D_2O): δ [ppm] = 107.98 (C1), 83.78 (C2), 78.02 (C5), 74.17 (C4), 64.66 (C6), 62.42 (C3).

5.6.1.9 D-Ribosylamin

Reagenzien: D-Ribosylamin (**1**) (aus 5.5.1.1), 0.3 M Ethan-1,2-diamin-dihydroxido-*d*₂-palladium(II)-Lösung in D_2O (aus 5.4.2), 2 M Salpetersäure.

Durchführung (1:1): 37 mg (0.25 mmol) D-Ribosylamin werden in 0.85 mL (0.26 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D_2O aufgelöst. Nach Zugabe von 125 μL (0.25 mmol) 2 M Salpetersäure wird 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik: $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Ribp}1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1,\text{O}^2)]^+$ (**59**):

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ [ppm] = 4.18 (d, 1H, *H1*, $^3J_{1,2} = 9.3$ Hz), 4.00 (dd, 1H, *H3*, $^3J_{2,3} = 2.5$ Hz, $^3J_{3,4} = 2.8$ Hz), 3.76–3.71 (ddd, 1H, *H4*, $^3J_{4,5a} = 5.2$ Hz, $^3J_{4,5b} = 11.0$ Hz), 3.65–3.61 (dd, 1H, *H5a*, $^2J_{5a,5b} = -11.0$ Hz), 3.56–3.50 (dd, 1H, *H5b*), 3.28–3.25 (dd, 1H, *H2*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.5 MHz, D_2O): δ [ppm] = 84.57 (C1), 78.87 (C2), 72.41 (C3), 66.94 (C4), 65.07 (C5).

Durchführung (2:1): 19 mg (0.13 mmol) D-Ribosylamin werden in 0.85 mL (0.26 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D_2O aufgelöst. Nach Zugabe von 64 μL (0.13 mmol) 2 M Salpetersäure wird 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik:

- $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Ribp}1\text{N}2,3,4\text{H}_{-3}\text{-}\kappa\text{N}^1,\text{O}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**60**):

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ [ppm] = 3.98 (dd, 1H, *H5b*, $^3J_{4,5b} = 11.2$ Hz, $^2J_{5a,5b} = -11.0$ Hz), 3.79 (dd, 1H, *H3*, $^3J_{2,3} \approx ^3J_{3,4} \approx 2.4$ Hz), 3.42–3.34 (sp, 1H, *H4*, $^3J_{4,5a} = 5.7$ Hz), 3.08 (dd, 1H, *H2*, $^3J_{1,2} = 9.5$ Hz), 2.98–2.91 (sp, 1H, *H5a*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.5 MHz, D_2O): δ [ppm] = 85.19 (C1), 83.85 (C3), 79.02 (C2), 77.55 (C4), 68.34 (C5).

- $[\text{Pd}(\text{en})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Ribp1N2,3,4H-}_3\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**61**):
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, D_2O): δ [ppm] = 85.84 (C1), 82.61 (C3), 76.70 (C2), 71.70 (C4), 61.24 (C5).

5.6.1.10 D-Arabinosylamin

Reagenzien: D-Arabinosylamin (**2**) (aus 5.5.1.2), 0.3 M Ethan-1,2-diamin-dihydroxido- d_2 -palladium(II)-Lösung in D_2O (aus 5.4.2), 2 M Salpetersäure.

Durchführung (1:1): 37 mg (0.25 mmol) D-Arabinosylamin werden in 0.85 mL (0.26 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D_2O aufgelöst. Nach Zugabe von 125 μL (0.25 mmol) 2 M Salpetersäure wird 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik: $[\text{Pd}(\text{en})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1N2H-}_1\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]^+$ (**62**):

^1H -NMR (400 MHz, D_2O): δ [ppm] = 3.87 (dd, 1H, $H5a$, $^3J_{4,5a} = 1.7$ Hz, $^2J_{5a,5b} = -12.9$ Hz), 3.71–3.68 (sp, 2H, $H1$, $H4$), 3.61 (dd, 1H, $H5b$, $^3J_{4,5b} \approx 1.5$ Hz), 3.48 (dd, 1H, $H3$, $^3J_{2,3} = 9.6$ Hz, $^3J_{3,4} = 3.6$ Hz), 3.32 (dd, 1H, $H2$, $^3J_{1,2} = 9.1$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, D_2O): δ [ppm] = 88.71 (C1), 77.91 (C2), 75.65 (C3), 70.82 (C4), 69.03 (C5).

Durchführung (2:1): 19 mg (0.13 mmol) D-Arabinosylamin werden in 0.85 mL (0.26 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D_2O aufgelöst. Nach Zugabe von 65 μL (0.13 mmol) 2 M Salpetersäure wird 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik: $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1N2,3,4H-}_3\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**63**):

^1H -NMR (400 MHz, D_2O): δ [ppm] = 3.77 (dd, 1H, $H2$, $^3J_{1,2} = 9.2$ Hz, $^3J_{2,3} = 9.0$ Hz), 3.45–3.29 (sp, 4H, $H1$, $H4$, $H5a/b$), 2.63 (dd, 1H, $H3$, $^3J_{3,4} = 4.0$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, D_2O): δ [ppm] = 88.43 (C1), 85.43 (C3), 81.64 (C4), 79.09 (C2), 69.95 (C5).

5.6.1.11 D-Xylosylamin

Reagenzien: D-Xylosylamin (**3**) (aus 5.5.1.3), 0.3 M Ethan-1,2-diamin-dihydroxido- d_2 -palladium(II)-Lösung in D_2O (aus 5.4.2), Iodsäure.

Durchführung (1:1): 37 mg (0.25 mmol) D-Xylosylamin werden in 0.85 mL (0.26 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D₂O aufgelöst. Nach Zugabe von 44 mg (0.25 mmol) Iodsäure wird 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik: [Pd(en)(β-D-Xylp1N2H₁-κN¹,O²)]⁺ (**64**):

¹H-NMR (270 MHz, D₂O): δ [ppm] = 3.94 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 8.9 Hz), 3.93–3.86 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 5.3 Hz, ²J_{5a,5b} = -11.6 Hz), 3.56–3.27 (sp, 1H, H4), 3.35–3.27 (sp, 2H, H3, H5b, ³J_{2,3} = 9.2 Hz, ³J_{3,4} = 8.9 Hz), 3.18 (dd, 1H, H2).

¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, D₂O): δ [ppm] = 88.65 (C1), 80.56 (C2), 77.98 (C3), 69.50 (C4), 68.57 (C5).

Durchführung (2:1): 19 mg (0.13 mmol) D-Xylosylamin werden in 0.85 mL (0.26 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D₂O aufgelöst. Nach Zugabe von 22 mg (0.13 mmol) Iodsäure wird 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik:

- [Pd(en)]₂(β-D-Xylp1N2,3,4H₃-κN¹,O²:κO^{3,4})⁺ (**65β**):

¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, D₂O): δ [ppm] = 89.12 (C1), 88.30 (C3), 82.35 (C2), 79.48 (C4), 68.19 (C5).

- [Pd(en)]₂(α-D-Xylp1N2,3,4H₃-κN¹,O²:κO^{3,4})⁺ (**65α**):

¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, D₂O): δ [ppm] = 86.80 (C1), 85.38 (C3), 80.05 (C2), 78.53 (C4), 65.17 (C5).

5.6.1.12 D-Glucosylamin

Reagenzien: D-Glucosylamin (**5**) (aus 5.5.1.5), 0.3 M Ethan-1,2-diamin-dihydroxido-*d*₂-palladium(II)-Lösung in D₂O (aus 5.4.2), Iodsäure, 2 M Salpetersäure.

Durchführung (1:1): 45 mg (0.25 mmol) D-Glucosylamin werden in 0.85 mL (0.26 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D₂O aufgelöst. Nach Zugabe von 44 mg (0.25 mmol) Iodsäure wird 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik: [Pd(en)(β-D-Glcp1N2H₁-κN¹,O²)]⁺ (**66**):

¹H-NMR (270 MHz, D₂O): δ [ppm] = 4.01 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 8.9 Hz), 3.88–3.83 (dd, 1H, H6a, ³J_{5,6a} ≈ 2.2 Hz, ²J_{6a,6b} = -12.5 Hz), 3.73–3.66 (dd, 1H, H6b, ³J_{5,6b} = 5.6 Hz), 3.48–3.41 (sp, 1H, H5), 3.37 (sp, 1H, H3, ³J_{3,4} = 8.6 Hz), 3.29 (sp, 1H, H4), 3.19 (t, 1H, H2, ³J_{2,3} = 8.9 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, D₂O): δ [ppm] = 87.72 (C1), 80.38 (C2), 79.07 (C3), 77.66 (C5), 69.61 (C4), 61.16 (C6).

Durchführung (2:1): 27 mg (0.15 mmol) D-Glucosylamin werden in 1.05 mL (0.31 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D₂O aufgelöst. Nach Zugabe von 75 µL (0.15 mmol) 2 M Salpetersäure wird 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik:

- $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Glcp1N2,3,4H}_3\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**67β**):
¹H-NMR (270 MHz, D₂O): δ [ppm] = 3.77 (d, 1H, *H1*, ³*J*_{1,2} = 9.2 Hz), 3.58–3.47 (sp, 1H, *H6a*), 3.35–3.26 (sp, 2H, *H5*, *H6b*), 3.23 (t, 1H, *H3*, ³*J*_{2,3} = ³*J*_{3,4} = 8.9 Hz), 3.09 (t, 1H, *H4*, ³*J*_{4,5} = 8.9 Hz), 2.98 (dd, 1H, *H2*).
¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, D₂O): δ [ppm] = 88.57 (C1), 88.09 (C3), 82.33 (C2), 79.66 (C4), 79.21 (C5), 61.40 (C6).
- $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\alpha\text{-D-Glcp1N2,3,4H}_3\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**67α**):
¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, D₂O): δ [ppm] = 86.95 (C1), 85.04 (C3), 79.46 (C2), 78.86 (C4), 76.45 (C5), 61.11 (C6).

5.6.1.13 D-Lyxosylamin

Reagenzien: D-Lyxosylamin (**4**) (aus 5.5.1.4), 0.3 M Ethan-1,2-diamin-dihydroxido-*d*-palladium(II)-Lösung in D₂O (aus 5.4.2), 2 M Salpetersäure.

Durchführung (1:1): 30 mg (0.20 mmol) D-Lyxosylamin werden in 0.70 mL (0.21 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D₂O aufgelöst. Nach Zugabe von 100 µL (0.20 mmol) 2 M Salpetersäure wird 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik:

- $[\text{Pd}(\text{en})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Lyxp1N2H}_1\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]^+$ (**68α**):
¹H-NMR (270 MHz, D₂O): δ [ppm] = 4.08 (d, 1H, *H1*, ³*J*_{1,2} = 9.5 Hz), 4.02 (dd, 1H, *H3*, ³*J*_{2,3} ≈ ³*J*_{3,4} ≈ 3.3 Hz), 3.86 (dd, 1H, *H5a*, ³*J*_{4,5a} ≈ 1.5 Hz, ²*J*_{5a,5b} ≈ -12.9 Hz), 3.74 (dd, 1H, *H5b*, ³*J*_{4,5b} ≈ 1.5 Hz), 3.62 (sp, 1H, *H4*), 3.46–3.42 (dd, 1H, *H2*).
¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, D₂O): δ [ppm] = 84.21 (C1), 75.61 (C2), 72.20 (C3), 69.14 (C4), 67.77 (C5).
- $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Lyxp1N2H}_1\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]^+$ (**68β**):
¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, D₂O): δ [ppm] = 87.88 (C1), 74.87 (C2), 71.24 (C3), 67.51 (C4), 63.87 (C5).

5.6.1.14 D-Mannosylamin

Reagenzien: D-Mannosylamin (aus 5.5.1.6), 0.3 M Ethan-1,2-diamin-dihydroxido-*d*₂-palladium(II)-Lösung in D₂O (aus 5.4.2), Iodsäure.

Durchführung (1:1): 45 mg (0.25 mmol) D-Mannosylamin werden in 0.85 mL (0.26 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D₂O aufgelöst. Nach Zugabe von 44 mg (0.25 mmol) Iodsäure wird 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik: [Pd(en)(β-D-Manp1N2H₁-κN¹,O²)]⁺ (**69**):

¹H-NMR (270 MHz, D₂O): δ [ppm] = 4.39 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 1.2 Hz), 3.98–3.92 (dd, 1H, H6a, ³J_{5,6a} ≈ 2.1 Hz, ²J_{6a,6b} = -12.2 Hz), 3.91 (sp, 1H, H2), 3.83–3.76 (dd, 1H, H6b, ³J_{5,6b} = 6.8 Hz), 3.64–3.61 (sp, 2H, H3, H4), 3.37–3.30 (sp, 1H, H5, ³J_{4,5} ≈ 9.3 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, D₂O): δ [ppm] = 89.21 (C1), 80.01 (C2), 78.77 (C5), 72.62 (C3), 67.23 (C4), 61.71 (C6).

5.6.1.15 D-Galactosylamin

Reagenzien: D-Galactosylamin (**7**) (aus 5.5.1.7), 0.3 M Ethan-1,2-diamin-dihydroxido-*d*₂-palladium(II)-Lösung in D₂O (aus 5.4.2), Iodsäure.

Durchführung (1:1): 45 mg (0.25 mmol) D-Galactosylamin werden in 0.85 mL (0.26 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D₂O aufgelöst. Nach Zugabe von 44 mg (0.25 mmol) Iodsäure wird 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik: [Pd(en)(β-D-Galp1N2H₁-κN¹,O²)]⁺ (**70**):

¹H-NMR (270 MHz, D₂O): δ [ppm] = 3.82 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 8.9 Hz), 3.74–3.66 (sp, 4H, H4, H5, H6a/b), 3.51–3.46 (dd, 1H, H3, ³J_{2,3} = 9.8 Hz, ³J_{3,4} = 3.6 Hz), 3.38–3.31 (dd, 1H, H2).

¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, D₂O): δ [ppm] = 87.96 (C1), 79.16 (C2), 77.49 (C5), 75.08 (C3), 68.80 (C4), 61.31 (C6).

Durchführung (2:1): 23 mg (0.13 mmol) D-Galactosylamin werden in 0.86 mL (0.26 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D₂O aufgelöst. Nach Zugabe von 23 mg (0.13 mmol) Iodsäure wird 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik: [$\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Galp1N2,3,4H-}_3\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2:\kappa\text{O}^{3,4})\}^+$ (**71**):

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ [ppm] = 4.01 (t, 1H, $H2$, $^3J_{1,2} = ^3J_{2,3} = 9.1$ Hz), 3.67 (d, 1H, $H1$), 3.59 (s, 3H, $H5$, $H6a/b$), 3.50 (d, 1H, $H4$, $^3J_{3,4} = 3.9$ Hz), 2.80–2.77 (dd, 1H, $H3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.5 MHz, D_2O): δ [ppm] = 87.99 (C1), 85.69 (C3), 81.54 (C2), 79.47 (C4), 78.55 (C5), 62.36 (C6).

5.6.1.16 2-Deoxy-*arabino*-D-hexosylamin

Reagenzien: 2-Deoxy-*arabino*-D-hexose (**8**) (aus 5.5.1.8), 0.3 M Ethan-1,2-diamin-dihydroxido- d_2 -palladium(II)-Lösung in D_2O (aus 5.4.2), 2 M Salpetersäure.

Durchführung (1:1): 36 mg (0.22 mmol) 2-Deoxy-*arabino*-D-hexose werden in 0.74 mL (0.22 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D_2O aufgelöst. Nach Zugabe von 0.11 mL (0.22 mmol) 2 M Salpetersäure wird 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik: [$\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-ara-dHexf1N3H-}_1\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^3)\}^+$ (**72**):

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ [ppm] = 4.71 (dd, 1H, $H1$, $^3J_{1,2a} = 6.1$ Hz, $^3J_{1,2b} < 1$ Hz), 3.96 (dd, 1H, $H6a$, $^3J_{5,6a} = 2.9$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -12.1$ Hz), 3.76–3.72 (sp, 2H, $H3$, $H6b$), 3.65 (dd, 1H, $H5$, $^3J_{4,5} = 3.2$ Hz, $^3J_{5,6} = 10.6$ Hz), 2.27–2.19 (ddd, 1H, $H2a$, $^3J_{2a,3} = 4.4$ Hz, $^2J_{2a,2b} \approx -13.9$ Hz), 1.69 (dd, 1H, $H2b$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.5 MHz, D_2O): δ [ppm] = 85.19 (C1), 81.92 (C4), 70.95 (C3), 70.57 (C5), 64.68 (C6), 43.11 (C2).

Durchführung (2:1): 36 mg (0.22 mmol) 2-Deoxy-*arabino*-D-hexose werden in 0.74 mL (0.22 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D_2O aufgelöst. Nach Zugabe von 0.11 mL (0.22 mmol) 2 M Salpetersäure wird 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik: [$\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-ara-dHexf1N3,5,6H-}_3\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^3:\kappa\text{O}^{5,6})\}^+$ (**73**):

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (67.9 MHz, D_2O): δ [ppm] = 86.15 (C1), 80.91 (C5), 78.41 (C4), 72.60 (C3), 70.42 (C6), 41.93 (C2).

5.6.1.17 2-Deoxy-lyxo-D-hexosylamin

Reagenzien: 2-Deoxy-lyxo-D-hexosylamin (**9**) (aus 5.5.1.9), 0.3 M Ethan-1,2-diamin-dihydroxido-*d*₂-palladium(II)-Lösung in D₂O (aus 5.4.2), 2 M Salpetersäure.

Durchführung (1:1): 36 mg (0.22 mmol) 2-Deoxy-lyxo-D-hexosylamin werden in 0.74 mL (0.22 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D₂O aufgelöst. Nach Zugabe von 0.11 mL (0.22 mmol) 2 M Salpetersäure wird 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik: [Pd(en)(β-D-lyxo-dHexf1N3H₁-κN¹,O³)]⁺ (**74**):

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ [ppm] = 4.85 (d, 1H, H1, ³J_{1,2a} = 5.5 Hz, ³J_{1,2b} < 1 Hz), 4.30 (d, 1H, H4, ³J_{4,5} = 3.6 Hz), 3.65–3.50 (sp, 4H, H3, H5, H6alb), 2.19–2.12 (ddd, 1H, H2a, ³J_{2a,3} = 4.2 Hz, ²J_{2a,2b} = -13.7 Hz), 1.61 (dd, 1H, H2b).

¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, D₂O): δ [ppm] = 91.45 (C1), 82.96 (C4), 73.58 (C5), 72.26 (C3), 63.33 (C6), 42.46 (C2).

Durchführung (2:1): 18 mg (0.11 mmol) 2-Deoxy-lyxo-D-hexosylamin werden in 0.74 mL (0.22 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D₂O aufgelöst. Nach Zugabe von 55 μL (0.11 mmol) 2 M Salpetersäure wird 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik: [{Pd(en)}₂(β-D-lyxo-dHexf1N3,5,6H₃-κN¹,O³:κO^{5,6})]⁺ (**75**):

¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, D₂O): δ [ppm] = 92.10 (C1), 82.38 (C5), 82.14 (C4), 73.78 (C3), 73.09 (C6), 42.11 (C2).

5.6.1.18 D-Lyxosamin-Hydrochlorid

Reagenzien: D-Lyxosamin-Hydrochlorid (**29**) (aus 5.5.6.7), 0.3 M Ethan-1,2-diamin-dihydroxido-*d*₂-palladium(II)-Lösung in D₂O (aus 5.4.2).

Durchführung (1:1): Es werden 46 mg (0.25 mmol) D-Lyxosamin-Hydrochlorid in 0.85 mL (0.26 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D₂O aufgelöst und 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik: [Pd(en)(β-D-Lyxp2N1H₁-κO¹,N²)]⁺ (**76**):

¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, D₂O): δ [ppm] = 105.15 (C1), 70.49 (C3), 66.59 (C4), 65.11 (C5), 64.37 (C2).

Durchführung (2:1): Es werden 23 mg (0.12 mmol) D-Lyxosamin-Hydrochlorid in 0.85 mL (0.26 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D₂O aufgelöst und 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik: [$\text{Pd}(\text{en})_2(\beta\text{-D-Lyx}p2N1,3,4H_{-3}\text{-}\kappa O^1, N^2:\kappa O^{3,4})]^+$ (**77**):

¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, D₂O): δ [ppm] = 106.37 (C1), 81.16 (C3), 75.01 (C4), 66.40 (C5), 65.16 (C2).

5.6.1.19 D-Xylosamin-Hydrochlorid

Reagenzien: D-Xylosamin-Hydrochlorid (**36**) (aus 5.5.7.7), 0.3 M Ethan-1,2-diamin-dihydroxido-*d*₂-palladium(II)-Lösung in D₂O (aus 5.4.2).

Durchführung (1:1): Es werden 46 mg (0.25 mmol) D-Xylosamin-Hydrochlorid in 0.85 mL (0.26 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D₂O aufgelöst und 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik:

- [$\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Xyl}p2N1H_{-1}\text{-}\kappa O^1, N^2)]^+$ (**78 α**):
¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, D₂O): δ [ppm] = 101.71 (C1), 70.49 (C3), 68.31 (C4), 64.43 (C5), 62.00 (C2).
- [$\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Xyl}p2N1H_{-1}\text{-}\kappa O^1, N^2)]^+$ (**78 β**):
¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, D₂O): δ [ppm] = 104.19 (C1), 75.20 (C3), 70.37 (C4), 66.71 (C5), 65.21 (C2).
- [$\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Xyl}p2N3H_{-1}\text{-}\kappa N^2, O^3)]^+$ (**79 α**):
¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, D₂O): δ [ppm] = 92.50 (C1), 79.13 (C3), 72.48 (C4), 64.43 (C5), 61.48 (C2).
- [$\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Xyl}p2N3H_{-1}\text{-}\kappa N^2, O^3)]^+$ (**79 β**):
¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, D₂O): δ [ppm] = 96.73 (C1), 82.47 (C3), 72.25 (C4), 66.53 (C5), 64.86 (C2).

Durchführung (2:1): Es werden 23 mg (0.12 mmol) D-Xylosamin-Hydrochlorid in 0.85 mL (0.26 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D₂O aufgelöst und 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik:

- $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\alpha\text{-D-Xylp}2\text{N}1,3,4\text{H}_{-3}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**80 α**):
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, D_2O): δ [ppm] = 100.92 (C1), 81.56 (C3), 79.11 (C4), 64.17 (C5), 63.80 (C2).
- $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Xylp}2\text{N}1,3,4\text{H}_{-3}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]^+$ (**80 β**):
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, D_2O): δ [ppm] = 104.98 (C1), 85.28 (C3), 80.65 (C4), 66.72 (C5), 66.14 (C2).

5.6.1.20 Methyl-6-amino-6-deoxy- α -D-mannopyranosid

Reagenzien: Methyl-6-amino-6-deoxy- α -D-mannopyranosid (**19**) (aus 5.5.4.3), 0.3 M Ethan-1,2-diamin-dihydroxido- d_2 -palladium(II)-Lösung in D_2O (aus 5.4.2), 2 M Salpetersäure.

Durchführung (1:1): 48 mg (0.25 mmol) Methyl-6-amino-6-deoxy- α -D-mannopyranosid werden in 0.85 mL (0.26 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D_2O aufgelöst. Anschließend werden 125 μL 2 M Salpetersäure zugegeben und 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik: $[\text{Pd}(\text{en})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp}6\text{N}4\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^4, \text{N}^6)]^+$ (**81**):

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, D_2O): δ [ppm] = 101.47 (C1), 74.73 (C4), 71.60 (C5), 71.11 (C3), 70.93 (C2), 55.33 (OMe), 45.24 (C6).

Durchführung (2:1): 25 mg (0.13 mmol) Methyl-6-amino-6-deoxy- α -D-mannopyranosid werden in 0.85 mL (0.26 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D_2O aufgelöst. Anschließend werden 65 μL 2 M Salpetersäure zugegeben und 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik: $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp}6\text{N}2,3,4\text{H}_{-3}\text{-}\kappa\text{O}^{2,3}:\kappa\text{O}^4, \text{N}^6)]^+$ (**82**):

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, D_2O): δ [ppm] = 101.92 (C1), 81.50 (C3), 80.85 (C2), 78.34 (C4), 71.49 (C5), 55.33 (OMe), 45.55 (C6).

5.6.1.21 Methyl-6-amino-6-deoxy- α -D-glucopyranosid

Reagenzien: Methyl-6-amino-6-deoxy- α -D-glucopyranosid (**22**) (aus 5.5.5.3), 0.3 M Ethan-1,2-diamin-dihydroxido- d_2 -palladium(II)-Lösung in D₂O (aus 5.4.2), 2 M Salpetersäure.

Durchführung (1:1): 48 mg (0.25 mmol) Methyl-6-amino-6-deoxy- α -D-glucopyranosid werden in 0.85 mL (0.26 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D₂O aufgelöst. Anschließend werden 125 μ L 2 M Salpetersäure zugegeben und 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik: [Pd(en)(Me- α -D-Glcp6N4H₁- κ O⁴,N⁶)]⁺ (**83**):

¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, D₂O): δ [ppm] = 99.89 (C1), 78.16 (C4), 73.82 (C3), 72.08 (C2), 70.83 (C5), 55.63 (OMe), 45.49 (C6).

Durchführung (2:1): 25 mg (0.13 mmol) Methyl-6-amino-6-deoxy- α -D-glucopyranosid werden in 0.85 mL (0.26 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D₂O aufgelöst. Anschließend werden 65 μ L 2 M Salpetersäure zugegeben und 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik: [{Pd(en)}₂(Me- α -D-Glcp6N2,3,4H₃- κ O^{2,3}: κ O⁴,N⁶)]⁺ (**84**):

¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, D₂O): δ [ppm] = 101.35 (C1), 82.36 (C3), 82.03 (C2), 80.77 (C4), 71.72 (C5), 55.89 (OMe), 45.01 (C6).

5.6.1.22 6-Amino-6-deoxy-D-galactose-Hydrochlorid

Reagenzien: 6-Amino-6-deoxy-D-galactose-Hydrochlorid (**16**) (aus 5.5.3.4), 0.3 M Ethan-1,2-diamin-dihydroxido- d_2 -palladium(II)-Lösung in D₂O (aus 5.4.2).

