

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

Synthese und Komplexchemie von Zuckeraminosäuren

Sarah Illi

aus

Ebersberg

2012

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers betreut.

Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 21. September 2012

Sarah Illi

Dissertation eingereicht am 28.09.2012

1. Gutachter: Prof. Dr. Peter Klüfers
2. Gutachter: Prof. Dr. Hans-Christian Böttcher

Mündliche Prüfung am 13.12.2012

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Zuckeraminosäuren	2
1.2	Palladium(II) und Platin(II)	4
1.3	Cobalt(III)	5
1.4	Zielsetzung	6
2	Ergebnisse	7
2.1	Synthese verschiedener Zuckeraminosäuren	7
2.1.1	Synthese von 5-Amino-5-desoxy-pentonsäuren	7
2.1.2	Synthese von 2-Amino-2-desoxy-pentonsäuren	15
2.1.3	Synthese von 2-Amino-2-desoxy-hexonsäuren	23
2.2	Koordination deprotonierter Zuckeraminosäuren an Palladium(II), Platin(II) und Cobalt(III)	27
2.2.1	Synthese von Aminocarboxylpolyolato-Komplexen mit Palladium(II)	27
2.2.1.1	L-Serin (52) und L-Threonin (53)	28
2.2.1.2	5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid (1a)	32
2.2.1.3	5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorid (2a)	36
2.2.1.4	2-Amino-2-desoxy-D-xylonsäure (15)	40
2.2.1.5	2-Amino-2-desoxy-D-arabinonsäure (14)	43
2.2.1.6	2-Amino-2-desoxy-D-lyxonsäure (13)	46
2.2.1.7	2-Amino-2-desoxy-D-gluconsäure (35)	49
2.2.1.8	2-Amino-2-desoxy-D-mannonsäure (37)	57
2.2.1.9	2-Amino-2-desoxy-D-idonsäure (36)	62
2.2.1.10	<i>N</i> -Acetylneuraminsäure (118)	64
2.2.2	Synthese von Aminocarboxylpolyolato-Komplexen mit Platin(II)	69
2.2.3	Synthese von Aminocarboxylpolyolato-Komplexen mit Cobalt(III)	73

3	Diskussion	80
3.1	Umsetzungen mit Palladium(II)	80
3.1.1	5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid (1a) und 5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorid (2a)	80
3.1.2	2-Amino-2-desoxy-zuckersäuren und Aminosäuren–Monometallierung	81
3.1.3	2-Amino-2-desoxy-zuckersäuren– Mehrfachmetallierung	82
3.1.3	<i>N</i> -Acetylneuraminsäure (118)	88
3.1.4	CIS-Werte	89
3.2	Aminocarboxylpolyolato-Komplexe mit Platin(II)	90
3.3	Aminocarboxylpolyolato-Komplexe mit dem Co(tacn)-Fragment	90
4	Zusammenfassung	92
5	Experimenteller Teil	95
5.1	Allgemeine Angaben	95
5.1.1	Analytische Methoden und Material	95
5.1.2	Reagenzien	98
5.2	Darstellung und Charakterisierung der Metall-Eduktverbindungen	100
5.2.1	Darstellung von (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Diaminocyclohexan-dichlorido-palladium(II), [Pd(<i>R,R</i> -chxn)Cl ₂]	100
5.2.2	Darstellung von (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Diaminocyclohexan-dihydroxido-palladium(II), [Pd(<i>R,R</i> -chxn)(OH) ₂]	101
5.2.3	Darstellung von Dichlorido-[<i>N,N,N',N'</i> -tetramethyl-ethan-1,2-diamin]- palladium(II), [Pd(tmen)Cl ₂]	102
5.2.4	Darstellung von Dihydroxido-[<i>N,N,N',N'</i> -tetramethyl-ethan-1,2-diamin]- palladium(II), [Pd(tmen)(OH) ₂]	103
5.2.5	Darstellung von [Co(tren) ₂ Cl ₂]Cl	104

5.3	Darstellung der Liganden	105
5.3.1	Darstellung von 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid(1a)	105
5.3.2	Darstellung von 5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorid (2a)	111
5.3.3	Darstellung von Natrium-2-amino-2-desoxy-D-lyxonat (13)	116
5.3.4	Darstellung von Natrium-2-amino-2-desoxy-D-arabinonat (14)	123
5.3.5	Darstellung von Natrium-2-amino-2-desoxy-D-ribonat	129
5.3.6	Darstellung von Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat (15)	130
5.3.7	Darstellung von Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat (37)	135
5.3.8	Darstellung von Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat (36)	141
5.4	Darstellung und Charakterisierung der Komplexverbindungen	147
5.4.1	Komplexe mit Pd-tmen	147
5.4.1.1	<i>N</i> -Acetylneuraminsäure (118)	147
5.4.1.2	5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid (1a)	149
5.4.1.3	5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorid (2a)	151
5.4.1.4	L-Serin (52)	153
5.4.1.5	L-Threonin (53)	154
5.4.1.6	D-Glucosaminsäure (35)	155
5.4.1.7	Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat (36)	158
5.4.1.8	Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat (37)	160
5.4.1.9	Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat (15)	162
5.4.1.10	Natrium-2-amino-2-desoxy-D-lyxonat (13)	164
5.4.1.11	Natrium-2-amino-2-desoxy-D-arabinonat (14)	166
5.4.2	Komplexe mit Pd-chxn	168
5.4.2.1	<i>N</i> -Acetylneuraminsäure (118)	168
5.4.2.2	5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid (1a)	170
5.4.2.3	5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorid (2a)	172
5.4.2.4	L-Serin (52)	174
5.4.2.5	L-Threonin (53)	175
5.4.2.6	D-Glucosaminsäure (35)	176
5.4.2.7	Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat (36)	179
5.4.2.8	Natrium-2-amino-3-desoxy-D-mannonat (37)	181
5.4.2.9	Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat (15)	183

Inhaltsverzeichnis

5.4.2.10	Natrium-2-amino-2-desoxy-D-arabinonat (14)	185
5.4.2.11	Natrium-2-amino-2-desoxy-D-lyxonat (13)	187
5.4.3	Komplexe mit Co-tren	189
5.4.4	Komplexe mit Co-tacn	190
5.4.4.1	D-Glucosaminsäure (35)	190
5.4.4.2	5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid (1a)	190
5.4.4.3	5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorid (2a)	191
5.4.4.4	Natrium-2-amino-2-desoxy-D-arabinonat (14)	192
5.4.4.5	Natrium-2-amino-2-desoxy-D-lyxonat (13)	192
5.4.4.6	Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat (15)	193
5.4.4.7	Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat (37)	194
5.4.4.8	Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat (36)	194
5.4.5	Komplexe mit Kaliumtetrachloridoplatinat(II)	196
5.4.5.1	D-Glucosaminsäure (35)	196
5.4.5.2	Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat (36)	196
5.4.5.3	Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat (37)	197
6	Kristallographischer Anhang	199
7	Literaturverzeichnis	203

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Ausschnitt aus einer Cellulosekette. $n = 300\text{--}10000$.

Abbildung 2: Natürlich vorkommende Zuckeraminosäuren.

Abbildung 3: Strukturen der Platin(II)-Komplexe *cis*-Diamindichloridoplatin(II), „Cisplatin“ (**A**), *cis*-Diamin-cyclobutandicarboxylato-platin(II), „Carboplatin“ (**B**), *cis*-Diamin-glycolato-platin(II), „Nedaplatin“ (**C**), *cis*-Cyclohexan-(1*R*,2*R*)-diamin-oxalato-platin(II), „Oxaliplatin“ (**D**) und *rac-cis*-Cyclobutan-1,2-diamin-lactato-platin(II), „Laboplatin“ (**E**).

Abbildung 4: 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid (**1a**) und 5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorid (**2a**).

Abbildung 5: Syntheseprinzip von 5-Amino-5-desoxy-pentonsäuren.

Abbildung 6: D-Ribonsäure-1,4-lacton (**3**) und L-Lyxonsäure-1,4-lacton (**12**).

Abbildung 7a: Syntheseweg zur Darstellung von 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid (**1a**).
Reagenzien und Bedingungen: (i) 2-Methoxypropen, (+)-Camphersulfonsäure, Aceton, 0 °C, 15 Stunden; (ii) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid, Pyridin, Dichlormethan, Raumtemperatur, 15 Stunden; (iii) Natriumazid, Dimethylformamid, Raumtemperatur, 15 Stunden; (iv) Palladium (10%) auf Kohle, Wasserstoff (1 bar), Ethanol, Raumtemperatur, 15 Stunden; (v) halbkonzentrierte Salzsäure, Raumtemperatur, 15 Stunden.

Abbildung 7b: Syntheseweg zur Darstellung von 5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorid (**2a**).
Reagenzien und Bedingungen: (i) 2-Methoxypropen, (+)-Camphersulfonsäure, Aceton, 0 °C, 15 Stunden; (ii) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid, Pyridin, Dichlormethan, Raumtemperatur, 15 Stunden; (iii) Natriumazid, Dimethylformamid, Raumtemperatur, 15 Stunden; (iv) Palladium (10%) auf Kohle, Wasserstoff (1 bar), Ethanol, Raumtemperatur, 15 Stunden; (v) halbkonzentrierte Salzsäure, Raumtemperatur, 15 Stunden.

Abbildung 8: ORTEP-Darstellung von **9**. Die Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: N1–N2 1.228(5), N2–N3 1.131(5), O1–C1 1.196(5), O4–C4 1.452(4), N1–C5 1.466(5), N3–N2–N1 171.7(4), O4–C1–O1 120.9(4). O4–C1–C2–C3–C4: Faltungsparameter: $Q = 0.193(4)$ Å, $\varphi = 309.4(12)^\circ$. Pseudorotationsparameter: $P = 42.7(7)^\circ$, $\tau = 20.6(3)^\circ$. O3–C2–C3–O4–C6: Faltungsparameter: $Q = 0.333(4)$ Å, $\varphi = 125.7(7)^\circ$. Pseudorotationsparameter: $P = 216.6(4)^\circ$, $\tau = 37.4(3)^\circ$.

Abbildung 9: ORTEP-Darstellung von **1a**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: O2–C1 1.220(3), O1–C1 1.325(3), N1–C5 1.496(3), O1–C1–O2 124.5(2), O2–C1–C2 124.4(2), O1–C1–C2 111.1(2).

Abbildung 10: Natrium-2-amino-2-desoxy-D-lyxonat (**13**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-arabinonat (**14**) und Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat (**15**).

Abbildung 11: Syntheseprinzip von 2-Amino-2-desoxy-pentonsäuren.

Abbildung 12: D-Lyxonsäure-1,4-lacton (**20**), D-Ribonsäure-1,4-lacton (**3**), D-Xylonsäure-1,4-lacton (**16**), D-Arabinonsäure-1,4-lacton (**19**).

Abbildung 13: Syntheseweg zur Darstellung von Natrium-2-amino-2-desoxy-D-lyxonat (**13**). Reagenzien und Bedingungen: (i) 2-Methoxypropen, (+)-Camphersulfonsäure, Aceton, 0 °C, 15 Stunden; (ii) Trifluormethansulfonsäureanhydrid, Pyridin, Dichlormethan, –20 °C, dreißig Minuten; (iii) Natriumazid, Dimethylformamid, eine Stunde; (iv) Palladium (10%) auf Kohle, Wasserstoff (1 bar), Ethanol, Raumtemperatur, 15 Stunden; (v) halbkonzentrierte Salzsäure, Raumtemperatur, 15 Stunden; (vi) Natronlauge (1 M), Raumtemperatur, 15 Stunden.

Abbildung 14: Syntheseweg zur Darstellung von Natrium-2-amino-2-desoxy-D-arabinonat (**14**). Reagenzien und Bedingungen: (i) Benzaldehyd, konz. Salzsäure, Raumtemperatur, 15 Stunden; (ii) Trifluormethansulfonsäureanhydrid, Pyridin, Dichlormethan, –20 °C, drei Stunden; (iii) Natriumazid, Dimethylformamid, eine Stunde; (iv) Palladium (10%) auf Kohle, Wasserstoff (1 bar), Ethanol, Raumtemperatur, 15 Stunden; (v) halbkonzentrierte Salzsäure, Raumtemperatur, 15 Stunden; (vi) Natronlauge (1 M), Raumtemperatur, 15 Stunden.

Abbildung 15: Syntheseweg zur Darstellung von Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat (**15**). Reagenzien und Bedingungen: (i) Trifluormethansulfonsäureanhydrid, Pyridin, Dichlormethan, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, drei Stunden; (ii) Natriumazid, Dimethylformamid, eine Stunde; (iii) Palladium (10%) auf Kohle, Wasserstoff (1 bar), Ethanol, Raumtemperatur, 15 Stunden; (iv) halbkonzentrierte Salzsäure, Raumtemperatur, 15 Stunden; (v) Natronlauge (1 M), Raumtemperatur, 15 Stunden.

Abbildung 16: ORTEP-Darstellung von **23**. Die Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^{\circ}$]: S1–O6 1.419(4), S1–O7 1.421(3), S1–O2 1.564(3), S1–C9 1.833(5), F1–C9 1.309(5), O1–C1 1.193(5), O2–S1–C9 100.94(19), O5–C1–O1 123.3(4). O5–C1–C2–C3–C4: Faltungsparameter: $Q = 0.331(4)\text{ \AA}$, $\varphi = 290.6(8)^{\circ}$. Pseudorotationsparameter: $P = 21.5(5)^{\circ}$, $\tau = 33.8(3)^{\circ}$. O3–C3–C4–C5–O4–C6: Faltungsparameter: $Q = 0.508(4)\text{ \AA}$, $\theta = 167.7(5)$, $\varphi = 112(2)^{\circ}$.

Abbildung 17: 2-Amino-2-desoxy-D-gluconsäure (**35**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat (**36**) und Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat (**37**).

Abbildung 18: Syntheseprinzip von 2-Amino-2-desoxy-hexonsäuren.

Abbildung 19: Syntheseweg zur Darstellung von Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat (**36**). Reagenzien und Bedingungen: (i) 2,2-Dimethoxypropan, *p*-Toluolsulfonsäure, Aceton, Methanol, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 15 Stunden; (ii) Trifluormethansulfonsäureanhydrid, Pyridin, Dichlormethan, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, dreißig Minuten; (iii) Natriumazid, Dimethylformamid, dreißig Minuten; (iv) Palladium (10%) auf Kohle, Wasserstoff (1 bar), Ethanol, Raumtemperatur, 15 Stunden; (v) halbkonzentrierte Salzsäure, Raumtemperatur, 15 Stunden; (vi) Natronlauge (1 M), Raumtemperatur, 15 Stunden.

Abbildung 20: Syntheseweg zur Darstellung von Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat (**37**). Reagenzien und Bedingungen: (i) 2,2-Dimethoxypropan, *p*-Toluolsulfonsäure, Aceton, Methanol, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 15 Stunden; (ii) Trifluormethansulfonsäureanhydrid, Pyridin, Dichlormethan, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, dreißig Minuten; (iii) Natriumazid, Dimethylformamid, dreißig Minuten; (iv) Palladium (10%) auf Kohle, Wasserstoff (1 bar), Ethanol, Raumtemperatur, 15 Stunden; (v) halbkonzentrierte Salzsäure, Raumtemperatur, 15 Stunden; (vi) Natronlauge (1 M), Raumtemperatur, 15 Stunden.

Abbildung 21: Produkte der Umsetzungen von **52** mit **50** bzw. **51**. [Pd] entspricht dem Pd(tmen)- bzw. Pd(chxn)-Fragment.

Abbildung 22: Produkte der Umsetzungen von **53** mit **50** bzw. **51**. [Pd] entspricht dem Pd(tmen)- bzw. Pd(chxn)-Fragment.

Abbildung 23: Produkte der Umsetzungen von **1a** mit **51**. [Pd] entspricht dem Pd(tmen)-Fragment.

Abbildung 24: Produkte der Umsetzungen von **1a** mit **50**. [Pd] entspricht dem Pd(chxn)-Fragment.

Abbildung 25: Produkte der Umsetzungen von **2a** mit **51**. [Pd] entspricht dem Pd(tmen)-Fragment.

Abbildung 26: Produkte der Umsetzungen von **2a** mit **50**. [Pd] entspricht dem Pd(chxn)-Fragment.

Abbildung 27: Produkte der Umsetzungen von **15** mit **50** bzw. **51**. [Pd] entspricht dem Pd(tmen)- bzw. Pd(chxn)-Fragment.

Abbildung 28: Produkte der Umsetzungen von **14** mit **50** und **51**. [Pd] entspricht dem Pd(tmen)- bzw. dem Pd(chxn)-Fragment.

Abbildung 29: Produkte der Umsetzungen von **13** mit **50** und **51**. [Pd] entspricht dem Pd-tmen- bzw. dem Pd(chxn)-Fragment.

Abbildung 30: Produkte der Umsetzungen von **35** mit **51**. [Pd] entspricht dem Pd(tmen)-Fragment.

Abbildung 31: ^{13}C -NMR-Spektrum von a) D-Glucosaminsäure (**35**), b) $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{D-Gluc1A2N1,3H-}_2\text{-}\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3)]$ (**93**) (Molverhältnis 1:1) und c) $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{D-Gluc1A2N1H-}_1\text{-}\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2)]^+$ (**94**) (Molverhältnis 1:1:1).

Abbildung 32: Produkte der Umsetzungen von **35** mit **50**. [Pd] entspricht dem Pd(chxn)-Fragment.

Abbildung 33: Produkte der Umsetzungen von **37** mit **51**. [Pd] entspricht dem Pd(tmen)-Fragment.

Abbildung 34: Produkt der Umsetzungen von **37** mit **50**. [Pd] entspricht dem Pd(chxn)-Fragment.

Abbildung 35: Produkte der Umsetzungen von **36** mit **50** bzw. **51**. [Pd] entspricht dem Pd(tmen)- bzw. Pd(chxn)-Fragment.

Abbildung 36: *N*-Acetylneuraminsäure (**118**), Konformerenverteilung bei pH 2.^[36]

Abbildung 37: Produkte der Umsetzungen von **118** mit **50** bzw. **51**. [Pd] entspricht dem Pd(tmen)- bzw. Pd(chxn)-Fragment.

Abbildung 38: ^{13}C -NMR-Spektren von a) *N*-Acetylneuraminsäure, b) $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{NeuNAcH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})]$ (**119**) (blau) und c) $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{NeuNAcH}_{-4}\text{-}1\kappa^2\text{O}^{1,2}\text{:}2\kappa^2\text{O}^{8,9})]$ (**120**) (rot).

Abbildung 39: Produkt der Umsetzung von **35** mit Kaliumtetrachloridoplatinat(II).

Abbildung 40: Produkte der Umsetzungen von **36** und **37** mit Kaliumtetrachloridoplatinat(II).

Abbildung 41: Produkte der Umsetzungen von **36** und **37** mit Kaliumtetrachloridoplatinat(II).

Abbildung 42: Produkt der Umsetzung von **1a**, **13**, **36** und **37** mit dem Co(tacn)-Fragment. [Co] entspricht dem Co(tacn)-Fragment.

Abbildung 43: Produkt der Umsetzung von **2a** mit dem Co(tacn)-Fragment. [Co] entspricht dem Co(tacn)-Fragment.

Abbildung 44: Produkte der Umsetzungen von **14** mit dem Co(tacn)-Fragment. [Co] entspricht dem Co(tacn)-Fragment.

Abbildung 45: Produkte der Umsetzungen von **15** und **35** mit dem Co(tacn)-Fragment. [Co] entspricht dem Co(tacn)-Fragment.

Abbildung 46: Produkt der Umsetzung von **39** mit dem Co(tren)-Fragment. [Co] entspricht dem Co(tren)-Fragment.

Abbildung 47: ^{13}C -NMR-Spektren von a) *D*-Glucosaminsäure, b) $[\text{Co}(\text{tren})(\text{D-Gluc1A2N1H}_{-1}\text{-}\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2)]\text{Cl}_2$ (**139**) (rot).

Abbildung 48: pH-Abhängigkeit des Koordinationsmusters bei 2-Amino-2-desoxy-zuckersäuren. Ein blauer Pfeil markiert die mögliche Deprotonierung. Ein roter Pfeil markiert die durch die Deprotonierung ermöglichte Bindungsstelle von Palladium(II).

Abbildung 49: Komplexstabilitäten bei verschiedener räumlicher Anordnung (Newman-Projektion) der Alkoholgruppen.

Abbildung 50: Darstellung der Zuckeraminosäuren Natrium-2-amino-2-desoxy-D-lyxonat (**13**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-arabinonat (**14**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat (**15**), 2-Amino-2-desoxy-D-gluconsäure (**35**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat (**36**) und Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat (**37**), wobei *threo* (roter Punkt) und *erythro* (blauer Punkt) angeordnete Alkoholgruppen markiert sind.

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] der nicht klassischen Wasserstoffbrückenbindungen in **9**.

Tabelle 2: Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Wasserstoffbrückenbindungen in **1a**.

Tabelle 3: Unärer und binärer Graphensatz für das Wasserstoffbrückenbindungssystem in **1a**.

Tabelle 4: ^{13}C -NMR-spektroskopische Verfolgung der Signale von C5 des jeweiligen Reaktionsschritts und der jeweiligen Zwischenstufe.

Tabelle 5: ^{13}C -NMR-Verschiebungen von Verbindung **1a**, **1b**, **2a** und **2b**, gelöst in D_2O .

Tabelle 6: Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] der nicht klassischen Wasserstoffbrückenbindungen in **23**.

Tabelle 7: ^{13}C -NMR-spektroskopische Verfolgung der Signale von C2 des jeweiligen Reaktionsschrittes und des jeweiligen Zwischenprodukts.

Tabelle 8: ^{13}C -NMR-Verschiebungen von Verbindung **13**, **14** und **15**, gelöst in D_2O .

Tabelle 9: ^{13}C -NMR-spektroskopische Verfolgung der Signale von C2 des jeweiligen Reaktionsschrittes und der jeweiligen Zwischenstufe.

Tabelle 10: ^{13}C -NMR-Verschiebungen von Verbindung **36** und **37**, gelöst in D_2O .

Tabelle 11: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der L-Serin-Palladium(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

Tabelle 12: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der L-Threonin-Palladium(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

Tabelle 13: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Palladium(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

Tabelle 14: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Palladium(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

Tabelle 15: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der 5-Amino-5-desoxy-D-lyxonsäure-Palladium(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

Tabelle 16: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der 5-Amino-5-desoxy-D-lyxonsäure-Palladium(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

Tabelle 17: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der 2-Amino-2-desoxy-D-xylonsäure-Palladium(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

Tabelle 18: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der 2-Amino-2-desoxy-D-arabinonsäure-Palladium(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

Tabelle 19: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der 2-Amino-2-desoxy-D-lyxonsäure-Palladium(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

Tabelle 20: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der 2-Amino-2-desoxy-D-gluconsäure-Palladium(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

Tabelle 21: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der 2-Amino-2-desoxy-D-gluconsäure-Palladium(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

Tabelle 22: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der 2-Amino-2-desoxy-D-mannonsäure-Palladium(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

Tabelle 23: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der 2-Amino-2-desoxy-D-mannonsäure-Palladium(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

Tabelle 24: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der 2-Amino-2-desoxy-D-idonsäure-Palladium(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

Tabelle 25: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der *N*-Acetylneuraminsäure-Palladium(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

Tabelle 26: $^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) von *N*-Acetylneuraminsäure, **119**, **120** und **121**. ^1H -NMR-Spektren gemessen in D_2O .

Tabelle 27: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der D-Glucosaminsäure-Platin(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

Tabelle 28: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der D-Idosaminsäure- und D-Mannosaminsäure-Platin(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

Tabelle 29: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der D-Idosaminsäure- und D-Mannosaminsäure-Platin(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

Tabelle 30: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Cobalt(III)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

Tabelle 31: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) des Cobalt(III)-Komplexes und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

Tabelle 32: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Cobalt(III)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

Tabelle 33: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Cobalt(III)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

Tabelle 34: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) des Cobalt(III)-Komplexes und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

Tabelle 35: Mögliche Bindungsmuster der Zuckeraminosäuren 2-Amino-2-desoxy-D-lyxonsäure (**13**), 2-Amino-2-desoxy-D-arabinonsäure (**14**) und 2-Amino-2-desoxy-D-xylonsäure (**15**) und das Vorkommen einer entsprechenden Komplexspezies.

Tabelle 36: Mögliche Bindungsmuster der Zuckeraminosäuren 2-Amino-2-desoxy-D-gluconsäure (**35**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat (**36**) und Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat (**37**) und das Vorkommen einer entsprechenden Komplexspezies.

Komplexspezies und Verbindungen

1a	5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid
1b	5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-1,4-lacton-Hydrochlorid
2a	5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorid
2b	5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-1,4-lacton-Hydrochlorid
3	D-Ribonsäure-1,4-lacton
4	2,3- <i>O</i> -Isopropyliden-D-ribonsäure-1,4-lacton
5	2,3- <i>O</i> -Isopropyliden-L-lyxonsäure-1,4-lacton
6	2,3- <i>O</i> -Isopropyliden-5-tosyl-D-ribonsäure-1,4-lacton
7	2,3- <i>O</i> -Isopropyliden-5-tosyl-L-lyxonsäure-1,4-lacton
8	5-Azido-5-desoxy-2,3- <i>O</i> -isopropyliden-D-ribonsäure-1,4-lacton
9	5-Azido-5-desoxy-2,3- <i>O</i> -isopropyliden-L-lyxonsäure-1,4-lacton
10	5-Amino-5-desoxy-2,3- <i>O</i> -isopropyliden-D-ribonsäure-1,4-lacton
11	5-Amino-5-desoxy-2,3- <i>O</i> -isopropyliden-L-lyxonsäure-1,4-lacton
12	L-Lyxonsäure-1,4-lacton
13	Natrium-2-amino-2-desoxy-D-lyxonat
14	Natrium-2-amino-2-desoxy-D-arabinonat
15	Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat
16	D-Xylonsäure-1,4-lacton
17	3,5- <i>O</i> -Isopropyliden-D-xylonsäure-1,4-lacton
18	3,5- <i>O</i> -Isopropyliden-D-arabinonsäure-1,4-lacton
19	D-Arabinonsäure-1,4-lacton
20	D-Lyxonsäure-1,4-lacton
21	3,5- <i>O</i> -Benzyliden-D-ribonsäure-1,4-lacton
22	3,5- <i>O</i> -Benzyliden-D-lyxonsäure-1,4-lacton
23	3,5- <i>O</i> -Isopropyliden-2-trifluor-methansulfonyl-D-xylonsäure-1,4-lacton
24	3,5- <i>O</i> -Benzyliden-2-trifluormethansulfonyl-D-ribonsäure-1,4-lacton
25	3,5- <i>O</i> -Benzyliden-2-trifluormethansulfonyl-D-lyxonsäure-1,4-lacton
26	2-Azido-2-desoxy-3,5- <i>O</i> -isopropyliden-D-lyxonsäure-1,4-lacton
27	2-Azido-2-desoxy-3,5- <i>O</i> -benzyliden-D-xylonsäure-1,4-lacton
28	2-Azido-2-desoxy-3,5- <i>O</i> -benzyliden-D-arabinonsäure-1,4-lacton
29	2-Amino-2-desoxy-3,5- <i>O</i> -isopropyliden-D-lyxonsäure-1,4-lacton

30	2-Amino-2-desoxy-3,5- <i>O</i> -benzyliden-D-arabinonsäure-1,4-lacton
31	2-Amino-2-desoxy-3,5- <i>O</i> -benzyliden-D-xylonsäure-1,4-lacton
32	2-Amino-2-desoxy-D-lyxonsäure-1,4-lacton-Hydrochlorid
33	2-Amino-2-desoxy-D-xylonsäure-1,4-lacton-Hydrochlorid
34	2-Amino-2-desoxy-D-arabinonsäure-1,4-lacton-Hydrochlorid
35	2-Amino-2-desoxy-D-gluconsäure
36	Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat
37	Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat
38	3,4:5,6-Bis- <i>O</i> -isopropyliden-1- <i>O</i> -methyl-D-gluconsäure
39	3,4:5,6-Bis- <i>O</i> -isopropyliden-1- <i>O</i> -methyl-D-gulonsäure
40	3,4:5,6-Bis- <i>O</i> -isopropyliden-1- <i>O</i> -methyl-2-trifluormethansulfonyl-D-gluconsäure
41	3,4:5,6-Bis- <i>O</i> -isopropyliden-1- <i>O</i> -methyl-2-trifluormethansulfonyl-D-gulonsäure
42	2-Azido-2-desoxy-3,4:5,6-bis- <i>O</i> -isopropyliden-1- <i>O</i> -methyl-D-mannonsäure
43	2-Azido-2-desoxy-3,4:5,6-bis- <i>O</i> -isopropyliden-1- <i>O</i> -methyl-D-idonsäure
44	2-Amino-2-desoxy-3,4:5,6-bis- <i>O</i> -isopropyliden-1- <i>O</i> -methyl-D-mannonsäure
45	2-Amino-2-desoxy-3,4:5,6-bis- <i>O</i> -isopropyliden-1- <i>O</i> -methyl-D-idonsäure
46	2-Amino-2-desoxy-1- <i>O</i> -methyl-D-mannonsäure-Hydrochlorid
47	2-Amino-2-desoxy-1- <i>O</i> -methyl-D-idonsäure-Hydrochlorid
50	[(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-1,2-Diamino-cyclohexan-dihydroxido-palladium(II)]
51	Dihydro-xido- <i>N,N,N',N'</i> -tetramethylethan-1,2-diamin-palladium(II)
52	L-Serin
53	L-Threonin
54	[Pd(tmen)(L-SerH ₂ -κ ² N ² ,O ³)]
55	[Pd(tmen)(L-SerH ₁ -κ ² O ¹ ,N ²)] ⁺
56	[Pd(tmen)(L-ThrH ₁ -κ ² O ¹ ,N ²)] ⁺
57	[Pd(chxn)(L-SerH ₂ -κ ² N ² ,O ³)]
58	[Pd(chxn)(L-SerH ₁ -κ ² O ¹ ,N ²)] ⁺
59	[Pd(chxn)(L-ThrH ₂ -κ ² N ² ,O ³)]
60	[Pd(tmen)(L-ThrH ₁ -κ ² O ¹ ,N ²)] ⁺
61	[Pd(tmen)(D-Rib1A5NH ₂ -κ ² O ⁴ ,N ⁵)]
62	[{Pd(tmen)} ₂ (D-Rib1A5NH ₃ -1κ ² O ^{1,2} :2κ ² O ⁴ ,N ⁵)] ⁺
63	[Pd(chxn)(D-Rib1A5NH ₂ -κ ² O ⁴ ,N ⁵)]

- 64 [Pd(chxn)(D-Rib1A4/5NH₂-κ²O^{2,3})]
- 65 [$\{\text{Pd}(\text{chxn})\}_2(\text{D-Rib1A5NH}_3\text{-1}\kappa^2\text{O}^{1,2}\text{:}2\kappa^2\text{O}^4, \text{N}^5)]^+$
- 66 [$\{\text{Pd}(\text{chxn})\}_2(\text{D-Rib1A5NH}_3\text{-1}\kappa^2\text{O}^{1,3}\text{:}\kappa^2\text{O}^4, \text{N}^5)]^+$
- 67 [Pd(tmen)(L-Lyx1A5NH₂-κ²O⁴,N⁵)]
- 68 [$\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{L-Lyx1A5NH}_3\text{-1}\kappa^2\text{O}^{1,2}\text{:}2\kappa^2\text{O}^4, \text{N}^5)]^+$
- 69 [$\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{L-Lyx1A5N1,2,4H}_3\text{-}\kappa\text{O}^{1,2}\text{:}\kappa\text{O}^3, \text{N}^5)]^+$
- 70 [Pd(chxn)(L-Lyx1A5NH₂-κ²O⁴,N⁵)]
- 71 [Pd(chxn)(L-Lyx1A4/5NH₁-κ²O⁴,N⁵)]⁺
- 72 [$\{\text{Pd}(\text{chxn})\}_2(\text{L-Lyx1A5NH}_3\text{-1}\kappa^2\text{O}^{1,2}\text{:}2\kappa^2\text{O}^4, \text{N}^5)]^+$
- 73 [$\{\text{Pd}(\text{chxn})\}_2(\text{L-Lyx1A5NH}_3\text{-1}\kappa^2\text{O}^{1,3}\text{:}2\kappa^2\text{O}^4, \text{N}^5)]^+$
- 74 [Pd(tmen)(D-Xyl1A2NH₂-κ²N²,O³)]
- 75 [Pd(tmen)(D-Xyl1A2NH₁-κ²O¹,N²)]⁺
- 76 [$\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{D-Xyl1A2NH}_4\text{-1}\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3\text{:}2\kappa^2\text{O}^{4,5})]$
- 77 [Pd(chxn)(D-Xyl1A2NH₂-κ²N²,O³)]
- 78 [Pd(chxn)(D-Xyl1A2NH₁-κ²O¹,N²)]⁺
- 79 [$\{\text{Pd}(\text{chxn})\}_2(\text{D-Xyl1A2NH}_4\text{-1}\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3\text{:}2\kappa^2\text{O}^{4,5})]$
- 80 [Pd(tmen)(D-Ara1A2NH₂-κ²N²,O³)]
- 81 [Pd(chxn)(D-Ara1A2NH₂-κ²N²,O³)]
- 82 [$\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{D-Ara1A2NH}_4\text{-1}\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3\text{:}2\kappa^2\text{O}^{4,5})]$
- 83 [$\{\text{Pd}(\text{chxn})\}_2(\text{D-Ara1A2NH}_4\text{-1}\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3\text{:}2\kappa^2\text{O}^{4,5})]$
- 84 [Pd(tmen)(D-Ara1A2NH₁-κ²O¹,N²)]⁺
- 85 [Pd(chxn)(D-Ara1A2NH₁-κ²O¹,N²)]⁺
- 86 [Pd(tmen)(D-Lyx1A2NH₂-κ²N²,O³)]
- 87 [Pd(chxn)(D-Lyx1A2NH₂-κ²N²,O³)]
- 88 [$\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{D-Lyx1A2NH}_4\text{-1}\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3\text{:}2\kappa^2\text{O}^{4,5})]$
- 89 [$\{\text{Pd}(\text{chxn})\}_2(\text{D-Lyx1A2NH}_4\text{-1}\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3\text{:}2\kappa^2\text{O}^{4,5})]$
- 90 [Pd(tmen)(D-Lyx1A2NH₁-κ²O¹,N²)]⁺
- 91 [Pd(chxn)(D-Lyx1A2NH₁-κ²O¹,N²)]⁺
- 92 [Pd(tmen)(D-Lyx1A2NH₃-1κ²O¹,N²: 2κ²O^{3,4})]⁺
- 93 [Pd(tmen)(D-Gluc1A2NH₂-κ²N²,O³)]
- 94 [Pd(tmen)(D-Gluc1A2NH₁-κ²O¹,N²)]⁺
- 95 [$\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{D-Gluc1A2NH}_4\text{-1}\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3\text{:}2\kappa^2\text{O}^{5,6})]$
- 96 [$\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{D-Gluc1A2NH}_4\text{-1}\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2\text{:}2\kappa^2\text{O}^{3,4})]$ ⁺
- 97 [$\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_3(\text{D-Gluc1A2NH}_5\text{-1}\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2\text{:}2\kappa^2\text{O}^{3,4}\text{:}3\kappa^2\text{O}^{5,6})]$ ⁺