Durchführung (2:1): 28 mg (0.13 mmol) 6-Amino-6-deoxy-D-galactose-Hydrochlorid werden in 0.85 mL (0.26 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D₂O aufgelöst und 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik: [{Pd(en)}₂(β -D-Galf6N1,3,5H₃- κ O^{1,3}: κ O⁵,N⁶)]⁺ (**85**):

¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, D₂O): δ [ppm] = 105.86 (C1), 89.87 (C4), 81.56 (C5), 78.69 (C3), 77.56 (C2), 51.51 (C6).

5.6.1.23 2-Deoxy-*arabino*-D-hexose

Reagenzien: 2-Deoxy-*arabino*-D-hexose (**8**), 0.3 M Ethan-1,2-diamin-dihydroxido-*d*₂-palladium(II)-Lösung in D₂O (aus 5.4.2).

Durchführung: 25 mg (0.15 mmol) 2-Deoxy-*arabino*-D-hexose werden in 1.50 mL (0.45 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D₂O aufgelöst und 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik: [$\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-ara-dHexf1,3,5,6H}_{-4}\text{-}\kappa\text{O}^{1,3}:\kappa\text{O}^{5,6})$] (**86**):

¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, D₂O): δ [ppm] = 99.22 (C1), 85.42 (C4), 79.11 (C5), 74.83 (C6), 69.42 (C3), 45.64 (C2).

5.6.1.24 2-Deoxy-*lyxo*-D-hexose

Reagenzien: 2-Deoxy-*lyxo*-D-hexose (**9**), 0.3 M Ethan-1,2-diamin-dihydroxido-*d*₂-palladium(II)-Lösung in D₂O (aus 5.4.2).

Durchführung: 25 mg (0.15 mmol) 2-Deoxy-*lyxo*-D-hexose werden in 1.50 mL (0.45 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D₂O aufgelöst und 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist. Durch Sättigung der Lösung mit Aceton und anschließende Eindiffusion von Aceton können schwach gelbe Kristalle von [$\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-lyx-dHexf1,3,5,6H}_{-4}\text{-}\kappa\text{O}^{1,3}:\kappa\text{O}^{5,6})$] · 8 H₂O (Raumgruppe *P*₂₁) erhalten werden.

Analytik: [$\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-lyx-dHexf1,3,5,6H}_{-4}\text{-}\kappa\text{O}^{1,3}:\kappa\text{O}^{5,6})$] (**87**):

¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, D₂O): δ [ppm] = 99.46 (C1), 88.88 (C4), 82.38 (C5), 72.97 (C3), 72.74 (C6), 45.43 (C2).

5.6.1.25 *N*-Acetyl-D-glucosamin

Reagenzien: *N*-Acetyl-D-glucosamin, 0.3 M Ethan-1,2-diamin-dihydroxido-*d*₂-palladium(II)-Lösung in D₂O (aus 5.4.2).

Durchführung (1:1): 55 mg (0.25 mmol) *N*-Acetyl-D-glucosamin werden in 0.85 mL (0.26 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D₂O aufgelöst und 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik: [Pd(en)(α -D-GlcpNAc1,2H₂)- κ O¹,N²] (**88**):

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ [ppm] = 4.87 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 3.7 Hz), 4.39 (dd, 1H, H3, ³J_{2,3} = 9.5 Hz, ³J_{3,4} = 9.7 Hz), 3.58 (sp, 1H, H5), 3.56 (sp, 2H, H6a/b), 3.26 (dd, 1H, H4, ³J_{4,5} = 9.0 Hz), 2.96 (dd, 1H, H2).

¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, D₂O): δ [ppm] = 177.88 (CH₃CON), 101.49 (C1), 75.38 (C3), 72.12 (C5), 70.13 (C2), 69.28 (C4), 60.90 (C6), 20.57 (CH₃CON).

Durchführung (2:1): 33 mg (0.15 mmol) *N*-Acetyl-D-glucosamin werden in 1.10 mL (0.33 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D₂O aufgelöst und 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist. Durch Sättigung der Lösung mit Aceton und anschließende Eindiffusion von Aceton können schwach gelbe Kristalle von [{Pd(en)}₂(α -D-GlcpNAc1,2,3,4H₄)- κ O¹,N²: κ O^{3,4}] · 9.6 H₂O (Raumgruppe P2₁2₁2₁) erhalten werden.

Analytik:

- [{Pd(en)}₂(α -D-GlcpNAc1,2,3,4H₄)- κ O¹,N²: κ O^{3,4}] (**90**):

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ [ppm] = 4.64 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 3.5 Hz), 4.33 (t, 1H, H3, ³J_{2,3} = ³J_{3,4} = 9.5 Hz), 3.55–3.35 (sp, 3H, H5, H6a/b), 2.81 (dd, 1H, H2), 2.77 (t, 1H, H4, ³J_{4,5} = 9.5 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, D₂O): δ [ppm] = 177.22 (CH₃CON), 101.73 (C1), 85.25 (C3), 78.97 (C4), 74.87 (C5), 73.22 (C2), 61.56 (C6), 20.68 (CH₃CON).

- [{Pd(en)}₂(α -D-GlcpNAc1,2,3,4H₄)- κ O¹,N²: κ O^{3,4}]-Acetyl-Isomer (**90'**):

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ [ppm] = 4.94 (dd, 1H, H3, ³J_{2,3} = 9.5, ³J_{3,4} = 9.7 Hz), 4.49 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 3.5 Hz), 3.55–3.35 (sp, 4H, H2, H5, H6a/b), 2.85 (t, 1H, H4, ³J_{4,5} = 9.5 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, D₂O): δ [ppm] = 175.63 (CH₃CON), 100.43 (C1), 85.50 (C3), 79.59 (C4), 75.18 (C5), 69.90 (C2), 61.43 (C6), 24.90 (CH₃CON).

5.6.1.26 Methyl-2-*N*-Acetylamino-2-deoxy- α / β -glucopyranosid

Reagenzien: Methyl-2-*N*-Acetylamino-2-deoxy- α / β -glucopyranosid, 0.3 M Ethan-1,2-diamin-dihydroxido-*d*₂-palladium(II)-Lösung in D₂O (aus 5.4.2).

Durchführung (1:1): 52 mg (0.22 mmol) Methyl-2-*N*-Acetylamino-2-deoxy- α / β -glucopyranosid werden in 0.74 mL (0.22 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D₂O aufgelöst und 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik:

- [Pd(en)(Me- α -D-GlcpNAc3,4H₂)- κ O^{3,4}] (**91 α**):
¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, D₂O): δ [ppm] = 174.72 (CH₃CON), 98.78 (C1), 80.41 (C3), 80.37 (C4), 74.67 (C5), 61.42 (C6), 56.36 (OMe), 55.66 (C2), 22.59 (CH₃CON).
- [Pd(en)(Me- β -D-GlcpNAc3,4H₂)- κ O^{3,4}] (**91 β**):
¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, D₂O): δ [ppm] = 174.49 (CH₃CON), 103.76 (C1), 84.20 (C3), 80.74 (C4), 76.99 (C5), 61.72 (C6), 57.90 (OMe), 57.54 (C2), 22.85 (CH₃CON).

5.6.1.27 N-Acetyl-D-mannosamin

Reagenzien: N-Acetyl-D-mannosamin · H₂O, 0.3 M Ethan-1,2-diamin-dihydroxido-*d*-palladium(II)-Lösung in D₂O (aus 5.4.2).

Durchführung (1:1): 55 mg (0.25 mmol) N-Acetyl-D-mannosamin · H₂O werden in 0.85 mL (0.26 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D₂O aufgelöst und 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik:

- [Pd(en)(β -D-Manf2NAc1,3H₂- κ O^{1,3})] (**92**):
¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ [ppm] = 4.77 (sp, 1H, H5), 4.37 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 4.4 Hz), 3.84–3.79 (sp, 2H, H2, H6a), 3.40 (sp, 1H, H4), 3.32 (sp, 1H, H3).
¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, D₂O): δ [ppm] = 175.05 (CH₃CON), 97.13 (C1), 81.31 (C4), 71.88 (C5), 70.11 (C3), 64.50 (C6), 57.50 (C2), 23.09 (CH₃CON).
- [Pd(en)(α -D-Manp2NAc3,4H₂- κ O^{3,4})] (**93 α**):
¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ [ppm] = 4.69 (s, 1H, H1), 3.95 (m, 1H, H2), 3.65–3.55 (m, 2H, H6a/b), 3.50 (m, 1H, H5), 3.45 (m, 1H, H3), 3.32 (m, 1H, H4).
¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, D₂O): δ [ppm] = 175.42 (CH₃CON), 94.37 (C1), 79.05 (C3), 75.67 (C4), 75.47 (C5), 61.50 (C6), 56.53 (C2), 22.93 (CH₃CON).
- [Pd(en)(β -D-Manp2NAc3,4H₂- κ O^{3,4})] (**93 β**):
¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ [ppm] = 4.65 (s, 1H, H1), 4.06 (m, 1H, H2), 3.62–3.56 (m, 1H, H6a), 3.42–3.38 (m, 1H, H6b), 3.34 (m, 1H, H3), 3.03 (m, 1H, H5), 2.98 (m, 1H, H4).
¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, D₂O): δ [ppm] = 175.63 (CH₃CON), 94.85 (C1), 83.53 (C3), 77.66 (C5), 75.89 (C4), 61.58 (C6), 56.71 (C2), 22.78 (CH₃CON).

Durchführung (2:1): 33 mg (0.15 mmol) *N*-Acetyl-D-mannosamin · H₂O werden in 1.10 mL (0.33 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D₂O aufgelöst und 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik: [$\{\text{Pd(en)}\}_2(\beta\text{-D-Manf}2\text{NAc}1,3,5,6\text{H}_{-4}\text{-}\kappa\text{O}^{1,3};\kappa\text{O}^{5,6})$] (**94**):

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ [ppm] = 4.49 (sp, 1H, *H5*), 4.28 (d, 1H, *H1*, ³*J*_{1,2} = 4.6 Hz), 3.76 (t, 1H, *H2*, ³*J*_{2,3} \approx ³*J*_{3,4} \approx 4.6 Hz), 3.45–3.41 (sp, 2H, *H4*, *H6a*), 3.27 (sp, 1H, *H6b*), 3.21 (sp, 1H, *H3*).

¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, D₂O): δ [ppm] = 174.22 (CH₃CON), 96.07 (C1), 82.89 (C4), 78.95 (C5), 74.27 (C6), 69.42 (C3), 56.57 (C2), 22.38 (CH₃CON).

5.6.1.28 *N*-Acetyl-D-galactosamin

Reagenzien: *N*-Acetyl-D-galactosamin, 0.3 M Ethan-1,2-diamin-dihydroxido-*d*₂-palladium(II)-Lösung in D₂O (aus 5.4.2).

Durchführung (1:1): 55 mg (0.25 mmol) *N*-Acetyl-D-galactosamin werden in 0.85 mL (0.26 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D₂O aufgelöst und 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik:

- [Pd(en)($\alpha\text{-D-Galp}2\text{NAc}1,2\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^1, N^2$)] (**96**):
¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, D₂O): δ [ppm] = 178.62 (CH₃CON), 102.09 (C1), 72.34 (C5), 71.70 (C3), 69.21 (C4), 66.56 (C2), 61.99 (C6), 21.15 (CH₃CON).
- [Pd(en)($\alpha\text{-D-Galp}2\text{NAc}3,4\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4}$)] (**97 α**):
¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, D₂O): δ [ppm] = 175.80 (CH₃CON), 92.39 (C1), 79.73 (C4), 77.89 (C3), 70.73 (C5), 62.00 (C6), 54.38 (C2), 23.17 (CH₃CON).
- [Pd(en)($\beta\text{-D-Galp}2\text{NAc}3,4\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{3,4}$)] (**97 β**):
¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, D₂O): δ [ppm] = 176.02 (CH₃CON), 96.47 (C1), 82.34 (C3), 79.35 (C4), 75.16 (C5), 62.00 (C6), 57.57 (C2), 23.45 (CH₃CON).

Durchführung (2:1): 33 mg (0.15 mmol) *N*-Acetyl-D-galactosamin werden in 1.10 mL (0.33 mmol) einer 0.3 M Lösung von Pd-en in D₂O aufgelöst und 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik:

- $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\alpha\text{-D-Galp}2\text{Nac}1,2,3,4\text{H}_{-4}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2:\kappa\text{O}^{3,4})]$ (**98**):
 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ [ppm] = 4.83 (sp, 1H, *H1*), 3.78 (sp, 1H, *H3*), 3.74 (sp, 1H, *H5*), 3.65 (dd, 1H, *H2*, $^3J_{1,2} = 3.5$ Hz, $^3J_{2,3} = 9.2$ Hz), 3.61 (dd, 1H, *H4*, $^3J_{3,4} \approx ^3J_{4,5} \approx 4.1$ Hz), 3.38 (sp, 2H, *H6a/b*).
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, D_2O): δ [ppm] = 177.48 (CH_3CON), 101.68 (C1), 81.51 (C3), 79.29 (C4), 70.05 (C5), 68.64 (C2), 62.78 (C6), 21.73 (CH_3CON).
- $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Galf}2\text{Nac}1,3,5,6\text{H}_{-4}\text{-}\kappa\text{O}^{1,3}:\kappa\text{O}^{5,6})]$ (**99**):
 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ [ppm] = 4.47 (s, 1H, *H1*, $^3J_{1,2} < 1$ Hz), 4.13 (d, 1H, *H4*, $^3J_{3,4} < 1$ Hz, $^3J_{4,5} = 3.5$ Hz), 3.39 (sp, 1H, *H5*), 3.35 (s, 1H, *H2*, $^3J_{2,3} < 1$ Hz), 3.21 (t, 1H, *H6a*, $^3J_{5,6a} < 1$ Hz, $^2J_{6a,6b} \approx -10.2$ Hz), 2.98 (s, 1H, *H3*), 2.94 (dd, 1H, *H6b*, $^3J_{5,6b} = 3.5$ Hz).
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, D_2O): δ [ppm] = 172.81 (CH_3CON), 103.28 (C1), 88.23 (C4), 81.69 (C5), 77.87 (C3), 73.41 (C6), 64.76 (C2), 22.67 (CH_3CON).

5.6.2 Komplexe mit Pd-dmbta

5.6.2.1 D-Glucamin

Reagenzien: D-Glucamin, 0.23 M Pd-dmbta-Lösung in Wasser (aus 5.4.8), 2 M Salpetersäure.

Durchführung: 36 mg (0.20 mmol) D-Glucamin werden in 0.87 mL (0.20 mmol) einer 0.23 M Lösung von Pd-dmbta in Wasser aufgelöst. Anschließend werden 100 μL 2 M Salpetersäure zugegeben und 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C einige Tage stabil ist.

Analytik: $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\text{D-Gluc}1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]$ (**101**):

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, H_2O): δ [ppm] = 82.73 (C2), 74.37 (C5), 71.84 (C3), 70.74 (C4), 63.97 (C6), 52.14 (C1).

5.6.2.2 Methyl-2-amino-2-deoxy- β -D-glucopyranosid-Hydrochlorid

Reagenzien: Methyl-2-amino-2-deoxy- β -D-glucopyranosid-Hydrochlorid, 0.23 M Pd-dmbta-Lösung in Wasser (aus 5.4.8).

Durchführung: 46 mg (0.20 mmol) Methyl-2-amino-2-deoxy- β -D-glucopyranosid-Hydrochlorid werden in 0.87 mL (0.20 mmol) einer 0.23 M Lösung von Pd-dmbta in Wasser aufgelöst und 24 h bei 4 °C gerührt. Durch Sättigung der klaren, gelben Lösung mit Aceton und anschließende Eindiffusion von Aceton bei 4 °C können schwach gelbe Kristalle von $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\text{Me-}\beta\text{-D-Glc2N3H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3)]_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ (**102**₃ · 10 H₂O) (Raumgruppe *P*₂₁₂₁₂₁) erhalten werden.

Analytik: $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\text{Me-}\beta\text{-D-Glc2N3H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3)]$ (**102**):

¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, H₂O): δ [ppm] = 103.12 (C1), 83.87 (C3), 77.71 (C5), 73.17 (C4), 64.78 (C2), 61.39 (C6), 58.11 (OMe).

MS (FAB⁺): *m/z* ber.: 479.07 für C₁₁H₂₁N₁₀O₅Pd: $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\text{Me-}\beta\text{-D-Glc2N3H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3)]^+$
gef.: 479.0 mit typischem Pd-Muster.

5.6.2.3 Methyl-3-amino-3-deoxy- α -D-mannopyranosid-Hydrochlorid

Reagenzien: Methyl-3-amino-3-deoxy- α -D-mannopyranosid-Hydrochlorid, 0.23 M Pd-dmbta-Lösung in Wasser (aus 5.4.8).

Durchführung: 46 mg (0.20 mmol) Methyl-3-amino-3-deoxy- α -D-mannopyranosid-Hydrochlorid werden in 0.87 mL (0.20 mmol) einer 0.23 M Lösung von Pd-dmbta in Wasser aufgelöst und 24 h bei 4 °C gerührt. Durch Sättigung der klaren, gelben Lösung mit Aceton und anschließende Eindiffusion von Aceton bei 4 °C können schwach gelbe Kristalle von $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Man3N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^2, \text{N}^3)]_2 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ [**103** · 7 H₂O · (CH₃)₂CO] (Raumgruppe *P*₁) erhalten werden.

Analytik:

- $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Man3N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^2, \text{N}^3)]$ (**103**):
¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, H₂O): δ [ppm] = 100.41 (C1), 79.62 (C2), 72.49 (C5), 65.72 (C4), 62.45 (C3), 61.46 (C6), 55.67 (OMe).
- $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Man3N4H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^3, \text{O}^4)]$ (**104**):
¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, H₂O): δ [ppm] = 101.13 (C1), 76.05 (C5), 73.57 (C4), 71.36 (C2), 62.69 (C3), 61.74 (C6), 55.42 (OMe).

5.6.2.4 D-Xylosamin-Hydrochlorid

Reagenzien: D-Xylosamin-Hydrochlorid (**36**), 0.23 M Pd-dmbta-Lösung in Wasser (aus 5.4.8).

Durchführung: 43 mg (0.20 mmol) D-Xylosamin-Hydrochlorid werden in 0.87 mL (0.20 mmol) einer 0.23 M Lösung von Pd-dmbta in Wasser aufgelöst und 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik: [Pd(dmbta)(α -D-Xylp2N1H₋₁-κO¹,N²)] (**105**):

¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, H₂O): δ [ppm] = 102.34 (C1), 69.90 (C3), 67.87 (C4), 65.10 (C5), 63.22 (C2).

5.6.2.5 D-Glucosamin-Hydrochlorid

Reagenzien: D-Glucosamin-Hydrochlorid, 0.23 M Pd-dmbta-Lösung in Wasser (aus 5.4.8).

Durchführung: 43 mg (0.20 mmol) D-Glucosamin-Hydrochlorid werden in 0.87 mL (0.20 mmol) einer 0.23 M Lösung von Pd-dmbta in Wasser aufgelöst und 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik:

- [Pd(dmbta)(α -D-Glcp2N1H₋₁-κO¹,N²)] (**106 α**):
¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, H₂O): δ [ppm] = 101.02 (C1), 72.93 (C5), 71.94 (C3), 69.96 (C4), 61.77 (C2), 61.67 (C6).
- [Pd(dmbta)(β -D-Glcp2N1H₋₁-κO¹,N²)] (**106 β**):
¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, H₂O): δ [ppm] = 103.60 (C1), 77.71 (C5), 75.33 (C3), 70.86 (C4), 65.94 (C2), 61.34 (C6).

5.6.2.6 D-Mannosamin-Hydrochlorid

Reagenzien: D-Mannosamin-Hydrochlorid, 0.23 M Pd-dmbta-Lösung in Wasser (aus 5.4.8).

Durchführung: 43 mg (0.20 mmol) D-Mannosamin-Hydrochlorid werden in 0.87 mL (0.20 mmol) einer 0.23 M Lösung von Pd-dmbta in Wasser aufgelöst und 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik: [Pd(dmbta)(β -D-Manp2N1H₋₁-κO¹,N²)] (**107**):

¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, H₂O): δ [ppm] = 105.31 (C1), 76.39 (C5), 70.84 (C3), 67.58 (C4), 65.78 (C2), 61.99 (C6).

5.6.2.8 D-Ribosylamin

Reagenzien: D-Ribosylamin (**1**), 0.23 M Pd-dmbta-Lösung in Wasser (aus 5.4.8), 2 M Salpetersäure.

Durchführung: 30 mg (0.20 mmol) D-Ribosylamin werden in 0.87 mL (0.20 mmol) einer 0.23 M Lösung von Pd-dmbta in Wasser aufgelöst. Anschließend werden 100 μ L 2 M Salpetersäure zugegeben und 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C einige Tage stabil ist.

Analytik: [Pd(dmbta)(β -D-Ribp1N2H₁-κN¹,O²)] (**108**):

¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, H₂O): δ [ppm] = 84.63 (C1), 79.96 (C2), 72.50 (C3), 66.83 (C4), 65.12 (C5).

5.6.2.9 D-Arabinosylamin

Reagenzien: D-Arabinosylamin (**2**), 0.23 M Pd-dmbta-Lösung in Wasser (aus 5.4.8), 2 M Salpetersäure.

Durchführung: 30 mg (0.20 mmol) D-Arabinosylamin werden in 0.87 mL (0.20 mmol) einer 0.23 M Lösung von Pd-dmbta in Wasser aufgelöst. Anschließend werden 100 μ L 2 M Salpetersäure zugegeben und 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C einige Tage stabil ist.

Analytik: [Pd(dmbta)(¹C₄- α -D-Arap1N2H₁-κN¹,O²)] (**109**):

¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, H₂O): δ [ppm] = 88.38 (C1), 78.46 (C2), 75.37 (C3), 70.56 (C4), 68.37 (C5).

5.6.2.10 D-Xylosylamin

Reagenzien: D-Xylosylamin (**3**), 0.23 M Pd-dmbta-Lösung in Wasser (aus 5.4.8), 2 M Salpetersäure.

Durchführung: 30 mg (0.20 mmol) D-Xylosylamin werden in 0.87 mL (0.20 mmol) einer 0.23 M Lösung von Pd-dmbta in Wasser aufgelöst. Anschließend werden 100 μ L 2 M Salpetersäure zugegeben und 24 h bei 4 °C gerührt. Durch Sättigung der klaren, gelben Lösung mit Aceton und anschließende Eindiffusion von Aceton bei 4 °C können schwach

gelbe Kristalle von $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\beta\text{-D-Xylp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**110** · H₂O) (Raumgruppe C₂) erhalten werden.

Analytik: $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\beta\text{-D-Xylp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]$ (**110**):

¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, H₂O): δ [ppm] = 89.00 (C1), 81.76 (C2), 78.37 (C3), 69.69 (C4), 69.00 (C5).

5.6.2.11 D-Lyxosylamin

Reagenzien: D-Lyxosylamin (**4**), 0.23 M Pd-dmbta-Lösung in Wasser (aus 5.4.8), 2 M Salpetersäure.

Durchführung: 30 mg (0.20 mmol) D-Lyxosylamin werden in 0.87 mL (0.20 mmol) einer 0.23 M Lösung von Pd-dmbta in Wasser aufgelöst. Anschließend werden 100 μL 2 M Salpetersäure zugegeben und 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C einige Tage stabil ist.

Analytik: $[\text{Pd}(\text{dmbta})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Lyxp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)]$ (**111**):

¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, H₂O): δ [ppm] = 84.68 (C1), 77.11 (C2), 72.94 (C3), 69.20 (C4), 68.37 (C5).

5.6.2.12 2-Deoxy-arabino-D-hexosylamin

Reagenzien: 2-Deoxy-arabino-D-hexosylamin (**8**), 0.23 M Pd-dmbta-Lösung in Wasser (aus 5.4.8), 2 M Salpetersäure.

Durchführung: 33 mg (0.20 mmol) 2-Deoxy-arabino-D-hexosylamin werden in 0.87 mL (0.20 mmol) einer 0.23 M Lösung von Pd-dmbta in Wasser aufgelöst. Anschließend werden 100 μL 2 M Salpetersäure zugegeben und 24 h bei 4 °C gerührt. Durch Sättigung der klaren, gelben Lösung mit Aceton und anschließende Eindiffusion von Aceton bei 4 °C können schwach gelbe Kristalle des Abbauproduktes $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Raumgruppe $P\bar{1}$) erhalten werden.

Analytik: $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\beta\text{-D-arabino-dHexf1N3H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^3)]$ (**112**):

¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, H₂O): δ [ppm] = 85.02 (C1), 81.41 (C4), 71.11 (C3), 70.11 (C5), 64.03 (C6), 43.31 (C2).

5.6.2.13 2-Deoxy-lyxo-D-hexosylamin

Reagenzien: 2-Deoxy-lyxo-D-hexosylamin (**9**), 0.23 M Pd-dmbta-Lösung in Wasser (aus 5.4.8), 2 M Salpetersäure.

Durchführung: 33 mg (0.20 mmol) 2-Deoxy-lyxo-D-hexosylamin werden in 0.87 mL (0.20 mmol) einer 0.23 M Lösung von Pd-dmbta in Wasser aufgelöst. Anschließend werden 100 μ L 2 M Salpetersäure zugegeben und 24 h bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik: [Pd(dmbta)(β -D-lyx-dHexf1N3H₁-κN¹,O³)] (**113**):

¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, H₂O): δ [ppm] = 90.80 (C1), 82.46 (C4), 73.06 (C5), 72.20 (C3), 63.44 (C6), 42.96 (C2).

5.6.3 Homoleptische Palladium(II)-Komplexe

5.6.3.1 2-Aminoethanol

Reagenzien: Palladium(II)-chlorid, 2-Aminoethanol, Kaliumchlorid, 1 M Natronlauge, Wasser.

Durchführung: 84 mg (0.47 mmol) fein zerriebenes Palladium(II)-chlorid und 70 mg (0.94 mmol) Kaliumchlorid werden mit 1.0 mL Wasser versetzt und im Wasserbad bei 60 °C gelöst. Anschließend werden zu der tief rotbraunen Palladium(II)-Lösung 57 μ L (0.95 mmol) 2-Aminoethanol und 0.95 mL (0.95 mmol) 1 M Natronlauge zugegeben. Durch Sättigung der klaren, gelben Lösung mit Aceton und anschließende Eindiffusion von Aceton bei 4 °C können gelbe Kristalle von [*trans*-bis(2-Aminoethanolato)-palladium(II)] (Raumgruppe *P*₂₁/*c*) erhalten werden.