98	$[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{D-Gluc1A2NH}_{-4}-1\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,5})]^+$
99	$[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{D-Gluc1A2NH}_{-2}-\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3)]$
100	$[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{D-Gluc1A2NH}_{-2}-\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^4)]$
101	$[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{D-Gluc1A2NH}_{-1}-\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2)]^+$
102	$[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{D-Gluc1A2NH}_{-4}-1\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3:2\kappa^2\text{O}^{5,6})]$
103	$[\{\text{Pd}(\text{chxn})\}_2(\text{D-Gluc1A2NH}_{-3}-\mu\text{O}^4-1\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^4-\mu\text{O}^4-2\kappa^2\text{O}^{3,4})]$
104	$[\{\text{Pd}(\text{chxn})\}_3(\text{D-Gluc1A2NH}_{-3}-\mu\text{O}^4-1\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^4-\mu\text{O}^4-2\kappa^2\text{O}^{3,4}-3\kappa^2\text{O}^{5,6})]$
105	$[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{D-Man1A2NH}_{-2}-\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3)]$
106	$[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{D-Man1A2NH}_{-1}-\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2)]^+$
107	$[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{D-Man1A2NH}_{-4}-1\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3:2\kappa^2\text{O}^{5,6})]$
108	$[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_3(\text{D-Man1A2NH}_{-5}-1\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4}:3\kappa^2\text{O}^{5,6})]^+$
109	$[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{D-Man1A2NH}_{-2}-\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3)]$
110a	$[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{D-Man1A2NH}_{-2}-\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2)]^+$
110b	$[\{\text{Pd}(\text{chxn})\}_2(\text{D-Man1A2NH}_{-4}-1\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3:2\kappa^2\text{O}^{5,6})]$
111	$[\{\text{Pd}(\text{chxn})\}_3(\text{D-Man1A2NH}_{-3}-\mu\text{O}^4-1\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^4-\mu\text{O}^4-2\kappa^2\text{O}^{3,4}-3\kappa^2\text{O}^{5,6})]$
112	$[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{D-Ido1A2NH}_{-2}-\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3)]$
113	$[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{D-Ido1A2NH}_{-2}-\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3)]$
114	$[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{D-Ido1A2NH}_{-2}-\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2)]^+$
115	$[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{D-Ido1A2NH}_{-2}-\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2)]$
116	$[\{\text{Pd}(\text{chxn})\}_2(\text{D-Ido1A2NH}_{-4}-1\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3:2\kappa^2\text{O}^{4,5})]$
117	$[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{D-Ido1A2NH}_{-4}-1\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3:2\kappa^2\text{O}^{4,5})]$
118	<i>N</i> -Acetylneuraminsäure
119	$[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{NeuNAcH}_{-2}-\kappa\text{O}^{1,2})]$
120	$[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{NeuNAcH}_{-4}-1\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa^2\text{O}^{8,9})]$
121	$[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{NeuNAc8H}_{-2}-\kappa^2\text{O}^{8,9})]^-$
122	$[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{NeuNAcH}_{-2}-\kappa\text{O}^{1,2})]$
123	$[\{\text{Pd}(\text{chxn})\}_2(\text{NeuNAcH}_{-4}-1\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa^2\text{O}^{8,9})]$
124	$[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{NeuNAc8H}_{-2}-\kappa^2\text{O}^{8,9})]^-$
125	$[(\text{cis-PtCl}_2)(\text{D-Gluc1A2NH}_{-1}-\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2)]^-$
126	$[(\text{cis-PtCl}_2)(\text{D-Ido1A2NH}_{-1}-\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2)]^-$
127	$[(\text{cis-PtCl}_2)(\text{D-Man1A2NH}_{-1}-\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2)]^-$
128	$[(\text{cis-PtCl}_2)(\text{D-Ido1A2N1,3H}_{-2}-\kappa\text{N}^2, \text{O}^3)]^{2-}$
129	$[(\text{cis-PtCl}_2)(\text{D-Man1A2N1,3H}_{-2}-\kappa\text{N}^2, \text{O}^3)]^{2-}$
130	$[\text{Co}(\text{tacn})(\text{D-Rib1A5NH}_{-3}-\kappa^3\text{O}^{3,4}, \text{N}^5)]$

- 131 [Co(tacn)(D-Lyx1A2NH₃-κ³N²,O^{3,4})]
- 132 [Co(tacn)(D-Man1A2NH₃-κ³N²,O^{3,4})]
- 133 [Co(tacn)(D-Ido1A2NH₃-κ³N²,O^{3,4})]
- 134 [Co(tacn)(L-Lyx1A4/5NH₂-κ³O^{2,3},N⁵)]⁺
- 135 [Co(tacn)(D-Ara1A2NH₃-κ³N²,O^{3,4})]
- 136 [Co(tacn)(D-Ara1A2NH₂-κ³N²,O^{1,3})]⁺
- 137 [Co(tacn)(D-Xyl1A2NH₃-κ³N²,O^{3,5})]
- 138 Co(tacn)(D-Gluc1A2NH₃-κ³N²,O^{3,5})]
- 139 [Co(tren)(D-Gluc1A2N1H₁-κO¹,N²)]²⁺

Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl
ber.	berechnet
CIF	<i>crystallographic information file</i>
CIS	<i>coordination induced shift</i>
COSY	<i>correlated spectroscopy</i>
δ	chemische Verschiebung
d	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
DEI	direkte Elektronenstoß-Ionisation
dd	Dublett von Dublett
DEPT	<i>distortionless enhancement by polarization transfer</i>
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Elementaranalyse
eq	Äquivalente
ESI	Elektrospray Ionisation
Et	Ethyl
FAB	<i>fast atom bombardment</i>
<i>fac</i>	facial
gef.	gefunden
h	Stunde
HMQC	<i>heteronuclear multiple quantum coherence</i>
ICP-AAS	<i>inductively coupled plasma-atom absorption spectroscopy</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
<i>J</i>	Kopplungskonstante
konz.	konzentriert
m	Multipllett (bei ^1H -Spektren)
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
Pd-dach	wässrige Lösung von (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-1,2-Diaminocyclohexan-dihydroxido-palladium(II)
Pd-tmen	wässrige Lösung von Dihydroxido-N,N,N',N'-tetramethylethan-1,2-diamin-palladium(II)
Ph	Phenyl
ppm	<i>parts per million</i>
q	Quartett

Abkürzungsverzeichnis

<i>R_f</i>	<i>retention factor</i>
chxn / dach	Diaminocyclohexan
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (bei ¹ H-Spektren)
sp	superimposed (= überlagernd)
t	Triplett
tmen	<i>N,N,N',N'-Tetramethylethan-1,2-diamin</i>
Tf	Trifluormethansulfonyl
Ts	<i>p</i> -Toluolsulfonyl (Tosyl)

1 Einleitung

Kohlenhydrate besitzen den größten Gewichtsanteil aller Naturstoffe der Biosphäre und spielen in der Natur eine wichtige Rolle. Sie sind in allen Lebewesen vorhanden, allerdings ist die Hauptmenge im Pflanzenreich zu finden.^[1] Der häufigste Vertreter ist Cellulose, der Hauptbestandteil pflanzlicher Zellwände. Cellulose stellt mit circa 1.5×10^{12} Tonnen der gesamten jährlichen Naturstoff-Produktion eine fast unerschöpfliche Ressource dar, die durch den steigenden Energiebedarf und ihren umweltfreundlichen Eigenschaften immer mehr an Bedeutung gewinnt.^[3] Cellulose ist ein Polymer aus β -1,4-glycosidisch verknüpften D-Glycopyranosen (Abbildung 1).^[2,3]

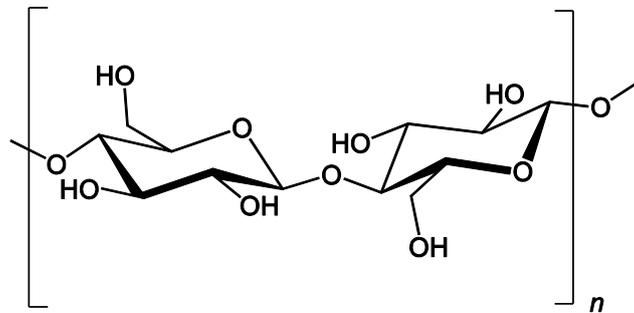


Abbildung 1: Ausschnitt aus einer Cellulosekette. $n = 300\text{--}10000$.^[2,3]

Um den Einsatzbereich der Cellulose zu erweitern, kann diese chemisch modifiziert werden. So finden Methylcellulose, Celluloseacetat und Cellulosenitrat in der Bau-, Textil- und chemischen Industrie breite Anwendung.^[4,3] Stetig wird nach neuen und effizienteren Verfahren gesucht Kohlenhydrate zu derivatisieren und zu modifizieren.^[5] Hierbei ist es nötig, deren Chemie mit all ihren Derivaten zu verstehen, da die Chemie der Kohlenhydrate sehr vielseitig und komplex ist. So können zum Beispiel reduzierende Zucker in Lösung als verschiedene Konformere und Anomere vorliegen.^[6] Beispielsweise findet man für Monosaccharide in wässriger Lösung Furanosen (Fünfringe), Pyranosen (Sechsringe), sowie in kleinen Anteilen offenkettige Aldehyde und Aldehyd-Hydrate. Des Weiteren treten Furanosen und Pyranosen, je nach Stellung der Hydroxygruppe am anomeren Kohlenstoffatom, in einer α - und einer β -Konfiguration auf. Eine Möglichkeit, die Chemie von Kohlenhydraten besser zu verstehen, liegt in der Synthese von Kohlenhydrat-Metall-Komplexen. Dadurch könnten nicht nur die Bindungsstellen eines Metalls an einen Zucker untersucht, sondern möglicherweise auch neue Katalyseprozesse entwickelt werden.

Kohlenhydrat-Metall-Komplexe werden bereits seit ungefähr einem Jahrhundert untersucht,^[7] allerdings stieg das Interesse daran erst in den letzten drei Jahrzehnten stark an. Die Polyfunktionalität dieser Liganden, kombiniert mit dem Auftreten verschiedener Isomere eines Monomers in Lösung macht Monosaccharide zu sehr vielseitigen Liganden. Dies erschwert die Charakterisierung von Kohlenhydrat-Metall-Komplexen. Die Bildung verschiedener Bindungsmuster zwischen Metall und Kohlenhydrat hängen von verschiedenen Faktoren ab. Im Wesentlichen vom gewählten Metall (die Anzahl der Koordinationsstellen am Metall), der Wahl eines geeigneten Hilfsliganden (meist stickstoffhaltiger Ligand, der zwei oder mehr Bindungsstellen des Metalls besetzt) und der Art der funktionellen Gruppen am Kohlenhydrat. So wurden Metall-Komplexe mit Aldosen/Ketosen, Aminozuckern, Zuckersäuren, Zuckeralkoholen bis hin zu Oligo- und Polysacchariden aufgeklärt.^[8] Komplexe von Zuckeraminosäuren und Zuckerphosphaten sind hingegen noch weitgehend ununtersucht.

1.1 Zuckeraminosäuren

Die oben erwähnten Zuckeraminosäuren stellen eine Stoffklasse dar, deren Vertretern die Anwesenheit einer Amino- und Carboxylgruppe an einem zuckerähnlichen Grundgerüst gemein ist. Sie sind somit in den Grenzbereich zwischen Sacchariden und Aminosäuren einzuordnen. Auch in der Natur kommen verschiedene Zuckeraminosäuren vor. Beispielsweise wird die Neuraminsäure (Abbildung 2) als letzte Zuckereinheit vieler Glycoproteine in höheren Organismen gefunden. Ferner haben Derivate der Neuraminsäure bei viralen Infektionen eine entscheidende Bedeutung.^[9] Des Weiteren kommen die Uronsäuren des Galaktos-, Glucos- und Mannosamins in verschiedenen bakteriellen Zellwänden vor.^[10] Glucosaminuronsäure wurde außerdem als Bestandteil des dem Vancomycin verwandten antibiotisch wirksamen Naturstoffes A40926 nachgewiesen.^[11] Gougerotin (Abbildung 2), eine ebenfalls antibiotisch wirkende Substanz, weist große Ähnlichkeit mit Zuckeraminosäuren auf.^[12]

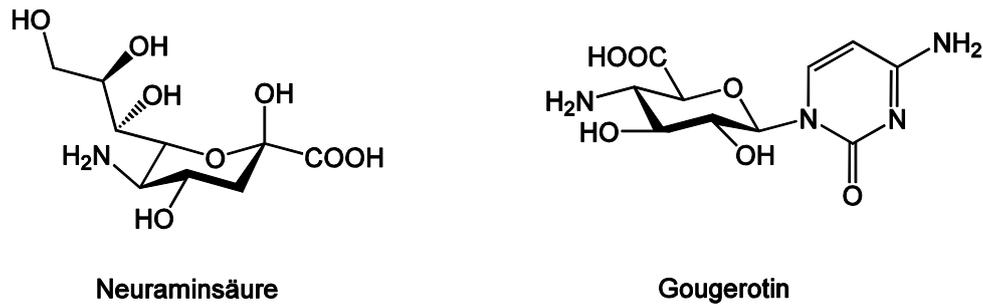


Abbildung 2: Natürlich vorkommende Zuckeraminosäuren.

Synthetische Zugänge zur strukturell komplexen Stoffklasse der Zuckeraminosäuren wurden schon sehr früh gesucht. So gelang 1955 der Gruppe von *Heyns* und *Paulsen* die Synthese von Glucosaminuronsäure als Strukturbeweis für aus bakteriellen Zellwänden isolierte Komponenten.^[13] Dennoch fanden Zuckeraminosäuren nur sporadische Anwendung, wie zum Beispiel 4-Amino-4-desoxyglucosuronsäure zur Darstellung von Nucleosidantibiotika.^[14] Erst Anfang der 1990er Jahre wurde die Forschungstätigkeit verstärkt, was vor allem aus der Vielzahl von veröffentlichten Strukturen deutlich wird. Eine der ersten systematischen Verwendungsmöglichkeiten von Zuckeraminosäuren wurde 1966 von *E. Roedern* mit dem Einbau in Peptide beschrieben. Die Zielsetzung bestand darin eine neue Klasse von Peptidmimetika zu etablieren.^[15] Je nach Struktur der Zuckeraminosäure sollten verschiedene Strukturelemente in Peptiden nachgebildet werden können. Die so erhaltenen Peptidmimetika finden in vielseitiger Weise Verwendung in der Wirkstoff- und Strukturforschung.^[16]

Die Koordinationschemie der Zuckeraminosäuren ist weitgehend unerforscht. Der Mangel an Zuckeraminosäure-Metall-Komplexen liegt an der geringen Verfügbarkeit der Zuckeraminosäuren, sowie deren aufwendiger Synthese. Lediglich die Zuckeraminosäuren *N*-Acetylneuraminsäure und *D*-Glucosaminsäure können kommerziell erworben werden. Um Regeln für die Koordinationschemie von Zuckeraminosäuren aufstellen zu können, sind weitere Untersuchungen, welche wiederumum weitere Zuckeraminosäure-Derivate erfordern, notwendig. So wird das Ziel dieser Arbeit nicht nur in der Synthese von Zuckeraminosäure-Metall-Komplexen liegen, sondern auch in der Erweiterung der kommerziellen Ligandenbibliothek durch Synthese neuer Zuckeraminosäuren.

1.2 Palladium(II) und Platin(II)

Nach der Entdeckung von *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂], „Cisplatin“, als Wirkstoff im Jahr 1969 durch *B. Rosenberg* und *L. Van Camp*^[17] und dessen erstem klinischen Einsatz 1987 gegen Hoden- und Eierstockkrebs ist Cisplatin heute eines der am häufigsten verwendeten Chemotherapeutika weltweit.^[18] Neben Cisplatin sind noch weitere Verbindungen im klinischen Einsatz (Abbildung 3): Carboplatin (weltweit), Oxaliplatin (in über 60 Ländern), Nedaplatin (Japan) und Laboplatin (China).^[19]

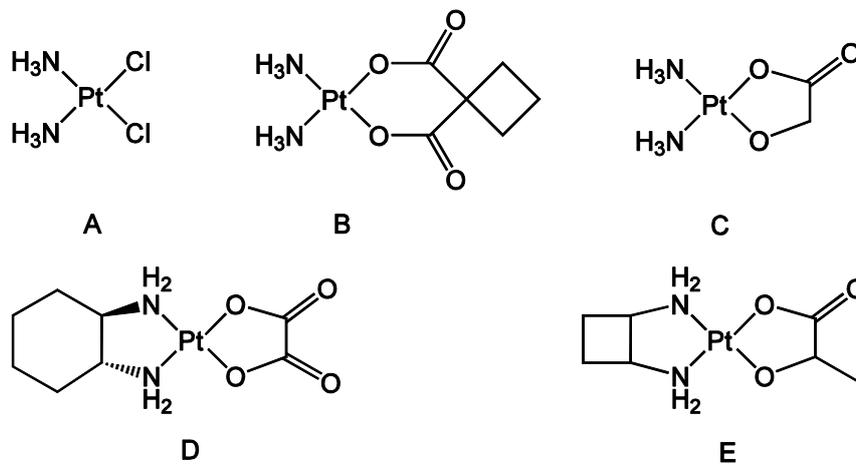


Abbildung 3: Strukturen der Platin(II)-Komplexe *cis*-Diamindichloridoplatin(II), „Cisplatin“ (A), *cis*-Diamin-cyclobutandicarboxylato-platin(II), „Carboplatin“ (B), *cis*-Diamin-glycolato-platin(II), „Nedaplatin“ (C), *cis*-Cyclohexan-(1*R*,2*R*)-diamin-oxalato-platin(II), „Oxaliplatin“ (D) und *rac-cis*-Cyclobutan-1,2-diamin-lactato-platin(II), „Laboplatin“ (E).

Trotz des medizinischen und wirtschaftlichen Erfolgs dieser Verbindungen haben Platin(II)-Therapeutika auch Nachteile. Die Nebenwirkungen (Übelkeit, Taubheitsgefühl, Organschädigung, Blutarmut) sind umfangreich und für die Patienten sehr belastend. Zusätzlich sind die mangelnde Wirksamkeit dieser Medikamente gegenüber einigen sehr verbreiteten Krebsarten, wie beispielsweise Dickdarm- und Brustkrebs, sowie die verminderte Wirksamkeit durch Bildung von Resistenzen ein großes Problem. Außerdem ist auf Grund der schlechten Wasserlöslichkeit keine orale Aufnahme dieser Verbindungen möglich und somit ein parenterale Applikation notwendig. Um diesen Problemen entgegen zu wirken, werden ständig neue Platin(II)-Verbindungen synthetisiert und auf ihre Wirksamkeit hin untersucht. Des Weiteren werden auch Palladium(II)-Komplexe synthetisiert und auf ihre Zytotoxizität überprüft.^[20]

Platin(II) und Palladium(II) bilden quadratisch-planare Komplexe mit vier Bindungsstellen. Um die Bildung von Diastereomeren zu unterbinden, werden häufig zwei der vier Koordinationsstellen durch C_2 -symmetrische Stickstoff-Chelat-Hilfsliganden „blockiert“, so dass ein zu untersuchender, bidentat bindender Ligand gezielt angebunden werden kann. Geeignete Hilfsliganden sind Ethan-1,2-diamin („en“), Diaminocyclohexan („chxn“) und Tetramethylethan-1,2-diamin („tmen“). Mit solchen Hilfsliganden konnten etliche Palladium(II)-Komplexe hergestellt und mittels NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.^[21]

1.3 Cobalt(III)

Cobaltverbindungen waren von großer Bedeutung für grundlegende Erkenntnisse über die Komplexchemie, die auf Arbeiten von *Alfred Werner* zurückgehen und für die er 1913 als erster anorganischer Chemiker den Nobelpreis für Chemie erhielt.^[22] Er erforschte erstmals wichtige Eigenschaften von Koordinationsverbindungen, wie zum Beispiel die *cis/trans*-Isomerie und die Chiralität von oktaedrischen Metallkomplexen. Cobaltkomplexe waren hierfür geeignete Modellverbindungen, da auf Grund der Farbe häufig auf die Art oder räumliche Anordnung der Liganden geschlossen werden kann.^[21]

Cobalt tritt hauptsächlich in den Oxidationsstufen +II und +III auf, wobei in Salzen und in wässriger Lösung die zweiwertige Stufe beständiger ist. Die Redoxpotentiale für den Übergang Co^{II}/Co^{III} betragen 1.808 V bei einem pH-Wert von 0, sowie 0.107 V bei pH = 14, so dass bei einem basischen pH-Wert die dreiwertige Stufe stabilisiert wird. Cobalt liegt in Komplexverbindungen hauptsächlich in der Oxidationsstufe +III vor. Besonders stabile Komplexe werden mit mehrzähligen, stickstoffhaltigen Liganden wie unter anderem Tris-(2-aminoethyl)-amin (tren) und 1,4,7-Triazacyclononan (tacn) erhalten. Die oktaedrischen Komplexe liegen als diamagnetische d^6 -*low-spin*-Verbindungen vor.^[23] Dadurch können Cobalt(III)-Komplexe im Gegensatz zu Cobalt(II)-Verbindungen, welche eine paramagnetische d^7 -Konfiguration aufweisen, mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden.

1.4 Zielsetzung

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung des Koordinationsverhaltens von Zuckeraminosäuren und deren Derivaten gegenüber verschiedenen Metallzentren. Außerdem sollen selbstsynthetisierte Zuckeraminosäuren das kommerzielle Ligandenangebot erweitern. Aufbauend auf den Ergebnissen der Kohlenhydrat-Metall-Komplexchemie sollen durch die Aufklärung neuer Komplexverbindungen spezifische Regeln für Amino-Polyol-Carboxylato-Metallkomplexe erarbeitet werden, die eine Vorhersagbarkeit der Komplexmuster erlauben.^[8] Die eingesetzten Zentralmetalle Palladium(II), Platin(II) und Cobalt(III) sollen auf Grund ihrer charakteristischen Koordinationschemie (Pd^{II}: quadratisch-planar, Pt^{II}: quadratisch-planar und Co^{III}: oktaedrisch, tridentat) die unterschiedlichen Eigenarten der Zuckeraminosäuren erkennen lassen. Die Produkte sollen mittels NMR-Spektroskopie (CIS-Wert-Bestimmung bei ¹³C-NMR-Spektroskopie und ³J_{H,H}-Kopplungskonstanten-Bestimmung bei ¹H-NMR-Spektroskopie unter Berücksichtigung der Karplus-Beziehung^[24]) analysiert werden.

2 Ergebnisse

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

Sowohl die synthetisierten Zuckeraminosäuren als auch die Komplexe werden in erster Linie mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert und in besonderen Fällen über Röntgenstrukturanalyse identifiziert.

2.1 Synthese verschiedener Zuckeraminosäuren

2.1.1 Synthese von 5-Amino-5-desoxy-pentonsäuren

Da kommerziell keine 5-Amino-5-desoxy-pentonsäuren erhältlich sind, wurden sie durch chemische Synthese dargestellt. Es wurden die Zuckeraminosäure-Hydrochloride 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid (**1a**), sowie 5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorid (**2a**) synthetisiert.

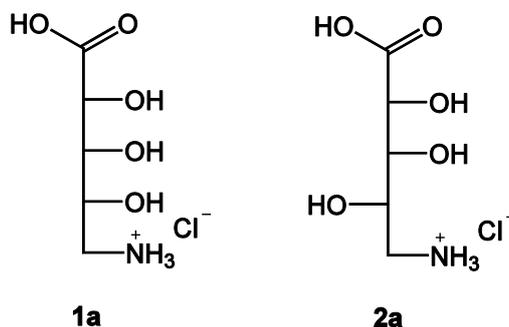


Abbildung 4: 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid (**1a**) und 5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorid (**2a**).

Die Substitution der OH-Gruppe an C5 einer Zuckersäure erfolgte bei beiden dargestellten Zuckeraminosäuren nach dem gleichen Prinzip: Einführung einer Abgangsgruppe gefolgt von der Umsetzung mit Natriumazid und der Reduktion zum Amin (Abbildung 5).

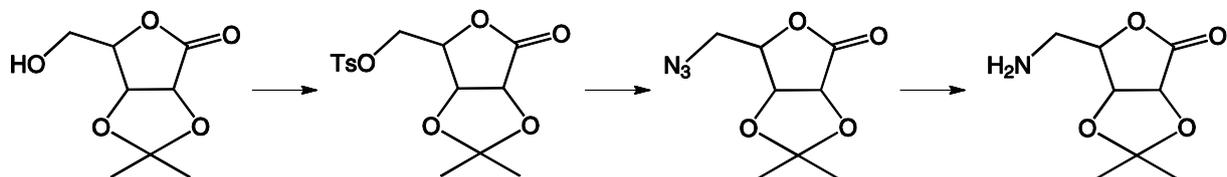


Abbildung 5: Syntheseprinzip von 5-Amino-5-desoxy-pentonsäuren.

Da die Einführung einer Abgangsgruppe an der Alkohol-Gruppe des C5 nicht selektiv verläuft, musste die Zuckersäure so geschützt werden, dass nur noch diese Alkohol-Gruppe frei war. Dazu wurde von den Zuckersäurelactonen D-Ribonsäure-1,4-lacton (**3**) und L-Lyxonsäure-1,4-lacton (**12**) ausgegangen, da hier die Hydroxylgruppen an C3 und C4 *cis* zueinander stehen und somit leicht isopropylidengeschützt werden konnten (Abbildung 6).^[25]

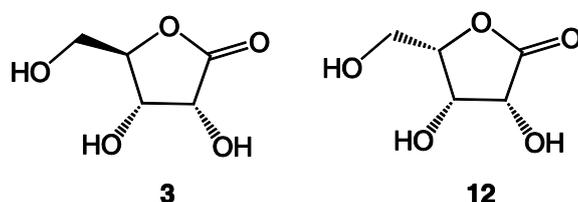


Abbildung 6: D-Ribonsäure-1,4-lacton (**3**) und L-Lyxonsäure-1,4-lacton (**12**).

So wurden die *cis*-ständigen Alkohol-Gruppen an C2 und C3 von D-Ribonsäure-1,4-lacton (**3**) als Isopropylidenacetal mit Hilfe von 2-Methoxypropen und (+)-Camphersulfonsäure als Säurekatalysator geschützt.^[26] Auf diese Weise wurde die Zwischenstufe 2,3-*O*-Isopropyliden-D-ribonsäure-1,4-lacton (**4**), an der nur noch eine Alkohol-Gruppe an C5 ungeschützt ist, dargestellt. Das analoge Zwischenprodukt der L-Lyxonsäure, 2,3-*O*-Isopropyliden-L-lyxonsäure-1,4-lacton (**5**), konnte käuflich erworben werden, so dass hier direkt mit der Einführung der Abgangsgruppe begonnen werden konnte (Abbildung 7a und 7b).

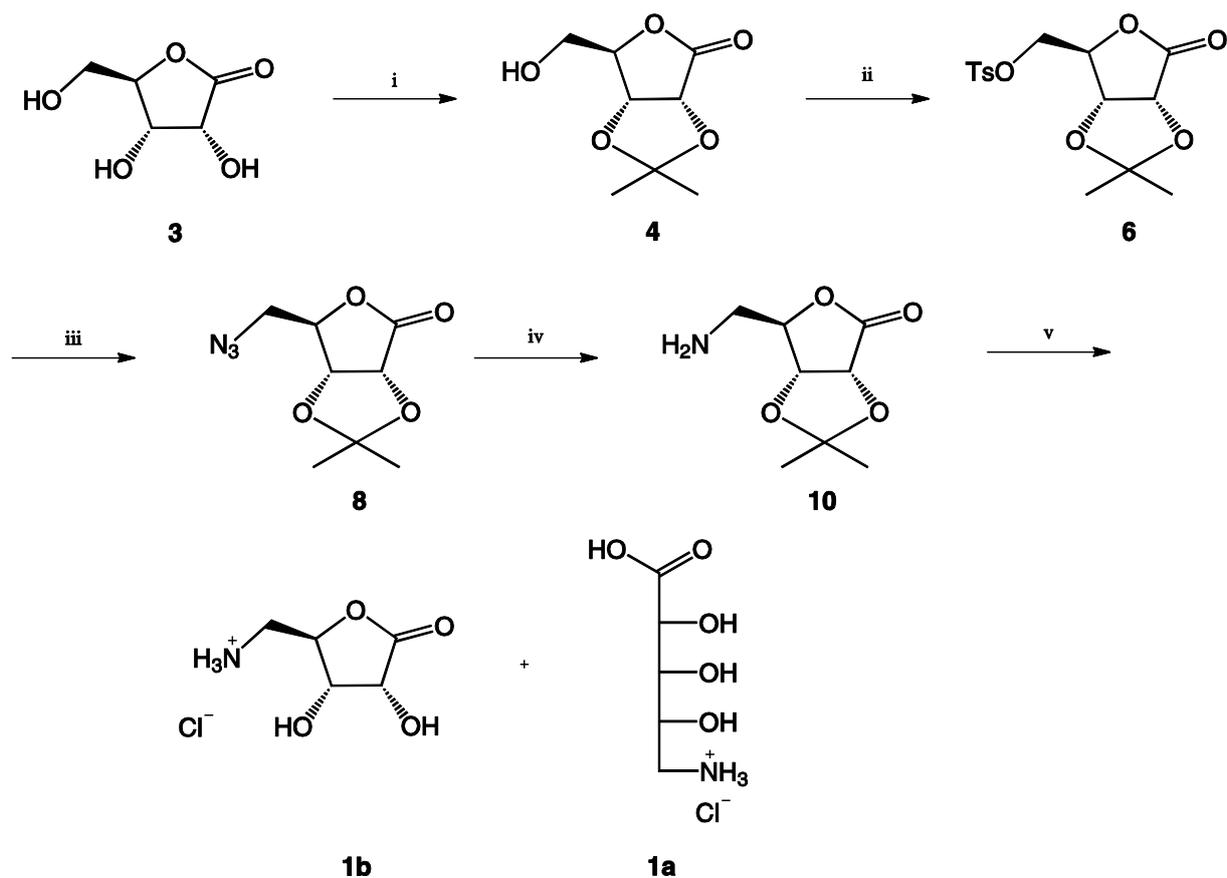


Abbildung 7a: Syntheseweg zur Darstellung von 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid (**1a**).
Reagenzien und Bedingungen: (i) 2-Methoxypropen, (+)-Camphersulfonsäure, Aceton, 0 °C, 15 Stunden; (ii) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid, Pyridin, Dichlormethan, Raumtemperatur, 15 Stunden; (iii) Natriumazid, Dimethylformamid, Raumtemperatur, 15 Stunden; (iv) Palladium (10%) auf Kohle, Wasserstoff (1 bar), Ethanol, Raumtemperatur, 15 Stunden; (v) halbkonzentrierte Salzsäure, Raumtemperatur, 15 Stunden.

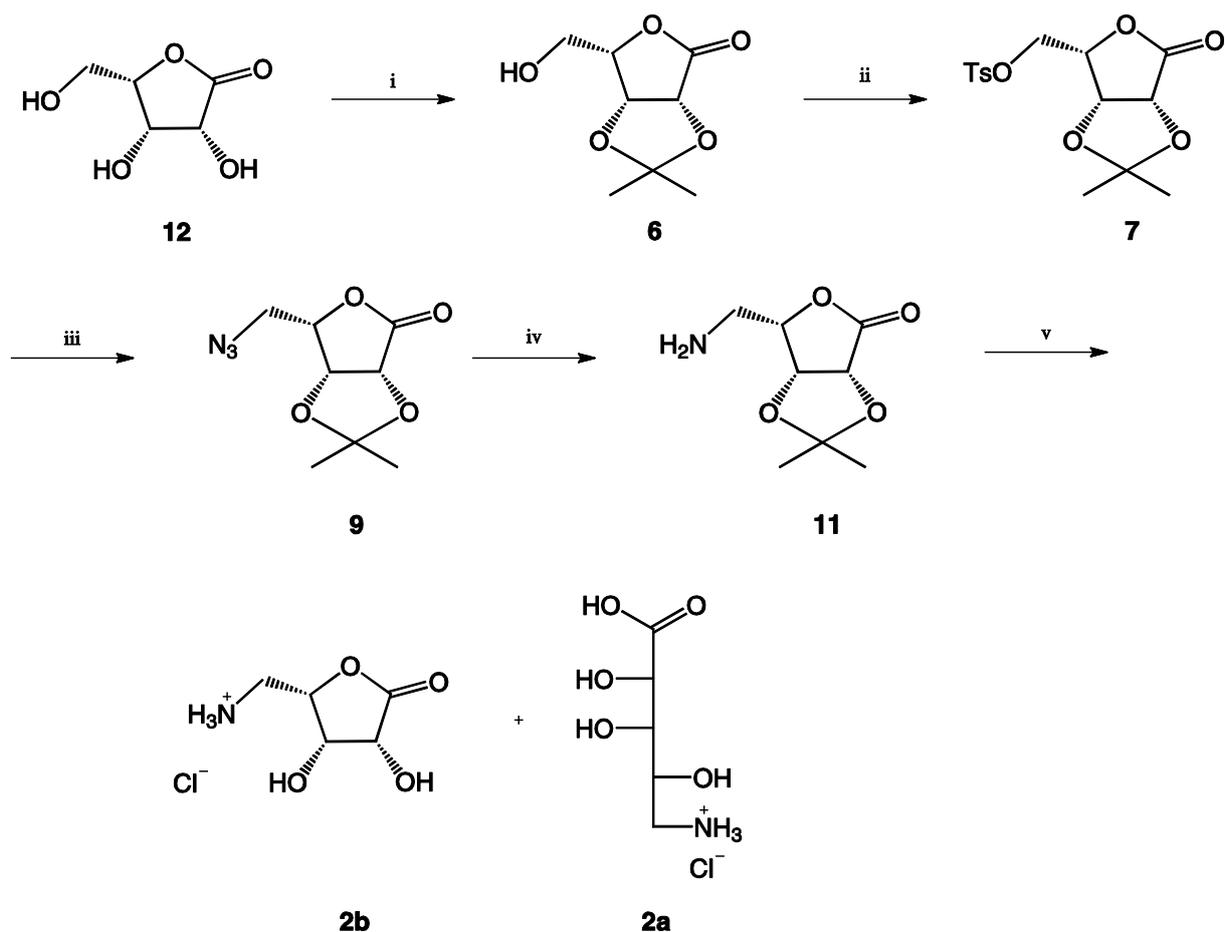


Abbildung 7b: Syntheseweg zur Darstellung von 5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorid (**2a**). Reagenzien und Bedingungen: (i) 2-Methoxypropen, (+)-Camphersulfonsäure, Aceton, 0 °C, 15 Stunden; (ii) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid, Pyridin, Dichlormethan, Raumtemperatur, 15 Stunden; (iii) Natriumazid, Dimethylformamid, Raumtemperatur, 15 Stunden; (iv) Palladium (10%) auf Kohle, Wasserstoff (1 bar), Ethanol, Raumtemperatur, 15 Stunden; (v) halbkonzentrierte Salzsäure, Raumtemperatur, 15 Stunden.