Analytik:

- [*trans*-bis(2-Aminoethanolato)-palladium(II)] (**114a**):
¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, H₂O): δ [ppm] = 68.72 (C1), 49.15 (C2).
- [*cis*-bis(2-Aminoethanolato)-palladium(II)] (**114b**):
¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, H₂O): δ [ppm] = 67.74 (C1), 49.96 (C2).

5.6.3.2 *N,N*-Dimethyl-2-aminoethanol

Reagenzien: Palladium(II)-chlorid, *N,N*-Dimethyl-2-aminoethanol, Kaliumchlorid, 1 M Natronlauge, Wasser.

Durchführung: 69 mg (0.39 mmol) fein zerriebenes Palladium(II)-chlorid und 58 mg (0.78 mmol) Kaliumchlorid werden mit 1.0 mL Wasser versetzt und unter Bildung einer rotbraunen Lösung im Wasserbad bei 60 °C gelöst. Anschließend werden 78 µL (0.78 mmol) *N,N*-Dimethyl-2-aminoethanol und 0.78 mL (0.78 mmol) 1 M Natronlauge zugegeben. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C einige Tage stabil ist.

Analytik: [*trans*-bis(DMAE1H₋₁)-palladium(II)] (**115**):

¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, H₂O): δ [ppm] = 68.84 (C1), 64.65 (C2), 50.02 (2C, NCH₃).

5.6.3.3 (1*R*,2*R*)-*trans*-2-Aminocyclohexanol-Hydrochlorid und (1*S*,2*S*)-*trans*-2-Aminocyclohexanol-Hydrochlorid

Reagenzien: Palladium(II)-chlorid, (1*R*,2*R*)-*trans*-2-Aminocyclohexanol-Hydrochlorid, (1*S*,2*S*)-*trans*-2-Aminocyclohexanol-Hydrochlorid, Kaliumchlorid, 1 M Natronlauge, Wasser.

Durchführung (allgemein): 84 mg (0.47 mmol) fein zerriebenes Palladium(II)-chlorid und 75 mg (0.95 mmol) Kaliumchlorid werden mit 1.0 mL Wasser versetzt und unter Bildung einer rotbraunen Lösung im Wasserbad bei 60 °C gelöst. Anschließend werden zu der tief rotbraunen Palladium(II)-Lösung 0.15 g (0.95 mmol) des jeweiligen *trans*-2-Aminocyclohexanol Hydrochlorids (1*R*,2*R* oder 1*S*,2*S*) und 1.9 mL (1.9 mmol) 1 M Natronlauge gegeben. Es werden in beiden Fällen orange Lösungen erhalten, die bei 4 °C einige Tage stabil sind. Durch Sättigung der jeweiligen Lösung mit Aceton und anschließende Eindiffusion von Aceton bei 4 °C entstehen orange Kristalle von [*trans*-bis(*R,R*-chxn1O2N1H₋₁)-palladium(II)] · 12 H₂O und [*trans*-bis(*S,S*-chxn1O2N1H₋₁)-palladium(II)] · 12 H₂O (Raumgruppe jeweils C222₁).

Analytik: (¹³C-NMR/MS-Daten der *R,R* und *S,S*-Isomere sind identisch)

- [*trans*-bis(chxn1O2N1H₋₁)-palladium(II)] (**116a/117a**):
¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, H₂O): δ [ppm] = 81.94 (C1), 63.99 (C2), 35.20 (C3), 33.31 (C4), 24.93 (C5), 24.37 (C6).
- [*cis*-bis(chxn1O2N1H₋₁)-palladium(II)] (**116b/117b**):
¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, H₂O): δ [ppm] = 81.18 (C1), 64.49 (C2), 35.20 (C3), 33.40 (C4), 24.93 (C5), 24.44 (C6).

MS (FAB⁺): m/z ber.: 335.10 für C₁₂H₂₅N₂O₂Pd: [bis(chxn1O2N1)H₋₁-palladium(II)]⁺
gef.: 335.07 mit typischem Pd₂-Muster.

5.6.3.4 2-Amino-1,3-propandiol

Reagenzien: Palladium(II)-chlorid, 2-Amino-1,3-propandiol, Wasser, 1 M Natronlauge, Kaliumchlorid.

Durchführung: 43 mg (0.24 mmol) fein zerriebenes Palladium(II)-chlorid und 36 mg (0.49 mmol) Kaliumchlorid werden mit 1.0 mL Wasser versetzt und im Wasserbad bei 60 °C gelöst. Anschließend werden zu der tief rotbraune Palladium(II)-Lösung 48 µL (0.49 mmol) 2-Amino-1,3-propandiol und 0.49 mL (0.49 mmol) 1 M Natronlauge zugegeben. Durch Sättigung der klaren, orangen Lösung mit Aceton und anschließende Eindiffusion von Aceton bei 4 °C können orange Kristalle von [*trans*-bis(Glyc2N1H₋₁)-palladium(II)] · 3 H₂O (Raumgruppe C2/c) erhalten werden.

Analytik:

- [*trans*-bis(Glyc2N1H₋₁)-palladium(II)] (**118a**):
¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, H₂O): δ [ppm] = 69.73 (C1), 61.13 (C2), 61.05 (C3).
- [*cis*-bis(Glyc2N1H₋₁)-palladium(II)] (**118b**):
¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, H₂O): δ [ppm] = 68.87 (C1), 62.14 (C2), 61.13 (C3).

5.6.3.5 (1*S*,2*S*)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol

Reagenzien: Palladium(II)-chlorid, (1*S*,2*S*)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol, Wasser, 1 M Natronlauge, Kaliumchlorid.

Durchführung: 43 mg (0.24 mmol) fein zerriebenes Palladium(II)-chlorid und 36 mg (0.49 mmol) Kaliumchlorid werden mit 1.0 mL Wasser versetzt und im Wasserbad bei 60 °C gelöst. Anschließend werden zu der tief rotbraune Palladium(II)-Lösung 48 µL (0.49 mmol) (1*S*,2*S*)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol und 0.49 mL (0.49 mmol) 1 M Natronlauge zugegeben. Man erhält eine klare, gelbe Lösung, die bei 4 °C einige Tage stabil ist.

Analytik:

- [*trans*-bis(1*S*,2*S*-1-Ph-Glyc2N1H₋₁-κO¹,N²)-palladium(II)] (**119a**):
¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, H₂O): δ [ppm] = 82.93 (C1), 66.99 (C2), 61.86 (C3).

- [*cis*-bis(1*S*,2*S*-1-Ph-Glyc2N1H_{L1}-κO¹,N²)-palladium(II)] (**119b**):
¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, H₂O): δ [ppm] = 83.00 (C1), 66.94 (C2), 61.75 (C3).
- [*trans*-bis(1*S*,2*S*-1-Ph-Glyc2N3H_{L1}-κN²,O³)-palladium(II)] (**120a**):
¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, H₂O): δ [ppm] = 72.86 (C1), 70.89 (C3), 66.89 (C2).
- [*cis*-bis(1*S*,2*S*-1-Ph-Glyc2N3H_{L1}-κN²,O³)-palladium(II)] (**120b**):
¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, H₂O): δ [ppm] = 72.74 (C1), 70.99 (C3), 66.89 (C2).

5.6.3.6 D-Xylosylamin

Reagenzien: Palladium(II)-chlorid, D-Xylosylamin (**3**), Kaliumchlorid, 1 M Natronlauge, Wasser.

Durchführung: 41 mg (0.23 mmol) fein zerriebenes Palladium(II)-chlorid und 34 mg (0.46 mmol) Kaliumchlorid werden mit 0.5 mL Wasser versetzt und unter Bildung einer rotbraunen Lösung im Wasserbad bei 60 °C gelöst. 69 mg (0.46 mmol) D-Xylosylamin werden in 0.46 mL (0.46 mmol) 1 M Natronlauge gelöst und unter Eiswasserbadkühlung zur Palladium(II)-Lösung zugegeben. Man erhält eine gelbe Lösung die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik:

- [*trans*-bis(β-D-Xylp2N1H_{L1}-κO¹,N²)-palladium(II)] (**121a**):
¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, H₂O): δ [ppm] = 88.60 (C1), 80.87 (C2), 77.91 (C3), 69.50 (C4), 68.50 (C5).
- [*trans*-bis(β-D-Xylp2N1H_{L1}-κO¹,N²)-palladium(II)] (**121b**):
¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, H₂O): δ [ppm] = 88.99 (C1), 80.48 (C2), 77.75 (C3), 69.37 (C4), 68.67 (C5).

MS (FAB⁺): *m/z* ber.: 403.03 für C₁₀H₂₁N₂O₈Pd: [bis(chxn1O2N1)H_{L1}-palladium(II)]⁺
gef.: 403.0 mit typischem Pd₂-Muster.

5.6.3.7 D-Glucosamin-Hydrochlorid

Reagenzien: Palladium(II)-chlorid, D-Glucosamin-Hydrochlorid, Kaliumchlorid, Wasser, 1 M Natronlauge.

Durchführung: 85 mg (0.48 mmol) fein zerriebenes Palladium(II)-chlorid und 75 mg (0.96 mmol) Kaliumchlorid werden mit 1.0 mL Wasser versetzt und unter Bildung einer rotbraunen Lösung im Wasserbad bei 60 °C gelöst. 207 mg (0.96 mmol) D-Glucosamin-

Hydrochlorid werden in 1.9 mL (1.9 mmol) 1 M Natronlauge gelöst und unter Eiswasserbadkühlung zur Palladium(II)-Lösung zugegeben. Man erhält eine orangebraune Lösung die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, H_2O): siehe Abbildung 2.82.

5.6.3.8 D-Mannosamin-Hydrochlorid

Reagenzien: Palladium(II)-chlorid, D-Mannosamin-Hydrochlorid, Kaliumchlorid, 1 M Natronlauge, Wasser.

Durchführung: 85 mg (0.48 mmol) fein zerriebenes Palladium(II)-chlorid und 75 mg (0.96 mmol) Kaliumchlorid werden mit 1.0 mL Wasser versetzt und unter Bildung einer rotbraunen Lösung im Wasserbad bei 60 °C gelöst. 207 mg (0.96 mmol) D-Mannosamin-Hydrochlorid werden in 1.9 mL (1.9 mmol) 1 M Natronlauge gelöst und unter Eiswasserbadkühlung zur Palladium(II)-Lösung zugegeben. Man erhält eine orangebraune Lösung die bei 4 °C wenige Tage stabil ist.

Analytik:

- [*trans*-bis(β -D-Manp2N1H₋₁- κ O¹,N²)-palladium(II)] (**126a**):
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, H_2O): δ [ppm] = 103.62 (C1), 74.91 (C5), 69.64 (C3), 66.18 (C4), 63.08 (C2), 60.65 (C6).
- [*cis*-bis(β -D-Manp2N1H₋₁- κ O¹,N²)-palladium(II)] (**126b**):
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, H_2O): δ [ppm] = 102.78 (C1), 74.91 (C5), 69.71 (C3), 66.40 (C4), 64.29 (C2), 60.76 (C6).

5.6.4 Komplexe mit dem *fac*-Re^I(CO)₃-Fragment

5.6.4.1 (1*S*,2*S*)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol

Reagenzien: [Re(CO)₅Br] (aus 5.4.9), (1*S*,2*S*)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol, Acetonitril, 1,8-diazobicyclo(5.4.0)undec-7-en (DBU).

Durchführung: 81 mg (0.20 mmol) [Re(CO)₅Br] werden und 33 mg (0.20 mmol) (1*S*,2*S*)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol werden in 2 mL Acetonitril und 60 μL (0.40 mmol) DBU aufgelöst. Man lässt die Lösung 24 h bei Raumtemperatur rühren, wobei ein Farbumschlag von farblos nach gelb erfolgt.

Analytik: $[\text{Re}(\text{CO})_3(1\text{-Ph-Glyc}2\text{N}1,3\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2, \text{O}^3)]^-$ (**128**):

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, MeOH): δ [ppm] = 147.97, 129.09, 127.16, 126.22 (6C, C_{aromat}), 80.96 (C1), 69.58 (C3), 64.68 (C2).

MS (FAB⁻): m/z ber.: 436.02 für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_5\text{Re}$: $[\text{Re}(\text{CO})_3(1\text{-Ph-Glyc}2\text{N}1,3\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2, \text{O}^3)]^-$
gef.: 436.0 mit typischem Re-Muster.

IR (MeOH): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1997 (s), 1864 (s).

5.6.4.2 D-Glucamin

Reagenzien: $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ (aus 5.4.9), D-Glucamin, CD_3OD , 1,8-diazobicyclo(5.4.0)undec-7-en (DBU).

Durchführung: 81 mg (0.20 mmol) $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ werden und 36 mg (0.20 mmol) D-Glucamin werden in 1 mL CD_3OD und 60 μL (0.40 mmol) DBU aufgelöst. Man lässt die Lösung 24 h bei Raumtemperatur rühren, wobei ein Farbumschlag von farblos nach gelb erfolgt.

Analytik: $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{D-Gluc}1\text{N}2,4\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2, \text{O}^4)]^-$ (**129**):

^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD): δ [ppm] = 3.85 (ddd, 1H, $H2$, $^3J_{1a,2} \approx 1$ Hz, $^3J_{1b,2} \approx 4.2$ Hz, $^3J_{2,3} \approx 1$ Hz), 3.54 (dd, 1H, $H6a$, $^3J_{5,6a} = 6.2$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -10.6$ Hz), 3.46–3.41 (sp, 2H, $H4$, $H5$), 3.29 (dd, 1H, $H6b$, $^3J_{5,6b} = 5.4$ Hz), 3.16 (sp, 1H, $H3$), 2.28 (dd, 1H, $H1a$, $^2J_{1a,1b} = -12.4$ Hz), 2.13 (dd, 1H, $H1b$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, CD_3OD): δ [ppm] = 80.95 (C2), 77.53 (C4), 76.54 (C5), 74.98 (C3), 61.14 (C6), 46.10 (C1).

MS (FAB⁻): m/z ber.: 450.02 für $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_8\text{Re}$: $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{D-Gluc}1\text{N}2,4\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2, \text{O}^4)]^-$
gef.: 450.0 mit typischem Re-Muster.

IR (CD_3OD): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2011 (m), 1991 (m), 1893 (s), 1853 (s).

5.6.4.3 D-Glucosaminsäure

Reagenzien: $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ (aus 5.4.9), D-Glucosaminsäure, CD_3OD , 0.5 M Natriummethanolat in Methanol, Methanol.

Durchführung (allgemein): $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ und D-Glucosaminsäure werden in 2 mL Methanol und 0.5 M Natriummethanolat-Lösung in Methanol aufgelöst. Man lässt die Lösung 24 h bei Raumtemperatur rühren, wobei ein Farbumschlag von farblos nach gelb erfolgt. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff in 1 mL CD_3OD aufgelöst.

Eingesetzte Mengen:

	D-Gluc1A2N	Re(CO)₅Br	0.5 M NaOMe in MeOH
1:1:2	39 mg (0.20 mmol)	81 mg (0.20 mmol)	0.8 mL (0.4 mmol)
1:1:3	39 mg (0.20 mmol)	81 mg (0.20 mmol)	1.2 mL (0.6 mmol)

Analytik (1:1:2):

- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{D-Gluc1A2N1,3,4H}_3\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3, \text{O}^4)]^{2-}$ (**130**):
 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): δ [ppm] = 4.52 (s, 1H, *H3*), 3.74 (sp, 1H, *H6a*), 3.58 (sp, 1H, *H5*), 3.42 (sp, 1H, *H6b*), 3.36 (sp, 1H, *H4*), 2.97 (s, 1H, *H2*).
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, CD_3OD): δ [ppm] = 177.84 (C1), 81.52 (C3), 79.95 (C4), 75.29 (C5), 64.04 (C6), 59.66 (C2).
- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{D-Gluc1A2N1,3H}_2\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2, \text{O}^3)]^-$ (**131**):
 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): δ [ppm] = 3.89 (sp, 2H, *H2*, *H4*), 3.82 (dd, 1H, *H6a*, $^3J_{5,6a} = 8.3$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -10.4$ Hz), 3.68 (sp, 1H, *H3*), 3.60–3.55 (sp, 2H, *H5*, *H6b*).
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, CD_3OD): δ [ppm] = 183.40 (C1), 75.81 (C3), 75.53 (C5), 72.52 (C4), 65.19 (C6), 63.44 (C2).

MS (FAB⁻): m/z ber.: 464.00 für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_9\text{Re}$: $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{D-Gluc1A2NH}_2)]^-$

gef.: 464.0 mit typischem Re-Muster.

ber.: 485.98 für $\text{NaC}_9\text{H}_{10}\text{NO}_9\text{Re}$: $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{D-Gluc1A2NH}_3)]^-$

gef.: 486.0 mit typischem Re-Muster.

IR (CD_3OD): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2072 (w), 2011 (s), 2002 (m), 1876 (s).

Analytik (1:1:3):

$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{D-Gluc1A2N1,3,4H}_3\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3, \text{O}^4)]^{2-}$ (**130**):

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): δ [ppm] = 4.50 (s, 1H, *H3*, $^3J_{2,3} \approx ^3J_{3,4} < 1$ Hz), 3.76 (dd, 1H, *H6a*, $^3J_{5,6a} = 8.0$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -10.4$ Hz), 3.54 (ddd, 1H, *H5*), 3.43 (dd, 1H, *H6b*, $^3J_{5,6b} \approx 5.1$ Hz), 3.26 (d, 1H, *H4*, $^3J_{4,5} = 3.9$ Hz), 2.92 (s, 1H, *H2*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, CD_3OD): δ [ppm] = 178.12 (C1), 81.85 (C3), 80.34 (C4), 75.51 (C5), 64.25 (C6), 59.70 (C2).

MS (FAB⁻): m/z ber.: 463.00 für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_9\text{Re}$: $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{D-Gluc1A2NH}_2\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3, \text{O}^4)]^-$

gef.: 464.0 mit typischem Re-Muster.

ber.: 485.98 für $\text{NaC}_9\text{H}_{10}\text{NO}_9\text{Re}$: $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{D-Gluc1A2NH}_3\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3, \text{O}^4)]^-$

gef.: 486.0 mit typischem Re-Muster.

IR (CD_3OD): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2071 (s), 2001 (s), 1875 (s).

5.6.4.4 Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-ribofuranosid

Reagenzien: $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ (aus 5.4.9), Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-ribofuranosid (**13**) (aus 5.5.2.3), CD_3OD , 1,8-diazobicyclo(5.4.0)undec-7-en (DBU).

Durchführung: 81 mg (0.20 mmol) $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ werden und 33 mg (0.20 mmol) Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-ribofuranosid werden in 1 mL CD_3OD und 60 μL (0.40 mmol) DBU aufgelöst. Man lässt die Lösung 24 h bei Raumtemperatur rühren, wobei ein Farbumschlag von farblos nach gelb erfolgt.

Analytik: $[\text{Re}(\text{CO})_3(^1\text{C}_4\text{-Me-}\beta\text{-D-Ribp}3\text{N}2,4\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^2, \text{N}^3, \text{O}^4)]^-$ (**132**):

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD): δ [ppm] = 4.55 (d, 1H, $H1$, $^3J_{1,2} < 1$ Hz), ≈ 3.8 (sp, 1H, $H5a$), 3.70 (sp, 1H, $H4$), ≈ 3.6 (sp, 2H, $H2$, $H5b$), 3.12 (t, 1H, $H3$, $^3J_{2,3} \approx ^3J_{3,4} \approx 2.6$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_3OD): δ [ppm] = 102.94 (C1), 72.18 (C2), 70.43 (C4), 63.66 (C5), 55.76 (OMe), 55.58 (C3).

5.6.4.5 D-Ribosylamin

Reagenzien: $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ (aus 5.4.9), D-Ribosylamin (**1**) (aus 5.5.1.1), CD_3OD , 1,8-diazobicyclo(5.4.0)undec-7-en (DBU).

Durchführung: 81 mg (0.20 mmol) $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ werden und 30 mg (0.20 mmol) D-Ribosylamin werden in 1 mL CD_3OD und 60 μL (0.40 mmol) DBU aufgelöst. Man lässt die Lösung 24 h bei Raumtemperatur rühren, wobei ein Farbumschlag von farblos nach gelb erfolgt.

Analytik:

- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\alpha\text{-D-Ribf}1\text{N}2,3\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2, \text{O}^3)]^-$ (**133**):

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): δ [ppm] = 4.46 (sp, 2H, $H1$, $H3$), 3.91 (t, 1H, $H4$, $^3J_{3,4} = ^3J_{4,5a} = 5.0$ Hz), 3.61 (sp, 1H, $H2$), 3.48 (sp, 2H, $5a/b$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3OD): δ [ppm] = 88.08 (C4), 83.71 (C1), 83.16 (C3), 74.11 (C2), 63.49 (C5).

- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\alpha\text{-D-Ribp}1\text{N}2,3\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2, \text{O}^3)]^-$ (**134**):

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3OD): δ [ppm] = 83.71 (C1), 80.79 (C3), 77.36 (C2), 68.10 (C4), 58.82 (C5).

5.6.4.6 D-Lyxosylamin

Reagenzien: [Re(CO)₅Br] (aus 5.4.9), D-Lyxosylamin (aus 5.5.1.4), CD₃OD, 1,8-diazobicyclo(5.4.0)undec-7-en (DBU).

Durchführung: 81 mg (0.20 mmol) [Re(CO)₅Br] werden und 30 mg (0.20 mmol) D-Lyxosylamin werden in 1 mL CD₃OD und 60 µL (0.40 mmol) DBU aufgelöst. Man lässt die Lösung 24 h bei Raumtemperatur rühren, wobei ein Farbumschlag von farblos nach gelb erfolgt.

Analytik:

- [Re(CO)₃(β-D-LyxylN₂,3H₂-κN¹,O²,O³)]⁻ (**135**):
¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD): δ [ppm] = 4.46 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 4.4 Hz), 4.02 (dd, 1H, H2), 3.98 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 2.5 Hz, ³J_{5a,5b} ≈ 12.4 Hz), 3.90 (t, 1H, 3H, ³J_{2,3} = ³J_{3,4} = 3.3 Hz), 3.76 (dd, 1H, H5b, ³J_{4,5b} = 3.3 Hz), 3.67 (sp, 1H, H4).
¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, CD₃OD): δ [ppm] = 85.25 (C2), 84.02 (C1), 80.75 (C4), 76.47 (C3), 64.25 (C5).
- [Re(CO)₃(¹C₄-β-D-LyxylN₂,3H₂-κN¹,O²,O³)]⁻ (**136**):
¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD): δ [ppm] = 4.40 (sp, 1H, H1), 3. 4.08–4.04 (sp, 1H, H5a), 3.99 (sp, 1H, H2), 3.76 (sp, 1H, H4), 3.57 (sp, 1H, H3), 3.37 (sp, 1H, H5b) .
¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, CD₃OD): δ [ppm] = 82.28 (C1), 73.92 (C2), 73.24 (C3), 71.87 (C4), 60.80 (C5).

IR (CD₃OD): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1998 (s), 1871 (s).

5.6.4.7 D-Mannosylamin

Reagenzien: [Re(CO)₅Br] (aus 5.4.9), D-Mannosylamin (aus 5.5.1.6), CD₃OD, 1,8-diazobicyclo(5.4.0)undec-7-en (DBU).

Durchführung: 81 mg (0.20 mmol) [Re(CO)₅Br] werden und 36 mg (0.20 mmol) D-Mannosylamin werden in 1 mL CD₃OD und 60 µL (0.40 mmol) DBU aufgelöst. Man lässt die Lösung 24 h bei Raumtemperatur rühren, wobei ein Farbumschlag von farblos nach gelb erfolgt.

Analytik: [Re(CO)₃(β-D-Manf1N₂,3H₂-κN¹,O²,O³)]⁻ (**137**):

¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD): δ [ppm] = 4.45 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 4.7 Hz), 4.41 (dd, 1H, H2, ³J_{2,3} ≈ 3.6 Hz), 3.93 (dd, 1H, H3, ³J_{3,4} ≈ 3.3 Hz), 3.85 (ddd, 1H, H5, ³J_{4,5} ≈ 3.0 Hz, ³J_{5,6a} ≈ 6.3 Hz, ³J_{5,6b} ≈ 9.6 Hz), 3.71 (dd, 1H, H4), 3.67 (sp, 2H, H6a/b).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, CD_3OD): δ [ppm] = 85.32 (C2), 83.55 (C1), 80.41 (C4), 75.38 (C5), 74.99 (C3), 64.89 (C6).

MS (FAB⁻): m/z ber.: 448.00 für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_8\text{Re}$: $[\text{Re}(\text{CO})_3(\beta\text{-D-Manf1N2,3H}_2\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2, \text{O}^3)]^-$
gef.: 448.1 mit typischem Re-Muster.

5.6.4.8 D-Glucosamin-Hydrochlorid und D-Mannosamin-Hydrochlorid

Reagenzien: $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ (aus 5.4.9), CD_3OD , Methanol, D-Glucosamin-Hydrochlorid, D-Mannosamin-Hydrochlorid, 1,8-diazobicyclo(5.4.0)undec-7-en (DBU).

Durchführung (allgemein): 81 mg (0.20 mmol) $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ werden und 43 mg (0.20 mmol) des jeweiligen Glycosamins (Glucosamin oder Mannosamin) werden in 1 mL Methanol und 90 μL (0.60 mmol) DBU aufgelöst. Man lässt die Lösung 24 h bei Raumtemperatur rühren, wobei ein Farbumschlag von farblos nach gelb erfolgt. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Feststoff in 1 mL CD_3OD aufgelöst.

Analytik: (experimentelle Ergebnisse der beiden Glycosamine sind identisch):

$[\text{Re}(\text{CO})_3(\beta\text{-D-Manf2N1,3H}_2\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2, \text{O}^3)]^-$ (**138**):

^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD): δ [ppm] = 5.48 (d, 1H, *H1*, $^3J_{1,2} = 3.6$ Hz), 4.27 (dd, 1H, *H3*, $^3J_{2,3} \approx 3.5$ Hz, $^3J_{3,4} \approx 3.0$ Hz), 3.84 (ddd, 1H, *H5*, $^3J_{4,5} = 4.4$ Hz, $^3J_{5,6a} = 5.8$ Hz, $^3J_{5,6b} \approx 10.6$ Hz), 3.72 (dd, 1H, *H6a*, $^2J_{6a,6b} = -11.0$ Hz), 3.61 (sp, 1H, *H6b*), 3.46 (dd, 1H, *H4*), 3.24 (dd, 1H, *H2*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, CD_3OD): δ [ppm] = 105.04 (C1), 79.75 (C4), 75.78 (C3), 74.30 (C5), 65.09 (C6), 63.03 (C2).