Nun wurde an der ungeschützten Alkohol-Gruppe Tosylat als Abgangsgruppe eingeführt. Dies geschah mit Hilfe von *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in Pyridin. Hierbei konnten die Zwischenprodukte 2,3-*O*-Isopropyliden-5-tosyl-D-ribonsäure-1,4-lacton (**6**) und 2,3-*O*-Isopropyliden-5-tosyl-L-lyxonsäure-1,4-lacton (**7**) dargestellt werden.^[27] Im nächsten Reaktionsschritt wurden durch die Umsetzung mit Natriumazid die Zwischenstufen 5-Azido-5-desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-D-ribonsäure-1,4-lacton (**8**) und 5-Azido-5-desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-L-lyxonsäure-1,4-lacton (**9**) erhalten.^[28] Dabei konnte 5-Azido-5-desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-L-lyxonsäure-1,4-lacton (**9**) kristallin erhalten werden und mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. Es kristallisierte in der orthorhombischen Raumgruppe

$P2_12_12_1$. Abbildung 8 zeigt die ORTEP-Darstellung von **9** mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln.

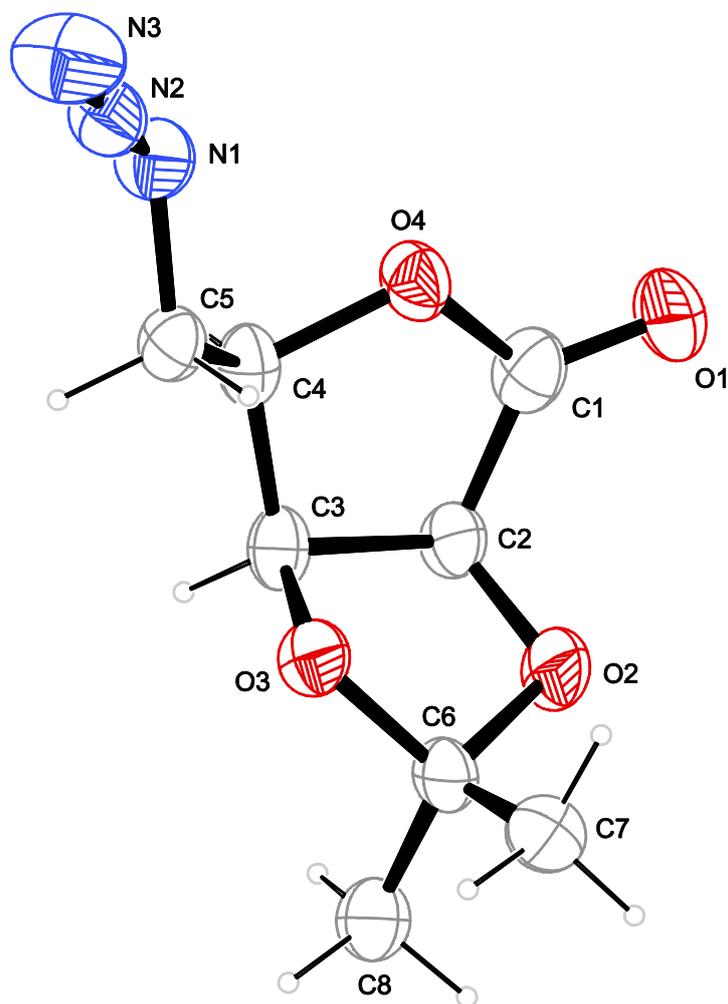


Abbildung 8: ORTEP-Darstellung von **9**. Die Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: N1–N2 1.228(5), N2–N3 1.131(5), O1–C1 1.196(5), O4–C4 1.452(4), N1–C5 1.466(5), N3–N2–N1 171.7(4), O4–C1–O1 120.9(4). O4–C1–C2–C3–C4: Faltungsparameter: $Q = 0.193(4) \text{ \AA}$, $\varphi = 309.4(12)^\circ$. Pseudorotationsparameter: $P = 42.7(7)^\circ$, $\tau = 20.6(3)^\circ$. O3–C2–C3–O4–C6: Faltungsparameter: $Q = 0.333(4) \text{ \AA}$, $\varphi = 125.7(7)^\circ$. Pseudorotationsparameter: $P = 216.6(4)^\circ$, $\tau = 37.4(3)^\circ$.

Es konnten keine klassischen Wasserstoffbrückenbindungen gefunden werden. Allerdings gibt Tabelle 1 eine Übersicht über die Abstände und Winkel der einzelnen nicht klassischen Wasserstoffbrückenbindungen.

Tabelle 1: Abstände [Å] und Winkel [°] der nicht klassischen Wasserstoffbrückenbindungen in **9**.

D	H	A	D–H	H···A	D···A	D–H···A
C4	H4	O4 ⁱ	1.00	2.51	3.454(5)	157
C7	H7C	O3 ⁱⁱ	0.98	2.53	3.386(5)	146
C8	H8B	O3 ⁱⁱ	0.98	2.57	3.412(5)	143

Symmetrieschlüssel: ⁱ 1/2+x, 3/2-y, -z; ⁱⁱ 1-x, -1/2+y, 1/2-z.

Anschließend wurde die Azidgruppe mit Wasserstoff und Palladium (10%) auf Kohle zum Amin reduziert. Dadurch konnten die beiden Zwischenstufen 5-Amino-5-desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-D-ribonsäure-1,4-lacton (**10**) und 5-Amino-5-desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-L-lyxonsäure-1,4-lacton (**11**) erhalten werden.^[9] Im letzten Schritt der Reaktion wurden diese mit halbkonzentrierter Salzsäure bei Raumtemperatur entschützt, so dass 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid (**1a**, 60%) und 5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorid (**2a**, 89%) entstanden. Diese liegen im Gleichgewicht mit den als 1,4-Lactone geschlossenen Formen 5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-1,4-lacton-Hydrochlorid (**2b**, 11%) und 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-1,4-lacton-Hydrochlorid (**1b**, 40%) vor. 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid (**1a**) wurde kristallin erhalten. Es kristallisierte in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Abbildung 9 zeigt die ORTEP-Darstellung von **1a** mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln.

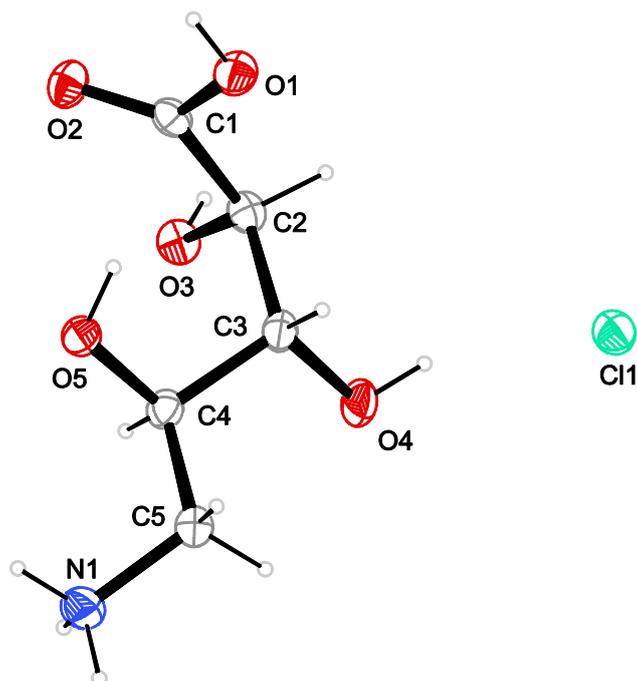


Abbildung 9: ORTEP-Darstellung von **1a**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: O2–C1 1.220(3), O1–C1 1.325(3), N1–C5 1.496(3), O1–C1–O2 124.5(2), O2–C1–C2 124.4(2), O1–C1–C2 111.1(2).

Die Aminogruppe und die Hydroxygruppen bilden ein inter- und intramolekulares Wasserstoffbrückenbindungssystem aus. Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die Abstände und Winkel der einzelnen Wasserstoffbrückenbindungen. Die vollständige Analyse des unären und binären Graphensatzes befinden sich in Tabelle 3.

Tabelle 2: Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in **1a**.

D	H	A	D–H	H⋯A	D⋯A	D–H⋯A
N1	H11	Cl1 ⁱ	0.91	2.44	3.135(2)	133
N1	H12	-	0.91	-	-	-
N1	H13	O2 ⁱⁱ	0.91	2.06	2.957(3)	167
O1	H82	Cl1 ⁱ	0.84	2.25	3.0793(18)	168
O3	H83	O1 ⁱⁱⁱ	0.84	2.23	2.969(2)	146
O4	H84	Cl1	0.84	2.46	3.083(2)	132
O5	H85	O2	0.84	2.55	3.060(2)	121
O5	H85	O1	0.84	2.50	3.312(3)	164
O5	H85	O3 ^{iv}	0.84	2.17	2.663(2)	118
O4	H4	O3	1.00	2.52	2.869(3)	100
O5	H51	O4	0.99	2.52	2.902(3)	103

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

Tabelle 3: Unärer und binärer Graphensatz für das Wasserstoffbrückenbindungssystem in **1a**.

	H83	H85	H85	H13
H83	C1,1(5)			
H85		S1,1(7)		
H85	C2,2(11)[R2,2(9)]		C1,1(6)	
H13	C2,2(11)		C2,2(10)	C1,1(8)

Der Einbau der Aminogruppe an die C5-Position der Zuckersäure konnte mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Durch die elektronenziehende Tosyl-Gruppe wurde zunächst das Signal von C5 um ca. 8 ppm ins Tieffeld verschoben. Die deutlich weniger elektronenziehende Azidgruppe verschob das Signal von C5 um etwa 17 ppm ins Hochfeld. Mit der Reduktion der Azidgruppe zum Amin erfuhr das Signal nochmals eine Hochfeldverschiebung um etwa 10 ppm. Die ^{13}C -NMR-Verschiebungen von C5 der jeweiligen Zwischenstufe sind in Tabelle 4 zusammengefasst. In Tabelle 5 sind die ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Verbindungen **1a/b** und **2a/b** zusammengefasst.

Tabelle 4: ^{13}C -NMR-spektroskopische Verfolgung der Signale von C5 des jeweiligen Reaktionsschritts und der jeweiligen Zwischenstufe.

	-OH	-Ts	-N ₃	-NH ₂
D-Rib1A5N	60.9	68.4	51.6	41.9
L-Lyx1A5N	–	68.7	50.1	42.9

Tabelle 5: ^{13}C -NMR-Verschiebungen von Verbindung **1a**, **1b**, **2a** und **2b**, gelöst in D₂O.

	C1	C2	C3	C4	C5
D-Rib1A5N 1a	174.9	71.5	74.0	66.7	42.3
D-Rib1A4/5N 1b	176.9	68.8	67.8	81.3	40.4
L-Lyx1A5N 2a	176.2	71.4	73.1	67.3	42.6
L-Lyx1A4/5N 2b	177.8	70.9	70.7	77.2	39.4

2.1.2 Synthese von 2-Amino-2-desoxy-pentonsäuren

Da kommerziell keine 2-Amino-2-desoxy-pentonsäuren erhältlich sind, war auch in diesem Fall deren Darstellung durch chemische Synthese notwendig. Es wurden die Natriumsalze der Zuckeraminosäuren Natrium-2-amino-2-desoxy-D-lyxonat (**13**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-arabinonat (**14**) und Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat (**15**) synthetisiert (Abbildung 10).

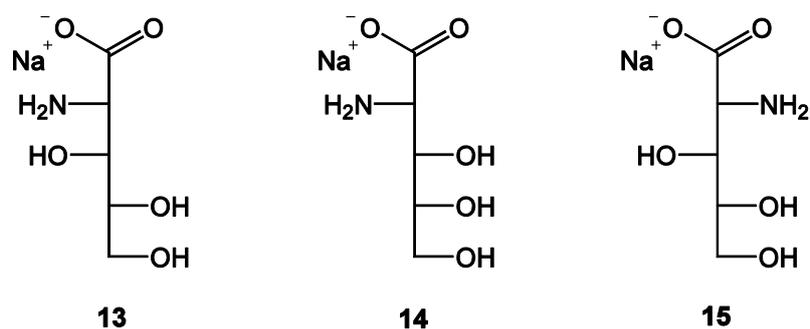


Abbildung 10: Natrium-2-amino-2-desoxy-D-lyxonat (**13**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-arabinonat (**14**) und Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat (**15**).

Das bereits im vorherigen Kapitel beschriebene Prinzip zur Synthese von 5-Amino-5-desoxy-pentonsäuren konnte auf die Synthese von 2-Amino-2-desoxy-pentonsäuren übertragen werden (Abbildung 11): Einführung einer Abgangsgruppe gefolgt von der Umsetzung mit Natriumazid und der Reduktion zum Amin.

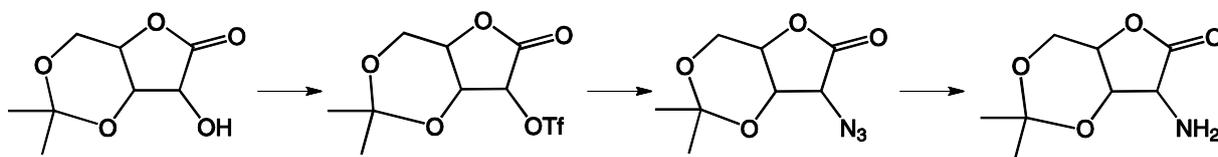


Abbildung 11: Syntheseprinzip von 2-Amino-2-desoxy-pentonsäuren.

Da die Einführung einer Abgangsgruppe an der Alkohol-Gruppe des C2 nicht selektiv verläuft, musste das Zuckersäurelacton so geschützt werden, dass nur noch diese Alkohol-Gruppe ungeschützt war. Dazu mussten je nach sterischem Anspruch des Eduktzuckersäure-1,4-lactons verschiedene Schutzgruppen beziehungsweise unterschiedliche Bedingungen zur Schützung der Alkohol-Gruppen an C3 und C5 verwendet werden. In Abbildung 12 sind die

Zuckersäure-1,4-lactone dargestellt, die als Edukte bei der Synthese von 2-Amino-2-desoxy-pentonsäuren zur Verfügung standen.

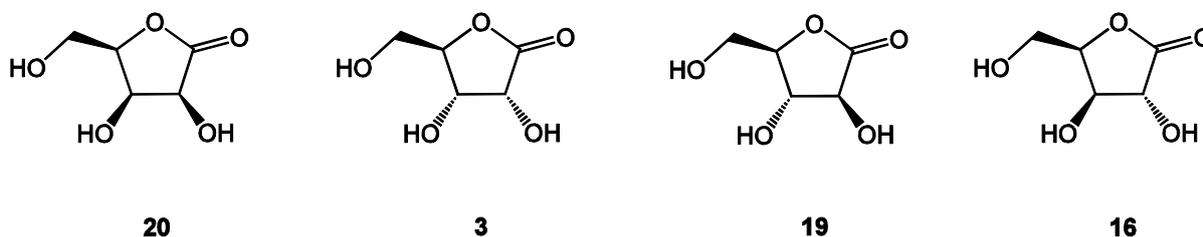


Abbildung 12: D-Lyxonsäure-1,4-lacton (**20**), D-Ribonsäure-1,4-lacton (**3**), D-Xylonsäure-1,4-lacton (**16**), D-Arabinonsäure-1,4-lacton (**19**).

Die in Abbildung 12 dargestellten Zuckersäure-1,4-lactone ließen sich bezüglich der Schutzgruppenstrategie in zwei Gruppen einteilen. An den ersten beiden Zuckersäurelactonen, dem D-Lyxonsäure-1,4-lacton (**20**) und dem D-Ribonsäure-1,4-lacton (**3**) konnten die Alkoholgruppen an C3 und C5 als Benzylidenacetal geschützt werden. Durch Einsatz der Isopropyliden-Schutzgruppe könnte hier auf Grund der *cis* Stellung der Alkoholgruppen an C2 und C3 nur die Schützung dieser Alkoholgruppen erreicht werden. Bei der zweiten Gruppe konnte wiederum die Isopropyliden-Schutzgruppe eingesetzt werden, da hier die Alkoholgruppen von C2 und C3 *trans* zueinander stehen und dadurch keine Reaktion mit diesen stattfindet. Somit konnten die Alkoholgruppen an C3 und C5 von D-Xylonsäure-1,4-lacton (**16**) und D-Arabinonsäure-1,4-lacton (**19**) als Isopropylidenacetal geschützt werden. Da die beiden Hydroxylgruppen im Fall des D-Xylonsäure-1,4-lactons (**16**) *cis* und im Fall des D-Arabinonsäure-1,4-lactons (**19**) *trans* zueinander stehen, mussten bei der Schützung verschiedene Reaktionsbedingungen gewählt werden. Stehen beispielsweise die zu schützenden OH-Gruppen *cis* zueinander, können diese als Isopropylidenacetal mit 2-Methoxypropen und (+)-Camphersulfonsäure als Säurekatalysator geschützt werden.^[7] Auf diese Weise konnte die Zwischenstufe 3,5-*O*-Isopropyliden-D-xylonsäure-1,4-lacton (**17**) dargestellt werden (Abbildung 13). Das Zwischenprodukt 3,5-*O*-Isopropyliden-D-arabinonsäure-1,4-lacton (**18**) wurde ebenfalls durch Einführung einer Isopropyliden-Schutzgruppe dargestellt. Hierzu mussten allerdings auf Grund der *trans*-Stellung der Alkoholgruppen von C3 und C5 die Reaktionsbedingungen variiert werden. So wurde D-Arabinonsäure-1,4-lacton (**19**) in Dimethylformamid mit 2-Methoxypropen und *p*-Toluolsulfonsäure als Säurekatalysator umgesetzt.^[29]

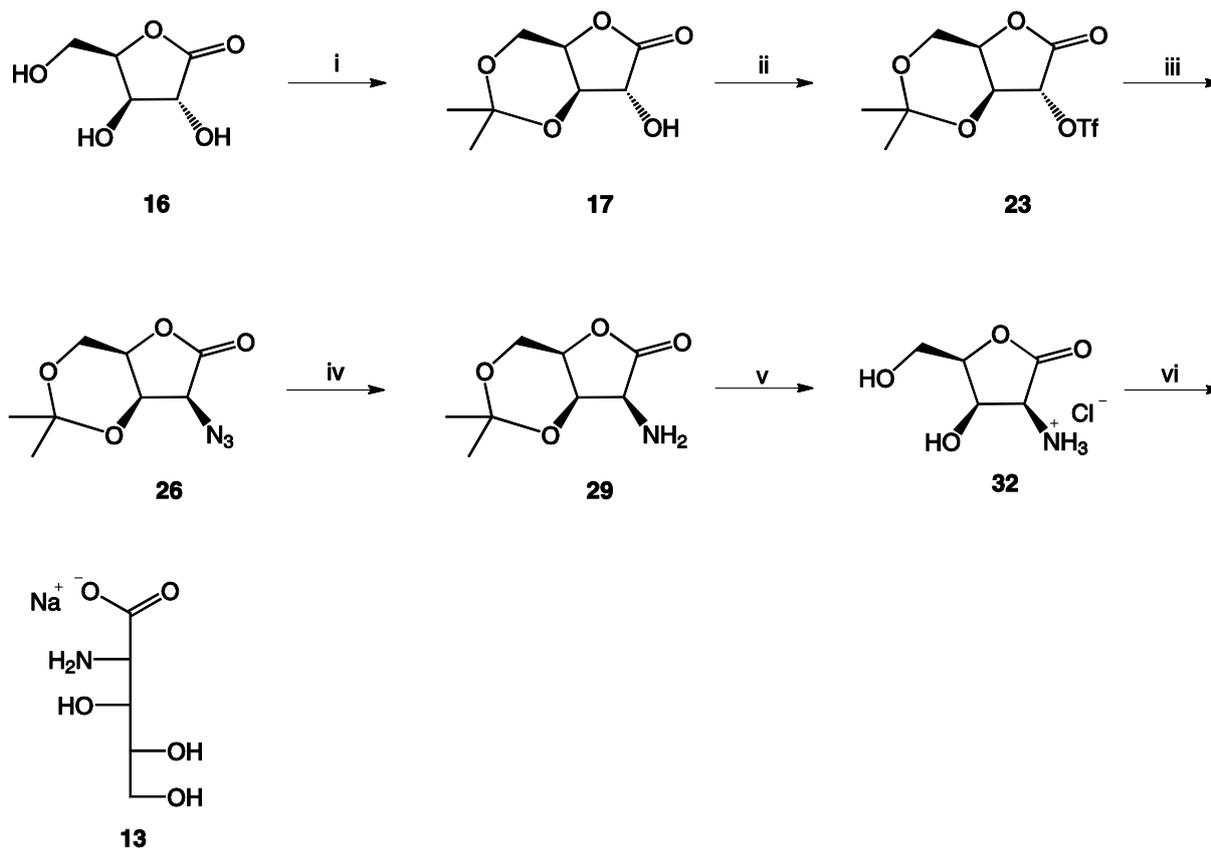


Abbildung 13: Syntheseweg zur Darstellung von Natrium-2-amino-2-desoxy-D-lyxonat (**13**). Reagenzien und Bedingungen: (i) 2-Methoxypropen, (+)-Camphersulfonsäure, Aceton, 0 °C, 15 Stunden; (ii) Trifluormethansulfonsäureanhydrid, Pyridin, Dichlormethan, -20 °C, dreißig Minuten; (iii) Natriumazid, Dimethylformamid, eine Stunde; (iv) Palladium (10%) auf Kohle, Wasserstoff (1 bar), Ethanol, Raumtemperatur, 15 Stunden; (v) halbkonzentrierte Salzsäure, Raumtemperatur, 15 Stunden; (vi) Natronlauge (1 M), Raumtemperatur, 15 Stunden.

An den beiden Zuckersäurelactonen D-Lyxonsäure-1,4-lacton (**20**) und D-Ribonsäure-1,4-lacton (**3**) ließen sich die Alkoholgruppen an C3 und C5 als Benzylidenacetal schützen.

Zur Schützung von D-Ribonsäure-1,4-lacton (**3**) mussten die Bedingungen zur selektiven Schützung der Alkoholgruppen an C3 und C5 nochmals variiert werden, da hier unter Verwendung der bereits beschriebenen Methoden (der Schützung als Isopropylidenacetal) das Produkt 2,3-O-Isopropyliden-D-ribonsäure-1,4-lacton entstehen würde. Um das gewünschte Produkt dennoch darzustellen, wurde D-Ribonsäure-1,4-lacton (**3**) in Benzaldehyd mit Salzsäure (37%) zu 3,5-O-Benzyliden-D-ribonsäure-1,4-lacton (**21**) umgesetzt (Abbildung 14).^[30]

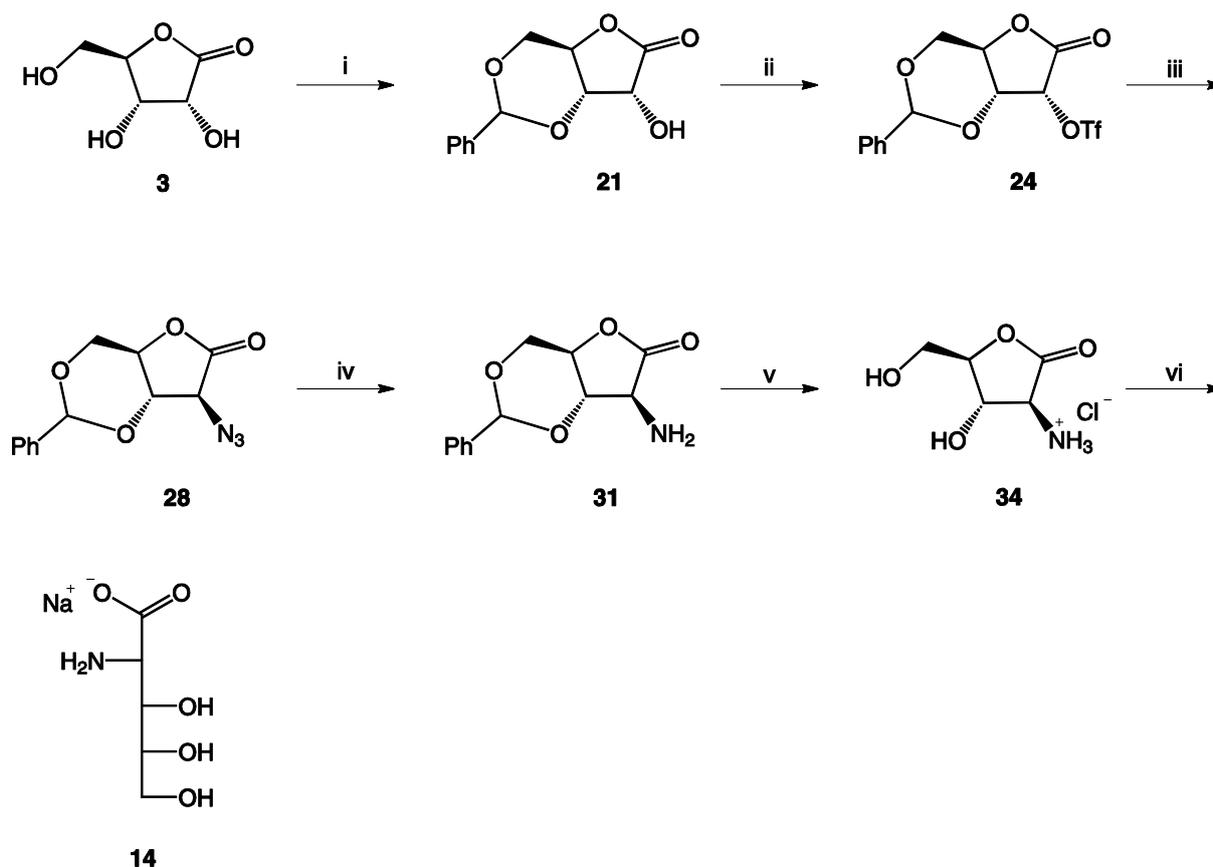


Abbildung 14: Syntheseweg zur Darstellung von Natrium-2-amino-2-desoxy-D-arabinonat (**14**). Reagenzien und Bedingungen: (i) Benzaldehyd, konz. Salzsäure, Raumtemperatur, 15 Stunden; (ii) Trifluormethansulfonsäureanhydrid, Pyridin, Dichlormethan, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, drei Stunden; (iii) Natriumazid, Dimethylformamid, eine Stunde; (iv) Palladium (10%) auf Kohle, Wasserstoff (1 bar), Ethanol, Raumtemperatur, 15 Stunden; (v) halbkonzentrierte Salzsäure, Raumtemperatur, 15 Stunden; (vi) Natronlauge (1 M), Raumtemperatur, 15 Stunden.

Das analoge Zwischenprodukt der D-Lyxonsäure, 3,5-O-Benzyliden-D-lyxonsäure-1,4-lacton (**22**), konnte käuflich erworben werden, so dass hier direkt mit der Einführung der Abgangsgruppe begonnen werden konnte (Abbildung 15).

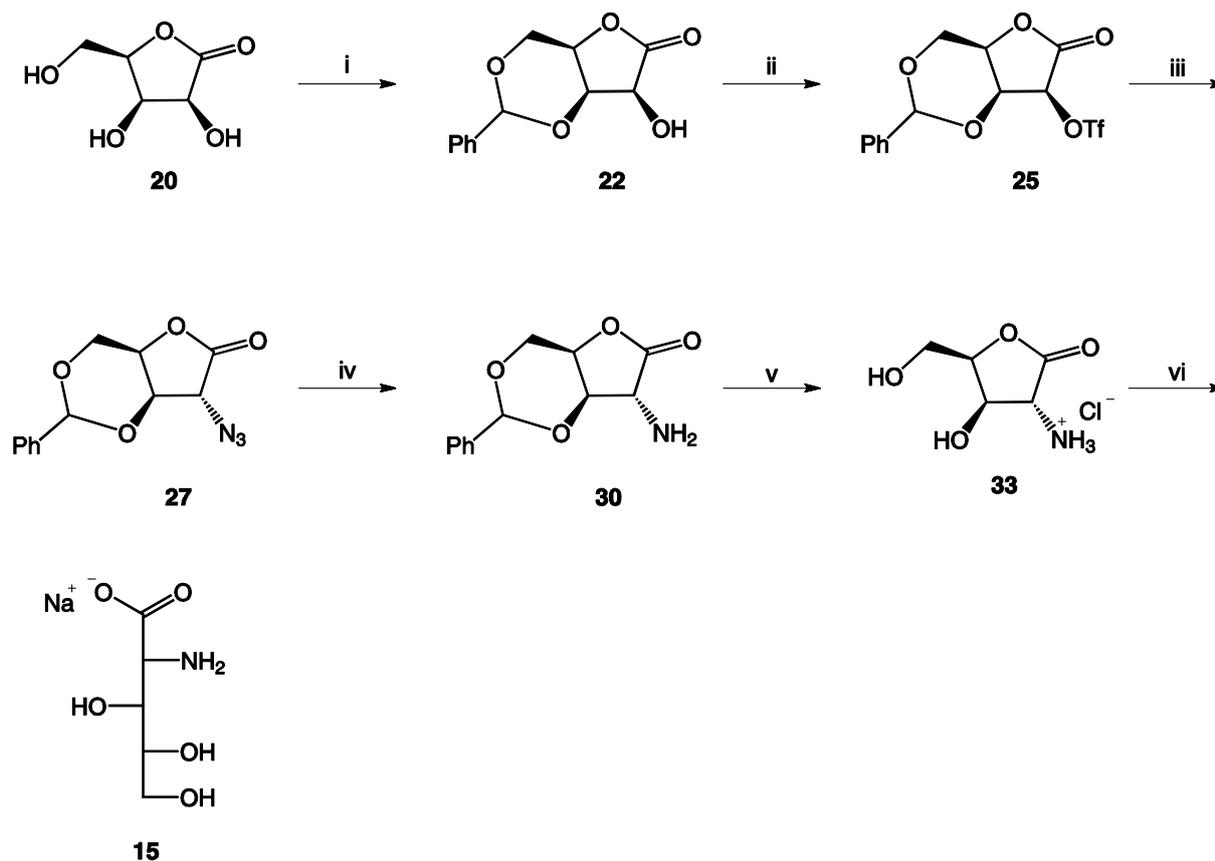


Abbildung 15: Syntheseweg zur Darstellung von Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat (**15**). Reagenzien und Bedingungen: (i) Trifluormethansulfonsäureanhydrid, Pyridin, Dichlormethan, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, drei Stunden; (ii) Natriumazid, Dimethylformamid, eine Stunde; (iii) Palladium (10%) auf Kohle, Wasserstoff (1 bar), Ethanol, Raumtemperatur, 15 Stunden; (iv) halbkonzentrierte Salzsäure, Raumtemperatur, 15 Stunden; (v) Natronlauge (1 M), Raumtemperatur, 15 Stunden.

Da Tosylat an C2 des Zuckers eingeführt, aber damit keine Substitution mehr erreicht werden konnte, war anders als bei der Darstellung von 5-Amino-5-desoxy-pentonsäuren vermutlich aus sterischen Gründen eine bessere Abgangsgruppe notwendig. Deshalb wurde mit Hilfe von Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Pyridin/Dichlormethan-Mischungen eine Triflat-Gruppe an C2 eingeführt, die auf Grund der drei elektronenziehenden Fluoratome das Kohlenstoffatom C2 positiviert, so dass die geringe Nukleophilie des Azid-Anions wieder ausreichte, um im folgenden Reaktionsschritt eine Substitution zu erreichen.^[11]

Bei diesem Syntheseschritt wurden die Zwischenprodukte 3,5-*O*-Isopropyliden-2-trifluormethansulfonyl-D-xylonsäure-1,4-lacton (**23**), 3,5-*O*-Benzyliden-2-trifluormethansulfonyl-D-ribonsäure-1,4-lacton (**24**) und 3,5-*O*-Benzyliden-2-trifluormethansulfonyl-D-lyxonsäure-1,4-lacton (**25**) dargestellt. Diese Zwischenprodukte haben je nach Schutzgruppe sehr unterschiedliche Stabilitäten, was zur Folge hat, dass nur die stabileren Zwischenstufen **24**

und **25** mittels NMR- und Massenspektrometrie untersucht werden können. Bei der Zwischenstufe **23** konnte auf Grund der geringen Stabilität in Lösung keine Analytik durchgeführt werden. Allerdings konnte 3,5-*O*-Isopropyliden-2-trifluormethansulfonyl-D-xylonsäure-1,4-lacton (**23**) kristallin erhalten und somit mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. **23** kristallisierte in der Raumgruppe $P2_1$. Abbildung 16 zeigt die ORTEP-Darstellung von **23** mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln.

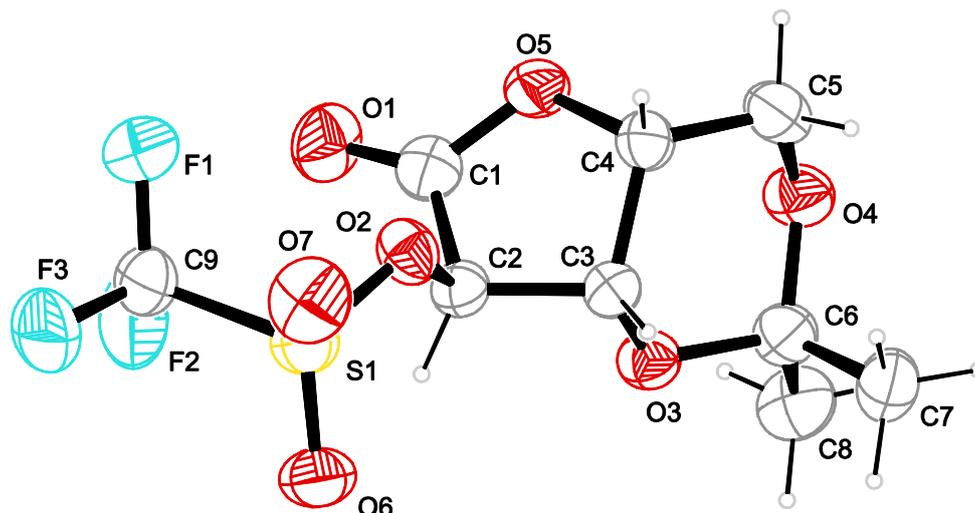


Abbildung 16: ORTEP-Darstellung von **23**. Die Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: S1–O6 1.419(4), S1–O7 1.421(3), S1–O2 1.564(3), S1–C9 1.833(5), F1–C9 1.309(5), O1–C1 1.193(5), O2–S1–C9 100.94(19), O5–C1–O1 123.3(4). O5–C1–C2–C3–C4: Faltungsparameter: $Q = 0.331(4) \text{ \AA}$, $\varphi = 290.6(8)^\circ$. Pseudorotationsparameter: $P = 21.5(5)^\circ$, $\tau = 33.8(3)^\circ$. O3–C3–C4–C5–O4–C6: Faltungsparameter: $Q = 0.508(4) \text{ \AA}$, $\theta = 167.7(5)$, $\varphi = 112(2)^\circ$.

Es konnten keine klassischen Wasserstoffbrückenbindungen gefunden werden. Allerdings gibt Tabelle 6 eine Übersicht über die Abstände und Winkel der einzelnen nicht klassischen Wasserstoffbrückenbindungen.

Tabelle 6: Abstände [Å] und Winkel[°] der nicht klassischen Wasserstoffbrückenbindungen in **23**.

D	H	A	D–H	H···A	D···A	D–H···A
C2	H2	O6	1.00	2.52	2.910(4)	130
C3	H3	O1 ⁱ	1.00	2.51	3.179(5)	124
C4	H4	O1 ⁱ	1.00	2.58	3.092(5)	112
C4	H4	O5 ⁱⁱ	1.00	2.57	3.365(5)	136
C7	H7C	O4 ⁱⁱⁱ	0.98	2.60	3.566(5)	169

Symmetrieschlüssel: ⁱ $x, -1+y, z$; ⁱⁱ $1-x, -1/2+y, 2-z$; ⁱⁱⁱ $2-x, -1/2+y, 2-z$.

Das entsprechende Zwischenprodukt des D-Arabinonsäure-1,4-lactons (**19**) konnte nicht erhalten werden. Bei der Umsetzung von 3,5-*O*-Isopropyliden-D-arabinonsäure-1,4-lacton (**18**) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in einer Pyridin/Dichlormethan-Mischung konnte keine Triflat-Gruppe an C2 erzeugt, sondern lediglich die Entschützung des Lactons zum D-Arabinonsäure-1,4-lacton (**19**) beobachtet werden. Auch durch vielfache Variation der Reaktionsbedingungen, sowie dem Einsatz unterschiedlicher Schutzgruppen konnte das gewünschte Produkt nicht erhalten werden. So war es nicht möglich das entsprechende Natriumsalz der Zuckeraminosäure Natrium-2-amino-2-desoxy-ribonat darzustellen. Nach der Einführung des Triflats wurde im darauf folgenden Schritt mit Natriumazid die Azidgruppe an C2 eingeführt und das Triflat als Abgangsgruppe abgespalten. Diese Reaktion verlief nach dem S_N2-Mechanismus, so dass es zu einer Inversion der Konfiguration an C2 kam. So entstand aus dem *xyl*-Derivat das 2-Azido-2-desoxy-3,5-*O*-isopropyliden-D-lyxonsäure-1,4-lacton (**26**), aus dem *lyxo*-Derivat das 2-Azido-2-desoxy-3,5-*O*-benzyliden-D-xylonsäure-1,4-lacton (**27**) und dementsprechend aus dem *ribo*-Derivat die Verbindung 2-Azido-2-desoxy-3,5-*O*-benzyliden-D-arabinonsäure-1,4-lacton (**28**).^[31]

Die so erhaltenen Azide wurden nun mit Palladium (10%) auf Kohle und Wasserstoff zu den folgenden Aminen reduziert: 2-Amino-2-desoxy-3,5-*O*-isopropyliden-D-lyxonsäure-1,4-lacton (**29**), 2-Amino-2-desoxy-3,5-*O*-benzyliden-D-xylonsäure-1,4-lacton (**31**) und 2-Amino-2-desoxy-3,5-*O*-benzyliden-D-arabinonsäure-1,4-lacton (**30**). Im folgenden Reaktionsschritt wurden diese Verbindungen mit halbkonzentrierter Salzsäure entschützt und so die Verbindungen 2-Amino-2-desoxy-D-lyxonsäure-1,4-lacton-Hydrochlorid (**32**), 2-Amino-2-desoxy-D-xylonsäure-1,4-lacton-Hydrochlorid (**33**) und 2-Amino-2-desoxy-D-arabinonsäure-1,4-lacton-Hydrochlorid (**34**) erhalten. Im letzten Schritt der Synthese wurden die Lactone mit verdünnter Natronlauge zu den offenkettigen Natriumsalzen der Zuckeraminosäuren umgesetzt. Hierbei entstanden die Endprodukte Natrium-2-amino-2-desoxy-D-lyxonat (**13**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-arabinonat (**14**) und Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat (**15**).

Da die Aminogruppen nach der Entschützung mit halbkonzentrierter Salzsäure als Hydrochloride vorlagen, entstand bei der Reaktion mit Natronlauge pro Molekül Zuckeramino­säure auch ein Molekül Natriumchlorid. Dies musste im Folgenden bei Umsetzungen mit Metallen zur Erhaltung der richtigen Stöchiometrie berücksichtigt werden. Der Einbau der Aminogruppe an die C2-Position der Zuckersäure konnte mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Durch die elektronenziehende Triflat-Gruppe wurde zunächst das Signal von C2 um etwa 13 ppm ins Tieffeld verschoben. Die deutlich weniger elektronenziehende Azidgruppe verschob das Signal von C2 um etwa 22 ppm ins Hochfeld. Mit der Reduktion der Azid-Gruppe zum Amin erfuhr das Signal nochmals eine Hochfeldverschiebung um ca. 7 ppm. Die ^{13}C -NMR-Verschiebungen von C2 des jeweiligen Zwischenprodukts sind in Tabelle 7 zusammengefasst. In Tabelle 8 sind die ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Verbindungen **13**, **14** und **15** zusammengefasst.

Tabelle 7: ^{13}C -NMR-spektroskopische Verfolgung der Signale von C2 des jeweiligen Reaktionsschrittes und des jeweiligen Zwischenprodukts.

	-OH	-Tf	-N ₃	-NH ₂
D-Lyx1A2N 13	71.8	-	61.9	56.5
D-Ara1A2N 14	68.3	81.2	59.6	53.2
D-Xyl1A2N 15	-	81.5	62.9	58.9

Tabelle 8: ^{13}C -NMR-Verschiebungen von Verbindung **13**, **14** und **15**, gelöst in D₂O.

	C1	C2	C3	C4	C5
D-Lyx1A2N 13	181.0	58.7	73.3	72.1	63.8
D-Ara1A2N 14	180.3	57.7	73.8	72.8	62.9
D-Xyl1A2N 15	180.9	58.3	72.9	72.8	62.9

2.1.3 Synthese von 2-Amino-2-desoxy-hexonsäuren

Da kommerziell nur die Zuckeramino­säure 2-Amino-2-desoxy-D-gluco­säure (**35**) erhältlich ist, wurden weitere Zuckeramino­säuren durch chemische Synthese dargestellt. Es wurden die Natriumsalze der Zuckeramino­säuren Natrium-2-amino-2-desoxy-D-ido­nat (**36**) und Natrium-2-amino-2-desoxy-D-manno­nat (**37**) synthetisiert (Abbildung 17).

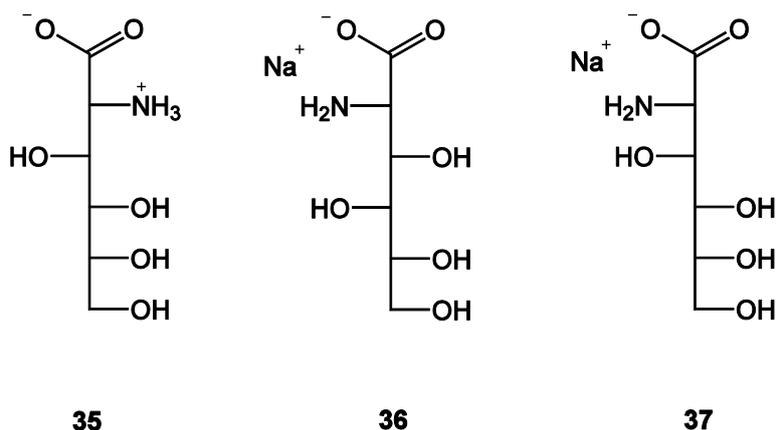


Abbildung 17: 2-Amino-2-desoxy-D-gluco­säure (**35**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-ido­nat (**36**) und Natrium-2-amino-2-desoxy-D-manno­nat (**37**).

In Analogie zu den Synthesen von 5-Amino-5-desoxy-pentonsäuren und 2-Amino-2-desoxy-pentonsäuren konnten 2-Amino-2-desoxy-hexonsäuren dargestellt werden (Abbildung 18): Einführung einer Abgangsgruppe gefolgt von der Umsetzung mit Natriumazid und der Reduktion zum Amin.

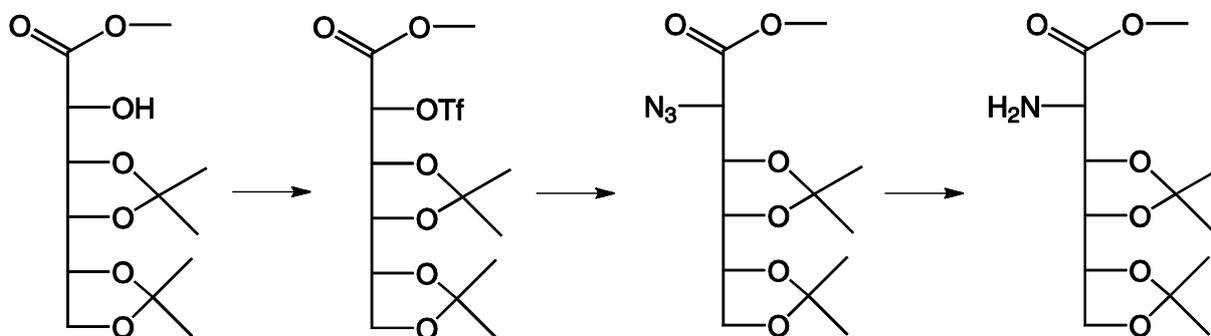


Abbildung 18: Syntheseprinzip von 2-Amino-2-desoxy-hexonsäuren.

Da die Einführung einer Abgangsgruppe an der Alkohol-Gruppe des C2 nicht selektiv verläuft, musste die Zuckersäure so geschützt werden, dass nur noch diese OH-Gruppe ungeschützt war. Dazu wurde nach der Vorschrift von *I. R. Vlahov et al.* das 1,5-Lacton der entsprechenden Zuckersäure mit *p*-Toluolsulfonsäure und 2,2-Dimethoxypropan in einer Mischung aus Aceton und Methanol umgesetzt.^[32] Bei dieser Reaktion öffnete sich das Lacton und es wurden sowohl die Säuregruppe mit Methanol verestert als auch die Alkohol-Gruppen an den Kohlenstoffatomen C3, C4, C5 und C6 als Isopropylidenacetal geschützt. Nach diesem Verfahren wurden die Zwischenstufen 3,4:5,6-Bis-*O*-isopropyliden-1-*O*-methyl-D-gluconsäure (**38**) und 3,4:5,6-Bis-*O*-isopropyliden-1-*O*-methyl-D-gulonsäure (**39**) dargestellt (Abbildung 19 und 20).

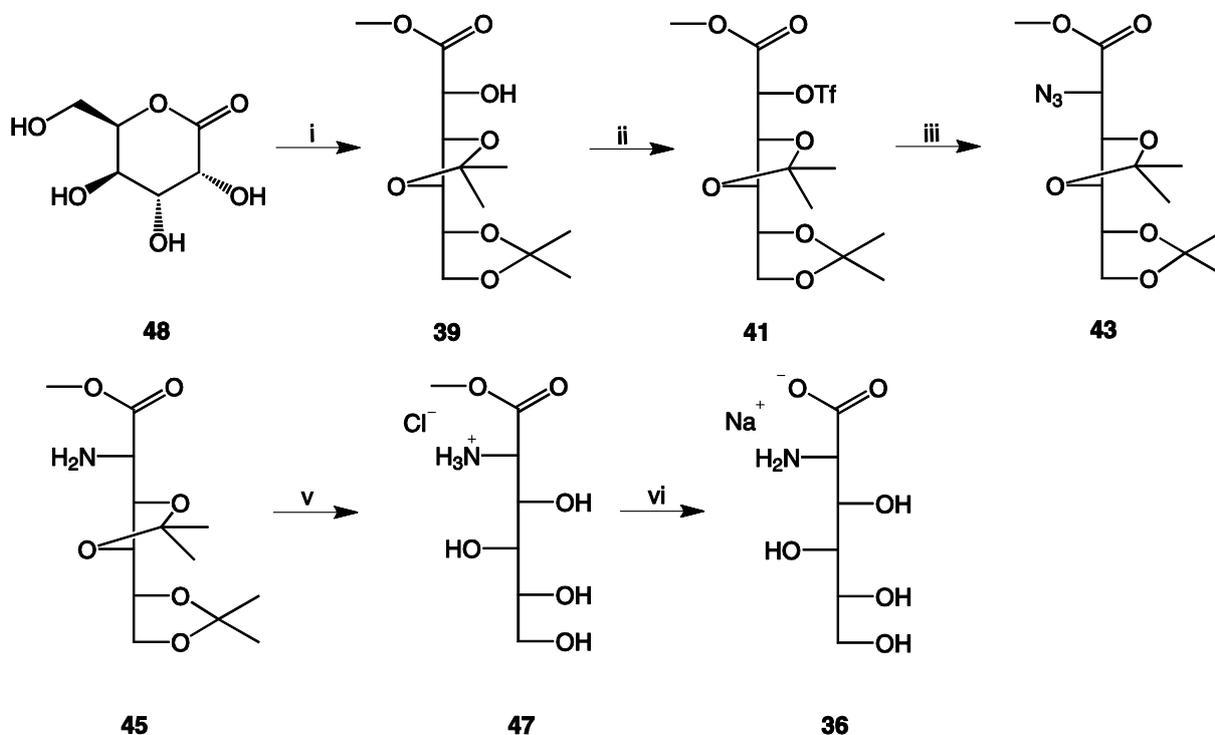


Abbildung 19: Syntheseweg zur Darstellung von Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat (**36**). Reagenzien und Bedingungen: (i) 2,2-Dimethoxypropan, *p*-Toluolsulfonsäure, Aceton, Methanol, 0 °C, 15 Stunden; (ii) Trifluormethansulfonsäureanhydrid, Pyridin, Dichlormethan, -20 °C, dreißig Minuten; (iii) Natriumazid, Dimethylformamid, dreißig Minuten; (iv) Palladium (10%) auf Kohle, Wasserstoff (1 bar), Ethanol, Raumtemperatur, 15 Stunden; (v) halbkonzentrierte Salzsäure, Raumtemperatur, 15 Stunden; (vi) Natronlauge (1 M), Raumtemperatur, 15 Stunden.

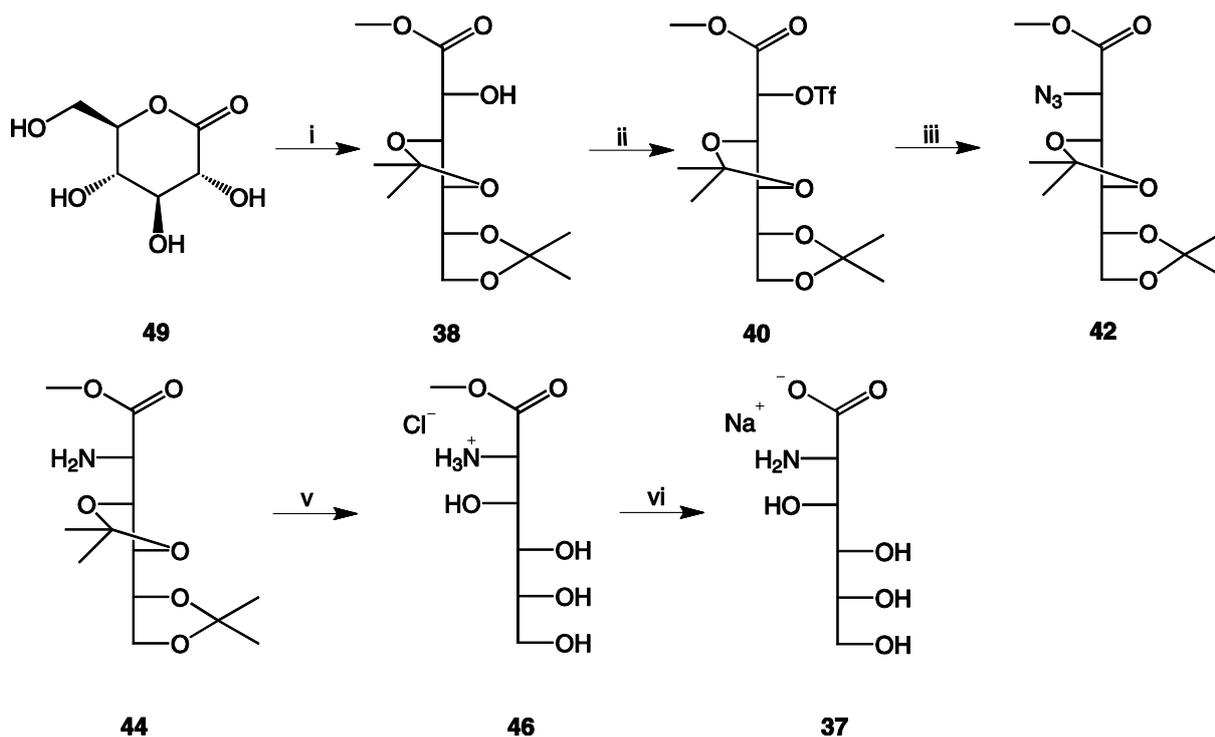


Abbildung 20: Syntheseweg zur Darstellung von Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat (**37**). Reagenzien und Bedingungen: (i) 2,2-Dimethoxypropan, *p*-Toluolsulfonsäure, Aceton, Methanol, 0 °C, 15 Stunden; (ii) Trifluormethansulfonsäureanhydrid, Pyridin, Dichlormethan, -20 °C, dreißig Minuten; (iii) Natriumazid, Dimethylformamid, dreißig Minuten; (iv) Palladium (10%) auf Kohle, Wasserstoff (1 bar), Ethanol, Raumtemperatur, 15 Stunden; (v) halbkonzentrierte Salzsäure, Raumtemperatur, 15 Stunden; (vi) Natronlauge (1 M), Raumtemperatur, 15 Stunden.

In Analogie zur Synthese von 2-Amino-2-desoxy-pentonsäuren wurde Triflat als Abgangsgruppe an C2 eingeführt. Bei diesem Reaktionsschritt wurden die Zwischenprodukte 3,4:5,6-Bis-*O*-isopropyliden-1-*O*-methyl-2-trifluormethansulfonyl-D-gluconsäure (**40**) und 3,4:5,6-Bis-*O*-isopropyliden-1-*O*-methyl-2-trifluormethansulfonyl-D-gulonsäure (**41**) gebildet.^[13] Auf Grund der geringen Stabilität dieser Verbindungen in Lösung konnten sie nicht mittels NMR- oder Massenspektrometrie untersucht werden. Im darauf folgenden Schritt wurde mit Natriumazid die Azidgruppe an C2 eingeführt und das Triflat als Abgangsgruppe abgespalten. So entstand aus dem *gluco*-Derivat die 2-Azido-2-desoxy-3,4:5,6-bis-*O*-isopropyliden-1-*O*-methyl-D-mannonsäure (**42**) und aus dem *gulo*-Derivat die 2-Azido-2-desoxy-3,4:5,6-bis-*O*-isopropyliden-1-*O*-methyl-D-idonsäure (**43**).^[13] Die so erhaltenen Azide wurden nun wieder mit Palladium (10%) auf Kohle und Wasserstoff zu den folgenden Aminen reduziert: 2-Amino-2-desoxy-3,4:5,6-bis-*O*-isopropyliden-1-*O*-methyl-D-mannonsäure (**44**) und 2-Amino-2-desoxy-3,4:5,6-bis-*O*-isopropyliden-1-*O*-methyl-D-idonsäure (**45**). Im folgenden

Reaktionsschritt wurden diese Verbindungen mit halbkonzentrierter Salzsäure entschützt und so die Verbindungen 2-Amino-2-desoxy-1-*O*-methyl-D-mannonsäure-Hydrochlorid (**46**) und 2-Amino-2-desoxy-1-*O*-methyl-D-idonsäure-Hydrochlorid (**47**) dargestellt. Im letzten Schritt der Synthese wurde der Ester an C1 der jeweiligen Zuckeraminosäure mit verdünnter Natronlauge zu den Endprodukten Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat (**36**) und Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat (**37**) verseift. Da die Aminogruppen nach der Entschützung mit halbkonzentrierter Salzsäure als Hydrochlorid vorlagen, entstand bei der Reaktion mit Natronlauge pro Molekül Zuckeraminosäure auch ein Molekül Natriumchlorid. Dies musste im Folgenden bei Umsetzungen mit Metallen zur Einhaltung der richtigen Stöchiometrie berücksichtigt werden.

Der Einbau der Aminogruppe an der C2-Position der Zuckersäure konnte wiederum mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Durch die elektronenziehende Triflat-Gruppe wurde zunächst das Signal von C2 um ca. 13 ppm ins Tieffeld verschoben. Die deutlich weniger elektronenziehende Azidgruppe verschob das Signal von C2 um etwa 22 ppm ins Hochfeld. Mit der Reduktion der Azidgruppe zum Amin erfuhr das Signal nochmals eine Hochfeldverschiebung um etwa 7 ppm. Die ^{13}C -NMR-Verschiebungen von C2 der jeweiligen Zwischenstufe sind in Tabelle 9 zusammengefasst. In Tabelle 10 sind die ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Verbindungen **36** und **37** zusammengefasst.

Tabelle 9: ^{13}C -NMR-spektroskopische Verfolgung der Signale von C2 des jeweiligen Reaktionsschrittes und der jeweiligen Zwischenstufe.

	-OH	-Tf	-N ₃	-NH ₂
D-Ido1A2N 36	71.4	-	60.2	54.1
D-Man1A2N 37	69.7	-	61.9	57.0

Tabelle 10: ^{13}C -NMR-Verschiebungen von Verbindung **36** und **37**, gelöst in D₂O.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
D-Ido1A2N 36	181.2	58.0	73.3	71.8	72.5	63.4
D-Man1A2N 37	181.8	57.4	72.8	71.9	71.2	62.9

2.2 Koordination deprotonierter Zuckeraminosäuren an Palladium(II), Platin(II) und Cobalt(III)

2.2.1 Synthese von Aminocarboxylpolyolato-Komplexen mit Palladium(II)

Für die koordinationschemischen Untersuchungen multifunktionaler Biomoleküle wie Kohlenhydrate, Aminosäuren, Aminozucker und Nukleotide wurden in den letzten Jahren häufig Palladium(II)-Reagenzien eingesetzt. Dadurch konnten insbesondere im Bereich der Kohlenhydrate viele Informationen gesammelt werden, aus denen Regeln für ihr Koordinationsverhalten gegenüber Palladium(II) abgeleitet wurden.^[33] Diese Erkenntnisse sollen nun auf einen bis hierhin wenig untersuchten Teilbereich der Kohlenhydrate, die Zuckeraminosäuren, angewendet und auf Vergleichbarkeit überprüft werden. Für die Bildung von Aminocarboxylpolyolato-Komplexen mit Palladium(II) wurden in dieser Arbeit zwei verschiedene Palladium(II)-Reagenzien eingesetzt: Pd-chxn (**50**) [(1*R*,2*R*)-1,2-Diaminocyclohexan-dihydroxido-palladium(II)] und Pd-tmen (**51**) [Dihydroxido-*N,N,N',N'*-tetramethylethan-1,2-diamin-palladium(II)]. Durch die C_2 -Symmetrie der Hilfsliganden (1*R*,2*R*)-1,2-Diaminocyclohexan und *N,N,N',N'*-Tetramethylethan-1,2-diamin wird die Bildung von Stereoisomeren unterbunden und durch die geringe Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen die Auswertung der NMR-Spektren nicht zusätzlich erschwert. Auf Grund der reduzierenden Eigenschaften von Kohlenhydraten und der oxidierenden Wirkung von Palladium(II)-Verbindungen mussten die Metallumsetzungen unter Eiskühlung (0–4 °C) durchgeführt werden. Die Reaktionsdauer betrug durchschnittlich zwei Stunden, bis die jeweilige Probe zur NMR-Messung gebracht wurde. Aminocarboxyl-polyolato-Komplexe sind einfach positiv geladen, da die Aminogruppe als Neutralligand fungiert und somit eine positive Ladung am Palladium(II)-Fragment verbleibt. Neutrale Komplexe entstanden nur dann, wenn auf Grund der Reaktionsbedingungen die Carboxylgruppe deprotoniert war und damit die positive Ladung des Palladium(II)-Fragments ausgleicht.

Alle verwendeten Liganden wurden in den Molverhältnissen 1:1, 1:2 und 1:3 mit den jeweiligen Palladium(II)-Reagenzien umgesetzt. Da Zuckeraminosäuren außer der Aminogruppe noch eine Carboxylfunktion besitzen, musste der pH-Wert als zusätzlicher Einfluss auf das Koordinationsmuster betrachtet werden. So wurden Metallumsetzungen mit Zugabe von Säure (1 M Salpetersäure) oder Base (Natriumhydroxyd) durchgeführt.

Da die synthetisierten Verbindungen diamagnetisch sind, konnten sie mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden. Die Kohlenstoffatome, welche im Komplex direkt an Palladium(II)-koordinierte Stickstoff- oder Sauerstoffatome gebunden sind, erfahren im ^{13}C -NMR-Spektrum eine charakteristische Verschiebung, der *coordination induced shift* (CIS) genannt wird. Dieser Effekt wird nun zur Aufklärung der Strukturverhältnisse genützt. Bei den durchgeführten Metallumsetzungen entstanden meist Produktgemische, deren Zusammensetzung es mit 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie aufzuklären galt. Da die große Anzahl an Signalen der Produktgemische in den ^1H -NMR-Spektren zu Signalüberlagerungen führte, beschränkte sich die Strukturaufklärung in einigen Fällen auf die Interpretation der CIS-Werte in den ^{13}C -Spektren.

2.2.1.1 L-Serin (52) und L-Threonin (53)

Die Aminosäuren L-Serin (52) und L-Threonin (53) können als Grundgerüst der Zuckeraminosäuren angesehen werden. Die beiden Aminosäuren wurden im Folgenden mit den Pd-Reagenzien Pd-chxn (50) und Pd-tmen (51) im Molverhältnis 1:1 umgesetzt. Der pH-Wert musste als zusätzlicher Einfluss auf das Koordinationsmuster betrachtet werden. Durch die Zugabe *eines* Äquivalents Säure konnte der pH-Wert der Reaktionslösung und somit auch die Besetzung der Koordinationsstellen gesteuert werden. Da die beiden Aminosäuren strukturell sehr ähnlich sind, kann auch ein ähnliches Koordinationsmuster erwartet werden.

a) L-Serin in Pd-tmen

Zunächst werden die Umsetzungen mit Pd-tmen betrachtet. Wurde eine Umsetzung von L-Serin (52) im Molverhältnis 1:1 mit Pd-tmen durchgeführt, konnte gemäß dem ^{13}C -NMR-Spektrum zu 95% der Komplex $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{L-SerH}_{-2-\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3})]$ (54) erhalten werden. Für das C2-Signal wurde ein CIS-Wert von 7.0 ppm erhalten, für das C3-Signal betrug der CIS-Wert 10.6 ppm (Tabelle 11). Als weiteres Produkt wurde zu 5% das Komplexkation $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{L-SerH}_{-1-\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2})]^+$ (55) erhalten. Dabei erfuhr das C1-Signal einen CIS von 10.5 ppm und das C2-Signal von 5.2 ppm (Tabelle 11). Die Koordination erfolgte jeweils über einen Chelat-Fünfring. In beiden Fällen wurde das Pd(tmen)-Fragment von der Aminogruppe koordiniert. Die letzte Bindungsstelle wurde entweder durch die Alkoholat- oder die Carboxylatgruppe besetzt. Die Komplexe 54 und 55 sind in Abbildung 21 dargestellt.

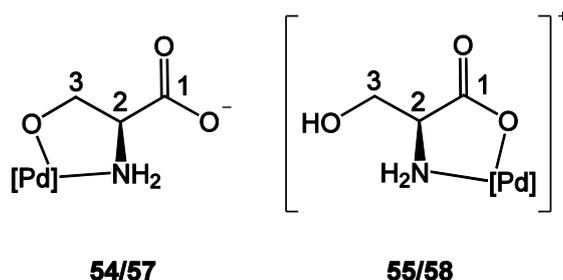


Abbildung 21: Produkte der Umsetzungen von **52** mit **50** bzw. **51**. [Pd] entspricht dem Pd(tmen)- bzw. Pd(chxn)-Fragment.

Tabelle 11: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der L-Serin-Palladium(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

		C1	C2	C3
L-Serin	δ	173.0	57.0	60.8
54	δ	175.6	64.0	71.4
	$\Delta\delta$	2.6	7.0	10.6
55	δ	183.5	62.2	61.0
	$\Delta\delta$	10.5	5.2	0.2
57	δ	176.3	64.6	72.2
	$\Delta\delta$	3.3	7.6	11.4
58	δ	184.9	62.7	60.0
	$\Delta\delta$	11.9	5.7	-0.8

Wurde der gleichen Reaktionsmischung *ein* Äquivalent Säure hinzugefügt, so sank der pH-Wert der Reaktionslösung auf pH 8. Somit fand die Koordination ausschließlich über Carboxylat- und Aminogruppe statt. Es entstand als einzige Produktspezies das Komplexkation $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{L-SerH}_{-1}-\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2)]^+$ (**55**).

b) L-Serin in Pd-chxn

Im Folgenden wurden diese Ansätze mit dem Pd(chxn)-Fragment wiederholt. Wurde eine äquimolare Umsetzung von Pd-chxn mit L-Serin durchgeführt, konnte nur *eine* Produktspezies, $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{L-SerH}_{-2}-\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3)]$ (**57**) erhalten werden. Ohne zusätzliche Säurezugabe war hier im Gegensatz zur Umsetzung mit dem Pd(tmen)-Fragment nur die

Koordination über Aminogruppe und Alkoholatfunktion zu beobachten. Der CIS-Wert für das C2-Signal betrug dabei 7.6 ppm und für das C3-Signal 11.4 ppm (Tabelle 11). Wurde der gleichen Reaktionlösung *ein* Äquivalent Säure hinzugefügt, so entstand hier analog zu der Umsetzung mit Pd-tmen als einziges Produkt: $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{L-SerH}_{-1-\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2})]^+$ (**58**). In Analogie zu den Umsetzungen mit Pd-tmen war auch hier durch die Zugabe von Säure die Koordination über die Alkoholatgruppe an C3 nicht möglich. Die CIS-Werte von 11.9 ppm des C1-Signals und 5.8 ppm des C2-Signals deuteten darauf hin, dass die Koordination in einem Chelat-Fünfring über die Carboxylat- und die Aminogruppe vorlag (Tabelle 11). **57** und **58** sind in Abbildung 21 dargestellt.

c) L-Threonin in Pd-tmen

Werden nun die analogen Umsetzungen mit L-Threonin, also zunächst die äquimolare Umsetzung mit Pd-tmen betrachtet, so fällt auf, dass nur eine Produktspezies beobachtet werden konnte: $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{L-ThrH}_{-1-\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2})]^+$ (**56**). Es zeigte sich, dass hier ebenfalls ohne die Zugabe von *einem* Äquivalent Säure die Koordination über Carboxylat- und Aminogruppe bevorzugt war. Der CIS-Wert für das C1-Signal lag bei 10.6 ppm und der CIS-Wert des C2-Signals bei 2.6 ppm (Tabelle 12). **56** ist in Abbildung 22 dargestellt. Durch Säurezugabe konnte kein neues Koordinationsmuster mehr erhalten werden, es entstand ebenfalls das Komplexation **56**.

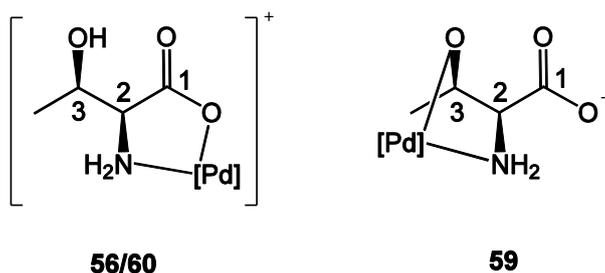


Abbildung 22: Produkte der Umsetzungen von **53** mit **50** bzw. **51**. [Pd] entspricht dem Pd(tmen)- bzw. Pd(chxn)-Fragment.

Tabelle 12: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der L-Threonin-Palladium(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

		C1	C2	C3	C4
L-Threonin	δ	173.4	61.0	66.5	20.1
56	δ	184.0	63.3	68.2	19.2
	$\Delta\delta$	10.6	2.6	1.7	-0.9
59	δ	177.1	69.6	78.3	20.8
	$\Delta\delta$	3.7	8.6	11.8	0.7
60	Δ	185.1	63.6	68.1	19.2
	$\Delta\delta$	11.7	2.6	1.6	-0.9

d) L-Threonin in Pd-chxn

Wurde bei der Umsetzung von L-Threonin mit dem Pd(tmen)-Fragment noch als einziges Produkt das Komplexkation $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{L-ThrH}_{-1-\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2})]^+$ (**56**) beobachtet, so bildete sich bei der Umsetzung mit dem Pd(chxn)-Fragment im äquimolaren Verhältnis als einzige Produktspezies $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{L-ThrH}_{-2-\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3})]$ (**59**). Die CIS-Werte betragen 11.8 ppm für das C3-Signal und 8.6 ppm für das C2-Signal (Tabelle 12).

Wurde diesem Ansatz *ein* Äquivalent Säure zugesetzt, so erhielt man analog zur Umsetzung mit Pd-tmen ausschließlich das Komplexkation $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{L-ThrH}_{-1-\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2})]^+$ (**60**). Die Koordination bewirkte am C1-Signal einen CIS-Wert von 11.7 ppm und am C2-Signal einen CIS-Wert von 2.6 ppm (Tabelle 12). Die Komplexspezies **59** und **60** sind in Abbildung 22 dargestellt.

2.2.1.2 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid (**1a**)

Im vorherigen Kapitel wurden die Aminosäuren L-Serin und L-Threonin untersucht. Auf Grund der strukturellen Einfachheit dieser Verbindungen ergaben sich nur wenig unterschiedliche Koordinationsmuster. Nun soll die Koordination von 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid (**1a**) an Palladium(II)-Reagenzien untersucht werden.

Zunächst sollten die Umsetzungen von 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid (**1a**) mit Pd-tmen betrachtet werden. Zum Ersten wurde 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid (**1a**) äquimolar mit Pd-tmen unter Zugabe von *einem* Äquivalent Base umgesetzt. Des Weiteren wurden Umsetzungen im Molverhältnis 1:2 und 1:3 mit steigendem Pd-tmen-Anteil durchgeführt. Bei der äquimolaren Umsetzung von **1a** unter Zugabe *eines* Äquivalents Base erhielt man *eine* Produktspezies, den Komplex $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{D-Rib1A5NH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^4, \text{N}^5)]$ (**61**). Die CIS-Werte von 11.2 ppm des C4-Signals und von 6.3 ppm des C5-Signals deuteten darauf hin, dass die Koordination in einem Chelat-Fünfring über die Aminogruppe und die benachbarte Alkoholatfunktion stattfand (Tabelle 13). Der Komplex **61** ist in Abbildung 23 dargestellt.