MS (FAB⁻): m/z ber.: 448.00 für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_8\text{Re}$: $[\text{Re}(\text{CO})_3(\beta\text{-D-Manf2N2,3H}_2\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2, \text{O}^3)]^-$
gef.: 448.1 mit typischem Re-Muster.

IR (CD_3OD): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1998 (s), 1861 (s).

5.6.4.9 3-Amino-3-deoxy-D-mannose-Hydrochlorid

Reagenzien: $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ (aus 5.4.9), 3-Amino-3-deoxy-D-mannose-Hydrochlorid, CD_3OD , 0.5 M Natriummethanolat-Lösung in Methanol, Methanol.

Durchführung: 81 mg (0.20 mmol) $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ werden und 43 mg (0.20 mmol) 3-Amino-3-deoxy-D-mannose-Hydrochlorid werden in 1 mL Methanol und 1.2 mL (0.60 mmol) 0.5 M Natriummethanolat-Lösung in Methanol aufgelöst. Man lässt die Lösung 24 h bei Raumtemperatur rühren, wobei ein Farbumschlag von farblos nach gelb erfolgt. Anschließend

wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff in 1 mL CD₃OD aufgelöst.

Analytik: [Re(CO)₃(β-D-Manf3N1,2H₂-κO¹,O²,N³)]⁻ (**139**):

¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD): δ [ppm] = 5.08 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 3.6 Hz), 4.27 (dd, 1H, H2, ³J_{2,3} = 4.7 Hz), 4.00 (ddd, 1H, H5, ³J_{5,6a} = 4.4 Hz, ³J_{5,6b} = 6.3 Hz, ³J_{4,5} = 1.9 Hz), 3.75 (dd, 1H, H6a, ²J_{6a,6b} = -11.5 Hz), 3.72–3.67 (sp, 3H, H4, H6alb), 2.99 (dd, 1H, H3, ³J_{3,4} = 4.1 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, CD₃OD): δ [ppm] = 102.27 (C1), 84.36 (C2), 75.44 (C4), 73.70 (C5), 63.58 (C6), 52.07 (C3).

MS (FAB⁻): *m/z* ber.: 448.00 für C₉H₁₁NO₈Re: [Re(CO)₃(β-D-Manf3N1,3H₂-κO¹,N²,O³)]⁻
gef.: 448.0 mit typischem Re-Muster.

IR (CD₃OD): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2072 (s), 2004 (m), 1879 (s).

5.6.4.10 D-Xylosamin-Hydrochlorid und D-Lyxosamin-Hydrochlorid

Reagenzien: [Re(CO)₅Br] (aus 5.4.9), DMSO-*d*₆, D-Xylosamin-Hydrochlorid (aus 5.5.7.7), D-Lyxosamin-Hydrochlorid (aus 5.5.6.7), 0.5 M Natriummethanolat-Lösung in Methanol.

Durchführung (allgemein): 81 mg (0.20 mmol) [Re(CO)₅Br] werden und 37 mg (0.20 mmol) des jeweiligen Glycosamins (Xylosamin oder Lyxosamin) werden in 1.2 mL 0.5 M Natriummethanolat-Lösung in Methanol (0.60 mmol) aufgelöst. Man lässt die Lösung 24 h bei Raumtemperatur rühren, wobei ein Farbumschlag von farblos nach gelb erfolgt. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Feststoff in 1 mL DMSO-*d*₆ aufgelöst.

Analytik: (experimentelle Ergebnisse der beiden Glycosamine sind identisch):

- [Re(CO)₃(β-D-Lyxf2N1,3H₂-κO¹,N²,O³)]⁻ (**140**):
¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 105.48 (C1), 77.68 (C4), 76.48 (C3), 62.63 (C5), 62.20 (C2).
- [Re(CO)₃(¹C₄-β-D-Lyxp2N1,3H₂-κO¹,N²,O³)]⁻ (**141**):
¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 98.70 (C1), 72.00 (C3), 70.94 (C4), 57.15 (C5), 55.69 (C2).

5.6.5 Komplexe mit weiteren Metallzentren

5.6.5.1 D-Glucamin und Cobalt(II)

Reagenzien: D-Glucamin, Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, 1 M Natronlauge, Wasser, Aceton.

Durchführung: 44 mg (0.15 mmol) Cobalt(II)-nitrat Hexahydrat und 54 mg (0.30 mmol) D-Glucamin werden in 1 mL Wasser mit 0.9 mL (0.9 mmol) 1 M Natronlauge aufgelöst. Man lässt die Lösung 24 h bei Raumtemperatur ohne Schutzgas rühren und sättigt anschließend mit Aceton. Durch weiteres Eindiffundieren von Aceton bei 4 °C können nach ca. zwei Monaten Kristalle von $\text{Na}_2[\text{Co}_2(\text{D-Gluc1N2,3,4,5H}_4\text{-}\mu\text{O}^3\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^{2,3}; \kappa\text{O}^{3,4,5})_2] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (**Na₂142** · 7 H₂O) erhalten werden. Wegen der geringen Kristallausbeute beschränkt sich die Analytik auf die Röntgenstrukturanalyse.

Analytik:

Röntgenstrukturanalyse: $\text{Na}_2[\text{Co}_2(\text{D-Gluc1N2,3,4,5H}_4\text{-}\mu\text{O}^3\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^{2,3}; \kappa\text{O}^{3,4,5})_2] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (**Na₂142** · 7 H₂O), Raumgruppe C2.

5.6.5.2 D-Glucosamin und Cisplatin

Reagenzien: D-Glucosamin-Hydrochlorid, *cis*-Diammin-dichlorido-platin(II), Wasser, 1 M Natronlauge, *N,N*-Dimethylformamid, Silber(I)-nitrat.

Durchführung: 90 mg (0.30 mmol) *cis*-Diammin-dichlorido-platin(II) und 0.1 g (0.6 mmol) Silber(I)-nitrat werden in 0.5 mL *N,N*-Dimethylformamid aufgeschlämmt und für ca. 20 min gerührt. Anschließend wird das ausgefallene Silber(I)-chlorid abfiltriert. Zu dem Filtrat werden 32 mg (0.15 mmol) D-Glucosamin-Hydrochlorid und 0.3 mL (0.3 mmol) 1 M Natronlauge zugegeben und über Nacht bei 4 °C gerührt. Man erhält eine schwach gelbe Lösung, die bei 4 °C nur einige Stunden stabil ist.

Analytik:

- $[\textit{cis}\text{-Pt}(\text{NH}_3)_2(\alpha\text{-D-Glcp2N1H}_1)\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2]^+$ (**143 α**):
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.5 MHz, DMF/H₂O): δ [ppm] = 104.32 (C1), \approx 73.4 (C3/C5), 70.69 (C4), 62.87 (C2), \approx 62 (C6).
- $[\textit{cis}\text{-Pt}(\text{NH}_3)_2(\beta\text{-D-Glcp2N1H}_1)\text{-}\kappa\text{O}^1, \text{N}^2]^+$ (**143 β**):
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.5 MHz, DMF/H₂O): δ [ppm] = 107.32 (C1), 78.68 (C5), 75.48 (C3), 71.70 (C4), 68.17 (C2), \approx 62 (C6).

- $[cis\text{-Pt}(\text{NH}_3)_2(\alpha\text{-D-Glcp2N3H}_1\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3)]^+$ (**144a**):
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.5 MHz, DMF/H₂O): δ [ppm] = 92.08 (C1), 82.03 (C3),
 ≈ 73.4 (C5), 71.31 (C4), 65.51 (C2), ≈ 62 (C6).
- $[cis\text{-Pt}(\text{NH}_3)_2(\beta\text{-D-Glcp2N3H}_1\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3)]^+$ (**144b**):
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.5 MHz, DMF/H₂O): δ [ppm] = 96.07 (C1), 85.52 (C3),
78.63 (C5), 72.53 (C4), 67.94 (C2), ≈ 62 (C6).

5.6.5.3 Methyl-2-amino-2-deoxy- β -D-glucopyranosid-Hydrochlorid und Cisplatin

Reagenzien: Methyl-2-amino-2-deoxy- β -D-glucopyranosid-Hydrochlorid, *cis*-Diammin-dichlorido-platin(II), Wasser, 1 M Natronlauge, *N,N*-Dimethylformamid, Silber(I)-nitrat.

Durchführung: 90 mg (0.30 mmol) *cis*-Diammin-dichlorido-platin(II) und 0.1 g (0.6 mmol) Silber(I)-nitrat werden in 0.5 mL *N,N*-Dimethylformamid aufgeschlämmt und für ca. 20 min gerührt. Anschließend wird das ausgefallene Silber(I)-chlorid abfiltriert. Zu dem Filtrat werden 69 mg (0.30 mmol) Methyl-2-amino-2-deoxy- β -D-glucopyranosid-Hydrochlorid und 0.6 mL (0.6 mmol) 1 M Natronlauge zugegeben und über Nacht bei 4 °C gerührt. Man erhält eine schwach gelbe Lösung, die bei 4 °C einige Tage stabil ist.

Analytik: $[cis\text{-Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Glcp2N3H}_1\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3)]^+$ (**145**):

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.5 MHz, DMF/H₂O): δ [ppm] = 102.74 (C1), 85.21 (C3), 78.40 (C5), 72.90 (C4), 66.49 (C2), 61.48 (C6), 57.81 (OMe).

5.6.5.3 D-Glucosamin und Kalium-tetrachlorido-platinat(II)

Reagenzien: D-Glucosamin-Hydrochlorid, Kalium-tetrachlorido-platinat(II), 1 M Natronlauge, Wasser.

Durchführung: 54 mg (0.25 mmol) D-Glucosamin-Hydrochlorid und 104 mg (0.25 mmol) Kalium-tetrachlorido-platinat(II) werden in 0.5 mL (0.5 mmol) 1 M Natronlauge mit 0.3 mL Wasser aufgelöst und über Nacht bei 4 °C gerührt. Man erhält eine gelbe Lösung, die bei 4 °C mehrere Tage stabil ist.

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.5 MHz, H₂O): siehe Abbildung 2.100.

6 Anhang

6.1 Zellplots

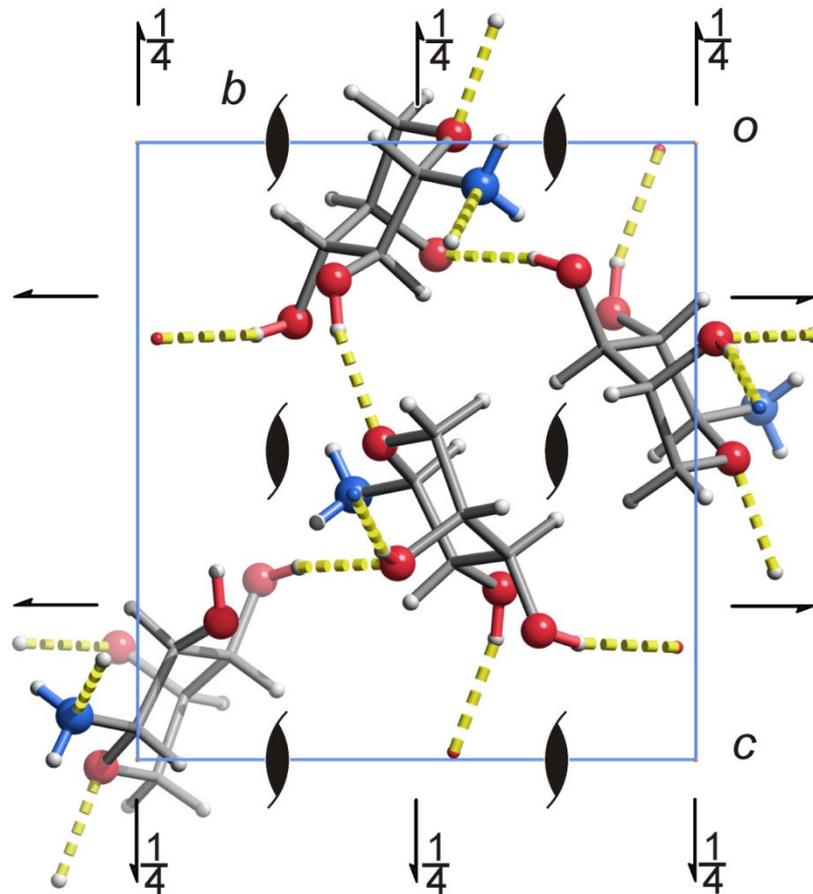


Abbildung 6.1: SCHAKAL-Darstellung der Kristallstruktur von **2op** entlang $[100]$. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gelb-gestrichelte Linien dargestellt. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

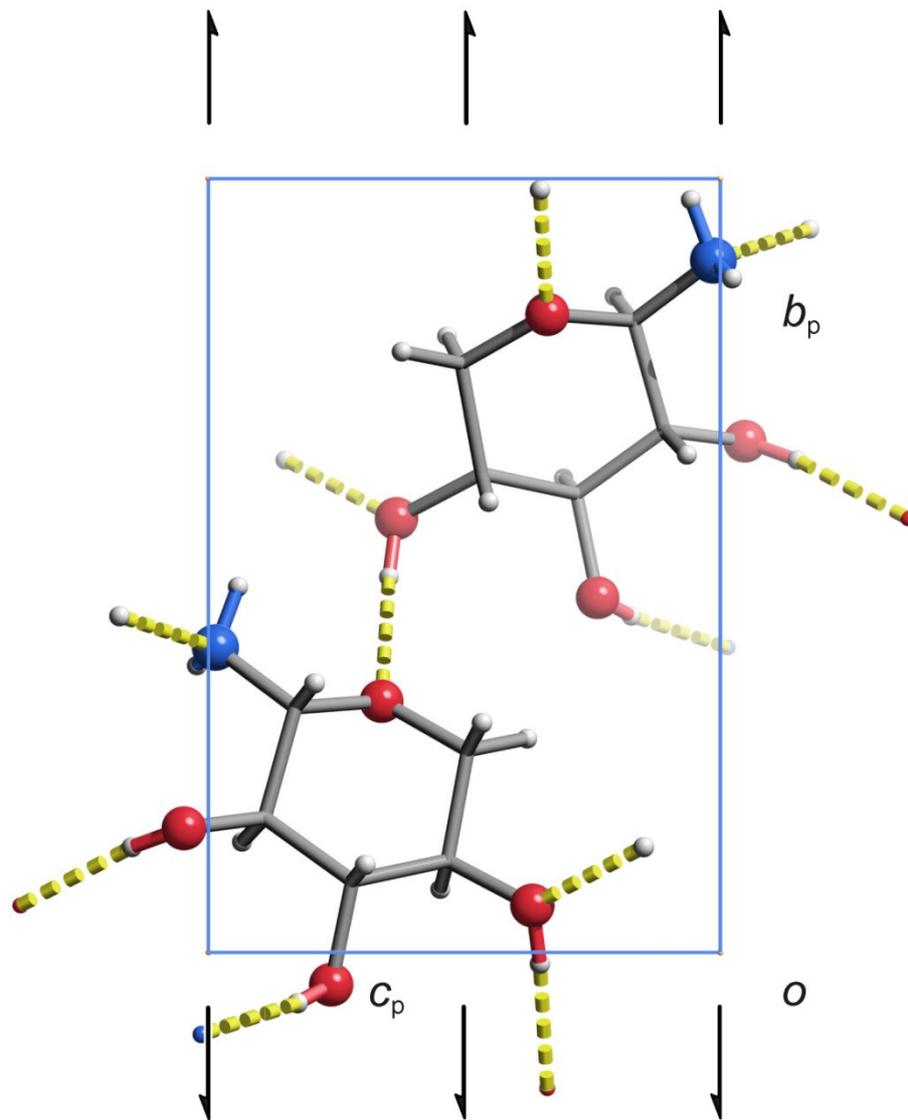


Abbildung 6.2: SCHAKAL-Darstellung der Kristallstruktur von $3\beta p$ entlang $[\bar{1}00]$. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gelb-gestrichelte Linien dargestellt. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

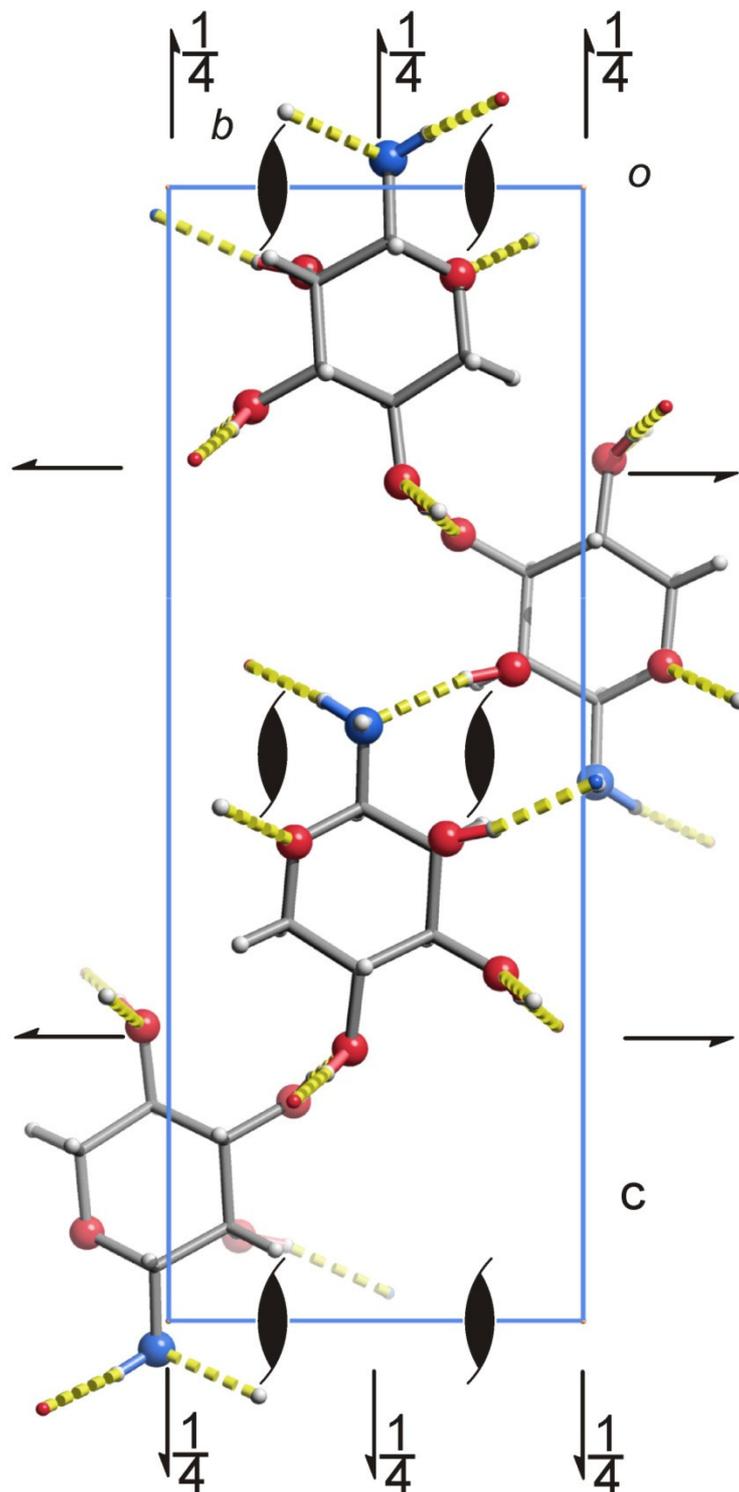


Abbildung 6.3: SCHAKAL-Darstellung der Kristallstruktur von $4\beta p$ entlang $[100]$. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gelb-gestrichelte Linien dargestellt. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

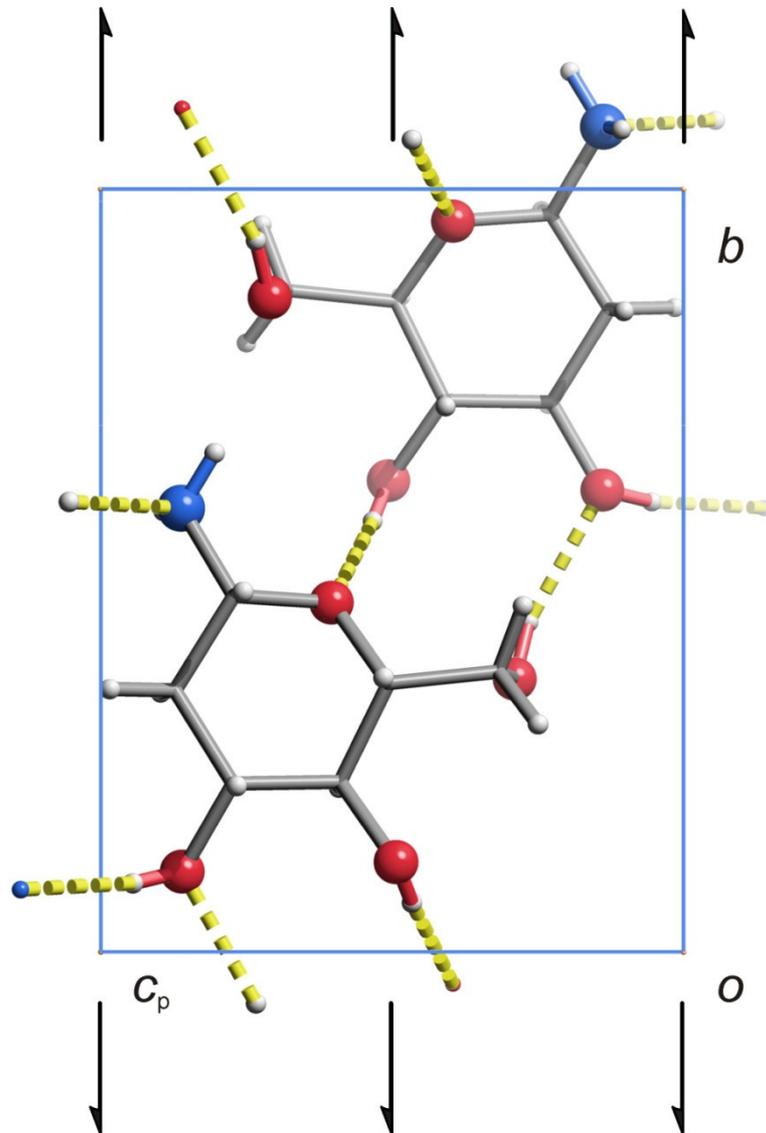


Abbildung 6.4: SCHAKAL-Darstellung der Kristallstruktur von $8\beta p$ entlang $[\bar{1}00]$. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gelb-gestrichelte Linien dargestellt. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

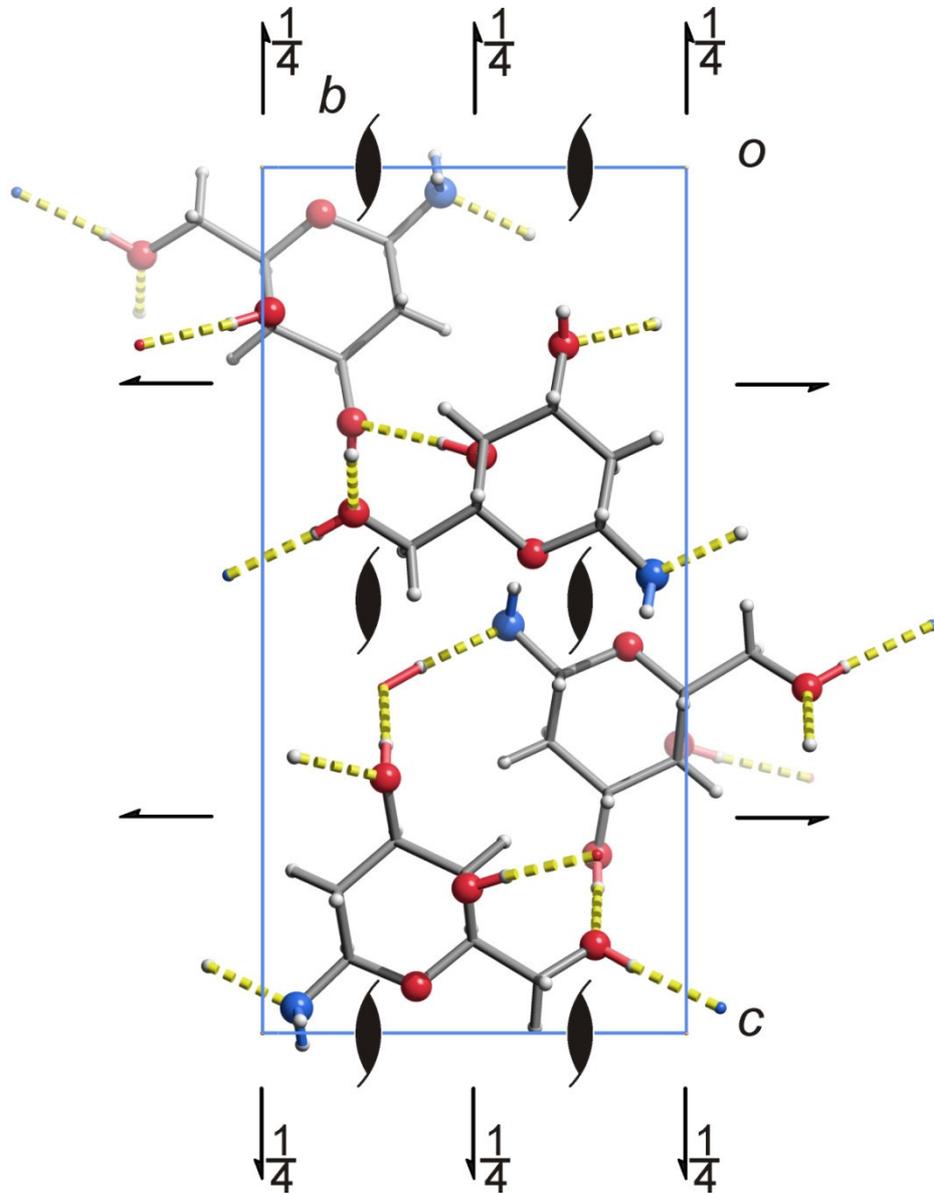


Abbildung 6.5: SCHAKAL-Darstellung der Kristallstruktur von $9\beta p$ entlang $[\bar{1}00]$. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gelb-gestrichelte Linien dargestellt. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

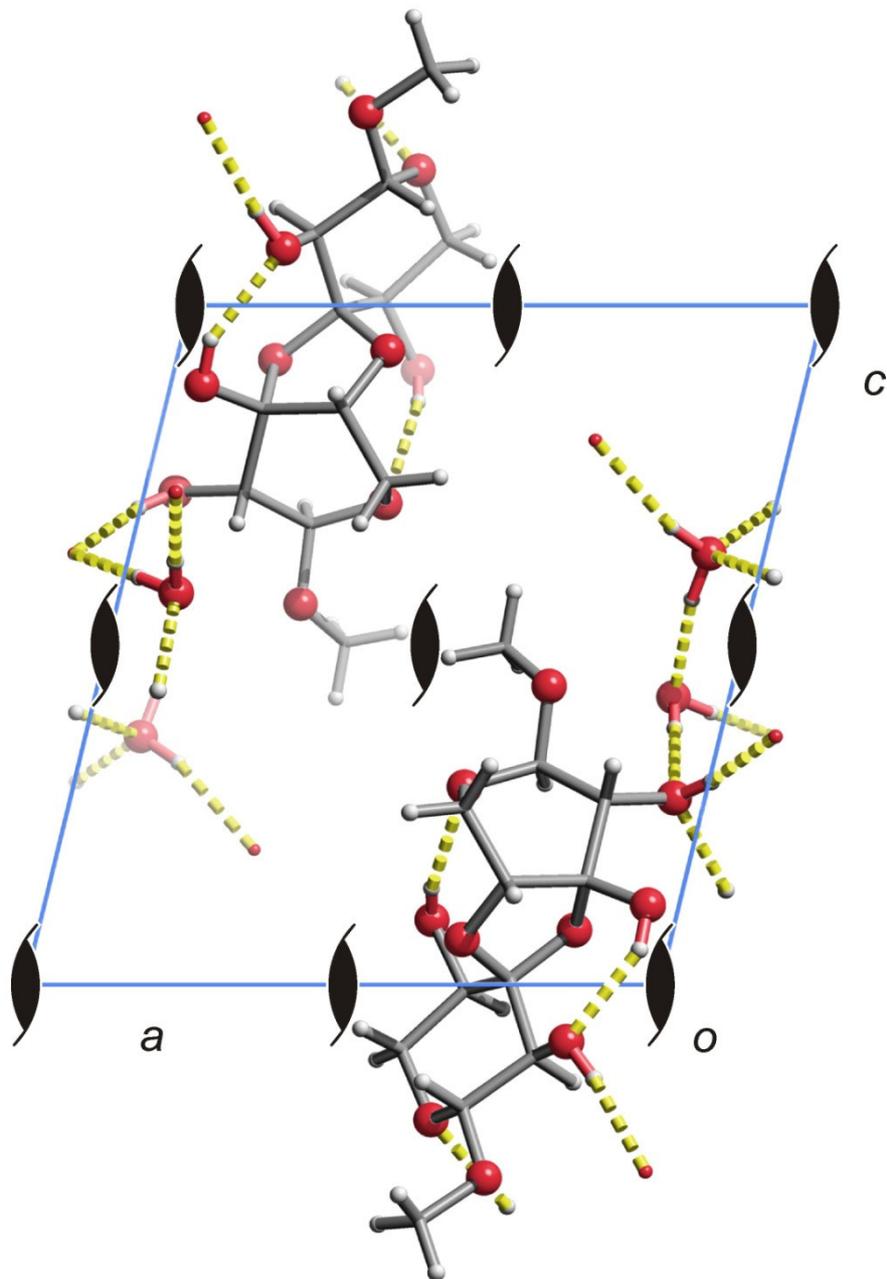


Abbildung 6.6: SCHAKAL-Darstellung der Kristallstruktur von $10' \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ entlang $[0\bar{1}0]$. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gelb-gestrichelte Linien dargestellt. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

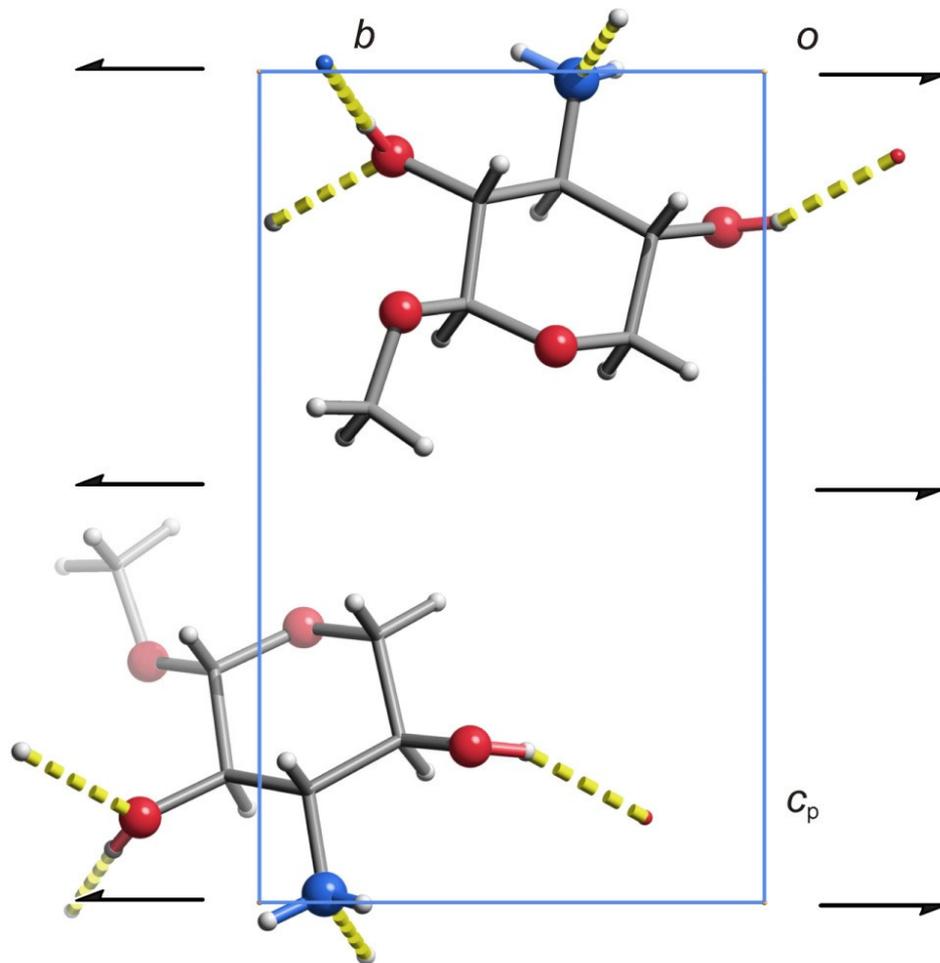


Abbildung 6.7: SCHAKAL-Darstellung der Kristallstruktur von **12** entlang $[\bar{1}00]$. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gelb-gestrichelte Linien dargestellt. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

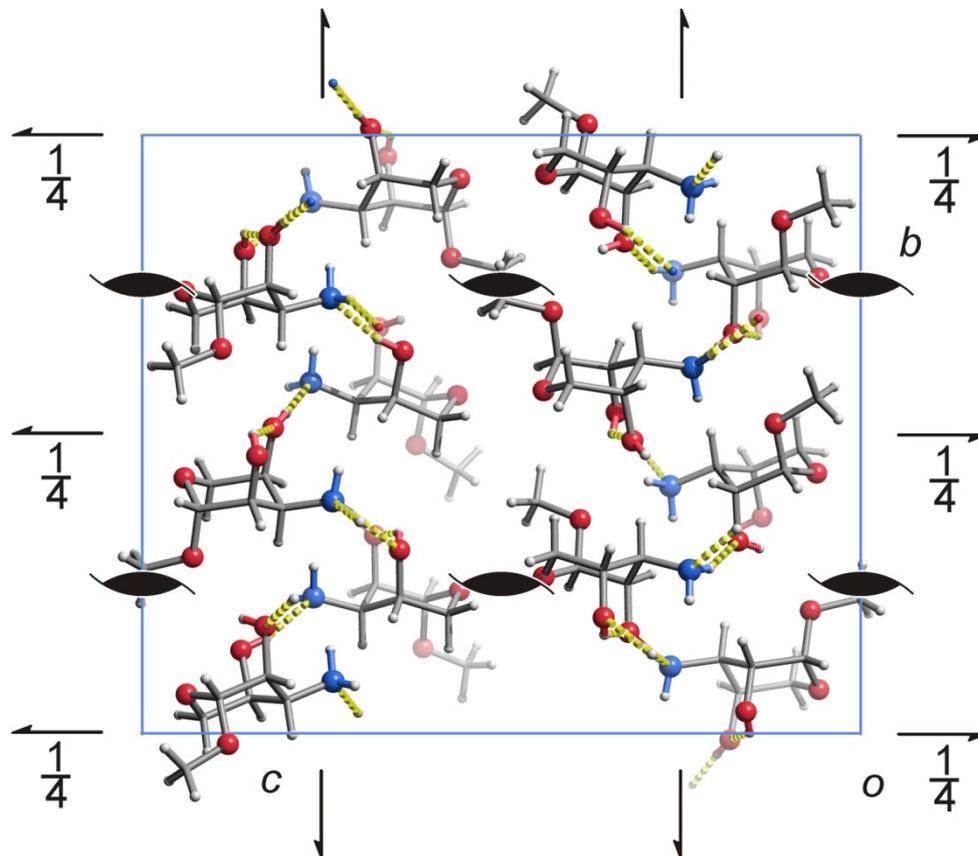


Abbildung 6.8: SCHAKAL-Darstellung der Kristallstruktur von **13** entlang $[100]$. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gelb-gestrichelte Linien dargestellt. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

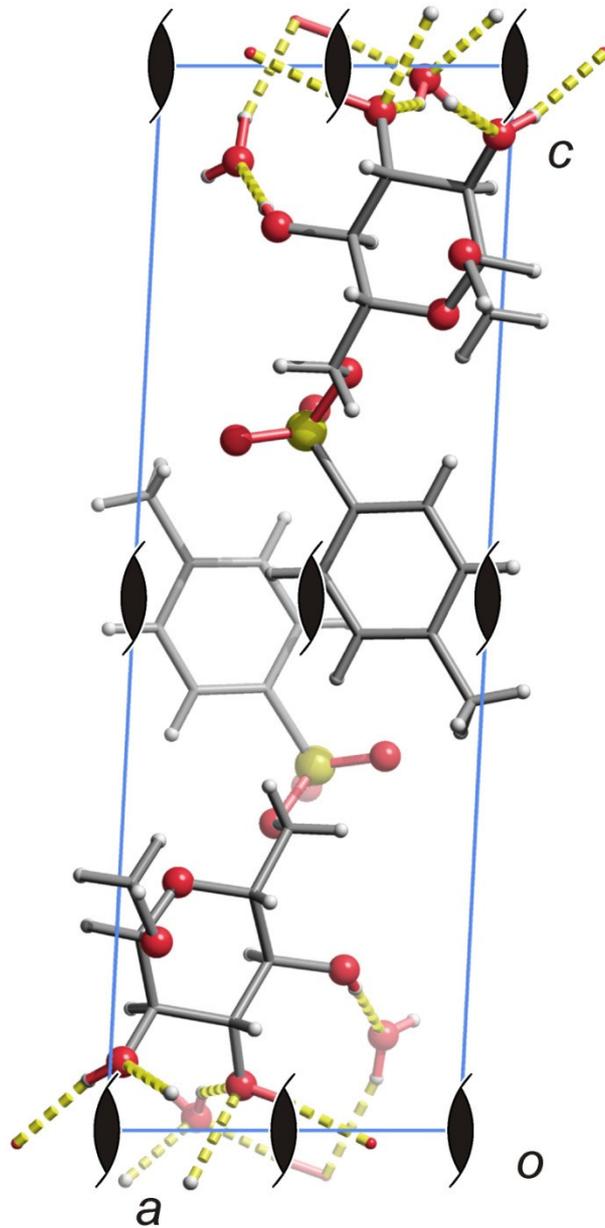


Abbildung 6.9: SCHAKAL-Darstellung der Kristallstruktur von $20 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ entlang $[0\bar{1}0]$. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gelb-gestrichelte Linien dargestellt. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Schwefel (gelb, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

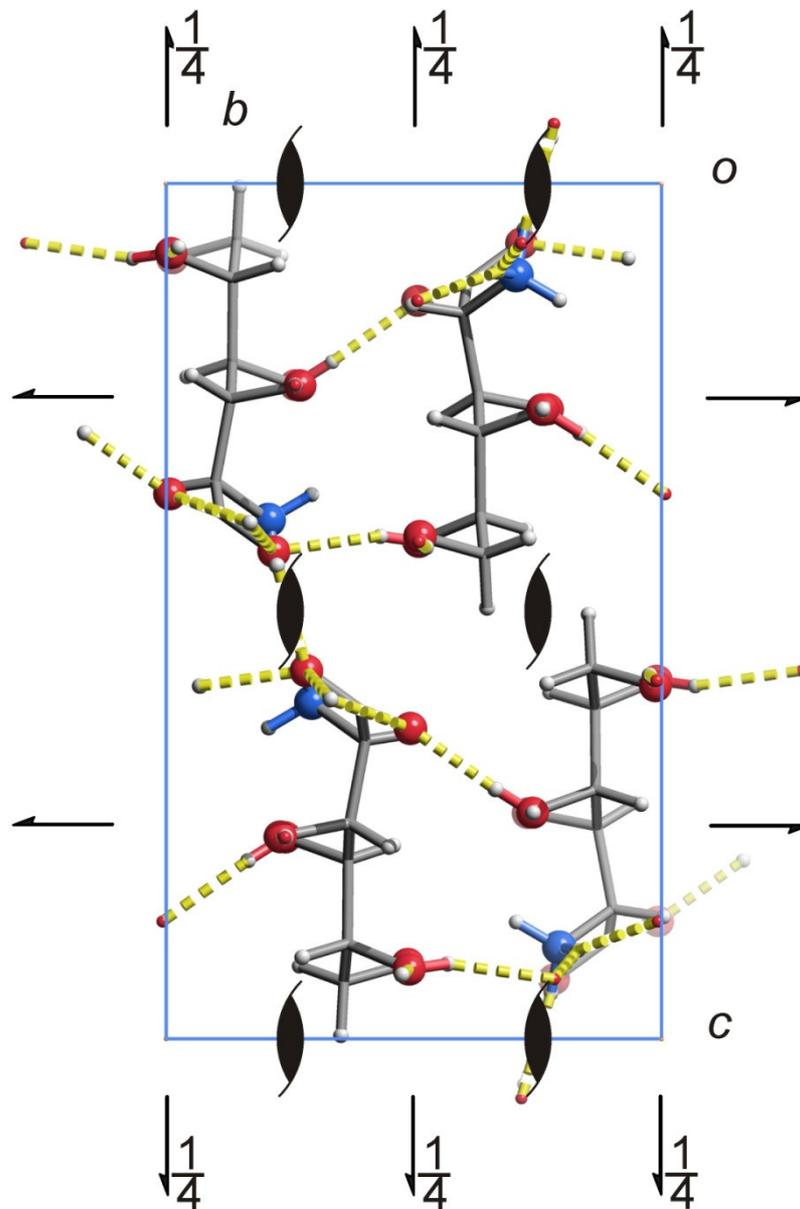


Abbildung 6.10: SCHAKAL-Darstellung der Kristallstruktur von der D-Glucosaminsäure entlang $[\bar{1}00]$. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gelb-gestrichelte Linien dargestellt. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

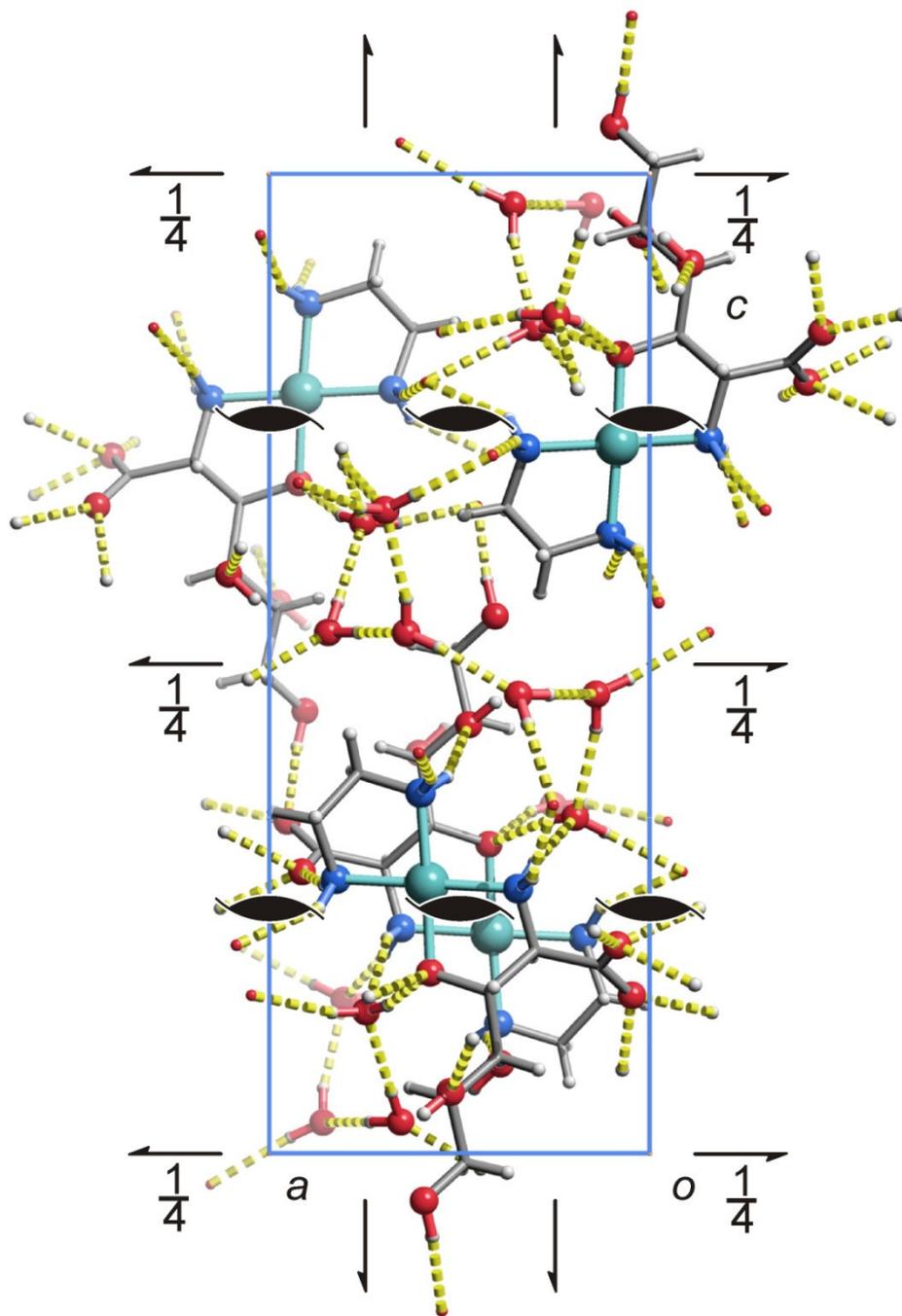


Abbildung 6.11: SCHAKAL-Darstellung der Kristallstruktur von $43 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ entlang $[0\bar{1}0]$. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gelb-gestrichelte Linien dargestellt. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Palladium (cyan, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

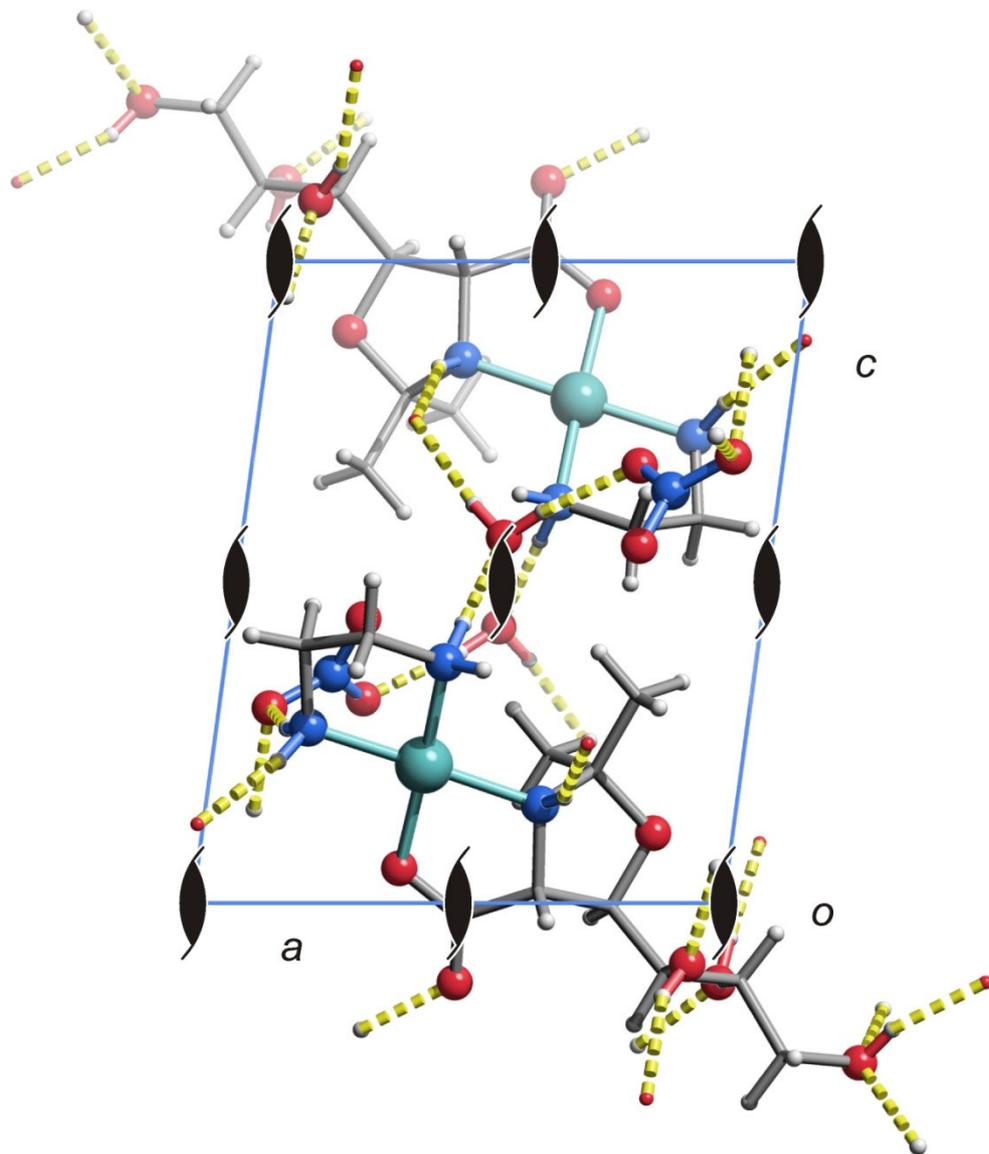


Abbildung 6.12: SCHAKAL-Darstellung der Kristallstruktur von $45'\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entlang $[0\bar{1}0]$. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gelb-gestrichelte Linien dargestellt. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Palladium (cyan, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

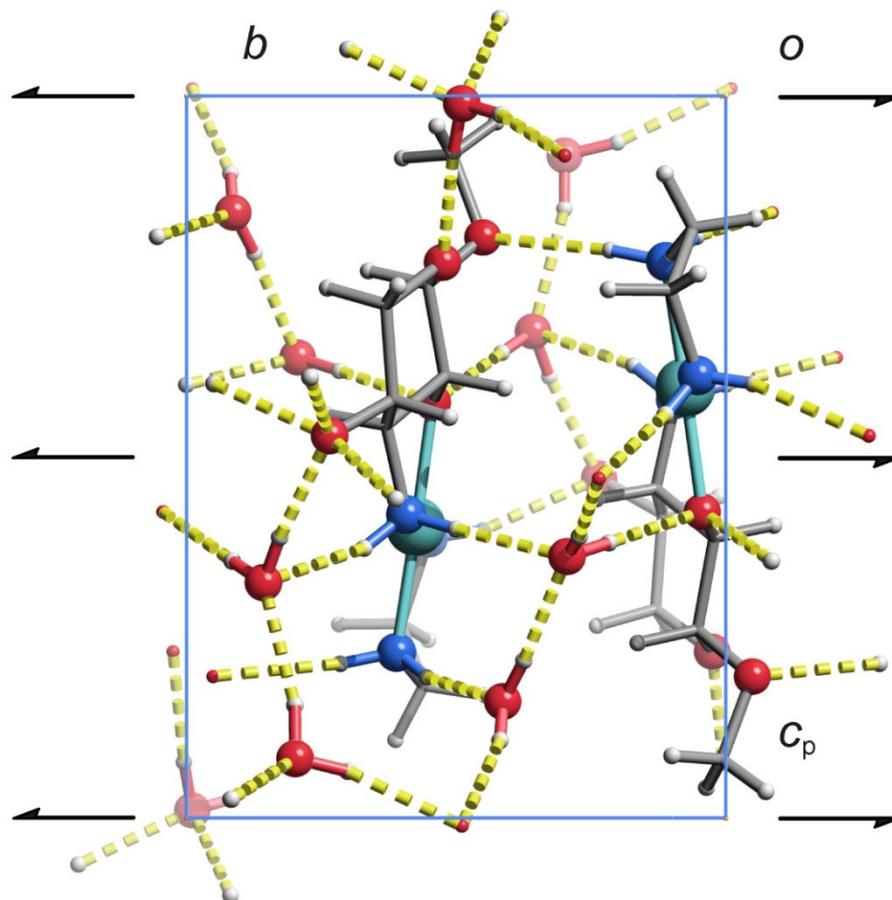


Abbildung 6.13: SCHAKAL-Darstellung der Kristallstruktur von $49' \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ entlang $[\bar{1}00]$. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gelb-gestrichelte Linien dargestellt. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Palladium (cyan, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