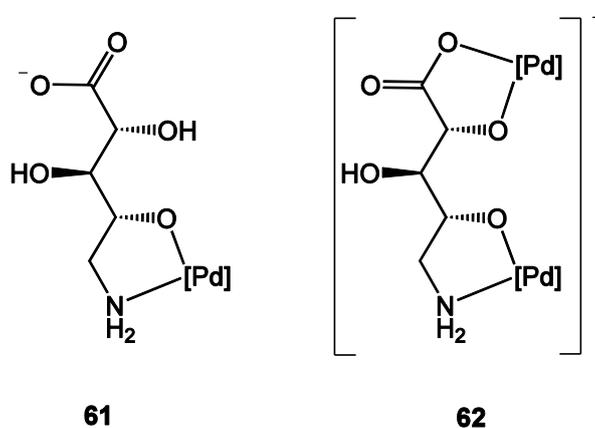


Abbildung 23: Produkte der Umsetzungen von **1a** mit **51**. [Pd] entspricht dem Pd(tmen)-Fragment.

Tabelle 13: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Palladium(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

		C1	C2	C3	C4	C5
D-Rib1A5N	Δ	174.9	71.5	74.0	66.7	42.3
61	Δ	177.6	74.3	74.0	77.9	48.6
	$\Delta\delta$	2.7	2.8	0.0	11.2	6.3
62	Δ	187.9	80.0	76.4	75.6	48.6
	$\Delta\delta$	13.0	8.5	2.4	8.9	6.3

Werden die Umsetzungen im Molverhältnis 1:2 und 1:3 betrachtet, wurde ausschließlich das dimetallierte Komplexkation $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{D-Rib1A5NH}_3\text{-}1\kappa^2\text{O}^{1,2}\text{:}2\kappa^2\text{O}^4, \text{N}^5)]^+$ (**62**) beobachtet. Das erste Palladium(II)-Fragment wurde über einen Chelat-Fünfring von der Aminogruppe und der benachbarten Alkoholatfunktion von C4 koordiniert. Das zweite Palladium(II)-Fragment war ebenfalls über einen Chelat-Fünfring an die Carboxylatgruppe und die Alkoholatfunktion von C2 gebunden. Die CIS-Werte betragen 13.0 ppm für das C1-Signal, 8.5 ppm für das C2-Signal, 8.9 ppm für das C4-Signal und 6.3 ppm für das C5-Signal. In Abbildung 23 ist Komplex **62** dargestellt. Anschließend wurde 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid (**1a**) mit dem Pd(chxn)-Fragment umgesetzt. Hier wurde analog zu den bereits beschriebenen Umsetzungen **1a** äquimolar unter Zugabe von *einem* Äquivalent Base und mit Pd-chxn im doppelten und dreifachen Überschuss umgesetzt. Bei der äquimolaren Umsetzung von **1a** unter Zugabe *eines* Äquivalents Base wurde der Komplex $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{D-Rib1A5NH}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^4, \text{N}^5)]$ (**63**) zu 64% erhalten. Die CIS-Werte von 12.1 ppm am C4-Signal und von 6.6 ppm am C5-Signal deuteten darauf hin, dass die Koordination in einem Chelat-Fünfring über die Aminogruppe und die benachbarte Alkoholatfunktion stattfand (Tabelle 14). Zusätzlich konnte der Komplex $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{D-Rib1A4/5NH}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{2,3})]$ (**64**) zu 36% beobachtet werden. Die CIS-Werte betragen: 10.2 ppm für das C2-Signal und 18.1 ppm für das C3-Signal (Tabelle 14). Die Zuckeramino­säure lag als 1,4-Lacton vor und koordinierte über die *cis*-ständigen Alkoholatfunktionen an C2 und C3. Die Komplexe **63** und **64** sind in Abbildung 24 dargestellt.

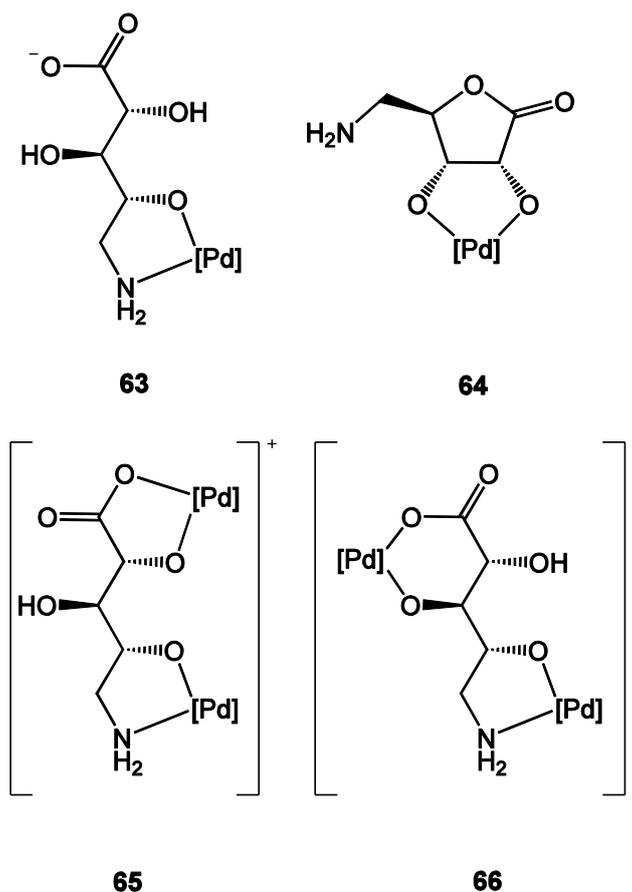


Abbildung 24: Produkte der Umsetzungen von **1a** mit **50**. [Pd] entspricht dem Pd(chxn)-Fragment.

Tabelle 14: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Palladium(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

		C1	C2	C3	C4	C5
D-Rib1A5N	Δ	174.9	71.5	74.0	66.7	42.3
63	Δ	178.4	74.6	74.5	78.8	48.9
	$\Delta\delta$	3.5	3.1	0.5	12.1	6.6
D-Rib1A4/5N	Δ	176.9	68.8	67.8	81.3	40.4
64	Δ	180.2	79.0	85.9	84.3	42.4
	$\Delta\delta$	3.3	10.2	18.1	3.0	-2.4
65	Δ	189.6	80.2	77.3	77.2	49.2
	$\Delta\delta$	14.7	8.7	3.3	10.5	6.9
66	Δ	189.8	74.3	87.4	82.0	49.3
	$\Delta\delta$	14.9	2.8	13.4	15.3	7.0

Bei der Umsetzung mit doppeltem Pd-chxn-Anteil wurden drei Produkte erhalten. Zu 20% konnte der Komplex $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{D-Rib1A5NH}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^4, \text{N}^5)]$ (**63**), ein Produkt der Umsetzung im molaren Verhältnis 1:1, beobachtet werden. Jeweils zu 40% wurden die dimetallierten Komplexkationen $[\{\text{Pd}(\text{chxn})\}_2(\text{D-Rib1A5NH}_3\text{-}1\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa^2\text{O}^4, \text{N}^5)]^+$ (**65**) und $[\{\text{Pd}(\text{chxn})\}_2(\text{D-Rib1A5NH}_3\text{-}1\kappa^2\text{O}^{1,3}: \kappa^2\text{O}^4, \text{N}^5)]^+$ (**66**) gefunden. Dabei koordinierte analog zu Verbindung **63** das erste Palladium(II)-Fragment über einen Chelat-Fünfring. Das zweite Pd(chxn)-Fragment wurde im Fall von **65** in einem Chelat-Fünfring durch die Carboxylatgruppe und die benachbarten Alkoholat-Funktion gebunden. Das zweite Pd(chxn)-Fragment koordinierte hingegen im Fall von **66** unter Bildung eines Chelat-Sechsrings an die Carboxylatgruppe und die Alkoholatfunktion an C3. Die CIS-Werte sind in Tabelle 14 dargestellt. Die Verbindungen **65** und **66** sind in Abbildung 24 dargestellt. Erhöhte man nochmals den Pd-chxn-Anteil, so konnten keine neuen Verbindungen mehr beobachtet werden. Zu 96% wurde Komplex **65** und zu 4% Verbindung **63** erhalten.

2.2.1.3 5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorid (2a)

Im vorherigen Kapitel wurde die Koordination von 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid (**1a**) an Palladium(II)-Reagenzien untersucht. Im folgenden Kapitel soll die Koordination von 5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorid (**2a**), deren Synthese in Kapitel 2.1.1 vorgestellt wurde, untersucht werden. Durch die verwandte Struktur dieser Verbindungen gilt es dabei mögliche Unterschiede und Gemeinsamkeiten der Koordinationsfähigkeit gegenüber Palladium(II) auszumachen. Zunächst sollen die Umsetzungen von 5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorid (**2a**) mit Pd-tmen betrachtet werden. Auch hier wurden drei verschiedene Umsetzungen durchgeführt. In Analogie zu den Umsetzungen mit 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid wurde 5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorid (**2a**) äquimolar mit Pd-tmen unter Zugabe von *einem* Äquivalent Base umgesetzt. Des Weiteren wurden Umsetzungen im Molverhältnis 1:2 und 1:3 durchgeführt. Bei der äquimolaren Umsetzung von **2a** unter Zugabe *eines* Äquivalents Base erhielt man *eine* Produktspezies, den Komplex $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{L-Lyx1A5NH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^4, \text{N}^5)]$ (**67**). Die CIS-Werte von 11.1 ppm am C4-Signal und von 7.7 ppm am C5-Signal deuteten darauf hin, dass die Koordination in einem Chelat-Fünfring über die Aminogruppe und die benachbarte Alkoholatfunktion stattfand (Tabelle 15). Der Komplex **67** ist in Abbildung 25 dargestellt.

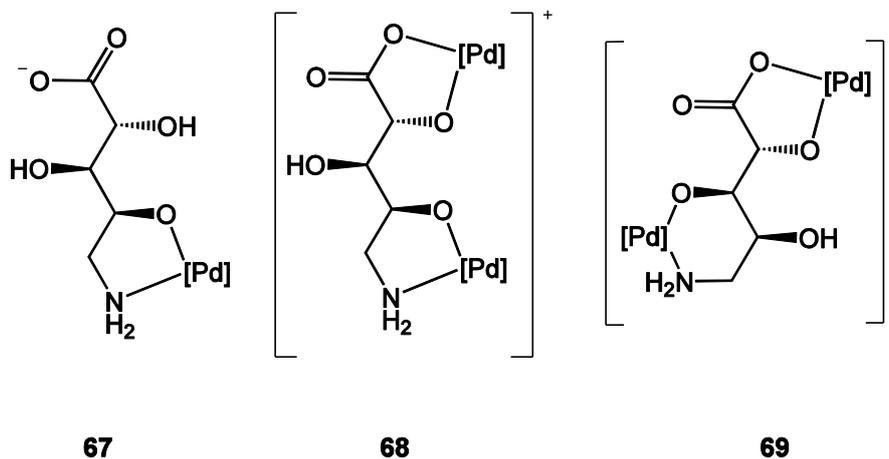


Abbildung 25: Produkte der Umsetzungen von **2a** mit **51**. [Pd] entspricht dem Pd(tmen)-Fragment.

Tabelle 15: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der 5-Amino-5-desoxy-D-lyxonsäure-Palladium(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

		C1	C2	C3	C4	C5
L-Lyx1A5N	Δ	176.2	71.4	73.1	67.3	42.6
67	Δ	179.3	76.1	73.7	78.4	50.3
	$\Delta\delta$	3.1	4.7	0.6	11.1	7.7
68	Δ	189.9	80.7	77.8	77.2	50.0
	$\Delta\delta$	13.7	9.3	4.7	9.9	7.4
69	Δ	190.4	82.1	82.7	70.0	47.4
	$\Delta\delta$	14.2	10.7	9.6	2.7	4.8

Betrachtete man die Umsetzung mit doppeltem Pd-tmen-Anteil, so konnten zwei Produkte beobachtet werden. Der Komplex $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{L-Lyx1A5NH}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^4, \text{N}^5)]$ (**67**) bildete sich zu 63%. Die CIS-Werte von 13.7 ppm für das C1-Signal und 9.3 ppm für das C2-Signal, sowie von 9.9 ppm für das C4-Signal und 7.4 ppm für das C5-Signal bestätigten die Bildung eines dimetallierten Produkts $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{L-Lyx1A5NH}_3\text{-}1\kappa^2\text{O}^{1,2}\text{:}2\kappa^2\text{O}^4, \text{N}^5)]^+$ (**68**) zu 37% (Tabelle 15). Zusätzlich wurde Verbindung **2b**, also das 1,4-Lacton des 5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorids ohne Koordination eines Palladium(II)-Fragments, beobachtet. Der Komplex **68** ist in Abbildung 25 dargestellt.

Bei weiter steigendem Pd-tmen-Anteil (Umsetzung im Molverhältnis 1:3) konnten drei Produkte beobachtet werden. Zu 80% wurde das Komplexkation $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{L-Lyx1A5NH}_3\text{-}1\kappa^2\text{O}^{1,2}\text{:}2\kappa^2\text{O}^4, \text{N}^5)]^+$ (**68**) identifiziert und zu 10% das Produkt $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{L-Lyx1A5N1,4H}_2\text{-}\kappa\text{O}^4, \text{N}^5)]$ (**67**). Zusätzlich wurde zu 10% $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{L-Lyx1A5N1,2,4H}_3\text{-}\kappa\text{O}^{1,2}\text{:}\kappa\text{O}^3, \text{N}^5)]^+$ (**69**) gebildet. Die Koordination erfolgte hier über einen Chelat-Fünfring, wobei das Palladium(II)-Fragment über die Carboxylat- und die benachbarte Alkoholatfunktion gebunden wurde. Das zweite Palladium(II)-Fragment wurde über einen Chelat-Sechsring, welcher über die Aminogruppe und eine Alkoholatfunktion gebildet wurde, koordiniert. Der Komplex **69** ist in Abbildung 25 dargestellt.

Im Anschluss wurde 5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorid (**2a**) mit dem Pd(chxn)-Fragment umgesetzt. Bei der äquimolaren Umsetzung von **2a** unter Zugabe *eines* Äquivalents Base erhielt man zu 95% den Komplex $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{L-Lyx1A5NH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^4, \text{N}^5)]$ (**70**). Die CIS-Werte betragen 11.2 ppm für das C4-Signal und 8.3 ppm für das C5-Signal. Zu 5% war der Komplex $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{L-Lyx1A4/5NH}_{-1}\text{-}\kappa^2\text{O}^4, \text{N}^5)]^+$ (**71**) zu beobachten. Hier lag die Zuckeramino­säure als 1,4-Lacton vor und koordinierte das Palladium(II)-Fragment über die Alkoholatfunktion an C3 und die Aminogruppe von C5. Die CIS-Werte betragen: 7.8 ppm für das C3-Signal und 6.2 ppm für das C5-Signal (Tabelle 16). Die Verbindungen **70** und **71** sind in Abbildung 26 dargestellt.

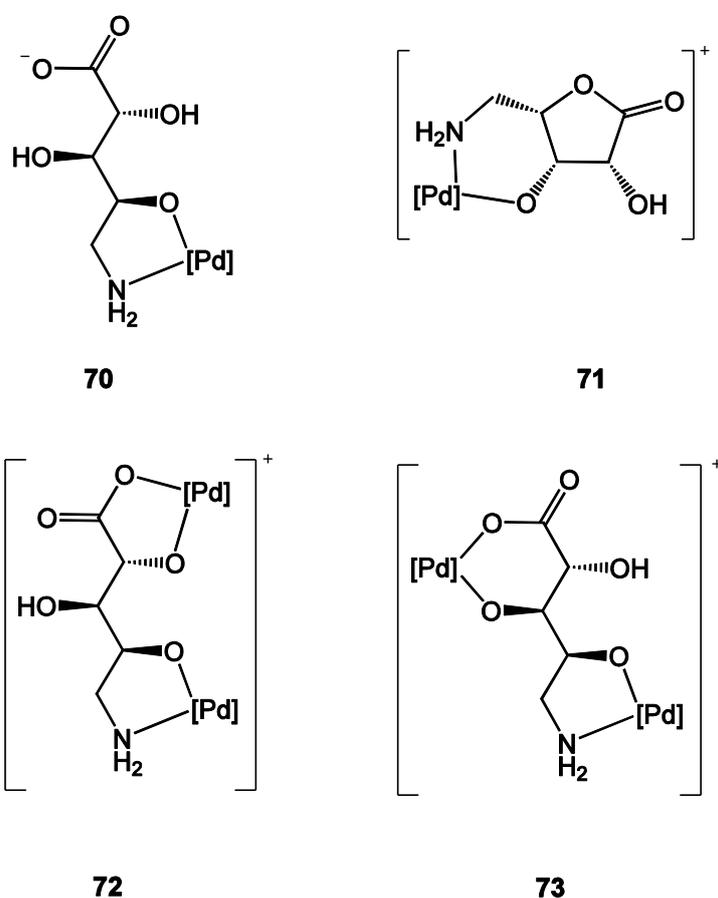


Abbildung 26: Produkte der Umsetzungen von **2a** mit **50**. [Pd] entspricht dem Pd(chxn)-Fragment.

Tabelle 16: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der 5-Amino-5-desoxy-D-lyxonsäure-Palladium(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

		C1	C2	C3	C4	C5
L-Lyx1A5N	δ	176.2	71.4	73.1	67.3	42.6
70	δ	179.5	74.0	75.0	78.5	50.9
	$\Delta\delta$	3.3	2.6	1.9	11.2	8.3
72	δ	190.0	80.5	74.8	77.6	50.5
	$\Delta\delta$	13.8	9.1	1.7	10.3	7.9
73	δ	189.8	73.7	78.9	78.0	47.7
	$\Delta\delta$	13.6	2.3	5.8	10.7	5.1
L-Lyx1A4/5N	δ	177.8	70.9	70.7	77.2	39.4
71	δ	179.3	70.9	78.5	77.6	45.6
	$\Delta\delta$	1.5	0.0	7.8	0.4	6.2

Werden die Umsetzungen mit steigendem Pd-chxn-Anteil (Umsetzungen im Molverhältnis 1:2 und 1:3) analysiert, so konnten die analogen Verbindungen zu den Untersuchungen mit Pd-tmen beobachtet werden. Bei der Umsetzung mit doppeltem Pd-chxn-Anteil wurden drei Produkte erhalten. Zu 30% bildete sich das Komplekxation $[\{\text{Pd}(\text{chxn})\}_2(\text{L-Lyx1A5NH}_{-3}-1\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa^2\text{O}^4,\text{N}^5)]^+$ (**72**), zu 65% $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{L-Lyx1A5NH}_{-2}-\kappa^2\text{O}^4,\text{N}^5)]$ (**70**) und zu 5% $[\{\text{Pd}(\text{chxn})\}_2(\text{L-Lyx1A5NH}_{-3}-1\kappa^2\text{O}^{1,3}:2\kappa^2\text{O}^4,\text{N}^5)]^+$ (**73**). Bei Produkt **70** erfolgte die Koordination über einen Chelat-Fünfring, wobei das Palladium(II)-Fragment über die Carboxylat- und die benachbarte Alkoholatfunktion koordinierte. In den dimetallierten Produkten **72** und **73** wurde das erste Palladium(II)-Fragment analog zu Verbindung **70** gebunden. Das zweite Palladium(II)-Fragment wurde im Fall von Komplex **72** in einem Chelat-Fünfring über die Carboxylat- und die Alkoholatfunktion an C2, im Fall von Komplex **73** in einem Chelat-Sechsring über die Carboxylat- und die Alkoholatfunktion an C3 gebunden. Die CIS Werte sind in Tabelle 16 dargestellt. Die Verbindungen **72** und **73** sind in Abbildung 26 dargestellt. Betrachtete man die Umsetzung mit dreifachem Pd-chxn-Anteil, so konnten nochmals die Produkte **70** zu 24% und **72** zu 76% beobachtet werden.

2.2.1.4 2-Amino-2-desoxy-D-xylonsäure (15)

Im folgenden Kapitel soll das Natriumsalz der Zuckeraminosäure Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat (**15**), deren Synthese in Kapitel 2.1.2 vorgestellt wurde, untersucht werden. Zunächst sollten die Umsetzungen von **15** mit Pd-tmen betrachtet werden. Es wurden Umsetzungen in den folgenden molaren Verhältnissen durchgeführt: 1:1, 1:2 und 1:3 mit steigendem Pd-tmen-Anteil und diese Umsetzungen mit Zugabe von jeweils einem Äquivalent Säure, sowie die Umsetzung im Molverhältnis 1:1 mit Zugabe von zwei Äquivalenten Säure. Auf Grund der Carboxylfunktion des Liganden musste wiederum die pH-Abhängigkeit des Koordinationsmusters untersucht werden. Durch die Zugabe von zwei Äquivalenten Säure konnte der pH-Wert der Reaktionslösung so weit gesenkt werden, dass eine Koordination über Carboxylat- und Aminogruppe stattfand.

Wurde eine Reaktion von Pd-tmen und Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat (**15**) im Molverhältnis 1:1 durchgeführt, so konnte laut ^{13}C -NMR-Spektrum nur *ein* Produkt $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{D-Xyl1A2NH}_2\text{-}\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3)]$ (**74**) identifiziert werden. Die CIS-Werte betragen 5.8 ppm für das C2-Signal und 9.0 ppm für das C3-Signal. Offensichtlich fand bei einem pH-Wert von etwa 11 keine Koordination über die Carboxylatgruppe statt und die Bindung des Palladium(II)-Fragments mit der Alkoholatfunktion an C3 wurde bevorzugt. Verbindung **74** ist in Abbildung 27 dargestellt. Die CIS-Werte sind in Tabelle 17 dargestellt.

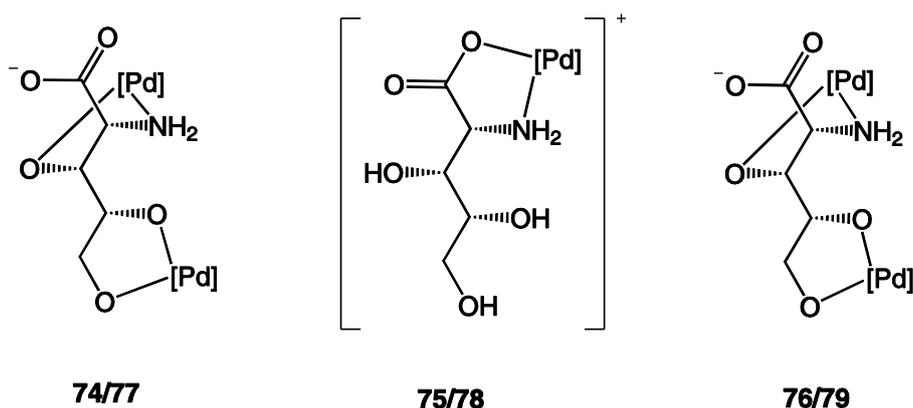


Abbildung 27: Produkte der Umsetzungen von **15** mit **50** bzw. **51**. [Pd] entspricht dem Pd(tmen)- bzw. Pd(chxn)-Fragment.

Tabelle 17: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der 2-Amino-2-desoxy-D-xylonsäure-Palladium(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

		C1	C2	C3	C4	C5
D-Xyl1A2N	δ	180.9	58.3	72.8	72.9	62.9
74	δ	176.9	64.1	81.8	75.0	63.8
	$\Delta\delta$	-4.0	5.8	9.0	2.1	0.9
75	δ	184.0	62.3	70.4	72.8	63.6
	$\Delta\delta$	3.1	4.0	-2.4	-0.1	0.7
76	δ	178.6	62.8	82.8	82.3	70.5
	$\Delta\delta$	-2.3	4.5	10.0	9.4	7.6
77	δ	177.2	65.1	82.7	74.7	63.9
	$\Delta\delta$	-3.7	6.8	9.9	1.8	1.0
78	δ	184.0	61.8	70.8	72.8	63.1
	$\Delta\delta$	3.1	3.5	-2.0	-0.1	0.2
79	δ	178.7	63.0	83.4	82.4	70.9
	$\Delta\delta$	-2.2	4.7	10.6	9.5	8.0

Wurde diese Reaktion unter Zugabe *eines* Äquivalents Säure wiederholt, so erhielt man zu 77% Komplex **74**. Zu 23% wurde das Komplexkation $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{D-Xyl1A2NH}_{-1}\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2)]^+$ (**75**) erhalten. Die Koordination verschob sich von der Alkoholatfunktion an C3 hin zur Carboxylatgruppe. Fügt man diesem Ansatz ein weiteres Äquivalent Säure zu, so erhielt man ausschließlich den Komplex **75**. Durch die Säurezugabe verringerte sich der pH-Wert auf etwa 7. Dadurch konnte die Alkoholatfunktion an C3 nicht mehr deprotoniert werden und die Koordination fand ausschließlich über die Carboxylatgruppe statt. Die CIS-Werte betragen 3.1 ppm für das C1-Signal und 4.0 ppm für das C2-Signal (Tabelle 17). Das Komplexkation **75** ist in Abbildung 27 dargestellt.

Erhöhte man den Pd-tmen-Gehalt (Umsetzungen im Molverhältnis 1:2 und 1:3), so erhielt man den dimetallierten Komplex $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{D-Xyl1A2NH}_{-4}\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3:2\kappa^2\text{O}^{4,5})]$ (**76**). Die beiden Palladium(II)-Fragmente wurden jeweils über einen Chelat-Fünfring gebunden. Die CIS-Werte betragen 4.5 ppm für das C2-Signal, 10.0 ppm für das C3-Signal, 9.4 ppm für das C4-Signal und 7.6 ppm für das C5-Signal. Der Komplex **76** ist ebenfalls in Abbildung 27 dargestellt. Setzte man den Umsetzungen mit doppeltem und dreifachem Palladium(II)-Gehalt jeweils *ein* Äquivalent Säure zu, so erhielt man ebenfalls als einziges Produkt Komplex **76**.

Des Weiteren wurde das Natriumsalz der Zuckeraminosäure Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat (**15**) mit dem Pd(chxn)-Fragment umgesetzt. Die Umsetzungen mit Pd(chxn) lieferten die gleichen Ergebnisse wie die Umsetzungen mit dem Pd(tmen)-Fragment. Setzte man Pd-chxn äquimolar mit Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat (**15**) um, so wurde laut ^{13}C -NMR-Spektrum der Komplex $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{D-Xyl1A2NH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3)]$ (**77**) erhalten. Die CIS-Werte betragen 6.8 ppm für das C2-Signal und 9.9 ppm für das C3-Signal. In Analogie zu vorherigen Umsetzungen fand bei einem pH-Wert von ca. 11 keine Koordination über die Säuregruppe statt und die Bindung des Palladium(II)-Fragments mit der Alkoholatfunktion an C3 wurde bevorzugt. Verbindung **77** ist in Abbildung 27 dargestellt. Die CIS-Werte sind in Tabelle 17 dargestellt.

Wurde diesem Ansatz *ein* Äquivalent Säure hinzugefügt, so wurde ausschließlich der Komplex **77** erhalten. Erst durch Zugabe von zwei Äquivalenten konnte das Komplexkation $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{D-Xyl1A2NH}_{-1}\text{-}\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2)]^+$ (**78**) erzeugt werden. Die Koordination verschob sich von der Alkoholatfunktion an C3 hin zur Carboxylatgruppe. Die CIS-Werte betragen 3.1 ppm für das C1-Signal und 3.5 ppm für das C2-Signal. Der Komplex **78** ist in Abbildung 27 dargestellt. Die CIS-Werte sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Erhöhte man den Pd-chxn-Gehalt (Umsetzungen im Molverhältnis 1:2 und 1:3), konnte der dimetallierte Komplex $[\{\text{Pd}(\text{chxn})\}_2(\text{D-Xyl1A2NH}_{-4}\text{-}1\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3:2\kappa^2\text{O}^{4,5})]$ (**79**) erhalten werden. Die beiden Palladium(II)-Fragmente wurden jeweils über einen Chelat-Fünfring gebunden, wobei das erste Pd(tmen)-Fragment über die Aminogruppe und die benachbarte Alkoholatgruppe, das zweite Palladium(II)-Fragment über zwei Alkoholatgruppen an C4 und C5 koordinierte. Die CIS-Werte betragen 4.7 ppm für das C2-Signal, 10.6 ppm für das C3-Signal, 9.5 ppm für das C4-Signal und 8.0 ppm für das C5-Signal. Der Komplex **79** ist in Abbildung 27 dargestellt. Die CIS-Werte sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Setzte man den Umsetzungen mit doppeltem und dreifachem Palladium(II)-Gehalt jeweils ein Äquivalent Säure zu, so fand man als einziges Produkt Komplex **79**.

2.2.1.5 2-Amino-2-desoxy-D-arabinonsäure (14)

Die Koordination von Palladium(II) an Natrium-2-amino-2-desoxy-D-arabinonat (**14**), deren Synthese in Kapitel 2.1.2 vorgestellt wurde, soll im Folgenden untersucht werden. Dabei wurden wiederum Ansätze mit verschiedenem Palladium(II)-Gehalt und bei verschiedenen pH-Werten untersucht.

Führte man eine Reaktion von Palladium(II) und Natrium-2-amino-2-desoxy-D-arabinonat (**14**) im Molverhältnis 1:1 durch, so wurde laut ^{13}C -NMR-Spektrum jeweils nur *ein* Produkt erhalten: $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{D-Ara1A2NH}_2\text{-}\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3)]$ (**80**) und $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{D-Ara1A2NH}_2\text{-}\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3)]$ (**81**). Die Verbindungen **80** und **81** sind in Abbildung 28 dargestellt. Die CIS-Werte sind in Tabelle 18 dargestellt.

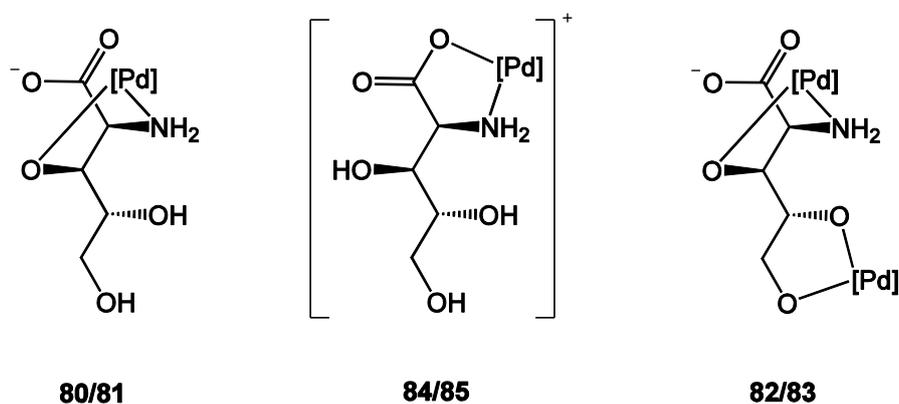


Abbildung 28: Produkte der Umsetzungen von **14** mit **50** und **51**. [Pd] entspricht dem Pd(tmen)- bzw. dem Pd(chxn)-Fragment.

Tabelle 18: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der 2-Amino-2-desoxy-D-arabinonsäure-Palladium(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

		C1	C2	C3	C4	C5
D-Ara1A2N	δ	180.3	57.7	73.8	72.8	62.9
80	δ	175.4	65.8	80.2	74.6	64.5
	$\Delta\delta$	-4.9	8.1	6.4	1.8	1.6
81	δ	175.6	65.2	81.6	74.2	64.1
	$\Delta\delta$	-4.7	7.5	7.8	1.4	1.2
82	δ	174.8	66.1	81.2	83.8	75.1
	$\Delta\delta$	-5.5	8.4	7.4	11	12.2
83	δ	175.6	65.8	82.1	83.7	73.3
	$\Delta\delta$	-4.7	8.1	8.3	10.9	10.4
84	δ	182.6	60.9	71.6	70.4	61.4
	$\Delta\delta$	2.3	3.2	-2.2	-2.4	-1.5
85	δ	183.7	61.9	72.6	71.5	63.5
	$\Delta\delta$	3.4	4.2	-1.2	-1.3	0.6

Wurde der Pd^{II} -Gehalt (Umsetzungen im Molverhältnis 1:2 und 1:3) erhöht, konnten die dimetallierten Komplexe $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{D-Ara1A2NH}_{-4-1\kappa^2\text{N}^2}, \text{O}^3:2\kappa^2\text{O}^{4,5})]$ (**82**) und $[\{\text{Pd}(\text{chxn})\}_2(\text{D-Ara1A2NH}_{-4-1\kappa^2\text{N}^2}, \text{O}^3:2\kappa^2\text{O}^{4,5})]$ (**83**) erhalten werden. Sowohl in der Umsetzung im molaren Verhältnis 1:2, als auch im Molverhältnis 1:3 war jeweils zusätzlich noch die monometallierte Komplexspezies **80** bzw. **81** zu beobachten (1:2-Umsetzung **80** 30%, **81** 50%; 1:3-Umsetzung **81** 24%). Erst in der Umsetzung im molaren Verhältnis 1:3 trat der jeweilige monometallierte Komplex in deutlich geringerem Mengenanteil im Vergleich zur dimetallierten Spezies auf. Die Verbindungen **82** und **83** sind in Abbildung 28 dargestellt. Die CIS-Werte sind in Tabelle 18 aufgeführt.

Werden die Umsetzungen unter Zugabe von jeweils *einem* Äquivalent Säure betrachtet, so konnten bei der äquimolaren Umsetzung von Natrium-2-amino-2-desoxy-D-arabinonat (**14**) mit Pd-tmen bzw. Pd-chxn wiederum die monometallierten Komplexverbindungen **80** und **81** beobachtet werden. Wurden diese Ansätze unter der Zugabe von zwei Äquivalenten Säure wiederholt konnten zwei weitere Komplexkationen gefunden werden: $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{D-Ara1A2NH}_{-1-\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2})]^+$ (**84**) und $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{D-Ara1A2NH}_{-1-\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2})]^+$ (**85**). Hierbei koordinierte das jeweilige Pd^{II} -Fragment in einem Chelat-Fünfring über Carboxylat- und Aminogruppe. Durch die Zugabe von zwei Äquivalenten Säure verringerte sich der pH-Wert

auf ca. 7. Dadurch konnte die Alkoholatfunktion an C3 nicht mehr deprotoniert werden und die Koordination fand ausschließlich über die Carboxylatgruppe statt. Diese Umsetzungen fanden allerdings nicht vollständig statt. In beiden Fällen konnte in geringer Konzentration noch Edukt beobachtet werden. Die Verbindungen **84** und **85** sind in Abbildung 28 dargestellt. Die CIS-Werte sind in Tabelle 18 dargestellt.

Wurde der Pd^{II}-Gehalt unter Zugabe eines Äquivalents Säure erhöht (Umsetzungen im Molverhältnis 1:2:1 und 1:3:1), konnten keine neuen Komplexspezies mehr beobachtet werden. Es konnten sowohl die monometallierten Produkte **81** (65%) und **80** (54%, in der 1:2:1-Umsetzung und 35% in der 1:3:1-Umsetzung) und **85** (28%, in der 1:3:1-Umsetzung mit Pd-chxn), als auch die dimetallierten Spezies **83** und **84** identifiziert werden. Allerdings trat analog zu den Umsetzungen ohne Säure erst in der 1:3:1-Umsetzung der jeweilige monometallierte Komplex in deutlich geringerem Mengenanteil im Vergleich zur dimetallierten Spezies auf.

2.2.1.6 2-Amino-2-desoxy-D-lyxonsäure (13)

Das Natriumsalz der Zuckeramino­säure Natrium-2-amino-2-desoxy-D-lyxonat (**13**), deren Synthese in Kapitel 2.1.2 vorgestellt wurde, soll im Folgenden untersucht werden. Die pH-Abhängigkeit des Koordinationsmusters verhielt sich analog zu den Liganden Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat (**15**) und Natrium-2-amino-2-desoxy-D-arabinonat (**14**).

Wurde die äquimolare Umsetzung von Natrium-2-amino-2-desoxy-D-lyxonat (**13**) mit Pd-tmen bzw. Pd-chxn analysiert, so konnte laut ^{13}C -NMR-Spektrum jeweils nur *ein* Produkt erhalten werden: $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{D-Lyx1A2NH}_2\text{-}\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3)]$ (**86**) und $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{D-Lyx1A2NH}_2\text{-}\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3)]$ (**87**). Die Komplexe **86** und **87** sind in Abbildung 29 dargestellt. Die CIS-Werte sind in Tabelle 19 dargestellt.

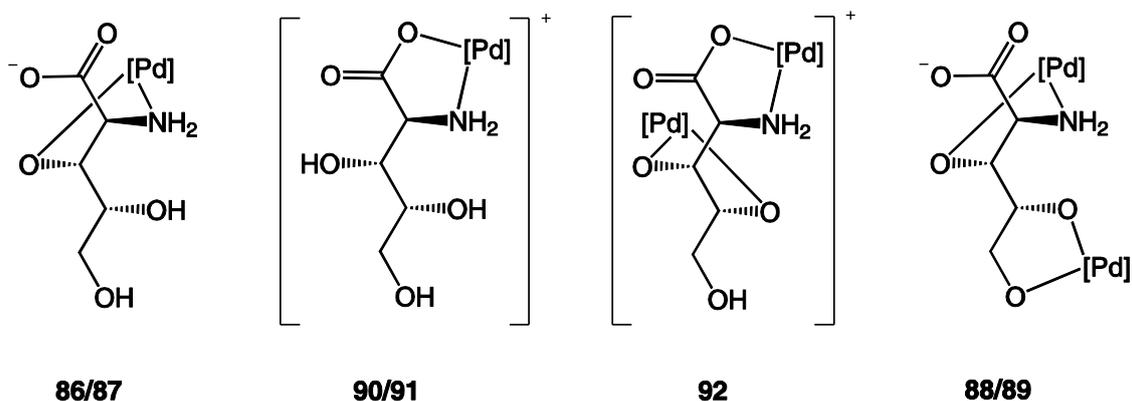


Abbildung 29: Produkte der Umsetzungen von **13** mit **50** und **51**. [Pd] entspricht dem Pd-tmen- bzw. dem Pd(chxn)-Fragment.

Tabelle 19: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der 2-Amino-2-desoxy-D-lyxonsäure-Palladium(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

		C1	C2	C3	C4	C5
D-Lyx1A2N	δ	181.0	58.7	73.3	72.1	63.8
86	δ	174.1	65.1	79.5	73.9	63.8
	$\Delta\delta$	-6.9	6.4	6.2	1.8	0.0
87	δ	178.0	65.2	81.5	74.1	64.0
	$\Delta\delta$	-3.0	6.5	8.2	2.0	0.2

2 Ergebnisse

		C1	C2	C3	C4	C5
D-Lyx1A2N	δ	181.0	58.7	73.3	72.1	63.8
88	δ	174.7	65.2	83.1	80.4	74.2
	$\Delta\delta$	-6.3	6.5	9.8	8.3	10.4
89	δ	175.6	65.7	83.7	82.1	73.3
	$\Delta\delta$	-5.4	7.0	10.4	10.0	9.5
90/91	δ	182.8	61.5	71.4	69.5	61.5
	$\Delta\delta$	1.8	2.8	-1.9	-2.6	-2.3
92	δ	184.7	64.7	82.1	77.8	64.5
	$\Delta\delta$	3.7	6.0	8.8	5.7	0.7

Wurde der Pd^{II}-Gehalt (Umsetzungen im Molverhältnis 1:2 und 1:3) erhöht, wurden die dimetallierten Komplexe $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{D-Lyx1A2NH}_{-4}-1\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3:2\kappa^2\text{O}^{4,5})]$ (**88**) und $[\{\text{Pd}(\text{chxn})\}_2(\text{D-Lyx1A2NH}_{-4}-1\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3:2\kappa^2\text{O}^{4,5})]$ (**89**) erhalten. Die beiden Palladium(II)-Fragmente wurden jeweils über einen Chelat-Fünfring gebunden, wobei das erste Pd(tmen)-Fragment über die Aminogruppe und die benachbarte Alkoholatgruppe koordinierte. Das zweite Palladium(II)-Fragment wurde über zwei Alkoholatgruppen an C4 und C5 gebunden. In der Umsetzung im Molverhältnis 1:2 waren jeweils zusätzlich noch die monometallierte Komplexspezies **86** (25%) bzw. **87** (26%) zu beobachten. Die Verbindungen **88** und **89** sind in Abbildung 29 dargestellt. Die CIS-Werte sind in Tabelle 19 dargestellt.

Wurden die Umsetzungen unter Zugabe von jeweils *einem* Äquivalent Säure analysiert, so konnten bei der Umsetzung im Molverhältnis 1:1 von Natrium-2-amino-2-desoxy-D-lyxonat (**13**) mit Pd-tmen bzw. Pd-chxn wiederum die Verbindungen **86** und **87** beobachtet werden. Durch die Zugabe von zwei Äquivalenten Säure konnten zwei weitere Komplexkationen erzeugt werden: $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{D-Lyx1A2NH}_{-1}-\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2)]^+$ (**90**) und $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{D-Lyx1A2NH}_{-1}-\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2)]^+$ (**91**). Die Koordination des jeweiligen Pd^{II}-Fragments fand in einem Chelat-Fünfring über die Carboxylatgruppe und die Aminogruppe statt. Durch die Zugabe von zwei Äquivalenten Säure konnte der pH-Wert der Reaktionslösung gesenkt und damit die Koordination über die Alkoholatfunktion an C3 unterdrückt werden. Die Verbindungen **90** und **91** sind in Abbildung 29 dargestellt. Die CIS-Werte sind in Tabelle 19 aufgeführt.

Erhöhte man den Pd^{II}-Gehalt unter Zugabe *eines* Äquivalents Säure (Umsetzungen im Molverhältnis 1:2:1 und 1:3:1), konnten sowohl die monometallierten Produkte **86** (40% in der 1:2:1 Umsetzung und 45% in der 1:3:1-Umsetzung) und **87** (55% 1:2:1-Umsetzung und 30% 1:3:1-Umsetzung) als auch die dimetallierten Spezies **88** (32% in der 1:2:1 Umsetzung und 45% in der 1:3:1-Umsetzung) und **89** (45% in der 1:2:1 Umsetzung und 70% in der 1:3:1-

Umsetzung) identifiziert werden. Allerdings trat erst in der Umsetzung im Molverhältnis 1:3:1 der jeweilige monometallierte Komplex in deutlich geringerer Konzentration im Vergleich zur dimetallierten Spezies auf. In den Umsetzungen im molaren Verhältnis 1:2:1- und 1:3:1 (28% und 10%) mit dem Pd(tmen)-Fragment konnte noch eine zusätzliche Komplexspezies identifiziert werden: $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{D-Lyx1A2NH}_3\text{-}1\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2: 2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$ (**92**). Das erste Pd^{II}-Fragment wurde in einem Chelat-Fünfring an die Carboxylat- und Aminogruppe gebunden, das zweite Pd^{II}-Fragment koordinierte an die Alkoholatgruppen von C3 und C4. Verbindung **92** ist in Abbildung 29 dargestellt. Die CIS-Werte sind in Tabelle 19 dargestellt.

2.2.1.7 2-Amino-2-desoxy-D-gluconsäure (35)

2-Amino-2-desoxy-D-hexonsäuren sollten im Folgenden auf ihre Metallbindungsstellen an Palladium(II) untersucht werden. Durch die verwandte Struktur dieser Verbindungen hauptsächlich zu den 2-Amino-2-desoxy-pentonsäuren und den Aminosäuren L-Serin und L-Threonin gilt es dabei mögliche Unterschiede und Gemeinsamkeiten der Koordinationsfähigkeit gegenüber Palladium(II) auszumachen. Wie auch bei den Umsetzungen der 2-Amino-2-desoxy-pentonsäuren musste auf Grund der Carboxylfunktion des Liganden der pH-Wert als weitere Reaktionsvariable berücksichtigt werden, da je nachdem ob die Reaktionslösung neutral oder basisch ist, unterschiedliche Koordinationsmuster erwartet werden können. Die pH-Abhängigkeit des Koordinationsmusters orientierte sich an den Untersuchungen mit den Aminosäuren L-Serin und L-Threonin, sowie den 2-Amino-2-desoxy-pentonsäuren. Durch Zugabe von *einem* oder zwei Äquivalenten Säure kann der pH-Wert der Reaktionslösung gesenkt werden, infolgedessen kann eine Koordination über die Carboxylatgruppe anstatt der Alkoholgruppe an C3 erreicht werden.

Als erstes soll die kommerziell erhältliche D-Glucosaminsäure (2-Amino-2-desoxy-D-gluconsäure) (**35**) untersucht werden. Die Koordination von D-Glucosaminsäure (**35**) an Pd-en wurde bereits von *Thomas Schwarz* in seiner Dissertation untersucht.^[34] Seine Ergebnisse stimmen im Wesentlichen mit den Ergebnissen der Umsetzungen mit Pd-chxn überein. Zunächst sollen die Umsetzungen von D-Glucosaminsäure (**35**) mit Pd-tmen untersucht werden. Wurde eine Reaktion von Pd-tmen und D-Glucosaminsäure (**35**) im Molverhältnis 1:1 durchgeführt, erhielt man laut ¹³C-NMR-Spektrum nur *ein* Produkt [Pd(tmen)(D-Gluc1A2NH₂-κ²N²,O³)] (**93**). Abbildung 30 zeigt die Struktur des Komplexes. Die CIS-Werte lagen bei 5.7 ppm für das C2-Signal und bei 12.5 ppm für das C3-Signal (Tabelle 20).

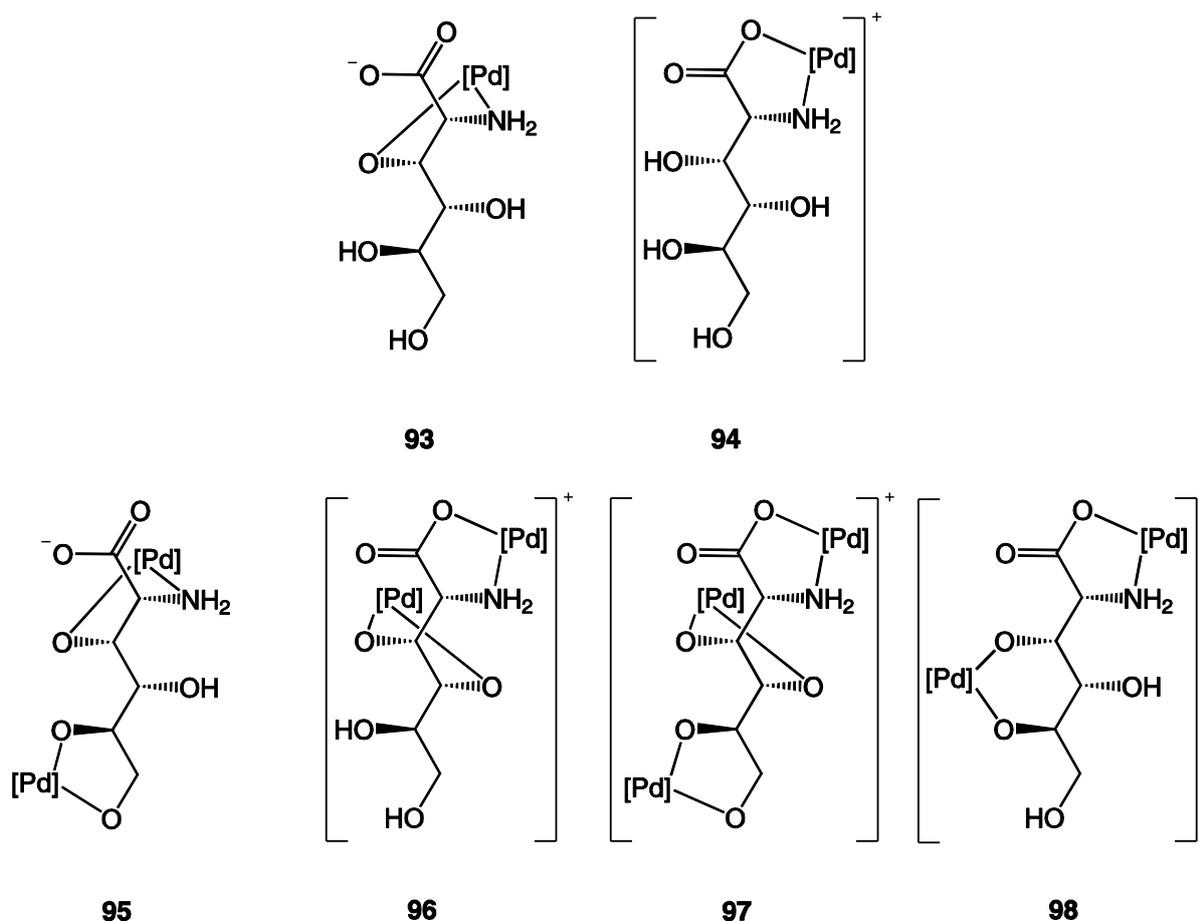


Abbildung 30: Produkte der Umsetzungen von **35** mit **51**. [Pd] entspricht dem Pd(tmen)-Fragment.

Tabelle 20: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der 2-Amino-2-desoxy-D-gluconsäure-Palladium(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
D-Gluc1A2N	δ	173.5	59.3	68.2	73.8	71.7	63.7
93	δ	176.2	65.0	80.7	73.0	73.7	61.8
	$\Delta\delta$	3.0	5.7	12.5	-0.8	2.0	-1.9
94	δ	183.4	62.5	68.7	71.8	70.7	62.5
	$\Delta\delta$	9.9	3.2	0.5	-2.0	-1.0	-1.2
95	δ	176.4	65.1	80.2	74.4	80.3	71.2
	$\Delta\delta$	2.9	5.8	12.0	0.6	8.6	7.5
96	δ	185.2	64.9	73.6	80.6	72.9	62.1
	$\Delta\delta$	11.7	5.6	5.4	6.8	1.2	-1.6
97	δ	185.2	62.6	78.8	83.3	81.8	70.6
	$\Delta\delta$	11.7	3.3	10.6	9.5	10.1	6.9
98	δ	184.4	61.5	79.0	72.5	81.5	64.8
	$\Delta\delta$	10.9	2.2	10.8	-1.3	9.8	1.1

Wurde diese Reaktion unter Zugabe eines Äquivalents Säure wiederholt, so verschob sich die Koordination von der Alkoholatfunktion an C3 hin zur Carboxylatgruppe und es entstand als einziges Produkt das Komplexkation $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{D-Gluc1A2NH}_{-1-\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2})]^+$ (**94**). Die CIS-Werte betragen 9.9 ppm für das C1-Signal und 3.2 ppm für das C2-Signal (Tabelle 20). Abbildung 30 zeigt die Struktur des Komplexes. In Abbildung 31 sind die ^{13}C -NMR-Spektren von D-Glucosaminsäure (**35**), $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{D-Gluc1A2NH}_{-2-\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3})]$ (**93**) und $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{D-Gluc1A2NH}_{-1-\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2})]^+$ (**94**) dargestellt.

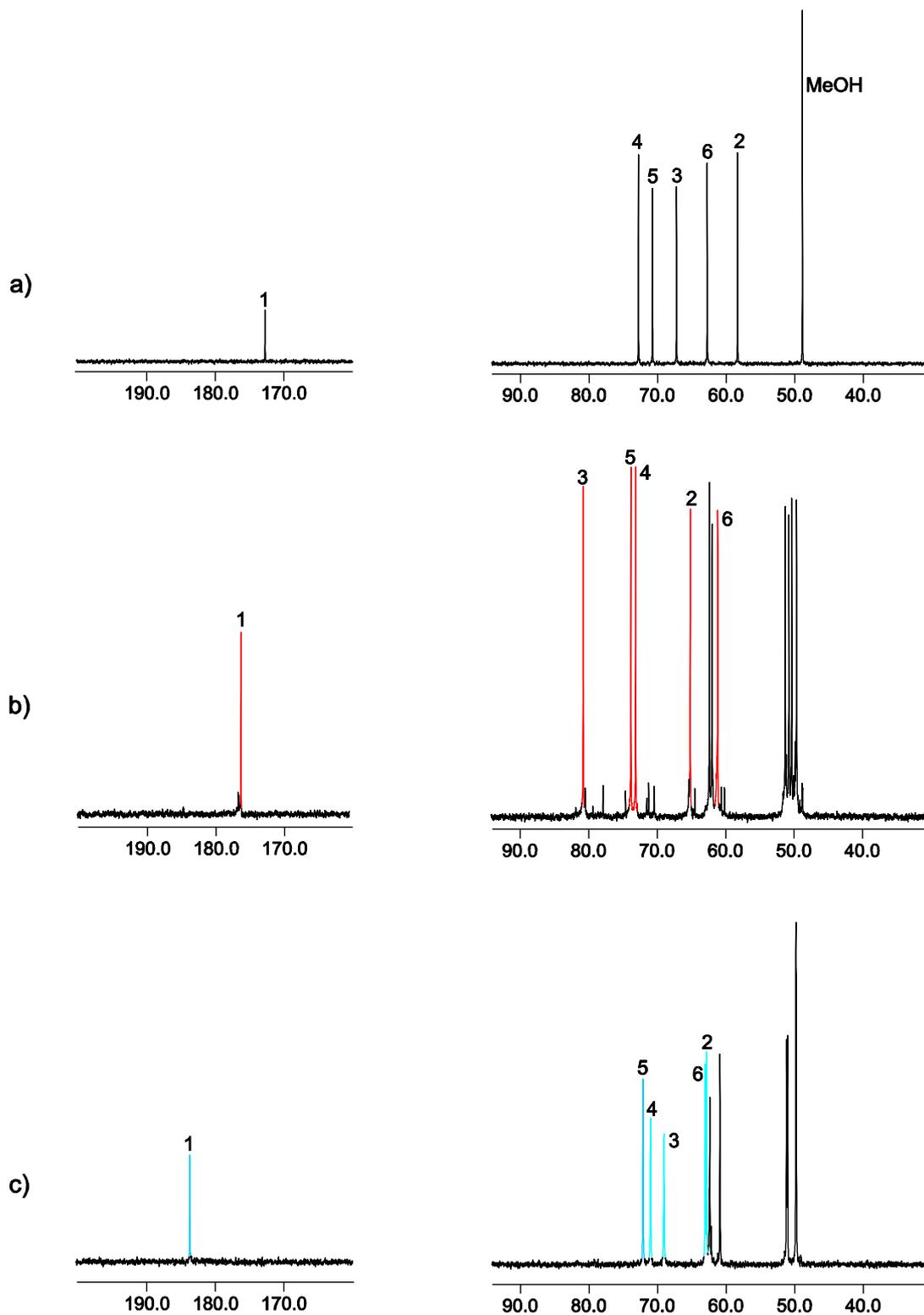


Abbildung 31: ^{13}C -NMR-Spektrum von a) D-Glucosaminsäure (**35**), b) $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{D-Gluc1A2N } 1,3\text{H}_2\text{-}\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3)]$ (**93**) (Molverhältnis 1:1) und c) $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{D-Gluc1A2N1H}_1\text{-}\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2)]^+$ (**94**) (Molverhältnis 1:1:1).

Sind die Ergebnisse der Umsetzungen im molaren Verhältnis 1:1 noch überschaubar gewesen, so änderte sich das bei Erhöhung des Pd(tmen)-Anteils. Schon bei der Umsetzung im molaren Verhältnis 1:2 wurden drei verschiedene Produkte beobachtet. Zum einen entstand der dimetallierte Komplex $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{D-Gluc1A2NH}_{-4}-1\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3:2\kappa^2\text{O}^{5,6})]$ (**95**) zu 90% (Abbildung 30). Die beiden Palladium(II)-Fragmente wurden jeweils über einen Chelat-Fünfring gebunden. Die CIS-Werte lagen bei 5.8 ppm für das C2-Signal, 12.0 ppm für das C3-Signal, 8.6 ppm für das C4-Signal und 7.5 ppm für das C5-Signal (Tabelle 20).

Des Weiteren entstanden, jeweils zu 5%, zwei Nebenprodukte: $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{D-Gluc1A2NH}_{-4}-1\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$ (**96**) und die trimetallierte Spezies $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_3(\text{D-Gluc1A2NH}_{-5}-1\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4}:3\kappa^2\text{O}^{5,6})]^+$ (**97**) (Abbildung 30). Bei den Komplekationen **96** und **97** wurden zwei bzw. drei Palladium(II)-Fragmente über jeweils einen Chelat-Fünfring gebunden. Bei beiden Komplekationen fand trotz des hohen pH-Wertes von etwa 11 eine Koordination über die Carboxylatgruppe und die Aminogruppe an C2 statt. Die weiteren Pd(tmen)-Fragmente koordinierten an zwei Alkoholatgruppen unter Ausbildung von Chelat-Fünfringen. Dies führte bei Verbindung **97** zur Absättigung aller Koordinationsstellen des Liganden. Wurde die gleiche Umsetzung unter Zugabe eines Äquivalents Säure durchgeführt, wurden drei Produkte erhalten: Das dimetallierte Hauptprodukt $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{D-Gluc1A2NH}_{-4}-1\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,5})]^+$ (**98**) zu 90% und die beiden monometallierten Nebenprodukte $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{D-Gluc1A2NH}_{-2}-\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3)]$ (**93**) zu 6% und $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{D-Gluc1A2NH}_{-1}-\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2)]$ (**94**) zu 4%. Die Nebenprodukte entsprachen den Spezies der Umsetzungen im molaren Verhältnis 1:1 und 1:1 unter Zugabe *eines* Äquivalents Säure. Bei der dimetallierten Verbindung **98** wurde das erste Palladium(II)-Fragments über Carboxylat- und Aminogruppe, das zweite Pd(tmen)-Fragment in einem Chelat-Sechsring über die Alkoholatfunktionen an C3 und C5 koordiniert. Verbindung **98** ist in Abbildung 30 dargestellt.

Bei der Betrachtung einer Umsetzung im molaren Verhältnis 1:3, konnten keine neuen Komplexspezies beobachtet werden. Als Hauptprodukt der Umsetzung erhielt man zu 74% das Produkt $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{D-Gluc1A2NH}_{-4}-1\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3:2\kappa^2\text{O}^{5,6})]$ (**95**), sowie zu 26% als Nebenprodukt $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_3(\text{D-Gluc1A2NH}_{-5}-1\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4}:3\kappa^2\text{O}^{5,6})]^+$ (**97**). Wurde eine Umsetzung im molaren Verhältnis 1:3 unter Zugabe eines Äquivalents Säure durchgeführt, so entstanden wiederum keine neuen Spezies. Als Hauptprodukt erhielt man zu 90% die trimetallierte Spezies $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_3(\text{D-Gluc1A2NH}_{-5}-1\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4}:3\kappa^2\text{O}^{5,6})]^+$ (**97**) und als Nebenprodukte jeweils zu 5% die Komplexe $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{D-Gluc1A2NH}_{-4}-1\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3:2\kappa^2\text{O}^{5,6})]$ (**95**) und $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{D-Gluc1A2NH}_{-4}-1\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$ (**96**).

Zusätzlich wurde die Zuckeraminosäure D-Glucosaminsäure (**35**) mit dem Pd(chxn)-Fragment umgesetzt. Eine Reaktion von Pd-chxn und D-Glucosaminsäure (**35**) im Molverhältnis 1:1 ergab laut ^{13}C -NMR-Spektrum ein Hauptprodukt $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{D-Gluc1A2NH}_2\text{-}\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3)]$ (**99**) zu 70% und ein Nebenprodukt $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{D-Gluc1A2NH}_2\text{-}\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^4)]$ (**100**) zu 30%, wobei Produkt **99** das Analogon zu Verbindung **93** (Umsetzung im Molverhältnis 1:1 mit Pd-tmen) darstellt. Die CIS-Werte sind in Tabelle 21 aufgelistet. Die Komplexe **99** und **100** sind in Abbildung 32 dargestellt.

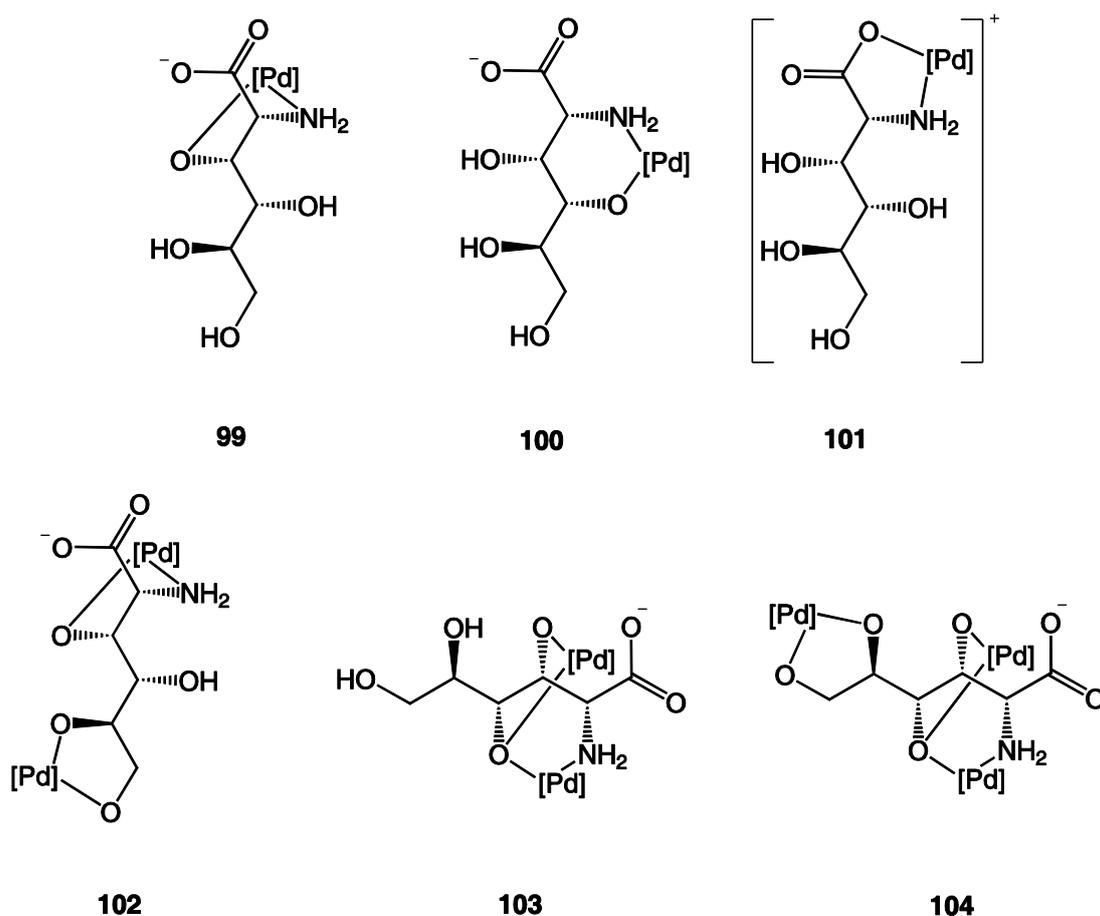


Abbildung 32: Produkte der Umsetzungen von **35** mit **50**. [Pd] entspricht dem Pd(chxn)-Fragment.

Tabelle 21: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der 2-Amino-2-desoxy-D-gluconsäure-Palladium(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
D-Gluc1A2N	δ	173.5	59.3	68.2	73.8	71.7	63.7
99	δ	176.9	65.9	81.5	73.5	73.2	63.4
	$\Delta\delta$	3.4	6.6	13.3	-0.3	1.5	-0.3
100	δ	177.6	61.4	71.0	78.1	71.7	65.1
	$\Delta\delta$	4.1	2.1	2.8	4.3	0.0	1.4
101	δ	185.0	62.2	69.9	72.7	71.6	62.2
	$\Delta\delta$	11.5	2.9	1.7	-1.1	-0.1	-1.5
102	δ	177.3	66.4	80.9	74.3	81.0	72.6
	$\Delta\delta$	3.8	7.1	12.7	0.5	9.3	8.9
103	δ	177.6	62.0	77.0	87.7	72.4	63.7
	$\Delta\delta$	4.1	2.7	8.8	13.9	0.7	0.0
104	δ	178.0	62.4	76.9	89.9	81.5	72.4
	$\Delta\delta$	4.5	3.1	8.7	16.1	9.8	8.7

Wurde diese Umsetzung mit Zugabe eines Äquivalents Säure wiederholt, bildete sich *ein* monometalliertes Produkt: $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{D-Gluc1A2NH}_{-1}-\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2)]^+$ (**101**). Die CIS-Werte lagen bei 9.9 ppm für das C1-Signal und bei 3.2 ppm für das C2-Signal. Bei einer Umsetzung im molaren Verhältnis 1:2 wurden drei verschiedene Produkte beobachtet. Als Nebenprodukte waren die Spezies der Umsetzung im Molverhältnis 1:1 zu beobachten, also die Komplexe $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{D-Gluc1A2NH}_{-2}-\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3)]$ (**99**) zu 15% und $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{D-Gluc1A2NH}_{-2}-\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^4)]$ (**100**) zu 5%. Als Hauptprodukt wurde der Komplex $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{D-Gluc1A2NH}_{-4}-1\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3:2\kappa^2\text{O}^{5,6})]$ (**102**) zu 90% erhalten. Die Komplexe sind in Abbildung 32 dargestellt.

Bei einer Umsetzung im molaren Verhältnis 1:2 unter Zugabe eines Äquivalents Säure entstanden zwei Produkte. Als Nebenprodukt wurde die schon bekannte Spezies $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{D-Gluc1A2NH}_{-2}-\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3)]$ (**99**) zu 5% identifiziert, als Hauptprodukt (95%) erhielt man den dimetallierten Komplex $[\{\text{Pd}(\text{chxn})\}_2(\text{D-Gluc1A2NH}_{-3}-\mu\text{O}^4-1\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^4-\mu\text{O}^4-2\kappa^2\text{O}^{3,4})]$ (**103**). Die Signalverschiebungen von **103** waren unerwartet für eine dimetallierte Spezies, da nur die Signale von C3 und C4 einen größeren CIS erfahren (Tabelle 21). Die daraus resultierende unkoordinierte Carboxylatgruppe war zudem unerwartet, da durch die Zugabe von Säure genau diese Koordination begünstigt werden sollte. Der Komplex **103** ist in Abbildung 32 dargestellt. Wurde der Pd-chxn-Anteil (Umsetzung im Molverhältnis 1:3) weiter gesteigert, entstanden vier Verbindungen. Zu 40% entstand der bereits bekannte dimetallierte Komplex

[$\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{D-Gluc1A2NH}_{-4}-1\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3:2\kappa^2\text{O}^{5,6})$] (**102**), als weitere Produkte konnten die Komplexe [$\text{Pd}(\text{chxn})(\text{D-Gluc1A2NH}_{-2}-\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3)$] (**99**) zu 15%, [$\text{Pd}(\text{chxn})(\text{D-Gluc1A2NH}_{-2}-\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^4)$] (**100**) zu 5% und eine neue Spezies [$\{\text{Pd}(\text{chxn})\}_3(\text{D-Gluc1A2NH}_{-3}-\mu\text{O}^4-1\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^4-\mu\text{O}^4-2\kappa^2\text{O}^{3,4}-3\kappa^2\text{O}^{5,6})$] (**104**) zu 40% beobachtet werden. Das Koordinationsmuster dieses trimetallierten Komplexes entsprach dem in Verbindung **103**, nur dass ein weiteres Palladium(II)-Fragment über einen Chelat-Fünfring an die Alkoholatfunktionen an C5 und C6 gebunden wurde. Der Komplex **104** ist in Abbildung 32 dargestellt. Wurde der gleichen Umsetzung ein Äquivalent Säure zugesetzt, so entstand als einziges Produkt die trimetallierte Spezies **104**.

2.2.1.8 2-Amino-2-desoxy-D-mannonsäure (37)

Im Folgenden soll die als Natriumsalz vorliegende Zuckeraminosäure Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat (37) untersucht werden. Die Synthese dieser Verbindung wurde bereits in Kapitel 2.1.3 dargestellt. Zunächst sollen die Umsetzungen von Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat (37) mit Pd-tmen betrachtet werden. Bei einer Umsetzung von Pd-tmen und Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat (37) im Molverhältnis 1:1 wurde laut ^{13}C -NMR-Spektrum nur *ein* Produkt $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{D-Man1A2NH}_2\text{-}\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3)]$ (105) erhalten. Die CIS-Werte lagen bei 10.4 ppm für das C2-Signal und 4.9 ppm für das C3-Signal. Der CIS-Wert für die Aminogruppe an C2 war im Vergleich mit anderen Zuckeraminosäuren ungewöhnlich hoch. Ein hoher CIS-Wert für die Aminogruppe wird auch bei den weiteren Komplexspezies gefunden (Tabelle 22). Der Komplex 105 ist in Abbildung 33 dargestellt.

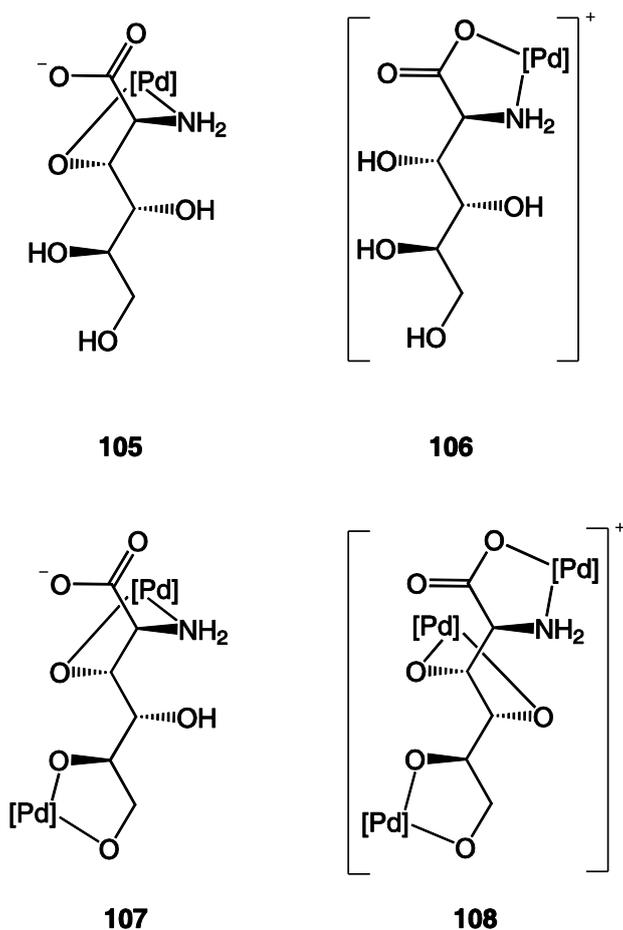


Abbildung 33: Produkte der Umsetzungen von 37 mit 51. [Pd] entspricht dem Pd(tmen)-Fragment.