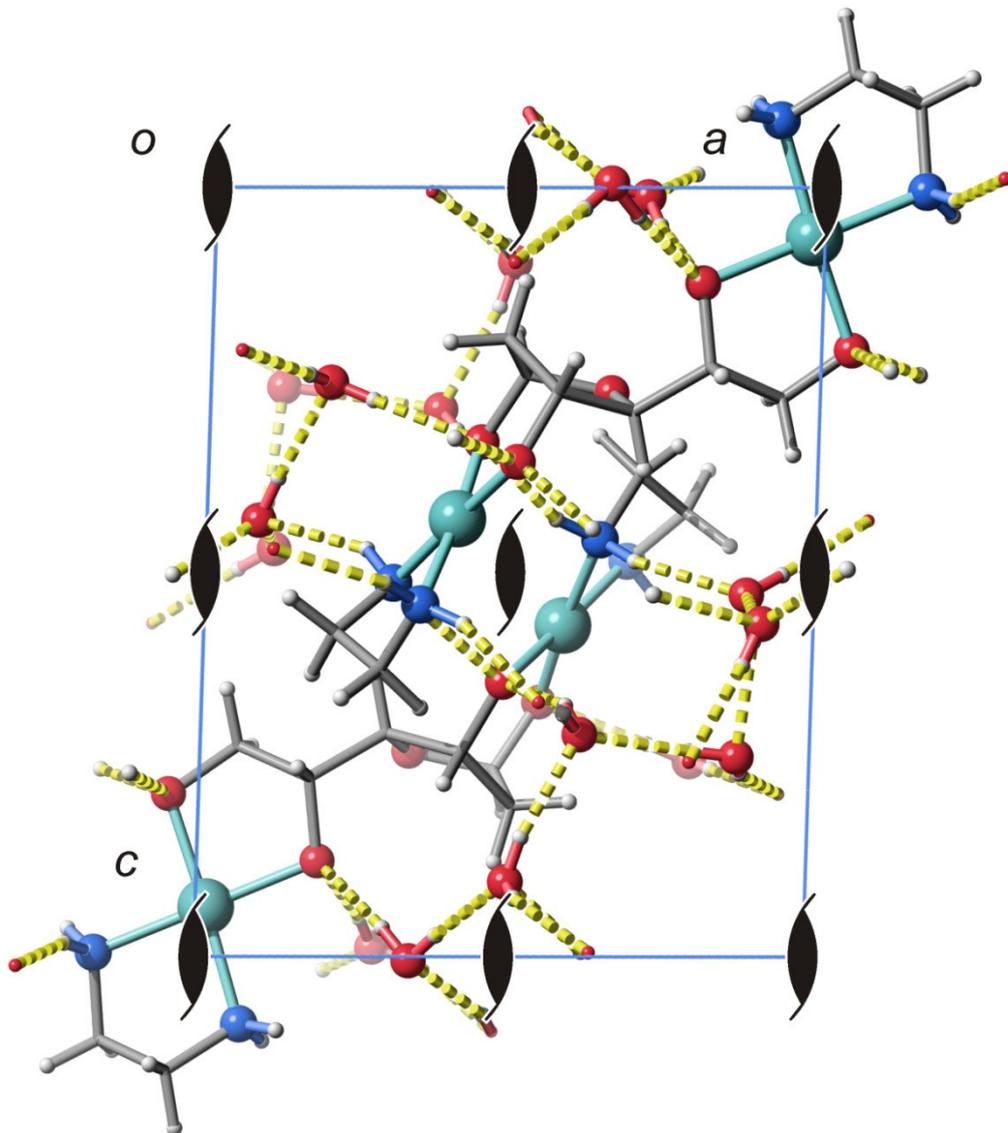


Abbildung 6.14: SCHAKAL-Darstellung der Kristallstruktur von $87 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ entlang $[0\bar{1}0]$. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gelb-gestrichelte Linien dargestellt. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Palladium (cyan, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

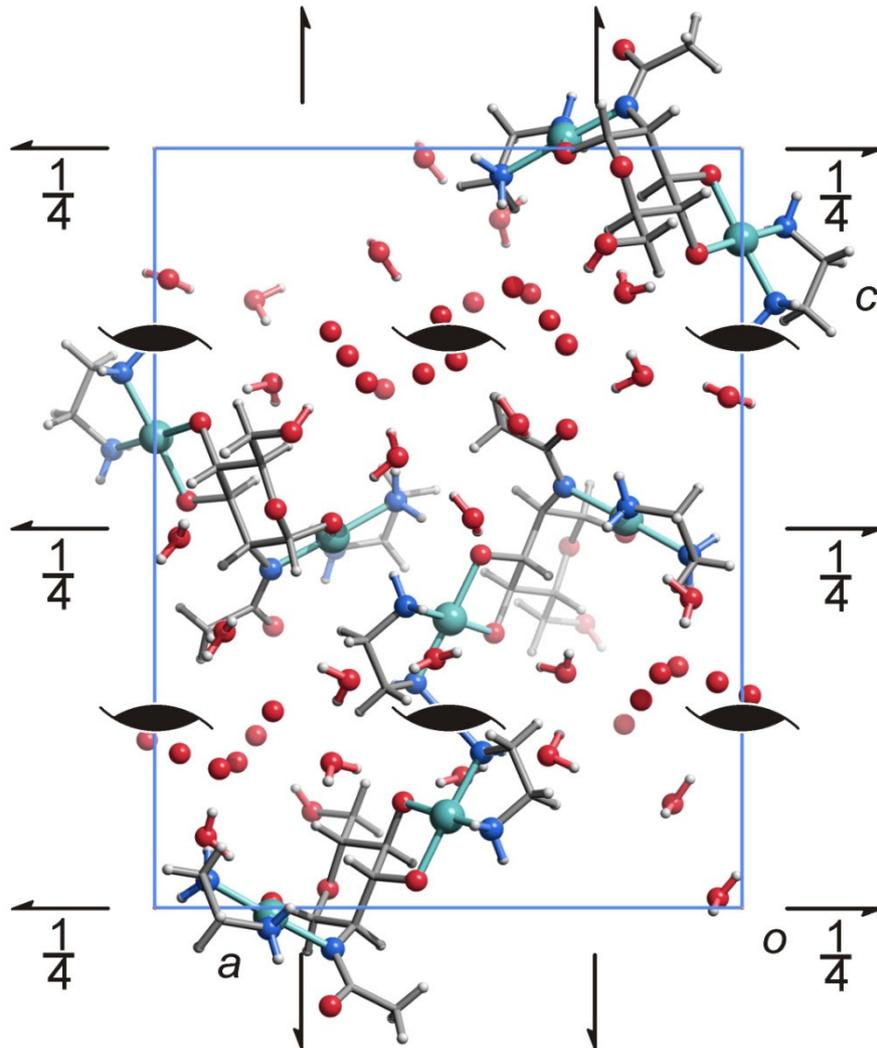


Abbildung 6.15: SCHAKAL-Darstellung der Kristallstruktur von $90 \cdot 9.6 \text{H}_2\text{O}$ entlang $[0\bar{1}0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Palladium (cyan, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

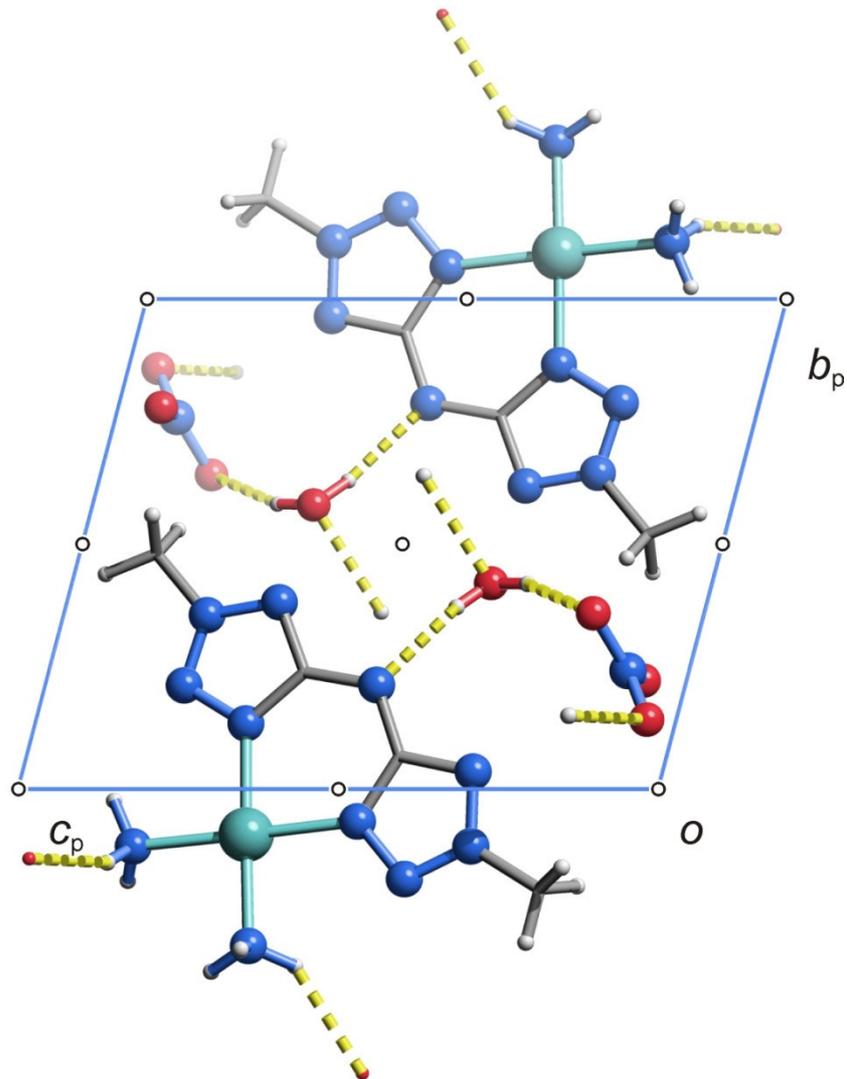


Abbildung 6.16: SCHAKAL-Darstellung der Kristallstruktur von $100 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entlang $[\bar{1}00]$. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gelb-gestrichelte Linien dargestellt. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Palladium (cyan, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

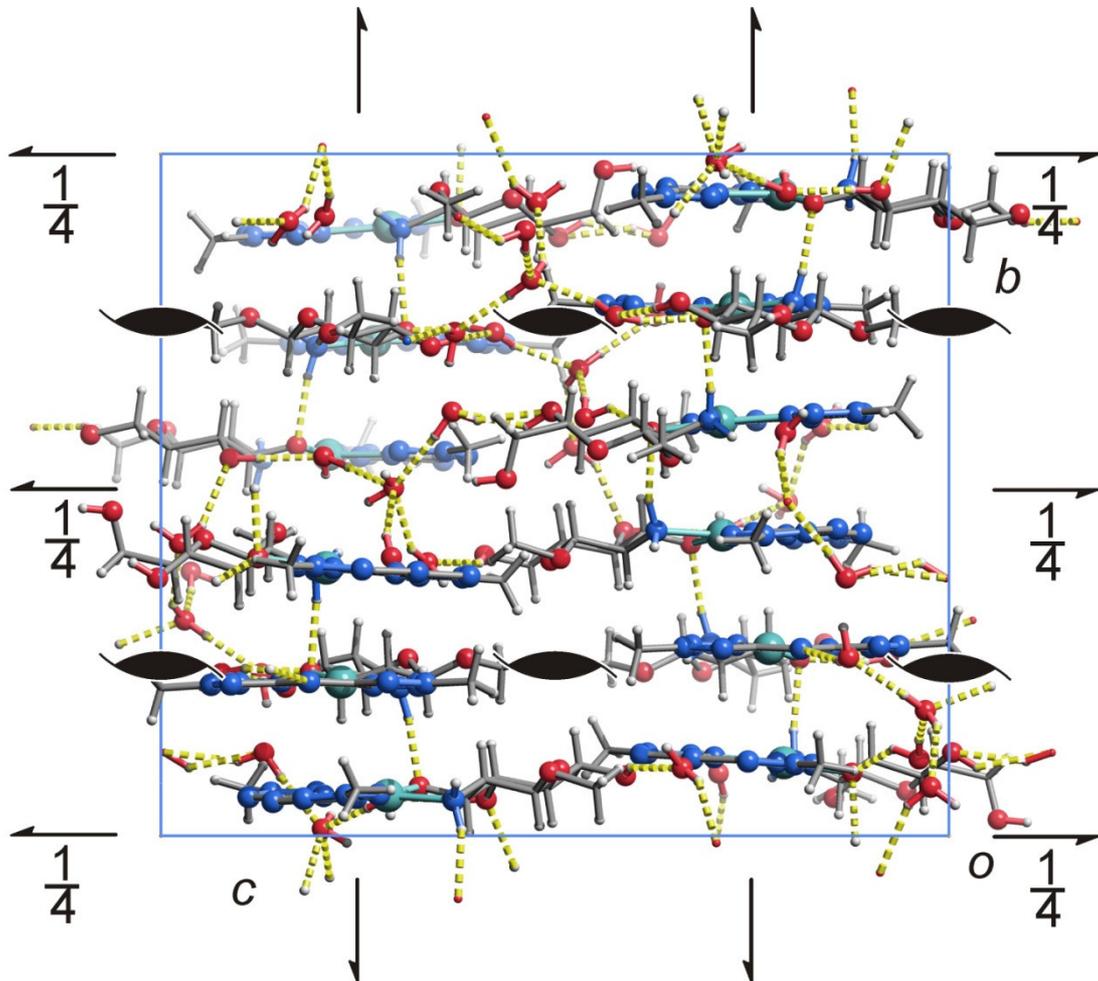


Abbildung 6.17: SCHAKAL-Darstellung der Kristallstruktur von $102_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ entlang $[\bar{1}00]$. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gelb-gestrichelte Linien dargestellt. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Palladium (cyan, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

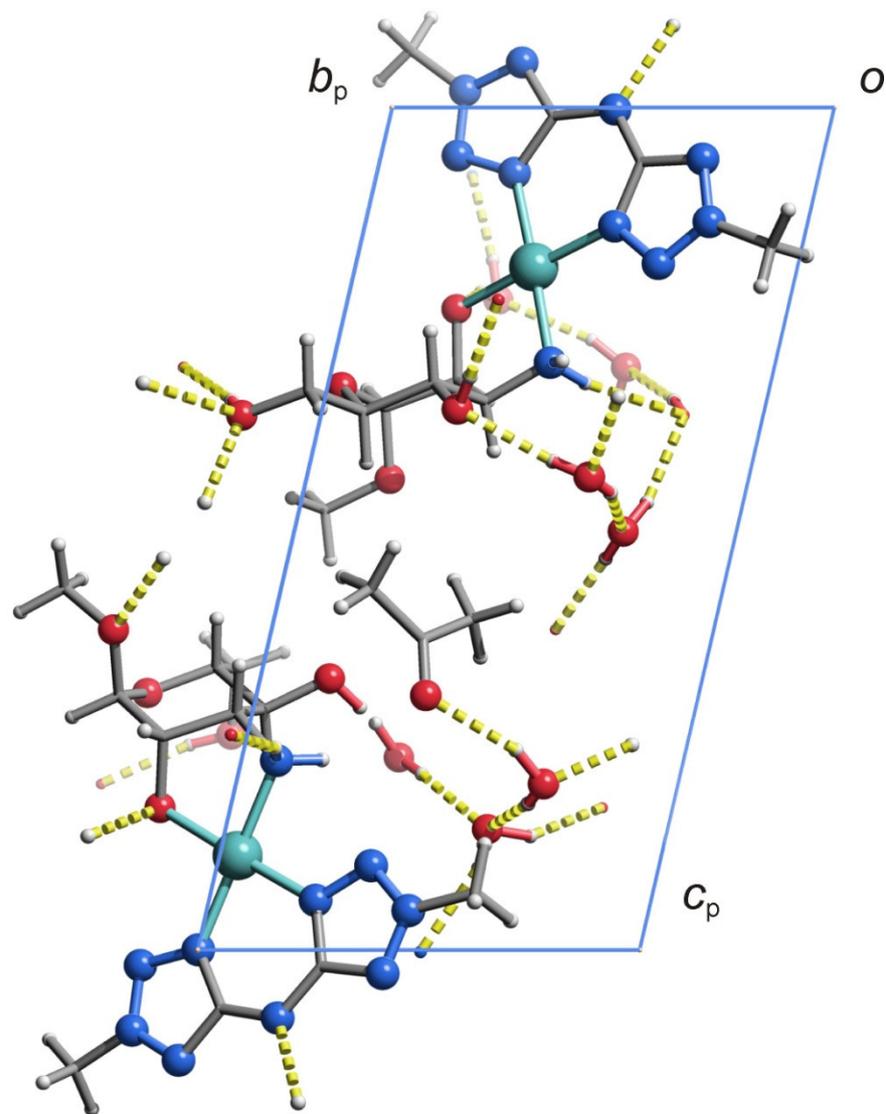


Abbildung 6.18: SCHAKAL-Darstellung der Kristallstruktur von $103_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ entlang $[\bar{1}00]$. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gelb-gestrichelte Linien dargestellt. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Palladium (cyan, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

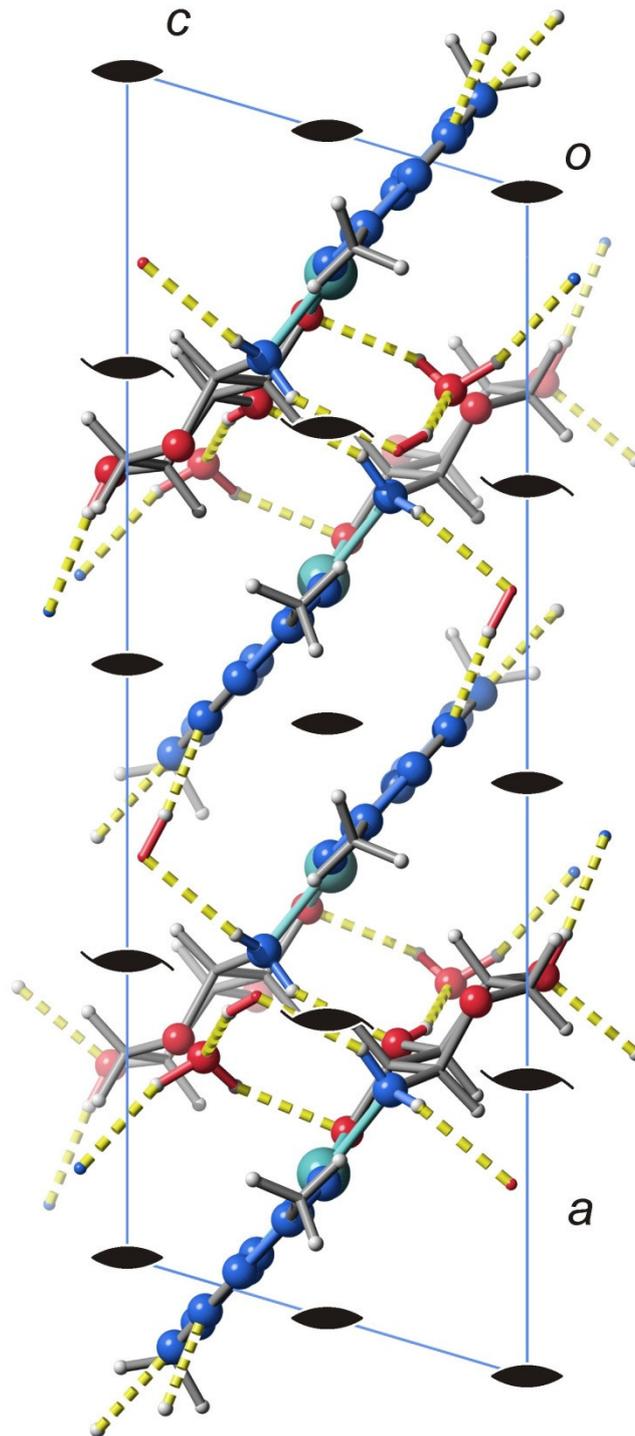


Abbildung 6.19: SCHAKAL-Darstellung der Kristallstruktur von $110 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entlang $[0\bar{1}0]$. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gelb-gestrichelte Linien dargestellt. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe C_2 eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Palladium (cyan, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

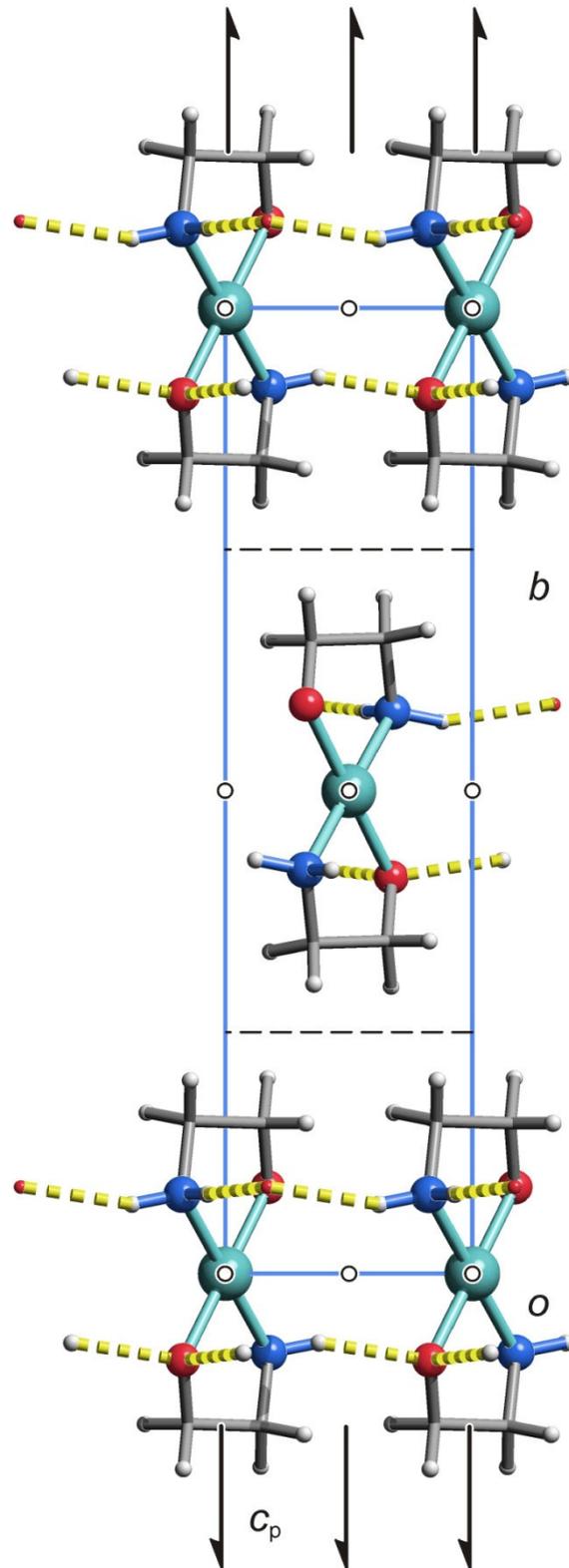


Abbildung 6.20: SCHAKAL-Darstellung der Kristallstruktur von **114a** entlang $[\bar{1}00]$. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gelb-gestrichelte Linien dargestellt. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Palladium (cyan, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

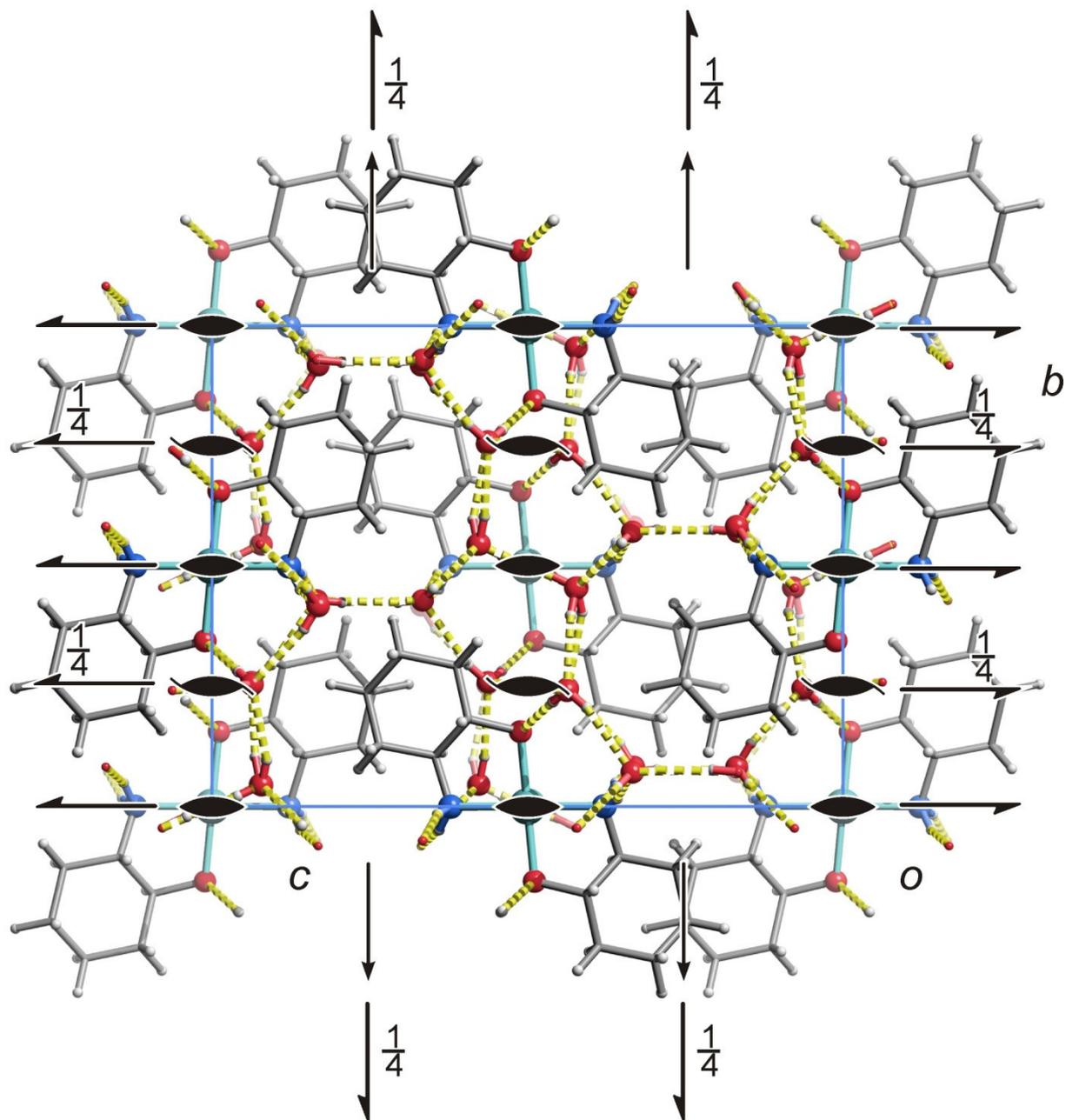


Abbildung 6.21: SCHAKAL-Darstellung der Kristallstruktur von $116a \cdot 6 H_2O$ entlang $[\bar{1}00]$. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gelb-gestrichelte Linien dargestellt. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $C22_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Palladium (cyan, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

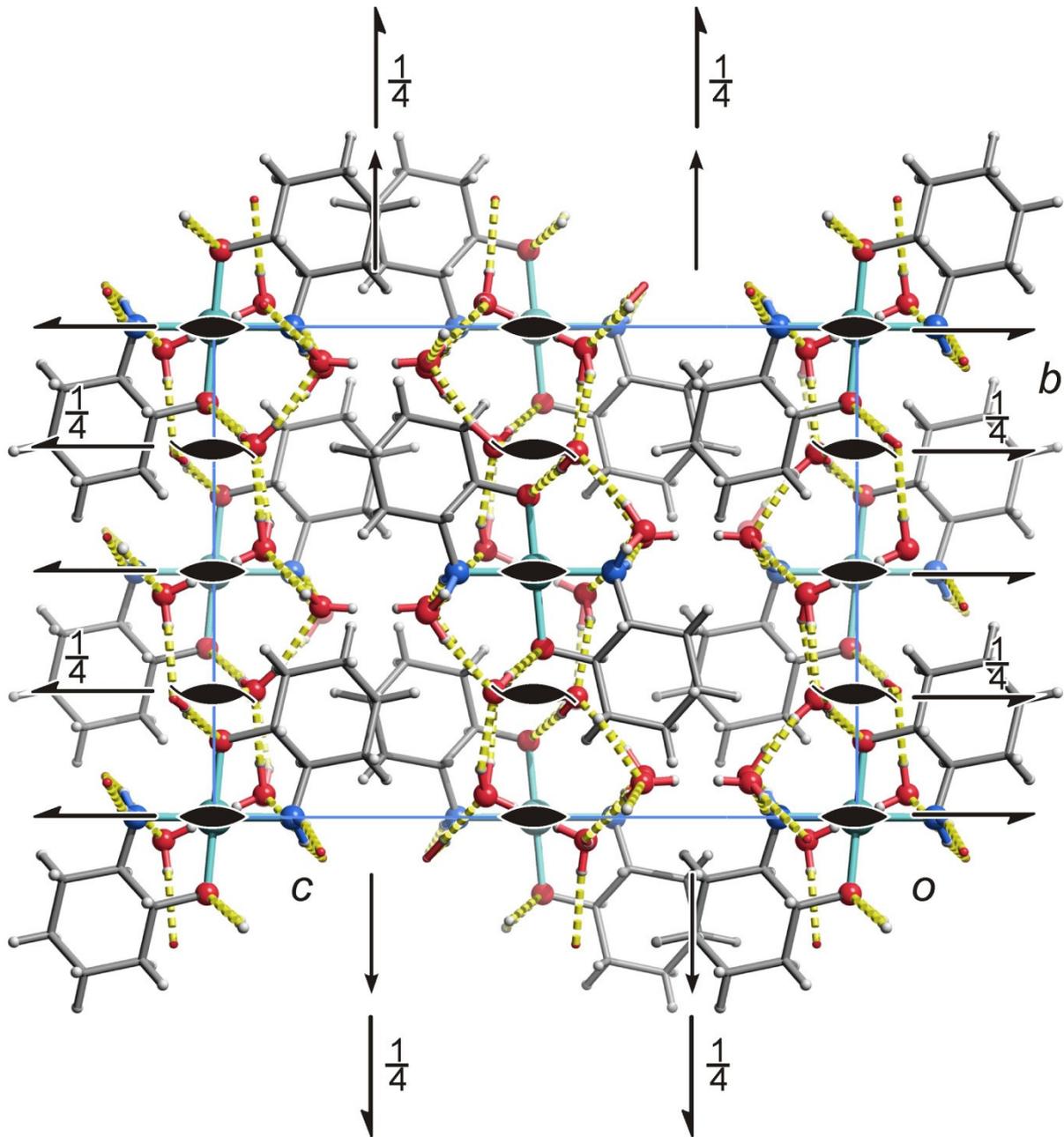


Abbildung 6.22: SCHAKAL-Darstellung der Kristallstruktur von $117a \cdot 6 H_2O$ entlang $[\bar{1}00]$. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gelb-gestrichelte Linien dargestellt. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $C22_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Palladium (cyan, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

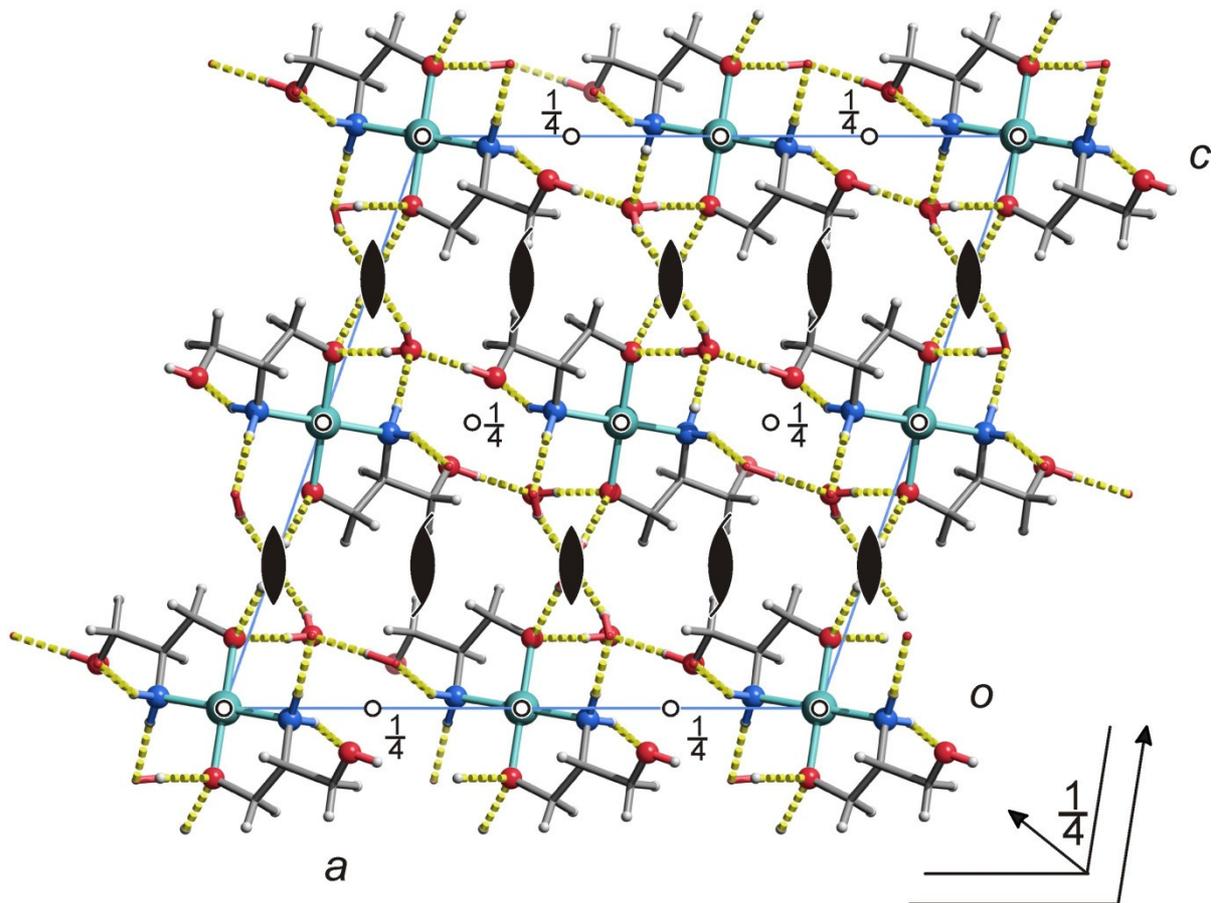


Abbildung 6.23: SCHAKAL-Darstellung der Kristallstruktur von **118a** · 3 H₂O entlang $[0\bar{1}0]$. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gelb-gestrichelte Linien dargestellt. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $C2/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Palladium (cyan, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

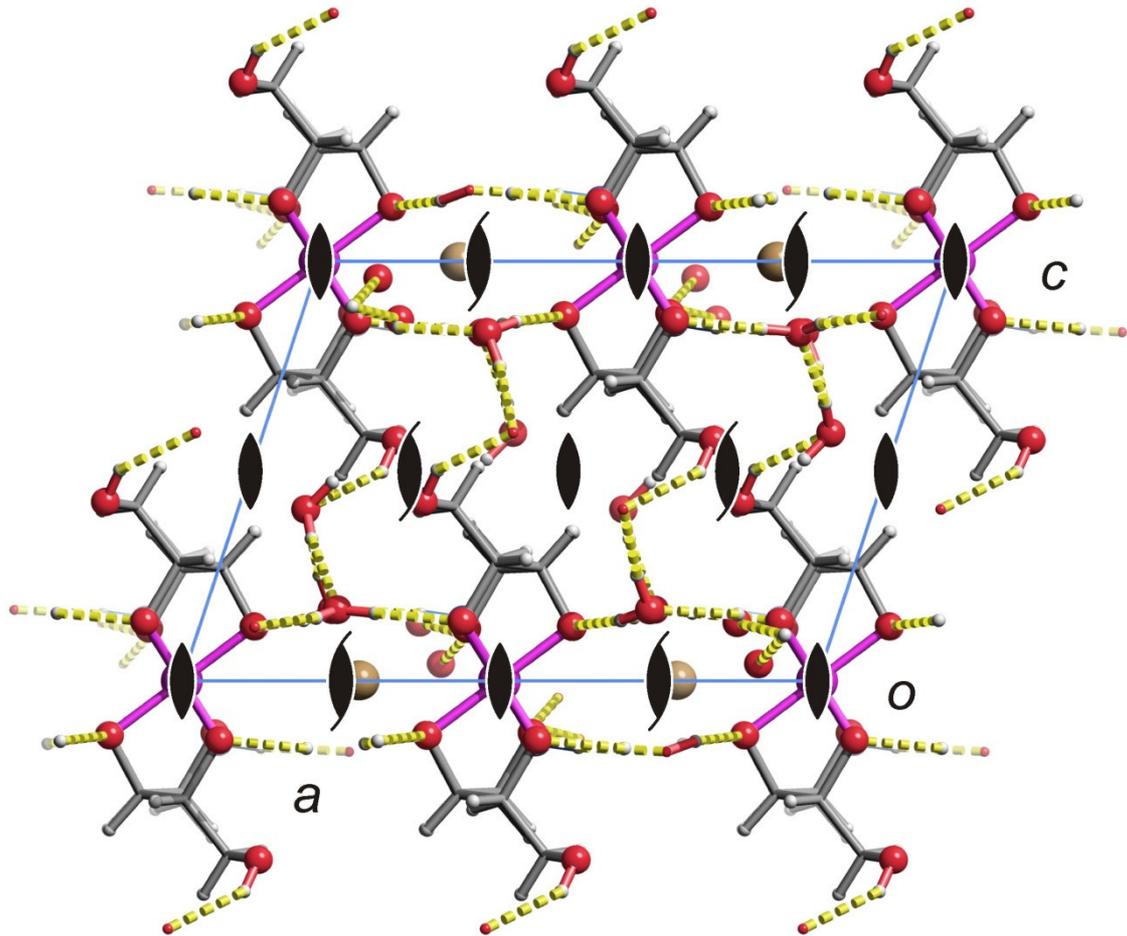


Abbildung 6.24: SCHAKAL-Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Na}_2142 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ entlang $[0\bar{1}0]$. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gelb-gestrichelte Linien dargestellt. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $C2$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Cobalt (magenta, groß), Natrium (braun, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

6.2 Angaben zur Strukturbestimmung

Tabelle 6.1: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arabinopyranosylamin (2ap)}$, $\beta\text{-D-Xylopyranosylamin (3}\beta\text{p)}$ und $\beta\text{-D-Lyxopyranosylamin (4}\beta\text{p)}$.

	2ap	3}\beta\text{p}	4}\beta\text{p}
Summenformel	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_4$	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_4$	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_4$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	149.15	149.15	149.15
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P2_1$	$P2_12_12_1$
$a/\text{\AA}$	6.6246(7)	4.6031(4)	4.7509(2)
$b/\text{\AA}$	9.2418(12)	10.3833(12)	7.0717(2)
$c/\text{\AA}$	10.3013(12)	6.8618(7)	19.4777(7)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	90	96.759(7)	90
$\gamma/^\circ$	90	90	90
$V/\text{\AA}^3$	630.68(13)	325.68(6)	654.39(4)
Z	4	2	4
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.5708(3)	1.5209(3)	1.51387(9)
μ/mm^{-1}	0.136	0.131	0.131
Kristallgröße/mm	$0.39 \times 0.27 \times 0.13$	$0.147 \times 0.124 \times 0.111$	$0.09 \times 0.09 \times 0.07$
Temperatur/K	200(2)	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Oxford XCalibur	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.00	3.025	3.025
θ -Bereich/ $^\circ$	4.27–26.30	3.58–27.65	3.56–27.47
Reflexe für Metrik	3168	1319	2713
Absorptionskorrektur	multi-scan	keine	keine
Transmissionsfaktoren	0.957–0.982	–	–
Reflexe gemessen	4576	2452	5048
unabh. Reflexe	766	781	907
R_{int}	0.0229	0.0429	0.0324
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0149	0.0368	0.0204
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	706	651	832
x, y (Wichtung)	0.0420, 0.0548	0.0427, 0.0615	0.0447, 0.2714
Verfeinerung	[a]	[b]	[b]
Flack-Parameter	–	–	–
Parameter	101	100	100
restraints	3	4	3
$R(F_{\text{obs}})$	0.0240	0.0406	0.0361
$R_w(F^2)$	0.0669	0.0910	0.0982
S	1.121	1.074	1.114
shift/error _{max}	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	0.171	0.160	0.228
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	–0.160	–0.187	–0.196

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der an Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden frei verfeinert (N-H-Abstand auf 0.83568\AA), der H \cdots H Abstand auf das 1.6fache des N-H-Abstandes fixiert.

[b] Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die N-H- und H-H-Abstände der Aminogruppen wurden auf 0.87\AA und 1.4\AA fixiert.

Tabelle 6.2: Angaben zu den Strukturbestimmungen von 2-Deoxy-*arabino*- β -D-hexopyranoslyamin (**8 β p**), 2-Deoxy-*lyxo*- β -D-hexopyranoslyamin (**9 β p**) und Methyl- β -D-erythro-pentopyranosid-3-uloose-Dimer (**10'** · 2 H₂O).

	8βp	9βp	10' · 2 H₂O
Summenformel	C ₆ H ₁₃ NO ₄	C ₆ H ₁₃ NO ₄	C ₁₂ H ₂₄ O ₁₂
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	163.17	163.17	360.312
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$	$P2_12_12_1$	$P2_1$
$a/\text{\AA}$	4.71490(10)	5.5664(2)	10.936(5)
$b/\text{\AA}$	10.2165(3)	8.1626(2)	6.2037(19)
$c/\text{\AA}$	7.8183(2)	16.8354(4)	12.161(4)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	98.3653(17)	90	103.49(4)
$\gamma/^\circ$	90	90	90
$V/\text{\AA}^3$	372.599(16)	764.94(4)	802.3(5)
Z	2	4	2
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.45442(6)	1.41688(7)	1.4915(9)
μ/mm^{-1}	0.122	0.119	0.135
Kristallgröße/mm	0.20 × 0.20 × 0.06	0.30 × 0.23 × 0.16	0.52 × 0.18 × 0.17
Temperatur/K	200(2)	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	Oxford XCalibur
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	3.025	3.025	2.00
θ -Bereich/ $^\circ$	3.30–27.47	3.48–27.46	3.99–26.32
Reflexe für Metrik	1641	3362	2287
Absorptionskorrektur	keine	keine	multi-scan
Transmissionsfaktoren	–	–	0.81506–1.00000
Reflexe gemessen	3126	6255	4234
unabh. Reflexe	901	1043	1772
R_{int}	0.0247	0.0258	0.0220
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0199	0.0197	0.0498
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	884	1000	1309
x, y (Wichtung)	0.0432, 0.0801	0.0444, 0.2177	0.0355, 0
Verfeinerung	^[a]	^[a]	^[b]
Flack-Parameter	–	–	–
Parameter	109	110	236
<i>restraints</i>	4	3	7
$R(F_{\text{obs}})$	0.0266	0.0301	0.0278
$R_w(F^2)$	0.0794	0.0899	0.0593
S	1.094	1.181	0.925
$\text{shift/error}_{\text{max}}$	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	0.267	0.226	0.166
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	–0.157	–0.210	–0.158

^[a] Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die N-H- und H-H-Abstände der Aminogruppen wurden auf 0.87 Å und 1.4 Å fixiert.

^[b] Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der Wasser-H's wurden frei verfeinert (O-H-Abstand auf 0.89308 Å), der H···H Abstand auf das 1.57fache des O-H-Abstandes fixiert.

Tabelle 6.3: Angaben zu den Strukturbestimmungen von Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-xylopyranosid (**12**), Methyl-3-amino-3-deoxy- β -D-ribofuranosid (**13**) und Methyl-6-O-*p*-toluolsulfonyl- α -D-glucopyranosid (**20** · 2 H₂O).

	12	13	20 · 2 H ₂ O
Summenformel	C ₆ H ₁₃ NO ₄	C ₆ H ₁₃ NO ₄	C ₁₄ H ₂₄ O ₁₀ S
M_r /g mol ⁻¹	163.17	163.17	384.40
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁
$a/\text{Å}$	4.864(4)	6.6830(5)	6.65290(10)
$b/\text{Å}$	6.943(2)	16.8510(18)	6.5080(2)
$c/\text{Å}$	11.681(5)	20.0960(19)	20.2227(4)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	99.62(5)	90	92.9028(14)
$\gamma/^\circ$	90	90	90
$V/\text{Å}^3$	389.0(4)	2263.1(4)	874.46(3)
Z	2	12	2
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.3931(14)	1.4367(3)	1.45992(5)
μ/mm^{-1}	0.117	0.120	0.236
Kristallgröße/mm	0.38 × 0.27 × 0.05	0.28 × 0.11 × 0.09	0.553 × 0.254 × 0.150
Temperatur/K	200(2)	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.00	2.00	3.025
θ -Bereich/ $^\circ$	4.25–24.01	3.77–27.77	3.18–27.50
Reflexe für Metrik	–	–	3709
Absorptionskorrektur	keine	analytical	keine
Transmissionsfaktoren	–	0.984–0.989	–
Reflexe gemessen	2012	13434	7337
unabh. Reflexe	564	3017	3901
R_{int}	0.0344	0.0551	0.0169
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0437	0.0567	0.0284
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	455	2129	3733
x, y (Wichtung)	0.0354, 0	0.0329, 0	0.0294, 0.1761
Verfeinerung	^[a]	^[b]	^[c]
Flack-Parameter	–	–	–0.04(5)
Parameter	110	325	245
<i>restraints</i>	4	9	7
$R(F_{\text{obs}})$	0.0322	0.0344	0.0270
$R_w(F^2)$	0.0625	0.0709	0.0661
S	0.985	0.958	1.058
$\text{shift/error}_{\text{max}}$	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å^{-3}	0.156	0.198	0.176
min. Restdichte/e Å^{-3}	–0.167	–0.195	–0.277

^[a] Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der an Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden frei verfeinert (N-H-Abstand auf 0.87516 Å), der H \cdots H Abstand auf das 1.6fache des N-H-Abstandes fixiert.

^[b] Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die N-H- und H-H-Abstände der Aminogruppen wurden auf 0.87 Å und 1.4 Å fixiert.

^[c] Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der Wasser-H's wurden frei verfeinert (O-H-Abstand auf 0.85450 Å), der H \cdots H Abstand auf das 1.57fache des O-H-Abstandes fixiert.

Tabelle 6.4: Angaben zu den Strukturbestimmungen von D-Glucosaminsäure, [Pd(en)(D-Gluc1A2N1,3H₂-κN²,O³)] · 4 H₂O (**43** · 4 H₂O) und [Pd(en)(2,3-N,O-Isopropyliden-D-Glc1A2N1H₁-κO¹,N²)]NO₃ · H₂O (**45'**NO₃ · H₂O).

	D-Glucosaminsäure	43 · 4 H ₂ O	45' NO ₃ · H ₂ O
Summenformel	C ₆ H ₁₃ NO ₆	C ₈ H ₂₇ N ₃ O ₁₀ Pd	C ₁₁ H ₂₆ N ₄ O ₁₀ Pd
<i>M_r</i> /g mol ⁻¹	195.17	431.73	479.76
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> /Å	5.5152(19)	8.4634(19)	8.837(4)
<i>b</i> /Å	9.0031(4)	8.5001(10)	9.531(5)
<i>c</i> /Å	15.679(6)	21.9775(5)	10.8665(12)
α/°	90	90	90
β/°	90	90	97.65(2)
γ/°	90	90	90
<i>V</i> /Å ³	778.523(5)	1581.056(5)	907.1(6)
<i>Z</i>	4	4	2
ρ/g cm ⁻³	1.66517(11)	1.81378(6)	1.7565(12)
μ/mm ⁻¹	0.150	1.228	1.082
Kristallgröße/mm	0.34 × 0.08 × 0.08	0.16 × 0.03 × 0.01	0.32 × 0.10 × 0.04
Temperatur/K	200	200	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	Oxford XCalibur
Strahlung	MoKα	MoKα	MoKα
Anode	Drehanode	Drehanode	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	3.025	3.025	2.00
θ-Bereich/°	3.45–27.41	3.40–27.44	3.78–24.38
Reflexe für Metrik	3059	6505	–
Absorptionskorrektur	keine	keine	keine
Transmissionsfaktoren	–	–	–
Reflexe gemessen	6028	12724	7210
unabh. Reflexe	1065	3585	2396
<i>R</i> _{int}	0.0426	0.0297	0.0301
Mittelwert σ(<i>I</i>)/ <i>I</i>	0.0273	0.0336	0.0536
Reflexe mit <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)	946	3380	1992
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.0434, 0.2809	0.0135; 0.5723	0.0157, 0
Verfeinerung	^[a]	^[b]	^[c]
Flack-Parameter	–	–0.03(2)	–0.04(2)
Parameter	123	228	246
<i>restraints</i>	0	12	4
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0347	0.0216	0.0228
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.0855	0.0433	0.0367
<i>S</i>	1.058	1.071	0.946
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.213	0.379	0.433
min. Restdichte/e Å ⁻³	–0.238	–0.523	–0.340

^[a] Die Lagen der an Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

^[b] Die Lagen der an Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der Wasser-H's wurden frei verfeinert (O-H-Abstand auf 0.81694 Å), der H··H Abstand auf das 1.57fache des O-H-Abstandes fixiert.

^[c] Die Lagen der an Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die O-H- und H-H-Abstände der Wassermoleküle wurden auf 0.83 Å und 1.31 Å fixiert.

Tabelle 6.5: Angaben zu den Strukturbestimmungen von [Pd(en)(Me-β-D-Xyl)P3N2,3,4H₃-κO²,N³] \cdot 5 H₂O, (**49'** \cdot 5 H₂O), [[Pd(en)]₂(β-D-lyx-dHexyl1,3,5,6H₄-κO^{1,3}:κO^{5,6})] \cdot 8 H₂O (**87** \cdot 8 H₂O) und [[Pd(en)]₂(α-D-GlcpNAc1,2,3,4H₄-κO¹,N²:κO^{3,4})] \cdot 9.6 H₂O (**90** \cdot 9.6 H₂O).

	49' \cdot 5 H ₂ O	87 \cdot 8 H ₂ O	90 \cdot 9.6 H ₂ O
Summenformel	C ₈ H ₂₉ N ₃ O ₉ Pd	C ₁₀ H ₄₀ N ₄ O ₁₃ Pd ₂	C ₁₂ H ₃₉ N ₅ O _{15.6} Pd ₂
<i>M_r</i> /g mol ⁻¹	417.75	637.26	715.24
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> ₂₁	<i>P</i> ₂₁	<i>P</i> ₂₁₂₁₂₁
<i>a</i> /Å	8.3153(3)	10.1214(7)	16.4419(14)
<i>b</i> /Å	8.5599(2)	8.5521(10)	7.6517(7)
<i>c</i> /Å	11.5503(5)	12.8909(8)	21.4470(11)
α /°	90	90	90
β /°	90.0984(2)	91.738(5)	90
γ /°	90	90	90
<i>V</i> /Å ³	822.129(5)	1115.3(17)	2698.2(4)
<i>Z</i>	2	2	4
ρ /g cm ⁻³	1.68757(10)	1.8977(3)	1.7612(3)
μ /mm ⁻¹	1.173	1.679	1.406
Kristallgröße/mm	0.09 \times 0.03 \times 0.01	0.18 \times 0.11 \times 0.07	0.29 \times 0.26 \times 0.16
Temperatur/K	200	200(2)	200(2)
Diffraktometer	'KappaCCD'	'Oxford XCalibur'	'Oxford XCalibur'
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	3.025	2.00	2.48
θ -Bereich/°	3.42–27.49	3.69–27.53	3.75–26.28
Reflexe für Metrik	8315	–	7119
Absorptionskorrektur	keine	analytical	multi-scan
Transmissionsfaktoren	–	0.801–0.889	0.672–0.799
Reflexe gemessen	6326	12615	11351
unabh. Reflexe	3655	5137	5215
<i>R</i> _{int}	0.0290	0.0254	0.0296
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0613	0.0351	0.0437
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	3258	4664	4748
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.0160, 0	0.0210, 0	0.0318, 1.4100
Verfeinerung	[a]	[b]	[c]
Flack-Parameter	–0.05(3)	–0.049(19)	–0.02(3)
Parameter	226	311	348
<i>restraints</i>	16	25	18
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0316	0.0207	0.0314
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.0591	0.0436	0.0705
<i>S</i>	1.044	0.991	1.050
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001	0.050
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.567	0.861	0.557
min. Restdichte/e Å ⁻³	–0.821	–0.431	–0.503

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} für jede H-Gruppierung verfeinert wurde (*U*_{iso} = 0.03926 für NH₂, *U*_{iso} = 0.02229 für CH₂ und CH, *U*_{iso} = 0.06500 für CH₃ und *U*_{iso} = 0.06450 für OH). Die Lagen der Wasser-H's wurden frei verfeinert (O-H-Abstand auf 0.86381 Å), der H \cdots H Abstand auf das 1.57fache des O-H-Abstandes fixiert.