Tabelle 22: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der 2-Amino-2-desoxy-D-mannonsäure-Palladium(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
D-Man1A2N	δ	181.8	57.4	72.8	71.9	71.2	62.9
105	δ	175.3	67.8	77.7	72.5	74.1	63.1
	$\Delta\delta$	-6.5	10.4	4.9	0.6	2.9	0.2
106	δ	185.0	67.9	71.6	71.5	68.9	63.2
	$\Delta\delta$	3.2	10.5	-1.2	-0.4	-2.3	0.3
107	δ	175.6	68.3	80.4	74.3	77.6	72.5
	$\Delta\delta$	-6.2	10.9	7.6	2.4	6.4	9.6
108	δ	185.9	66.2	83.8	84.6	76.7	72.2
	$\Delta\delta$	4.1	8.8	11.0	12.7	5.5	9.3

Wurde einer Umsetzung im Molverhältnis 1:1 *ein* Äquivalent Säure hinzugefügt, so erhielt man als einzige Produktspezies den Komplex $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{D-Man1A2NH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3)]$ (**105**), wie auch bei der Umsetzung ohne Säurezugabe. Um eine Koordination über die Carboxylatfunktion zu erreichen, mussten zwei Äquivalente Säure zugegeben werden. So konnte bei entsprechender Umsetzung der Komplex $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{D-Man1A2NH}_{-1}\text{-}\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2)]^+$ (**106**) beobachtet werden. Bei einer Reaktion von Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat (**41**) und Pd-tmen im molaren Verhältnis 1:2 konnte laut ^{13}C -NMR-Spektrum zu 50% der dimetallierte Komplex $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{D-Man1A2NH}_{-4}\text{-}1\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3:2\kappa^2\text{O}^{5,6})]$ (**107**) und ebenfalls zu 50% das Produkt der Umsetzung im Molverhältnis 1:1 $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{D-Man1A2NH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3)]$ (**105**) beobachtet werden. In Verbindung **107** koordinierte das erste Palladium(II)-Fragment über einen Chelat-Fünfring an die Aminogruppe an C2 und die benachbarte Alkoholatfunktion an C3. Das zweite Palladium(II)-Fragment wurde ebenfalls über einen Chelat-Fünfring von den Alkoholatfunktionen an C5 und C6 gebunden. Die Komplexspezies sind in Abbildung 33 dargestellt.

Wurde einer Umsetzung im molaren Verhältnis 1:2 *ein* Äquivalent Säure hinzugefügt, so konnten laut ^{13}C -NMR-Spektrum drei Produktspezies erhalten werden: Zu 70% wurde der dimetallierte Komplex $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{D-Man1A2NH}_{-4}\text{-}1\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3:2\kappa^2\text{O}^{5,6})]$ (**107**) und zu 12% das Produkt der Umsetzung im Molverhältnis 1:1 $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{D-Man1A2NH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3)]$ (**105**) erhalten. Als drittes Produkt, zu 18%, wurde der trimetallierte Komplex $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_3(\text{D-Man1A2NH}_{-5}\text{-}1\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4}:3\kappa^2\text{O}^{5,6})]^+$ (**108**) erhalten. Begünstigt durch die Zugabe von

Tabelle 23: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der 2-Amino-2-desoxy-D-mannonsäure-Palladium(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
D-Man1A2N	δ	181.8	57.4	72.8	71.9	71.2	62.9
109	δ	174.9	67.9	78.1	72.8	73.6	63.1
	$\Delta\delta$	-6.9	10.5	5.3	0.9	2.4	0.2
110a	δ	185.0	67.9	71.6	71.5	68.9	63.2
	$\Delta\delta$	3.2	10.5	-1.2	-0.4	-2.3	0.3
110b	δ	175.8	68.6	80.5	74.0	76.7	72.3
	$\Delta\delta$	-7.0	11.2	7.7	2.1	5.5	9.4
111	δ	176.3	62.4	76.5	84.5	81.5	72.3
	$\Delta\delta$	-5.5	5.0	3.7	12.6	10.3	9.4

Wurde einer Umsetzung im molaren Verhältnis 1:1 ein Äquivalent Säure hinzugefügt, so konnten zwei Produktspezies erhalten werden: Zu 95% der Komplex $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{D-Man1A2NH}_2\text{-}\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3)]$ (**109**), wie auch bei der Umsetzung ohne Säurezugabe. Zum anderen zu 5% begünstigt durch die Zugabe *eines* Äquivalents Säure der Komplex $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{D-Man1A2N H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2)]^+$ (**110a**). Dabei koordinierte das Pd(chxn)-Fragment in einem Chelat-Fünfring über die Carboxylatfunktion des Liganden und die benachbarte Aminogruppe. Die CIS-Werte betragen 3.2 ppm für das C1-Signal und von 10.5 ppm für das C2-Signal. Bei der Zugabe *eines* weiteren Äquivalents Säure wurde ausschließlich die Koordination über Carboxylat- und Aminogruppe gefunden. Laut ^{13}C -NMR-Spektrum wurde der dimetallierte Komplex $[\{\text{Pd}(\text{chxn})\}_2(\text{D-Man1A2NH}_4\text{-}1\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3:2\kappa^2\text{O}^{5,6})]$ (**110b**) zu 90% und zu 10% das Produkt der Umsetzung im Molverhältnis 1:1 $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{D-Man1A2NH}_2\text{-}\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3)]$ (**109**) bei einer Umsetzung im molaren Verhältnis 1:2 erhalten. In Verbindung **110b** wurde das erste Palladium(II)-Fragment über einen Chelat-Fünfring an die Aminogruppe und die benachbarte Alkoholatfunktion gebunden. Das weitere Palladium(II)-Fragment wurde an die Alkoholatfunktionen an C5 und C6 gebunden. Wiederholte man nun den Ansatz im molaren Verhältnis 1:2 mit Zugabe *eines* Äquivalents Säure, so erhielt man laut ^{13}C -NMR-Spektrum drei Komplexspezies: Zum einen die schon bekannten Komplexspezies **109** (27%) und **110b** (45%), außerdem einen trimetallierten Komplex $[\{\text{Pd}(\text{chxn})\}_3(\text{D-Man1A2NH}_3\text{-}\mu\text{O}^4\text{-}1\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^4\text{-}\mu\text{O}^4\text{-}2\kappa^2\text{O}^{3,4}\text{-}3\kappa^2\text{O}^{5,6})]$ (**111**) zu 28%. Das erste Palladium(II)-Fragment koordinierte über einen Chelat-Sechsring an die Aminogruppe an C2 und die

Alkoholatfunktion an C4. An diese Alkoholatfunktion wurde zusätzlich ein zweites Palladium(II)-Fragment über einen Chelat-Fünfring mit der Alkoholatfunktion an C3 gebunden. Das dritte Pd(chxn)-Fragment koordinierte wie gewohnt in einem Chelat-Fünfring an die noch freien Alkoholatgruppen an C5 und C6. Die daraus resultierende unkoordinierte Carboxylatgruppe war zudem unerwartet, da durch die Zugabe von Säure genau diese Koordination begünstigt werden sollte. Dieses Koordinationsmuster konnte schon bei der Umsetzung von D-Glucosaminsäure (**35**) mit Pd-chxn beobachtet werden. Wurde die Pd-chxn-Konzentration weiter erhöht, wurden laut ^{13}C -NMR-Spektrum zu 75% der dimetallierten Komplex $[\{\text{Pd}(\text{chxn})\}_2(\text{D-Man1A2NH}_{-4}-1\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3:2\kappa^2\text{O}^{5,6})]$ (**110**) und zu 25% die Komplexspezies $[\{\text{Pd}(\text{chxn})\}_3(\text{D-Man1A2NH}_{-3}-\mu\text{O}^4-1\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^4-\mu\text{O}^4-2\kappa^2\text{O}^{3,4}-3\kappa^2\text{O}^{5,6})]$ (**111**) erhalten. Bei Zugabe *eines* Äquivalents Säure zu einer Umsetzung im molaren Verhältnis 1:3 wurde **110** zu 73% erhalten. Komplex **111** wurde zu 27% beobachtet. Die Komplexe sind in Abbildung 34 dargestellt.

2.2.1.9 2-Amino-2-desoxy-D-idonsäure (36)

Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat (**36**), deren Synthese in Kapitel 2.1.3 dargestellt ist, soll im Folgenden untersucht werden. Bei einer Reaktion von Pd-tmen und Pd-chxn mit Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat (**36**) im Molverhältnis 1:1 konnte laut ^{13}C -NMR-Spektrum jeweils nur *ein* Produkt $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{D-Ido1A2NH}_2\text{-}\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3)]$ (**112**) und $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{D-Ido1A2NH}_2\text{-}\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3)]$ (**113**) erhalten werden. Die Komplexe **112** und **113** sind in Abbildung **35** dargestellt. Die CIS-Werte der Komplexe sind in Tabelle 24 aufgelistet.

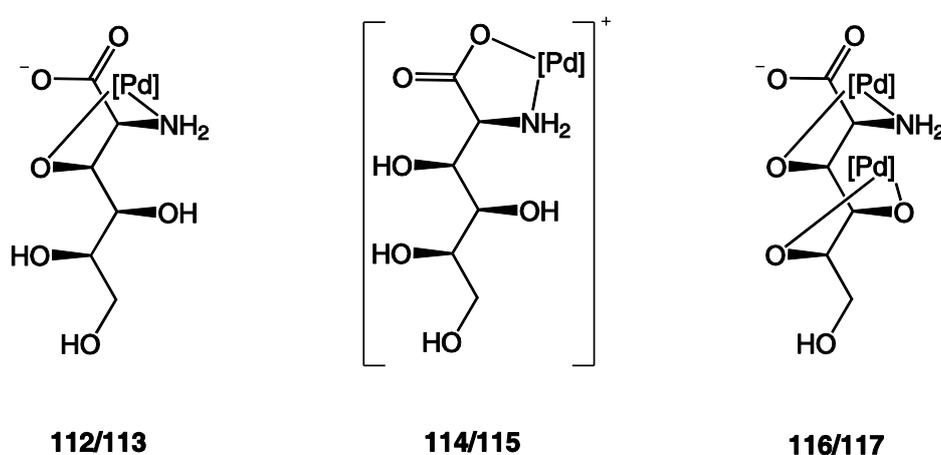


Abbildung 35: Produkte der Umsetzungen von **36** mit **50** und **51**. [Pd] entspricht dem Pd(tmen)- bzw. Pd(chxn)-Fragment.

Tabelle 24: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der 2-Amino-2-desoxy-D-idonsäure-Palladium(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
D-Ido1A2N	δ	181.2	58.0	73.3	71.8	72.5	63.4
112	δ	176.8	64.2	82.1	73.0	73.1	64.2
	$\Delta\delta$	-4.4	6.2	8.8	1.2	0.6	0.8
113	δ	177.0	64.7	82.6	72.8	72.9	63.2
	$\Delta\delta$	-4.2	6.7	9.3	1.0	0.4	-0.2
114	δ	184.0	61.7	72.5	71.3	72.0	63.1
	$\Delta\delta$	2.8	3.7	-0.8	-0.5	-0.5	-0.3

2 Ergebnisse

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
D-Ido1A2N	δ	181.2	58.0	73.3	71.8	72.5	63.4
115	δ	184.8	61.8	72.5	71.5	72.0	63.1
	$\Delta\delta$	3.6	3.8	-0.8	-0.3	-0.5	-0.3
116	δ	179.0	62.9	81.4	82.9	78.7	66.2
	$\Delta\delta$	-2.2	4.9	8.1	11.1	6.2	2.8
117	δ	179.0	62.9	81.8	83.6	79.0	66.9
	$\Delta\delta$	-2.2	4.9	8.5	11.8	6.5	3.5

Die monometallierten Komplexe $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{D-Ido1A2NH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3)]$ (**112**) und $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{D-Ido1A2NH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3)]$ (**113**) wurden ebenfalls bei einer Umsetzung im molaren Verhältnis 1:1 bei Zugabe *eines* Äquivalents Säure beobachtet. Setzte man dieser Umsetzung noch *ein* weiteres Äquivalent Säure zu, so konnte die Alkoholfunktion an C3 nicht mehr deprotoniert werden und das Pd(tmen)-Fragment koordinierte über Carboxylat- und Aminogruppe. Die CIS-Werte für die Aminogruppe lagen bei 3.7 ppm, die CIS-Werte für die Carboxylatgruppe bei 2.8 und 3.6 ppm (Tabelle 24). Die Verbindungen $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{D-Ido1A2NH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2)]^+$ (**114**) und $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{D-Ido1A2NH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2)]$ (**115**) sind in Abbildung 35 dargestellt.

Wurde die Palladium(II)-Menge auf das Doppelte (Umsetzung im Molverhältnis 1:2) erhöht, wurde jeweils ein dimetallierter Komplex gebildet: $[\{\text{Pd}(\text{chxn})\}_2(\text{D-Ido1A2NH}_{-4}\text{-}1\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3:2\kappa^2\text{O}^{4,5})]$ (**116**) und $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{D-Ido1A2NH}_{-4}\text{-}1\kappa^2\text{N}^2, \text{O}^3:2\kappa^2\text{O}^{4,5})]$ (**117**). Dabei koordinierte die Zuckeramino-säure die beiden Palladium(II)-Fragmente jeweils über die Aminogruppe an C2 und die Alkoholatgruppe an C3, sowie über die Alkoholatgruppen an C4 und C5. Wurde einer Reaktion im molaren Verhältnis 1:2 *ein* Äquivalent Säure zugesetzt, so erhielt man wieder die Komplexe **117** und **116**. Im Fall von Pd-tmen konnte zu 50% noch das 1:1 Produkt **112** beobachtet werden. Erhöhte man den Palladium(II)-Gehalt weiter (Umsetzung im Molverhältnis 1:3), so ließen sich wiederum nur die Komplexe **117** und **116** beobachten. Auch bei Zugabe eines Äquivalents Säure konnten keine neuen Produktspezies identifiziert werden. Es entstanden abermals die Komplexe **117** und **116**.

2.2.1.10 N-Acetylneuraminsäure (118)

N-Acetylneuraminsäure, das häufigste Derivat der Sialinsäure, ist im Gegensatz zu den in den vorherigen Kapiteln vorgestellten Zuckeramino-säuren käuflich erhältlich und dadurch besonders gut zugänglich. *N*-Acetylneuraminsäure ist eine C₉ 2-Keto-3-desoxy-zuckersäure, die formal durch Addition von Pyruvat und *N*-Acetyl-mannosamin entsteht. In wässriger Lösung liegt sie hauptsächlich in der β -Pyranoseform (²C₅-Konformation) vor. Die Carbonylgruppe an C2 bildet ein cyclisches Hemiacetal mit der Alkoholgruppe an C6. Folglich sind die Kohlenstoffatome 7, 8 und 9 außerhalb des Pyranoserings.^[35] Die große Stabilität der β -Pyranoseform in der ²C₅-Konformation kann durch die damit verbundene äquatoriale Stellung aller großen Substituenten erklärt werden. Bei einem pH-Wert von 2 können jedoch auch weitere Formen durch Anomerisation entstehen (Abbildung 36).^[36]

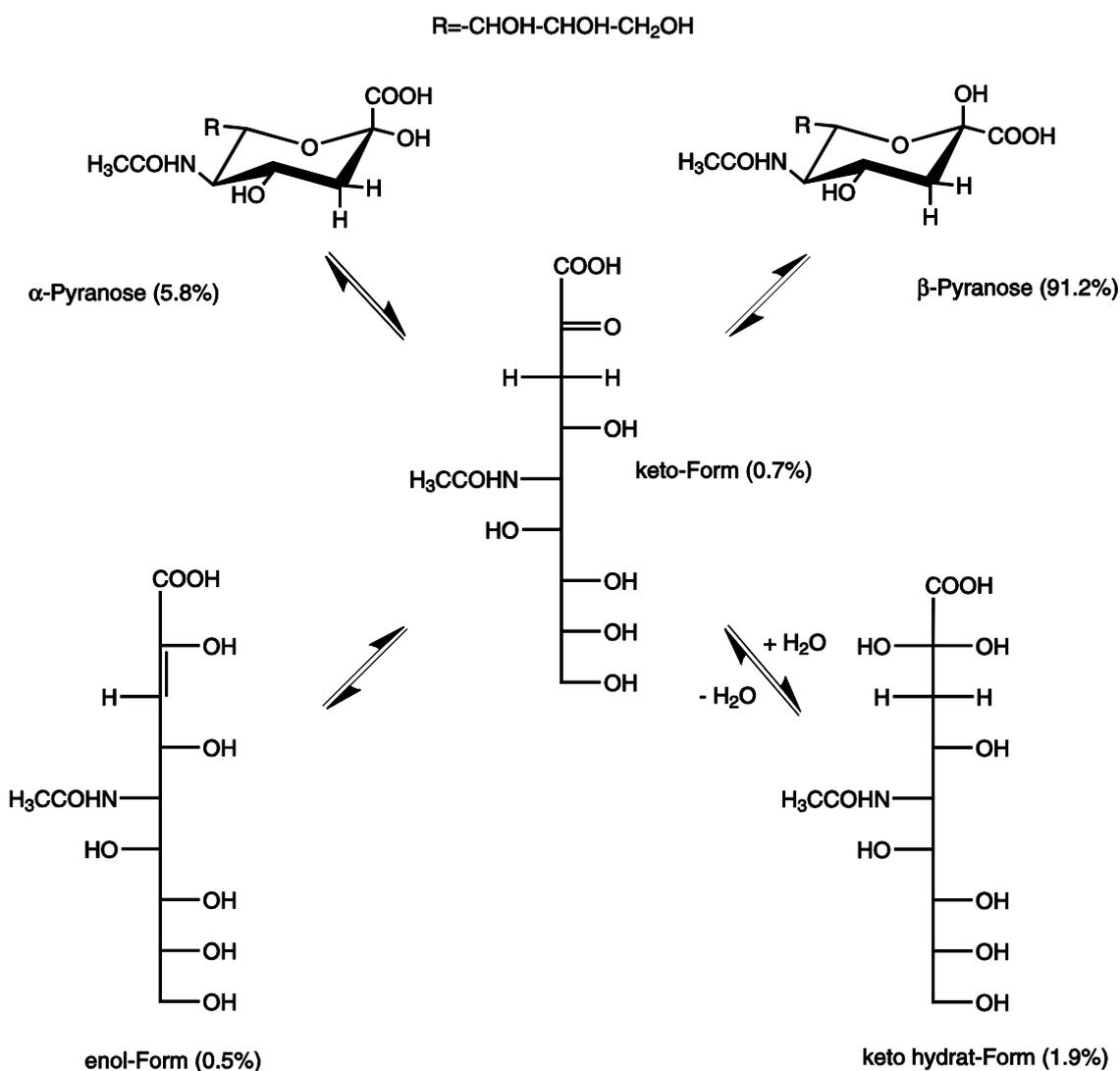


Abbildung 36: *N*-Acetylneuraminsäure (118), Konformer- und Anomerie-Verteilung bei pH 2.^[36]

Es wurden Umsetzungen von *N*-Acetylneuraminsäure (**118**) mit Pd-tmen und Pd-chxn untersucht und dabei Reaktionen mit folgenden Molverhältnissen durchgeführt: 1:1, 1:2, 1:3 und 1:5 mit steigendem Pd-tmen- bzw. Pd-chxn-Anteil. Zusätzlich wurde die Umsetzung im molaren Verhältnis 1:2 unter Zusatz von *einem* Äquivalent Natronlauge untersucht. Auf Grund der schlechten ^{13}C -NMR-Spektrenqualität konnten die Umsetzungen mit Pd-chxn in den molaren Verhältnissen 1:3 und 1:5 nicht analysiert werden.

Wurde eine Reaktion von *N*-Acetylneuraminsäure (**118**) mit Pd-tmen oder Pd-chxn im Molverhältnis 1:1 durchgeführt, so wurden jeweils als einziges Produkt der monometallierte Komplex $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{NeuNAcH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{1,2})]$ (**119**) oder $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{NeuNAcH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{1,2})]$ (**122**) erhalten. Dabei wurde das Palladium(II)-Fragment über einen Chelat-Fünfring von der Carboxylatgruppe an C1 und der Alkoholatgruppe an C2 koordiniert. Der Komplex **119** ist in Abbildung 37 dargestellt. Die CIS-Werte der Komplexe sind in Tabelle 25 aufgelistet. Vergleich man nun die Kopplungskonstanten der freien *N*-Acetylneuraminsäure in der β -Pyranoseform (${}^2\text{C}_5$ -Konformation) mit den Werten für Verbindung **119** (Tabelle 26), so konnte auf Grund der großen Übereinstimmung von einer Koordination an die β -Pyranose in der ${}^2\text{C}_5$ -Konformation ausgegangen werden.

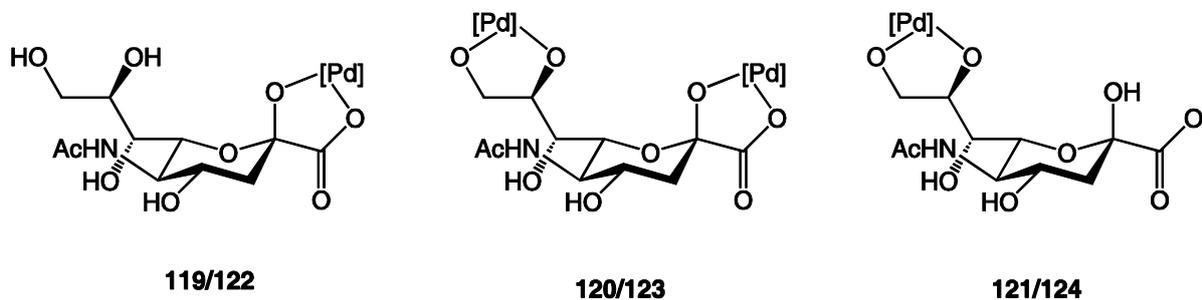


Abbildung 37: Produkte der Umsetzungen von **118** mit **50** bzw. **51**. [Pd] entspricht dem Pd(tmen)- bzw. Pd(chxn)-Fragment.

Tabelle 25: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der *N*-Acetylneuraminsäure-Palladium(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
NeuNAc	δ	172.7	93.2	36.7	64.6	49.9	68.0	66.1	68.2	61.0	171.4	19.9
119	δ	185.3	102.1	42.0	67.3	52.9	69.5	69.0	70.9	63.4	174.8	22.3
	$\Delta\delta$	12.6	8.9	5.3	2.7	3.0	1.5	2.9	2.7	2.4	3.4	2.4
120	δ	185.8	101.1	43.0	66.9	53.6	70.3	70.1	79.0	70.7	174.8	22.4
	$\Delta\delta$	13.1	7.9	6.3	2.3	3.7	2.3	4.0	10.8	9.7	3.4	2.5
121	δ	177.9	97.2	39.7	67.2	53.8	70.2	71.5	79.4	71.4	175.3	22.9
	$\Delta\delta$	5.2	4.0	3.0	2.6	3.9	2.2	5.4	11.2	10.4	3.9	3.0
122	δ	185.7	102.5	42.5	67.9	53.2	69.6	69.5	71.3	63.9	175.3	22.7
	$\Delta\delta$	13.0	9.3	5.8	3.3	3.3	1.6	3.4	3.1	2.9	3.9	2.8
123	δ	186.6	102.1	42.2	67.7	53.1	70.7	70.1	80.2	70.8	175.2	22.9
	$\Delta\delta$	13.9	8.9	5.5	3.1	3.2	2.7	4.0	12.0	9.8	3.8	3.0
124	δ	177.8	97.2	39.3	67.8	53.1	70.5	70.6	79.8	74.4	175.2	22.9
	$\Delta\delta$	5.1	4.0	2.6	3.2	3.2	2.5	4.5	11.6	13.4	3.8	3.0

Bei einer Reaktion im molaren Verhältnis von 1:2 wurde zu 38% (Pd-tmen) bzw. zu 40% (Pd-chxn) der monometallierte Komplex $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{NeuNAcH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{1,2})]$ (**119**) bzw. $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{NeuNAcH}_{-2}\text{-}\kappa\text{O}^{1,2})]$ (**122**) beobachtet.

Der dimetallierte Komplex $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{NeuNAcH}_{-4}\text{-}1\kappa^2\text{O}^{1,2}\text{:}2\kappa^2\text{O}^{8,9})]$ (**120**) bzw. $[\{\text{Pd}(\text{chxn})\}_2(\text{NeuNAcH}_{-4}\text{-}1\kappa^2\text{O}^{1,2}\text{:}2\kappa^2\text{O}^{8,9})]$ (**123**) wurde zu 62 bzw. 60% erhalten. Dabei koordinierte das erste Palladium(II)-Fragment die α -Hydroxycarbonsäure-Einheit, das zweite Palladium(II)-Fragment wurde ebenfalls über einen Chelat-Fünfring an den Alkoholatfunktionen an C8 und C9 gebunden. Auch hier wurde auf Grund der Kopplungskonstanten (Tabelle 26) von einer $^2\text{C}_5$ -Konformation des β -Pyranoserings ausgegangen. Die Komplexe sind in Abbildung 37 dargestellt.

In **Abbildung 38** sind die ^{13}C -NMR-Spektren von a) *N*-Acetylneuraminsäure. b) $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{NeuNAcH}_{-2-\kappa^2\text{O}^{1,2}})]$ (**119**) (blau) und c) $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{NeuNAcH}_{-4-1\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa^2\text{O}^{8,9}})]$ (**120**) (rot) dargestellt.

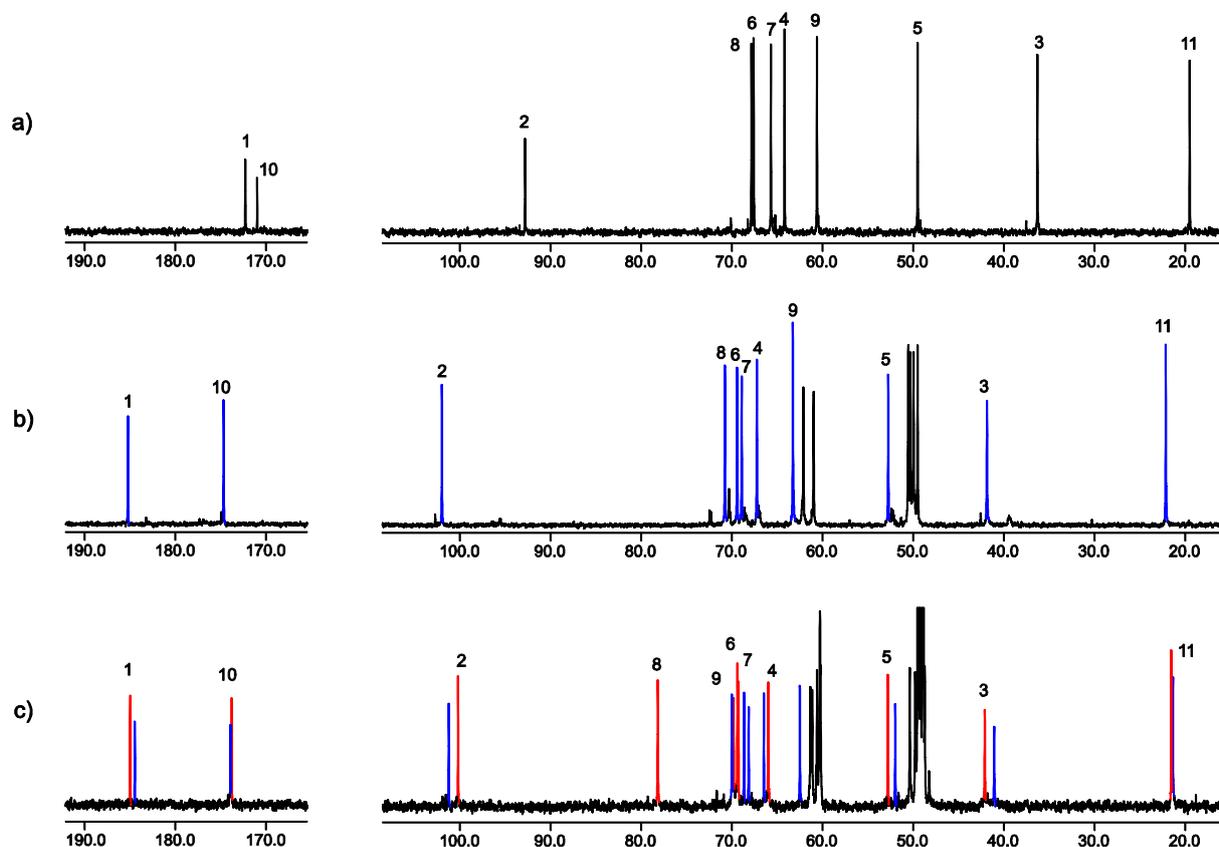


Abbildung 38: ^{13}C -NMR-Spektren von a) *N*-Acetylneuraminsäure, b) $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{NeuNAcH}_{-2-\kappa^2\text{O}^{1,2}})]$ (**119**) (blau) und c) $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{NeuNAcH}_{-4-1\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa^2\text{O}^{8,9}})]$ (**120**) (rot).

Bei einer Reaktion im molaren Verhältnis 1:2 mit Zugabe *eines* Äquivalents Base wurden zwei Produkte zu gleichen Teilen erhalten. Die dimetallierte Spezies $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{NeuNAcH}_{-4-1\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa^2\text{O}^{8,9}})]$ (**120**) und der monometallierte Komplex $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{NeuNAc8H}_{-2-\kappa^2\text{O}^{8,9}})]^-$ (**121**) konnten beobachtet werden. Im Falle von Pd-chxn wurde ausschließlich das monometallierte Komplexanion $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{NeuNAc8H}_{-2-\kappa^2\text{O}^{8,9}})]^-$ (**124**) erhalten. Dabei wurde das Palladium(II)-Fragment in einem Chelat-Fünfring von den Alkoholatgruppen an C8 und C9 koordiniert. Wurde die Pd-tmen-Konzentration weiter gesteigert, erhielt man in der Umsetzung im molaren Verhältnis 1:3 zu 17% den monometallierten Komplex $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{NeuNAcH}_{-2-\kappa^2\text{O}^{1,2}})]$ (**119**) und zu 83% den dimetallierten Komplex **120**. Erst bei einem fünffachen Pd-tmen-Überschuss konnte die

vollständige Dimetallierung beobachtet werden. Die Komplexe sind in Abbildung 37 dargestellt.

Tabelle 26: $^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) von *N*-Acetylneuraminsäure, **119**, **120** und **121**. ^1H -NMR-Spektren gemessen in D_2O .

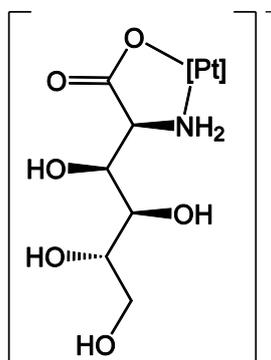
	$^2J_{3\text{a},3\text{b}}$	$^3J_{3\text{a},4}$	$^3J_{3\text{b},4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6}$	$^3J_{6,7}$	$^3J_{7,8}$	$^3J_{8,9\text{a}}$	$^3J_{8,9\text{b}}$	$^2J_{9\text{a},9\text{b}}$
NeuNAc*	-13.1	4.9	11.6	9.7	10.2	1.1	9.2	2.6	6.2	-11.8
119	-12.4	4.5	12.1	10.1	10.1	-	8.8	-	6.3	-11.7
120	-12.4	4.5	12.1	-	-	-	-	-	-	-12.4
121	-12.4	4.5	12.1	-	-	-	-	-	-	-
122	-12.1		12.1	-	-	-	9.1	2.8	6.6	-

*Kopplungskonstanten aus eigenen Messungen.

2.2.2 Synthese von Aminocarboxylpolyolato-Komplexen mit Platin(II)

Die Metalle der 10. Gruppe des Periodensystems – Nickel, Palladium und Platin – zeigen in der Oxidationsstufe +II koordinationschemisch ein ähnliches Verhalten. Es ergibt sich eine d^8 -Elektronenkonfiguration, welche im *low-spin*-Fall und der Ausbildung von quadratisch-planaren Komplexen zu diamagnetischen Verbindungen führt, die mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden können.^[37] Im folgenden Kapitel sollen die bisherigen Erkenntnisse über Aminocarboxylpolyolato-Komplexe auf ihre Vergleichbarkeit mit der Platin(II)-Chemie geprüft werden. Zur Synthese von Platin(II)-Komplexen wird Kaliumtetrachloridoplatinat(II) mit der jeweiligen Zuckeramino­säure und Natronlauge im Molverhältnis 1:1:1 umgesetzt, da auf Grund der Ergebnisse mit Palladium(II) davon ausgegangen werden kann, dass die Aminogruppe in jedem Fall an der Koordination teilnehmen wird.

Wurde D-Glucosaminsäure (**35**) mit Kaliumtetrachloridoplatinat(II) nach den oben genannten Bedingungen umgesetzt, erhielt man laut ^{13}C -NMR-Spektrum das Komplexanion $[(\text{cis-PtCl}_2)(\text{D-Gluc1A2NH}_{-1}\text{-}\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2)]^-$ (**125**) und nicht umgesetzte D-Glucosaminsäure (**35**) im Molverhältnis 1:1. Erst bei einem dreifachen Kaliumtetrachloridoplatinat(II)-Überschuss konnte kein freier Ligand mehr beobachtet werden. Platin(II) wurde dabei über einen Chelat-Fünfring an die Carboxylatgruppe und die benachbarte Aminogruppe koordiniert. Die CIS-Werte betragen 14.7 ppm für das C1-Signal und 2.9 ppm für das C2-Signal (Tabelle 27). Umsetzungen unter Zugabe von mehreren Äquivalenten Natronlauge führten nicht zur Bildung neuer Komplexverbindungen. Der Komplex **125** ist in Abbildung 39 dargestellt.



125

Abbildung 39: Produkt der Umsetzung von **35** mit Kaliumtetrachloridoplatinat(II).