[b] Die Lagen der an Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der Wasser-H's wurden frei verfeinert (O-H-Abstand auf 0.79465 Å), der H \cdots H Abstand auf das 1.57fache des O-H-Abstandes fixiert.

[c] Die Lagen der an Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die O-H- und H-H-Abstände der Wassermoleküle wurden auf 0.83 Å und 1.31 Å fixiert. Wasserstoffatome der fehlgeordneten Wassermoleküle (097–0912) wurden in der Verfeinerung nicht berücksichtigt.

Tabelle 6.6: Angaben zu den Strukturbestimmungen von [Pd(dmbta)(NH₃)₂NO₃ · H₂O (**100** · H₂O), [Pd(dmbta)(Me-β-D-Glc2N3H_L-κN²,O³)]₃ · 10 H₂O (**102**₃ · 10 H₂O), [Pd(dmbta)(Me-α-D-Man3N2H_L-κO²,N³)]₂ · 7 H₂O · C₃H₆O (**103**₂ · 7 H₂O · C₃H₆O).

	100 · H ₂ O	102 ₃ · 10 H ₂ O	103 ₂ · 7 H ₂ O · C ₃ H ₆ O
Summenformel	C ₄ H ₁₄ N ₁₂ O ₄ Pd	C ₃₃ H ₈₀ N ₃₀ O ₂₅ Pd ₃	C ₂₅ H ₆₀ N ₂₀ O ₁₈ Pd ₂
<i>M_r</i> /g mol ⁻¹	400.65	1616.44	1141.71
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P1
<i>a</i> /Å	6.7691(6)	14.5039(19)	7.8327(2)
<i>b</i> /Å	8.9619(11)	19.858(19)	8.9927(2)
<i>c</i> /Å	11.3191(13)	22.76140(3)	16.9929(4)
α /°	103.31(10)	90	77.1963(15)
β /°	99.110(9)	90	88.4440(14)
γ /°	96.445(9)	90	73.3833(15)
<i>V</i> /Å ³	651.84(12)	6555.703(14)	1117.59(5)
<i>Z</i>	2	4	1
ρ /g cm ⁻³	2.0413(4)	1.63778(4)	1.69640(8)
μ /mm ⁻¹	1.467	0.910	0.897
Kristallgröße/mm	0.65 × 0.10 × 0.10	0.26 × 0.06 × 0.03	0.139 × 0.098 × 0.039
Temperatur/K	173(2)	200	200(2)
Diffraktometer	Oxford XCalibur	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.00	3.025	3.025
θ -Bereich/°	4.38–26.28	3.20–27.46	3.02–27.47
Reflexe für Metrik	2514	25967	5040
Absorptionskorrektur	multi-scan	keine	keine
Transmissionsfaktoren	0.89368–1.00000	–	–
Reflexe gemessen	4643	52238	9533
unabh. Reflexe	2647	14898	9533
<i>R</i> _{int}	0.0277	0.0658	0.0000
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0565	0.0507	0.0462
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	2162	12857	8768
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.0255, 0	0.0778, 21.5200	0.0196, 1.2540
Verfeinerung	^[a]	^[b]	^[d]
Flack-Parameter	–	0.03(3)	–0.016(18)
Parameter	204	897	640
<i>restraints</i>	3	30	24
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0291	0.0552	0.0331
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.0607	0.1615	0.0708
<i>S</i>	0.956	1.124	1.063
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.093	0.003
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.524	2.863 ^[c]	0.719
min. Restdichte/e Å ⁻³	–0.596	–0.704	–0.711

^[a] Die Lagen der an Kohlenstoff- und Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} für jede H-Gruppierung verfeinert wurde (*U*_{iso} = 0.06633 für NH₃ und *U*_{iso} = 0.04238 für CH₃). Die O-H- und H-H-Abstände des Wassermoleküls wurden auf 0.83 Å und 1.31 Å fixiert.

^[b] Die Lagen der an Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die O-H- und H-H-Abstände der Wassermoleküle wurden auf 0.83 Å und 1.31 Å fixiert.

^[c] Die maximale Restelektronendichte befindet sich im Abstand von 3.00 Å zu dem Sauerstoffatom O5.

^[d] Die Lagen der an Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die O-H- und H-H-Abstände der Wassermoleküle wurden auf 0.83 Å und 1.31 Å fixiert.

Tabelle 6.7: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[\text{Pd}(\text{dmbta})(\beta\text{-D-Xyl})\text{p}1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{O}^2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$, (**110** · H₂O), $[\text{trans-bis}(2\text{-Aminoethanolato})\text{-palladium(II)}]$ (**114a**), $[\text{trans-bis}(R,R\text{-chxn}1\text{O}2\text{N}1\text{H}_{-1})\text{-palladium(II)}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (**116a** · 6 H₂O).

	110 · H ₂ O	114a	116a · 6 H ₂ O
Summenformel	C ₉ H ₁₈ N ₁₀ O ₅ Pd	C ₄ H ₁₂ N ₂ O ₂ Pd	C ₁₂ H ₄₈ N ₂ O ₁₄ Pd
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	452.72	226.57	550.93
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	C2	$P2_1/c$	C222 ₁
$a/\text{Å}$	21.2119(6)	4.6911(14)	11.9570(10)
$b/\text{Å}$	10.2319(3)	17.316(4)	12.8297(14)
$c/\text{Å}$	7.3958(2)	4.8831(14)	16.6759(12)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	106.6964(18)	116.05(3)	90
$\gamma/^\circ$	90	90	90
$V/\text{Å}^3$	1537.50(7)	356.36(19)	2558.2(4)
Z	4	2	4
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.95584(9)	2.1114(10)	1.4305(2)
μ/mm^{-1}	1.257	2.535	0.785
Kristallgröße/mm	0.12 × 0.10 × 0.057	0.22 × 0.15 × 0.05	0.23 × 0.22 × 0.13
Temperatur/K	200(2)	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	3.025	2.48	2.48
θ -Bereich/ $^\circ$	3.40–27.48	4.70–27.98	4.01–26.38
Reflexe für Metrik	3435	1707	5454
Absorptionskorrektur	keine	analytical	multi-scan
Transmissionsfaktoren	–	0.5700–0.8925	0.835–0.903
Reflexe gemessen	6671	3007	9247
unabh. Reflexe	3488	822	2602
R_{int}	0.0197	0.0398	0.0292
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0309	0.0286	0.0343
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	3311	531	2336
x, y (Wichtung)	0.0216, 0.7458	0.0295, 0	0.0269, 0
Verfeinerung	^[a]	^[b]	^[c]
Flack-Parameter	–0.05(2)	–	–0.01(3)
Parameter	238	43	168
restraints	4	0	18
$R(F_{\text{obs}})$	0.0219	0.0186	0.0231
$R_w(F^2)$	0.0490	0.0501	0.0525
S	1.093	0.973	1.004
shift/error _{max}	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å^{-3}	0.706	0.621	0.272
min. Restdichte/e Å^{-3}	–0.603	–0.385	–0.296

^[a] Die Lagen der an Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der Wasser-H's wurden frei verfeinert (O-H-Abstand auf 0.96937 Å), der H···H Abstand auf das 1.57fache des O-H-Abstandes fixiert.

^[b] Die Lagen der an Kohlenstoff- und Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

^[c] Die Lagen der an Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die O-H- und H-H-Abstände der Wassermoleküle wurden auf 0.83 Å und 1.31 Å fixiert.

Tabelle 6.8: Angaben zu den Strukturbestimmungen von [*trans*-bis(*S,S*-chxn1O2N1H_L-₁)-palladium(II)] · 6 H₂O (**117a** · 6 H₂O), [*trans*-bis(Glyc2N1H_L-₁)-palladium(II)] · 3 H₂O (**118a** · 3 H₂O), Na₂[Co₂(D-Gluc1N2,3,4,5H_L-₄-μO³-κN¹,O^{2,3}:κO^{3,4,5})₂] · 7 H₂O (Na₂**142** · 7 H₂O).

	117a · 6 H ₂ O	118a · 3 H ₂ O	Na ₂ 142 · 7 H ₂ O
Summenformel	C ₁₂ H ₄₈ N ₂ O ₁₄ Pd	C ₆ H ₂₂ N ₂ O ₇ Pd	C ₁₂ H ₃₄ Co ₂ N ₂ Na ₂ O ₁₈
<i>M_r</i> /g mol ⁻¹	550.93	340.67	658.247
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C222 ₁	C2/c	C2
<i>a</i> /Å	11.9848(3)	16.316(6)	13.2674(4)
<i>b</i> /Å	12.8537(5)	4.7283(17)	10.5372(4)
<i>c</i> /Å	16.7218(6)	16.705(15)	9.3014(2)
<i>α</i> /°	90	90	90
<i>β</i> /°	90	108.99(5)	108.0133(2)
<i>γ</i> /°	90	90	90
<i>V</i> /Å ³	2575.98(15)	1218.6(13)	1236.610(7)
<i>Z</i>	4	4	2
<i>ρ</i> /g cm ⁻³	1.42060(8)	1.8569(2)	1.76783(10)
<i>μ</i> /mm ⁻¹	0.780	1.546	1.461
Kristallgröße/mm	0.14 × 0.13 × 0.07	0.11 × 0.11 × 0.06	0.10 × 0.10 × 0.04
Temperatur/K	200(2)	200(2)	200
Diffraktometer	KappaCCD	Oxford XCalibur	KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα	MoKα
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	3.025	2.00	3.025
θ-Bereich/°	3.37–27.43	4.24–21.06	3.23–27.47
Reflexe für Metrik	4801	–	9200
Absorptionskorrektur	keine	keine	keine
Transmissionsfaktoren	–	–	–
Reflexe gemessen	9653	2373	2793
unabh. Reflexe	2947	652	2793
<i>R</i> _{int}	0.0405	0.0297	0.0000
Mittelwert <i>σ</i> (<i>I</i>)/ <i>I</i>	0.0434	0.0343	0.0263
Reflexe mit <i>I</i> ≥ 2 <i>σ</i> (<i>I</i>)	2546	484	2613
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.0177, 1.9947	0.0346, 0	0.0289, 2.2581
Verfeinerung	[a]	[b]	[b]
Flack-Parameter	–0.04(4)	–	0.01(2)
Parameter	169	86	194
<i>restraints</i>	18	5	10
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0287	0.0234	0.0309
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.0573	0.0598	0.0759
<i>S</i>	1.040	1.081	1.124
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.349	0.473	0.660
min. Restdichte/e Å ⁻³	–0.477	–0.396	–0.417

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff- und Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der Wasser-H's wurden frei verfeinert (O-H-Abstand auf 0.77533 Å), der H···H Abstand auf das 1.57fache des O-H-Abstandes fixiert.

[b] Die Lagen der an Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die O-H- und H-H-Abstände der Wassermoleküle wurden auf 0.83 Å und 1.31 Å fixiert.

7 Literaturverzeichnis

- [1] J. Montreuil, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 859–877.
- [2] Neil A. Campbell, *Biologie*, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg · Berlin · Oxford, **1998**.
- [3] D. Klemm, B. Heublein, H. P. Fink, A. Bohn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3358–3393.
- [4] a) H. Paulsen, *Chem. Soc. Rev.* **1984**, *13*, 15–45; b) D. M. Whitfield, R. N. Shah, J. P. Carver, J. J. Krepinsky, *Synth. Commun.* **1985**, *15*, 737–747; c) S. Vancheesan, J. Rajaram, J. C. Kuriacose, *J. Mol. Catal.* **1993**, *81*, 185–194; d) M. A. Andrews, G. L. Gould, S. A. Klaeren, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5257–5264.
- [5] a) B. Ernst, G. W. Hart, P. Sinay, *Carbohydrates in Chemistry and Biology*, Wiley-VCH, Vol. 1–2, **2000**; b) P. Collins, R. Ferrier, *Monosaccharides*, Wiley, **1995**.
- [6] E. O. Lippmann, *Die Chemie der Zuckerarten*, Friedric Vieweg und Sohn, Braunschweig, **1904**.
- [7] a) P. Klüfers, T. Kunte, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2013–2018; b) T. Allscher, P. Klüfers, P. Mayer in: B. Fraser-Reid, K. Tatsuta, J. Thiem (eds.) *Glycoscience*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg **2008**, 1079–1139; c) Y. Arendt, O. Labisch, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* **2009**, *344*, 1213–1224.
- [8] a) M. Kim, S. C. Song, S. B. Lee, H. C. Kang, Y. S. Sohn, *Inorg. Chem.* **1998**, *37* (22), 5764–5768; b) T. Lis, *Acta Cryst., Sect. C*, **1984**, *40*, 374–376; c) T. Lis, *Acta Cryst., Sect. B*, **1979**, *35*, 1699–1701; d) M. Yodoshi, M. Odoko, N. Okabe, *Acta Crystallogr., Sect. E*, **2006**, *62*, m2021.
- [9] a) W. T. Klooster, E. J. Voss, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *285*, 10–17; b) B. Hedman, *Acta Cryst., Sect B*, **1977**, *33*, 3077–3083; c) S. J. Angyal, D. C. Craig, *Carbohydr. Res.* **1993**, *241*, 1–8; d) J. E. Godfrey, J. M. Waters, *Cryst. Struct. Commun.* **1975**, *4*, 5–8; e) J. Burger, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 801–804; f) J. Burger, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1547–1554; g) S. Chapelle, J. P. Sauvage, J. F. Verchere, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1966–1971; h) T. Allscher, X. Kästele, G. Kettenbach, P. Klüfers, T. Kunte, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1037–1045.
- [10] a) R. Ahlrichs, M. Ballauf, K. Eichkorn, O. Hanemann, G. Kettenbach, P. Klüfers, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 835–844; b) G. Kettenbach, P. Klüfers, P. Mayer, *Macromol. Symp.* **1997**, *120*, 291–301; c) P. Grimminger, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2009**.
- [11] K. Gilg, T. Mayer, N. Ghaschghaie, P. Klüfers, *Dalton Trans.* **2009**, 7934–7945.
- [12] Auterhoff, Knabe, Höltje, *Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie*, wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart, **1994**.
- [13] M. G. Buse, *Am. J. Physiol Endocrinol Metab.* **2006**, *290*(1), E1–E8.

- [14] a) J. Lerivrey, B. Dubois, P. Decock, G. Micera, J. Urbanska and H. Kozlowski, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *125*, 187–190; b) E. V. Isaeva, A. M. Agranovich, N. A. Dobrynina, L. I. Martynenko, A. M. Evseev and V. I. Spitsyn, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* **1987**, *36*, 864–866; c) J. Urbanska, H. Kozlowski, A. Delannoy and J. Hennion, *Anal. Chim. Acta* **1988**, *207*, 85–94; d) S. Bunel, C. Ibarra, E. Moraga, V. Calvo, A. Blaskó and C. A. Bunton, *Carbohydr. Res.* **1993**, *239*, 185–196; e) E. Ferrari and M. Saladini, *J. Inorg. Biochem.* **2004**, *98*, 1002–1008; f) S. Bunel, C. Ibarra, E. Moraga, A. Blaskó and C. A. Bunton, *Carbohydr. Res.* **1993**, *244*, 1–14; g) S. Bunel, C. Ibarra, E. Moraga, J. Parada, A. Blasko, C. Whiddon and C. A. Bunton, *Carbohydr. Res.* **1998**, *312*, 191–200.
- [15] S. A. Johannesen, B. O. Petersen, J. Duus, T. Skrypdstrup, *Inorg. Chem.* **2007**, *46(10)*, 4326–4335.
- [16] a) T. Schwarz, Masterarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2006**; b) T. Schwarz, D. Hess, P. Klüfers, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5544–5555.
- [17] Y. Zhu, Q. Pan, C. Thibaudeau, S. Zhao, I. Carmichael, A. S. Serianni, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 466–479.
- [18] a) L. M. Likhoshevstov, O. S. Novikova, V. N. Shibaev, *Dokl. Chem. Akad. Nauk.* 2002, *383(4)*, 500–503 [*Dokl. Chem. (Engl. Transl.)* **2002**, *383(4–6)*, 89–92]; b) L. M. Likhoshevstov, O. S. Novikova, V. N. Shibaev, *Dokl. Chem. Akad. Nauk.* 2003, *389(4)*, 482–485, [*Dokl. Chem. (Engl. Transl.)* **2003**, *389(4–6)*, 73–76].
- [19] Y. Tsuda, M. Hanajima, N. Matsuhira, Y. Okuno, K. Kanemitsu, *Chem. Pharm. Bull.* **1989**, *37 (9)*, 2344–2350.
- [20] a) K. Freudenberg, O. Burkhart, E. Braun, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft [Abteilung B]: Abhandlungen* **1926**, *59B*, 714–720; b) W. Meyer zu Reckendorf, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 3802–3807.
- [21] H. Paulsen, K. Steinert., K. Heyns, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1599–1620.
- [22] F. Cramer, H. Otterbach, H. Springmann, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 384–391.
- [23] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, 3. Auflage, Walter de Gruyter · Berlin · New York, **2003**.
- [24] a) B. Rosenberg, L. VanCamp, J. E. Trosko, V. H. Mansour, *Nature* **1969**, *222*, 385–386; b) I. Kostova, *Recent Pat. Anti-Cancer Drug Discovery* 2006, *1*, 1–22.
- [25] M. A. Jakupec, M. Galanski, V. B. Arion, C. G. Hartinger, B. K. Keppler, *Dalton Trans.* **2008**, 183 – 194.
- [26] I. Berger, A. A. Nazarov, C. G. Hartinger, M. Groessler, S.-M. Valiahdi, M. A. Jakupec, B. K. Keppler, *ChemMedChem* **2007**, *2*, 505–514.
- [27] R. Schibli, R. Schwarzbach, R. Alberto, K. Ortner, H. Schmalle, C. Dumas, A. Egli, P. A. Schubiger, *Bioconjugate Chem.* **2002**, *13*, 750–756.

- [28] a) G. Ferro-Flores, C. A. de Murphy, *Adv. Drug Delivery Rev.* **2008**, *60*(12), 1389–1401; b) U. Abram, R. Alberto, *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*(8), 1486–1500; c) J. Schmaljohann, H.-J. Biersack, S. Guhlke, *Pharm. Unserer Zeit* **2005**, *34*(6), 498–504.
- [29] H. Krieger, *Grundlagen der Strahlungsphysik und des Strahlenschutzes*, BG Teubner Verlag, **2007**.
- [30] D. E. Reichert, J. S. Lewis, C. J. Anderson, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *184*, 3–66.
- [31] M. Hinrichs, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2006**.
- [32] R. Alberto, R. Schibli, R. Waibel, U. Abram, A. P. Schubiger, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *192*, 901–919.
- [33] Y. Arendt, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2008**.
- [34] a) M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2870–2871; b) C. A. G. Haasnoot, F. A. A. M. de Leeuw, C. Altona, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 2783–2792; c) R. Stenutz, I. Carmicheal, G. Widmahl, A. S. Serianni, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 949–958; d) V. S. Rao, A. S. Perlin, *Carbohydr. Res.* **1981**, *92*, 141–148; e) R. M. Badger, *J. Chem. Phys.* **1934**, *2*, 128–131; f) R. M. Badger, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 710–714.
- [35] K. Bock, C. Pederson, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1983**, *41*, 27–66.
- [36] W. Meyer zu Reckendorf, L. Rolf, N. Wassiliadou-Micheli, *Carbohydr. Res.* **1975**, *45*, 307–311.
- [37] M. A. Thomé, M. B. Giudicelli, D. Picq, D. Anker, *J. Carbohydr. Chem.* **1991**, *10*(5), 923–926.
- [38] T. Kunte, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2002**.
- [39] S. Borowski, D. Michalik, H. Reinke, C. Vogel, A. Hanuszkiewicz, K. A. Duda, O. Holst, *Carbohydr. Res.* **2005**, *343* (6), 1004–1011.
- [40] T. M. Klapötke, P. Mayer, J. Stiersdorfer, J. J. Weigand, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5248–5258.
- [41] H. He, M. Lipowska, X. Xu, A. T. Taylor, M. Carlone, L. G. Marzilli, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5437–5446.
- [42] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie Bd. III*, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, **1981**, 1951–1952.
- [43] A. Geißelmann, P. Klüfers, B. Pilawa, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1181–1184; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1119–1121.
- [44] A. Hollemann, N. Wiberg, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, **2007**.
- [45] a) H. Brunner, F. Maiterth, B. Treitinger, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2141–2149; b) C. Mauer, M. Vazeux, A. Albinati, J. Kozelka, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*(12), 704–707.
- [46] S. Schneider, Bachelorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2007**.
- [47] a) G. Kramer, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2003**; b) P. M. Pfister, Masterarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2008**.

- [48] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [49] W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P. G. Jasien, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 612–630.
- [50] N. Ghaschgaie, T. Hoffmann, M. Steinborn, P. Klüfers, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5535–5543.
- [51] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [52] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, 'SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement', *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 115–119.
- [53] a) A. L. Spek, PLATON: "A multipurpose Crystallographic Tool", Universität Utrecht, **2002**; b) A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A, Suppl. C*, **1990**, *46*, 34.
- [54] E. Keller, 'SCHAKAL: A Fortran Model for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models', Universität Freiburg, **1999**.
- [55] L. J. Farrugia, 'ORTEP-3 for Windows', *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565.
- [56] 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. Cryst.* **2006**, *39*, 453–457.
- [57] A. Gutbier, M. Woernle, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, *39*, 2716–2717.
- [58] G. W. J. Fleet, P. W. Smith, *Tetrahedron* **1986**, *42(20)*, 5685–5692.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. P. Klüfers danke ich für die interessante Themenstellung, die Aufnahme in den Arbeitskreis und die damit hervorragenden Arbeitsbedingungen, die vielen Hilfestellungen in jeglicher Hinsicht und den gewährten wissenschaftlichen Freiraum.

Herrn Prof. Dr. T. M. Klapötke danke ich für die Übernahme der Zweitgutachtertätigkeit. Herrn Prof. Dr. H. Langhals, Herrn Prof. Dr. K. Karaghiosoff, Herrn Prof. Dr. J. Evers und Herrn Prof. Dr. W. Beck danke ich für die Bereitschaft, sich als weitere Prüfer zur Verfügung zu stellen.

Lida Holowatyj-den Toom, Christine Neumann, Xaver Kästele, Dr. Peter Mayer und Dr. Hans-Christian Böttcher danke ich für ihre wertvollen Tipps und Hinweise, die schnelle Hilfe bei allen anfallenden Problemen im Labor/Alltag und aller organisatorischen Angelegenheiten und für das stets freundliche Arbeitsklima.

Ein großer Dank gebührt der Analytik-Crew, die diese Arbeit mit zahlreichen Messungen unterstützt hat: Peter Mayer und Christine Neumann für die endlos vielen NMR-Messungen; Herrn R. Eicher und Frau G. Käser für die Elementaranalysen; Herrn G. Fischer, Frau D. Ewald und Herrn A. Andres für die Massenspektren; Herrn H. Hartl für die ICP/AAS-Messungen; Dr. Peter Mayer und den „Kristall-Aufsetzern“ Sandra Albrecht, Matthias Hinrichs, Moritz Reichvilser, Anna Zangl, Phillip Lorenz, Tobias Kerscher und Helene Giglmeier für die Röntgenstrukturanalysen.

Herrn Dr. F. J. Gildehaus und Milan Coporda möchte ich mich für die Möglichkeit bedanken, in der nuklearmedizinischen Abteilung des Klinikums Großhadern an einem fächerübergreifenden Projekt mitgearbeitet zu haben.

Ebenso möchte ich mich bei meinen Forschungs- und Bachelor-Praktikanten Sebastian Goette, Melari Davies, Susanne Lindhof, Stefan Weigand, Christina Schraml, Claudia Wilfer, Stefan Schiesser und Sofia Battaglia für ihr Interesse an meinem Forschungsthema und ihre gewissenhafte Mitarbeit bedanken. Ohne euch hätte ich diese vorliegende Arbeit nicht schaffen können und die vergangene Zeit wäre nicht so lustig und unterhaltsam gewesen.

Meinen stetig wechselnden Laborkollegen in meinem „Exil“-Labor D2.049 und in D2.048 danke ich für die jederzeit unkomplizierte Arbeit und die kollegiale Atmosphäre.

Allen ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern des AK-Klüfers danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die gute Zusammenarbeit, die Hilfe und Ratschläge bei der Lösung von Problemen jeglicher Art und ganz besonders für die lustigen und spaßigen Momente beim Mittagessen im Klinikum und den mittäglichen und abendlichen Kaffeeküchensitzungen.

Ein besonderer Dank gilt denjenigen, die mir bei der Abfassung dieser Arbeit mit Korrekturen und Anregungen zur Seite standen: Sarah Illi, Anna Filser und Martin Steinborn.

Der letzte und zugleich größte Dank gebührt aber meiner Familie. Ohne ihre bedingungslose Unterstützung in jeglicher Hinsicht und zu allen Lebenslagen hätte ich es nie so weit bringen können. Vielen Dank!!!

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Thomas Schwarz
geboren am: 12.05.1981
in: Friedberg (Bayern)
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung:

09.1987 – 07.1991: Schiller-Grundschule, Augsburg
09.1991 – 06.2000: Rudolf-Diesel-Gymnasium, Augsburg
Abschluss: Abitur

Zivildienst:

07.2000 – 05.2001: Krankenhaus Friedberg, Abteilung für Endoskopie und
Notaufnahme für Innere Medizin

Studium und Promotion:

10.2001 – 03.2005: Bachelor-Studiengang Chemie und Biochemie an der Ludwig-
Maximilians-Universität München
Abschluss: Bachelor Of Science

04.2005 – 03.2007: Master-Studiengang Chemie an der Ludwig-Maximilians-
Universität München
Abschluss: Master Of Science

12.2006 – 09.2010: Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von
Prof. Dr. P. Klüfers

Berufliche Erfahrung:

06.2001 – 07.2001: Hilfskraft im Krankenhaus Friedberg, Abteilung für Endoskopie
Und Notaufnahme für Innere Medizin

12.2006 – 02.2007: Wissenschaftlicher Angestellter am Department Chemie und
Biochemie der LMU München

03.2007 – 12.2007: Wissenschaftlicher Angestellter der nuklearmedizinischen Abteilung
des Klinikums Großhadern der LMU München

01.2008 – 10.2010: Wissenschaftlicher Angestellter am Department Chemie der
LMU München

Publikationen:

- M. Davies, S. Goette, P. Klüfers, T. Schwarz, *Acta Crystallogr., Sect. E*, **2007**, 63, o4765.
- T. Schwarz, D. Hess, P. Klüfers, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 5544–5555.