Tabelle 27: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der D-Glucosaminsäure-Platin(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
D-Gluc1A2N	δ	173.5	59.3	68.2	73.8	71.7	63.7
125	δ	188.2	62.2	69.3	72.9	71.5	63.3
	$\Delta\delta$	14.7	2.9	1.1	-0.9	-0.2	-0.4

Des Weiteren wurden noch die als Natriumsalz vorliegenden Zuckeraminosäuren Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat (**36**) und Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat (**37**) mit Kaliumtetrachloridoplatinat(II) umgesetzt. Anders als bei den Untersuchungen mit D-Glucosaminsäure (**35**) wurde zusätzlich zur Umsetzung im Molverhältnis 1:1:1 hier Kaliumtetrachloridoplatinat(II) auch ohne Basenzugabe mit den Zuckeraminosäuren umgesetzt. Dabei konnte bei den Umsetzungen ohne Base wiederum die Koordination über $\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2$ beobachtet werden. Die Produkte $[(\text{cis-PtCl}_2)(\text{D-Ido1A2NH}_{-1}-\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2)]^-$ (**126**) und $[(\text{cis-PtCl}_2)(\text{D-Man1A2NH}_{-1}-\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2)]^-$ (**127**) sind in Abbildung 40 dargestellt. Da die beiden Edukte als Natriumsalz vorliegen, fand man hier, wie auch schon bei den Umsetzungen mit Palladium(II) beobachtet, für die Kohlenstoffatome der Säuren kleinere CIS-Werte von 6.0–7.0 ppm. Der CIS-Wert für die Aminogruppe der Zuckeraminosäure Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat (**36**) lagen bei 3.1 ppm. Der CIS-Wert für die Aminogruppe des Natriumsalzes der Zuckeraminosäure Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat (**37**) war, wie auch für Palladium(II), deutlich höher (11.0 ppm) (Tabelle 28).

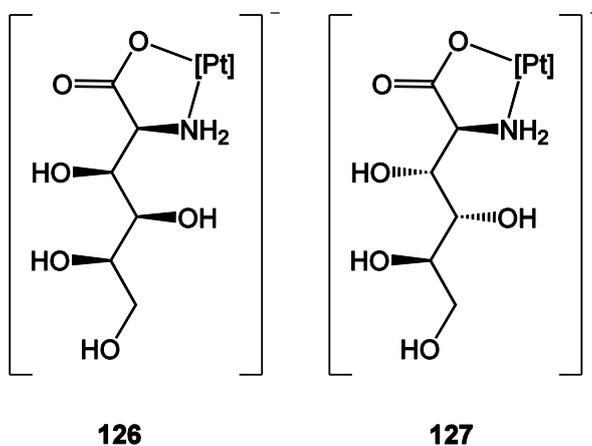


Abbildung 40: Produkte der Umsetzungen von **36** und **37** mit Kaliumtetrachloridoplatinat(II).

Tabelle 28: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der D-Idosaminsäure- und D-Mannosaminsäure-Platin(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
D-Ido1A2N	δ	181.2	58.0	73.3	71.8	72.5	63.4
126	δ	188.1	61.1	72.1	71.0	71.3	63.0
	$\Delta\delta$	6.9	3.1	-1.2	-0.8	-1.2	-0.4
D-Man1A2N	δ	181.8	57.4	72.8	71.9	71.2	62.9
127	δ	187.8	68.4	71.6	71.2	71.1	63.0
	$\Delta\delta$	6.0	11.0	-1.2	-0.7	-0.1	0.1

Fügte man nun diesen Umsetzungen *ein* Äquivalent Base zu, so wurde das Pt^{II} -Fragment in einem Chelat-Fünfring über die Aminogruppe und die Alkoholatgruppe an C3 koordiniert. Die Produkte $[(\text{cis-PtCl}_2)(\text{D-Ido1A2N1,3H-}_2\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3)]^{2-}$ (**128**) und $[(\text{cis-PtCl}_2)(\text{D-Man1A2N1,3H-}_2\text{-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^3)]^{2-}$ (**129**) sind in Abbildung 41 dargestellt. Die CIS-Werte für die Kohlenstoffatome C3 lagen bei 12.0 bzw. 7.4 ppm. Der CIS-Wert für die Aminogruppe der Zuckeraminosäure Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat (**36**) lag bei 8.0 ppm, der CIS-Wert für die Aminogruppe des Natriumsalzes der Zuckeraminosäure Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat (**37**) war, wie auch für Palladium(II), deutlich höher (12.5 ppm) (Tabelle 29).

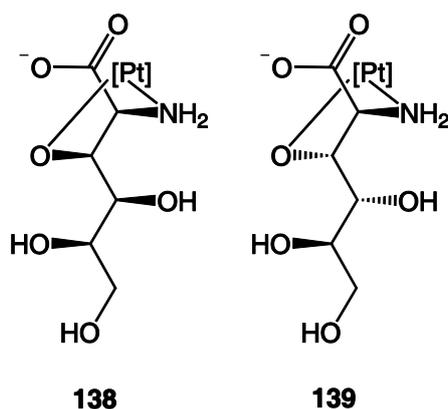


Abbildung 41: Produkte der Umsetzungen von **36** und **37** mit Kaliumtetrachloridoplatinat(II).

Tabelle 29: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der D-Idosaminsäure- und D-Mannosaminsäure-Platin(II)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
D-Ido1A2N	δ	181.2	58.0	73.3	71.8	72.5	63.4
128	δ	175.7	66.0	85.5	71.5	71.9	63.1
	$\Delta\delta$	-5.5	8.0	12.0	-0.3	-0.6	-0.3
D-Man1A2N	δ	181.8	57.4	72.8	71.9	71.2	62.9
129	δ	174.0	69.9	80.2	73.4	72.0	62.7
	$\Delta\delta$	-7.8	12.5	7.4	1.5	0.8	-0.2

2.2.3 Synthese von Aminocarboxypolyolato-Komplexen mit Cobalt(III)

Cobalt(III)-Reagenzien wurden in den letzten Jahren häufig für koordinationschemische Untersuchungen von Biomolekülen eingesetzt. Dadurch konnten vor allem im Bereich der Kohlenhydrate und Aminosäuren viele neue Erkenntnisse gewonnen werden, aus denen Regeln für ihr Koordinationsverhalten gegenüber Cobalt(III) abgeleitet werden konnten.^[38] Auf Grundlage dieser Erkenntnisse sollen nun auch Zuckeramino-säuren mit Cobalt(III)-Reagenzien umgesetzt und die Produkte analysiert werden. Zur Bildung von Aminocarboxypolyolato-Komplexen mit Cobalt(III) wurden zwei verschiedene Cobalt(III)-Fragmente verwendet, zum einen das Co(tacn)-Fragment und zum anderen das Co(tren)-Fragment. Mit 1,4,7-Triazacyclononan (tacn) als Hilfsligand an Cobalt(III) sind bereits viele ein- und mehrkernige Komplexe bekannt.^[39] Dieser stickstoffhaltige Ligand bindet dreizählig an das Cobalt(III)-atom. Bei oktaedrischer Koordination bindet er *facial*, es können also noch drei freie *faciale* Koordinationstellen am Cobalt(III) besetzt werden.

Tris-(2-aminoethyl)-amin (tren) bindet hingegen vierzählig an ein Cobalt(III)-atom. Bedingt durch eine starre Struktur wird dabei nur ein Isomer gebildet, in welchem die vier Stickstoffatome so an das Zentralmetall binden, dass zwei *cis*-ständige Positionen eines Koordinationsoktaeders unbesetzt bleiben. Als Edukt für diese Komplexe wird $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ dargestellt, welches als blaues Pulver vorliegt.^[40] Die beiden *cis*-ständigen Chlorido-Liganden können im Rahmen einer Ligandenaustauschreaktion durch einen Chelatliganden ersetzt werden.

Zunächst sollen die Umsetzungen von 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid (**1a**) und 5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorid (**2a**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-lyxonat (**13**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat (**15**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-arabinonat (**14**), D-Glucosaminsäure (**35**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat (**36**) und Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat (**37**) mit dem Co(tacn)-Fragment betrachtet werden. Grundsätzlich wurde Cobalt(II)chlorid-Hexahydrat mit 1,4,7-Triazacyclononan-Trihydrochlorid und Natronlauge mit Ligand im molaren Verhältnis 1:1:5:1 unter Zugabe von Aktivkohle umgesetzt.

Wurden die Umsetzungen von 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid (**1a**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-lyxonat (**13**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat (**36**) und Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat (**37**) mit dem Co(tacn)-Fragment nach den bereits dargestellten Bedingungen betrachtet, so wurde in allen Fällen das selbe Bindungsmuster der Zuckeramino-säure an das Co(tacn)-Fragment beobachtet. Die drei noch freien

Koordinationsstellen wurden durch Bindung der Aminogruppe und zwei Alkoholatgruppen über jeweils einen Chelat-Fünfring besetzt. Die Carboxylatgruppe nahm an der Koordination nicht teil. Die jeweiligen CIS-Werte sind in Tabelle 30 aufgeführt. Die Komplexe $[\text{Co}(\text{tacn})(\text{D-Rib1A5NH}_3\text{-}\kappa^3\text{O}^{3,4},\text{N}^5)]$ (**130**), $[\text{Co}(\text{tacn})(\text{D-Lyx1A2NH}_3\text{-}\kappa^3\text{N}^2,\text{O}^{3,4})]$ (**131**), $[\text{Co}(\text{tacn})(\text{D-Man1A2NH}_3\text{-}\kappa^3\text{N}^2,\text{O}^{3,4})]$ (**132**) und $[\text{Co}(\text{tacn})(\text{D-Ido1A2NH}_3\text{-}\kappa^3\text{N}^2,\text{O}^{3,4})]$ (**133**) sind in Abbildung 42 dargestellt.

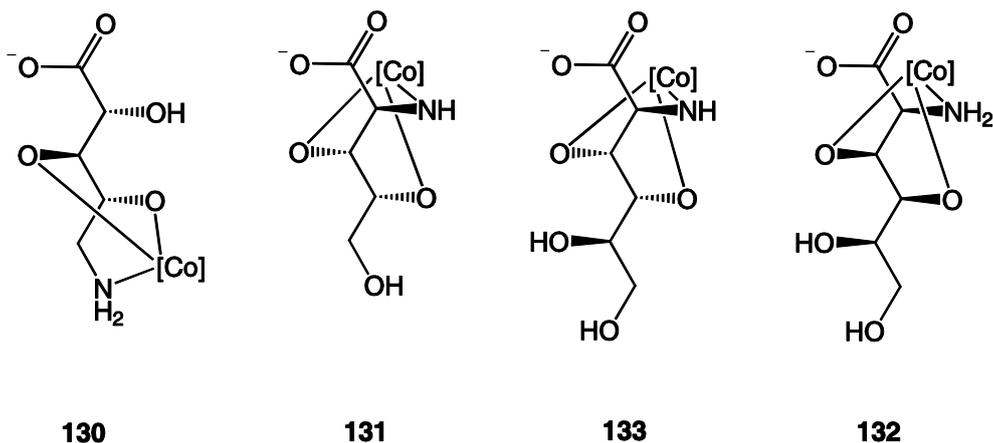


Abbildung 42: Produkt der Umsetzung von **1a**, **13**, **36** und **37** mit dem $\text{Co}(\text{tacn})$ -Fragment. $[\text{Co}]$ entspricht dem $\text{Co}(\text{tacn})$ -Fragment.

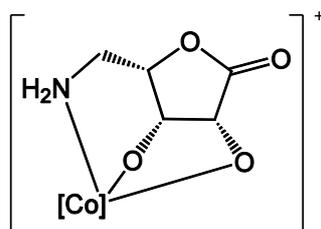
Tabelle 30: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Cobalt(III)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

		C1	C2	C3	C4	C5
D-Rib1A5N	δ	174.9	71.5	74.0	66.7	42.3
130	δ	178.3	70.9	77.6	77.9	44.3
	$\Delta\delta$	3.4	-0.6	3.6	11.2	2.0
D-Lyx1A2N	δ	178.5	56.3	70.8	69.7	61.3
131	δ	174.4	65.5	82.1	75.5	63.5
	$\Delta\delta$	-4.1	9.2	11.3	5.8	2.2

2 Ergebnisse

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
D-Man1A2N	δ	181.8	57.4	72.8	71.9	71.2	62.9
132	δ	174.2	61.9	80.2	74.7	72.1	63.2
	$\Delta\delta$	-7.0	4.5	7.4	2.8	-0.1	-0.7
D-Ido1A2N	δ	181.2	58.0	73.3	71.8	72.5	63.4
133	δ	174.9	61.5	83.5	76.3	73.8	62.9
	$\Delta\delta$	-6.3	3.5	10.2	4.5	1.3	-0.5

Wurde die Umsetzung von 5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorid (**2a**) mit dem Co(tacn)-Fragment analysiert, so erhielt man das Komplekation $[\text{Co}(\text{tacn})(\text{L-Lyx1A4/5NH}_2\text{-}\kappa^3\text{O}^{2,3},\text{N}^5)]^+$ (**134**). Bei dieser Umsetzung war der Ligand als 1,4-Lacton geschlossen und die drei noch freien Koordinationsstellen am Co(tacn)-Fragment wurden durch Bindung der Aminogruppe und der Alkoholatgruppen an C2 und C3 besetzt, wodurch ein Chelat-Sechsring und ein Chelat-Fünfring gebildet wurden. Der Komplex **134** ist in Abbildung 43 dargestellt und die CIS-Werte in Tabelle 31.



134

Abbildung 43: Produkt der Umsetzung von **2a** mit dem Co(tacn)-Fragment. [Co] entspricht dem Co(tacn)-Fragment.

Tabelle 31: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) des Cobalt(III)-Komplexes und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

		C1	C2	C3	C4	C5
L-Lyx1A4/5N	δ	177.8	70.9	70.7	77.2	39.4
134	δ	181.0	79.8	80.3	77.5	51.2
	$\Delta\delta$	3.2	8.9	9.6	0.3	11.8

Bei der Umsetzung von Natrium-2-amino-2-desoxy-D-arabinonat (**14**) mit dem Co(tacn)-Fragment wurden zwei Komplexe erhalten. Das Hauptprodukt der Reaktion war der Komplex $[\text{Co}(\text{tacn})(\text{D-Ara1A2NH-}_3\text{-}\kappa^3\text{N}^2, \text{O}^{3,4})]$ (**135**), wobei die drei noch freien Koordinationsstellen am Co(tacn)-Fragment durch Bindung der Aminogruppe und der Alkoholatgruppen an C3 und C4 besetzt wurden, wodurch jeweils ein Chelat-Fünfring gebildet wurde. Die Carboxylatgruppe an C1 nahm wiederum nicht an der Koordination teil. Als Nebenprodukt wurde das Komplexkation $[\text{Co}(\text{tacn})(\text{D-Ara1A2NH-}_2\text{-}\kappa^3\text{N}^2, \text{O}^{1,3})]^+$ (**136**) erhalten, dabei wurde die Carboxylatgruppe, die Aminogruppe und die Alkoholatgruppe an C3, jeweils über einen Chelat-Fünfring an das Co(tacn)-Fragment gebunden. Die Verbindungen **135** und **136** sind in Abbildung 44 dargestellt und die CIS-Werte in Tabelle 32.

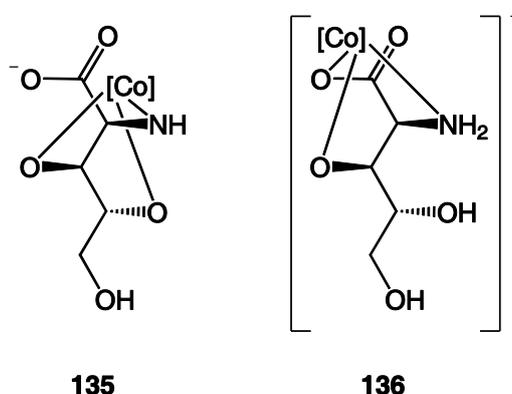


Abbildung 44: Produkte der Umsetzungen von **14** mit dem Co(tacn)-Fragment. [Co] entspricht dem Co(tacn)-Fragment.

Tabelle 32: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Cobalt(III)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

		C1	C2	C3	C4	C5
D-Ara1A2N	δ	180.3	57.7	73.9	72.8	62.9
135	δ	176.1	62.2	81.8	82.3	62.9
	$\Delta\delta$	-4.2	4.5	7.9	9.5	0
136	δ	190.7	64.4	79.2	71.2	62.0
	$\Delta\delta$	10.4	6.7	5.3	-1.6	-0.9

Setzte man Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat (**15**) und D-Glucosaminsäure (**35**) mit dem Co(tacn)-Fragment um, so erhielt man für beide Zuckeraminosäuren das selbe Bindungsmuster an das Co(tacn)-Fragment. Durch Bindung der Aminogruppe und der Alkoholatgruppen an C3 und C5 wurden die noch freien Koordinationsstellen am Cobalt(III)-Zentrum besetzt, wodurch ein Chelat-Fünfring und ein Chelat-Sechsring gebildet wurden. Die Komplexe $[\text{Co}(\text{tacn})(\text{D-Xyl1A2NH}_3\text{-}\kappa^3\text{N}^2, \text{O}^{3,5})]$ (**137**) und $[\text{Co}(\text{tacn})(\text{D-Gluc1A2NH}_3\text{-}\kappa^3\text{N}^2, \text{O}^{3,5})]$ (**138**) sind in Abbildung 45 dargestellt.

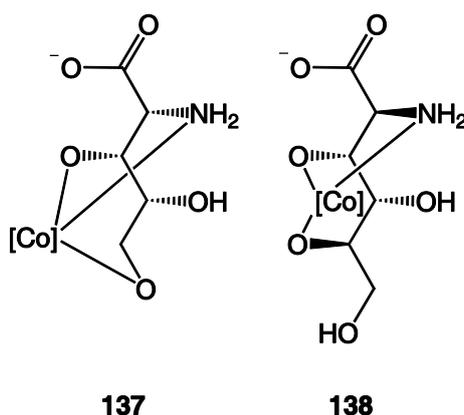


Abbildung 45: Produkte der Umsetzungen von **15** und **35** mit dem Co(tacn)-Fragment. [Co] entspricht dem Co(tacn)-Fragment.

Tabelle 33: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Cobalt(III)-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

		C1	C2	C3	C4	C5	
D-Xyl1A2N	δ	180.9	58.3	72.8	72.9	62.9	
137	δ	174.2	61.9	80.2	74.7	72.1	
	$\Delta\delta$	-6.7	3.6	7.4	1.8	9.2	
		C1	C2	C3	C4	C5	C6
D-Gluc1A2N	δ	173.5	59.3	68.2	73.8	71.7	63.7
138	δ	176.6	61.6	78.5	72.4	81.9	63.3
	$\Delta\delta$	3.1	2.3	10.3	-1.4	10.2	-0.4

Zusätzlich wurde der Ligand D-Glucosaminsäure (**35**) auch mit dem Co(tren)-Fragment umgesetzt. Der Ligand wurde mit dem Komplex $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ und Natronlauge im molaren Verhältnis 1:1:2 unter Zugabe von Aktivkohle umgesetzt. Dabei konnte der Komplex $[\text{Co}(\text{tren})(\text{D-Gluc1A2N1H}_{-1-\kappa\text{O}^1, \text{N}^2})]^{2+}$ (**139**) erhalten werden. Das Co(tren)-Fragment koordinierte in einem Chelat-Fünfring an Carboxylat- und Aminogruppe an C2. Die CIS-Werte betragen 10.7 ppm für das C1-Signal und 3.1 ppm für das C2-Signal (Tabelle 34). **139** ist in Abbildung 46, das ^{13}C -NMR-Spektrum in Abbildung 47 dargestellt.

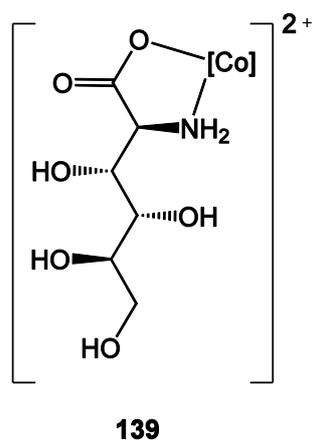


Abbildung 46: Produkt der Umsetzung von **39** mit dem Co(tren)-Fragment. [Co] entspricht dem Co(tren)-Fragment.

Tabelle 34: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) des Cobalt(III)-Komplexes und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. Kohlenstoffatome, die auf Grund einer Metallkoordination direkt gebundener Sauerstoff- oder Stickstoffatome einen CIS erfahren, sind **fett** hervorgehoben.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
D-Gluc1A2N	δ	173.5	59.3	68.2	73.8	71.7	63.7
134	δ	184.2	62.4	68.7	72.7	71.2	62.9
	$\Delta\delta$	10.7	3.1	0.5	-1.1	-0.5	-0.8

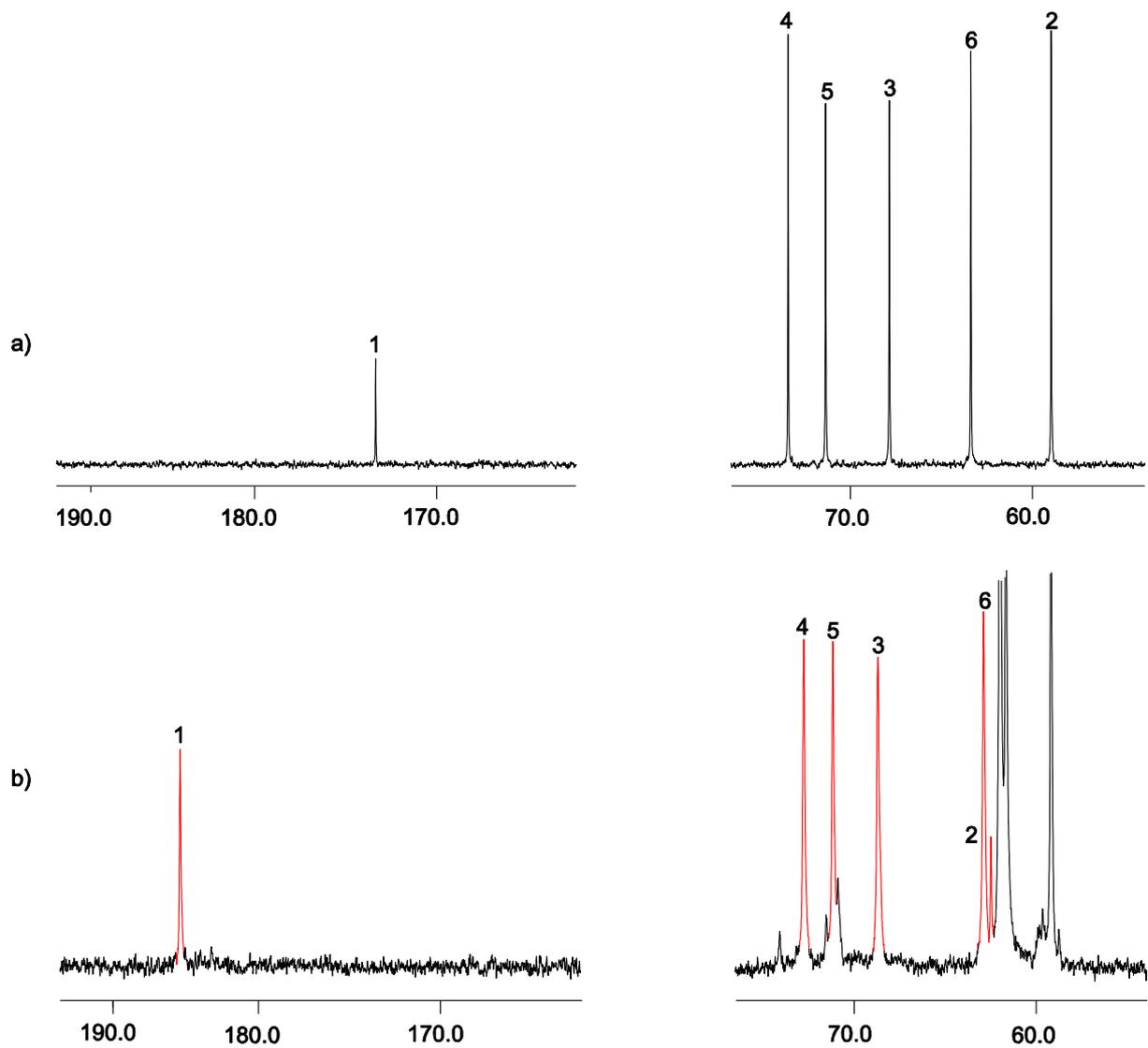


Abbildung 47: ^{13}C -NMR-Spektren von a) D-Glucosaminsäure, b) $[\text{Co}(\text{tren})(\text{D-Gluc1A2N1H}_{-1}-\kappa^2\text{O}^1, \text{N}^2)]\text{Cl}_2$ (**139**) (rot).

3 Diskussion

3.1 Umsetzungen mit Palladium(II)

In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Pd^{II}-Reagenzien zur Untersuchung der Metallbindungsstellen von Zuckeraminosäuren verwendet: Pd-chxn und Pd-tmen. Die Verwendung von Pd-tmen als zusätzliche Pd^{II}-Sonde hatte zwei Vorteile gegenüber der Verwendung von Pd-chxn. Erstens war die Pd-tmen-Lösung stabiler gegenüber der Reduktion von Palladium(II) zu Palladium(0), des Weiteren konnten durch die Verwendung von tmen als Hilfsligand am Palladium(II) Koordinationsmuster stabilisiert werden, die mit Pd-chxn nicht oder nur in geringerem Mengenanteil vorkommen.^[41] Durch den kombinierten Einsatz dieser beiden Sonden konnte eine Vielzahl unterschiedlicher Koordinationsmuster untersucht werden. Wie bereits aus den Vorarbeiten von *Thomas Schwarz* zu Aminosuckern bekannt ist, konnte auch in dieser Arbeit die Dominanz der Palladium(II)-Stickstoff- gegenüber der Alkoholato- beziehungsweise Carboxylato-Koordination bestätigt werden.^[42] Die Aminogruppe war somit in allen Fällen an der Koordination beteiligt. Je nach Position der Aminogruppe im Vergleich zur Carboxylgruppe am Grundgerüst der Zuckeraminosäure war ein anderes Koordinationsmuster zu erwarten. Durch die gezielte Einführung einer Aminogruppe an einer bestimmten Position konnte die Besetzung von Metallbindungsstellen dirigiert werden.

In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Positionen der Aminogruppe untersucht (an C2 und C5), so dass zunächst die Ergebnisse der jeweiligen Zuckeraminosäure-Gruppe gegenübergestellt werden.

3.1.1 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid (1a) und 5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorid (2a)

Bei 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid (**1a**) und 5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorid (**2a**) befindet sich die Aminogruppe am C5 des Grundgerüsts. Die beiden Zuckeraminosäure-Edukte liegen im Gleichgewicht mit ihren als 1,4-Lactone geschlossenen Formen vor. Bei basischem pH-Wert öffneten sich die Lactone allerdings, so dass die Koordination an Palladium(II) vorwiegend durch die offenkettigen Zuckersäuren stattfand. Die Aminogruppe gab den „Koordinationsstartpunkt“ vor. So ist bei einer Umsetzung von

Palladium(II) im molaren Verhältnis 1:1 und unter Zugabe *eines* Äquivalents Säure nur *eine* Metallbindungsstelle vorhanden: κ^2O^4, N^5 . Verglichen mit dem Koordinationsverhalten unsubstituierter Zucker, deren Komplexe oft viele verschiedene Metallbindungsstellen aufweisen, ist durch das Vorhandensein der Aminogruppe eine deutliche Vereinfachung festzustellen.

Bei Umsetzungen im molaren Verhältnis 1:2 und 1:3 mit steigender Palladium(II)-Konzentration konnten dimetallierte Komplexe beobachtet werden. Durch die fixierte Koordination über die Aminogruppe an C5 kommen bei einer weiteren Koordination des Palladium(II)-Fragments nur die Bindungsstellen $\kappa^2O^{1,2}$ und $\kappa^2O^{1,3}$ in Frage. Die Ausbildung eines Chelat-Fünfrings ($\kappa^2O^{1,2}$) war deutlich bevorzugt, so dass die Variante eines Chelat-Sechsrings ($\kappa^2O^{1,3}$) nur eine untergeordnete Rolle spielte.

3.1.2 2-Amino-2-desoxy-zuckersäuren und Aminosäuren – Monometallierung

Als einfachste Modellverbindungen von 2-Amino-2-desoxy-zuckersäuren wurden die beiden Aminosäuren L-Serin (**52**) und L-Threonin (**53**) untersucht. Auf Grund ihrer strukturellen Einfachheit war keine große Produktvielfalt vorhanden. Trotzdem konnten bereits an diesen Systemen wichtige Erkenntnisse gewonnen werden, die zum Verständnis der Umsetzungen mit den strukturell ähnlichen Zuckeraminosäuren Natrium-2-amino-2-desoxy-D-lyxonat (**13**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-arabinonat (**14**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat (**15**), 2-Amino-2-desoxy-D-gluconsäure (**35**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat (**36**) und Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat (**37**) beitragen. Bei diesen Verbindungen befindet sich die Aminogruppe an C2 des jeweiligen Zuckersäuregerüsts. Aus den bereits erworbenen Erkenntnissen ist anzunehmen, dass durch die Dominanz der Palladium(II)-Stickstoff-Koordination bei Umsetzungen im molaren Verhältnis 1:1 nur eine Bindungsstelle vorhanden ist: κ^2N^2, O^3 . Ein weiterer wichtiger Parameter, um bestimmte Koordinationsmuster von Zuckeraminosäuren an Palladium(II) anzureichern, ist, neben der Stöchiometrie der Umsetzung, der pH-Wert der Reaktionslösung. So kann beispielsweise durch Säurezugabe bei 2-Amino-2-desoxy-zuckersäuren der pH-Wert der Reaktionsmischung gesenkt und infolgedessen die Koordination über Alkoholatfunktionen unterdrückt und die Koordination über die Carboxylatgruppe erreicht werden (κ^2O^1, N^2). 2-Amino-2-desoxy-zuckersäuren und Aminosäuren liegen in wässriger Lösung überwiegend als Zwitterionen vor. Um beispielsweise in diesem Fall eine Koordination über die Carboxylatgruppe zu erreichen, muss der Reaktionsmischung *ein* Äquivalent Säure zugesetzt werden. Durch die Absenkung

des pH-Werts wird eine Koordination über die Alkoholgruppe verhindert, da die Basenmenge zur dafür notwendigen Deprotonierung der Hydroxyfunktion nicht ausreicht. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 48 nochmals graphisch verdeutlicht. Auf der linken Seite ist die Bindungssituation ohne Säurezugabe und auf der rechten Seite mit Säurezugabe dargestellt.

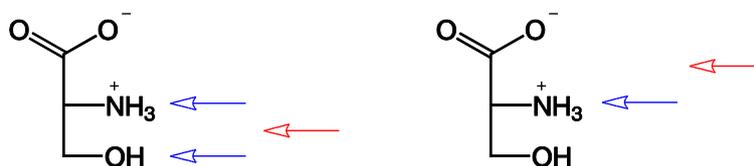


Abbildung 48: pH-Abhängigkeit des Koordinationsmusters bei 2-Amino-2-desoxy-zuckersäuren. Ein blauer Pfeil markiert die mögliche Deprotonierung. Ein roter Pfeil markiert die durch die Deprotonierung ermöglichte Bindungsstelle von Palladium(II).

Werden die Liganden als Natriumsalze eingesetzt, müssen der Reaktionsmischung zwei Äquivalente Säure zugesetzt werden, um den pH-Wert soweit abzusenken, dass eine Koordination über die Alkoholgruppe nicht mehr möglich ist. Zusammenfassend können die Metallbindungsstellen der Zuckeramino-säuren also von drei unterschiedlichen Faktoren beeinflusst werden, zum einen der Lage der Aminogruppe im Bezug auf die Carboxylgruppe, durch die Stöchiometrie der Umsetzung und durch den pH-Wert der Reaktionsmischung mit Palladium(II).

3.1.3 2-Amino-2-desoxy-zuckersäuren– Mehrfachmetallierung

Bei Umsetzungen im molaren Verhältnis 1:2 und 1:3 mit steigender Palladium(II)-Konzentration können dimetallierte Komplexe beobachtet werden. Durch die weiteren Alkoholgruppen am Zuckergrundgerüst sind verschiedene Bindungsstellen für die Mehrfachmetallierung der Zucker vorhanden. Die räumliche Anordnung der Alkoholgruppen bestimmt, welche Alkoholgruppen sich das Palladium(II)-Fragment zur Koordination aussucht: Untersuchungen an Zuckeralkoholen haben gezeigt, dass besonders stabile Komplexe mit Palladium(II) entstehen, wenn die beiden koordinierenden Alkoholgruppen *threo* zueinander stehen. Falls eine *threo*-Anordnung der Alkoholgruppen nicht vorhanden ist, werden die beiden endständigen Alkoholate koordiniert. Die geringste Stabilität eines

Palladium(II)-Komplexes wird bei *erythro*-Anordnung der Alkoholgruppen beobachtet. Diese Beobachtungen stimmen mit stereochemischen Überlegungen überein: Durch die *threo*-Konfiguration eines Diols können die voluminösen Reste des Zuckergerüsts einander ausweichen, wohingegen bei einer *erythro*-Konfiguration die Reste in eine eher ekliptische und damit ungünstige Anordnung gezwungen werden.⁴³ Die mittlere Stabilität von Komplexen mit endständiger Metallierung liegt an der kleineren sterischen Belastung. Diese Regel ist in Abbildung 49 illustriert. Findet eine Mehrfachmetallierung am Zucker statt, führt eine *erythro*-Anordnung der beiden benachbarten Chelatringe zu einer höheren Komplexstabilität als eine *threo*-Anordnung. Sind zwei benachbarte Chelatringe dennoch *threo* verknüpft, so werden meist mehrere Produkte mit ähnlicher Komplexstabilität beobachtet.

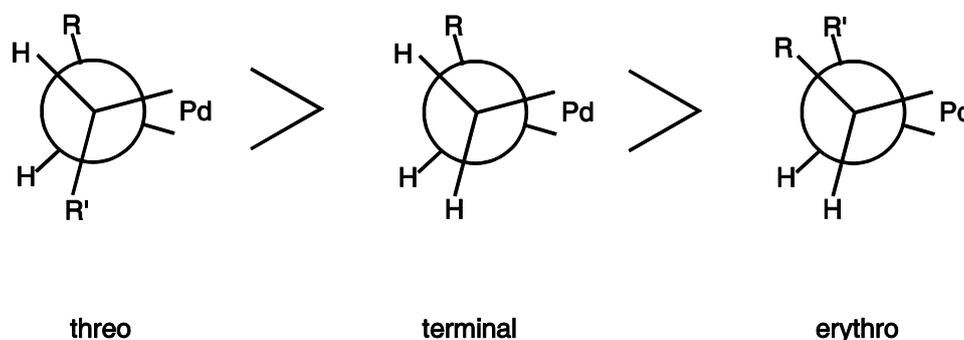


Abbildung 49: Komplexstabilitäten bei verschiedener räumlicher Anordnung (Newman-Projektion) der Alkoholgruppen.

In der folgenden Abbildung 50 sind die Zuckeraminosäuren Natrium-2-amino-2-desoxy-D-lyxonat (**13**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-arabinonat (**14**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat (**15**), 2-Amino-2-desoxy-D-gluconsäure (**35**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat (**36**) und Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat (**37**) in der Fischer-Projektion dargestellt. Die Alkoholgruppen, die *threo* zueinander angeordnet sind, wurden mit einem roten Punkt markiert. Alkoholgruppen, die mit einem blauen Punkt markiert sind, stehen *erythro* zueinander.

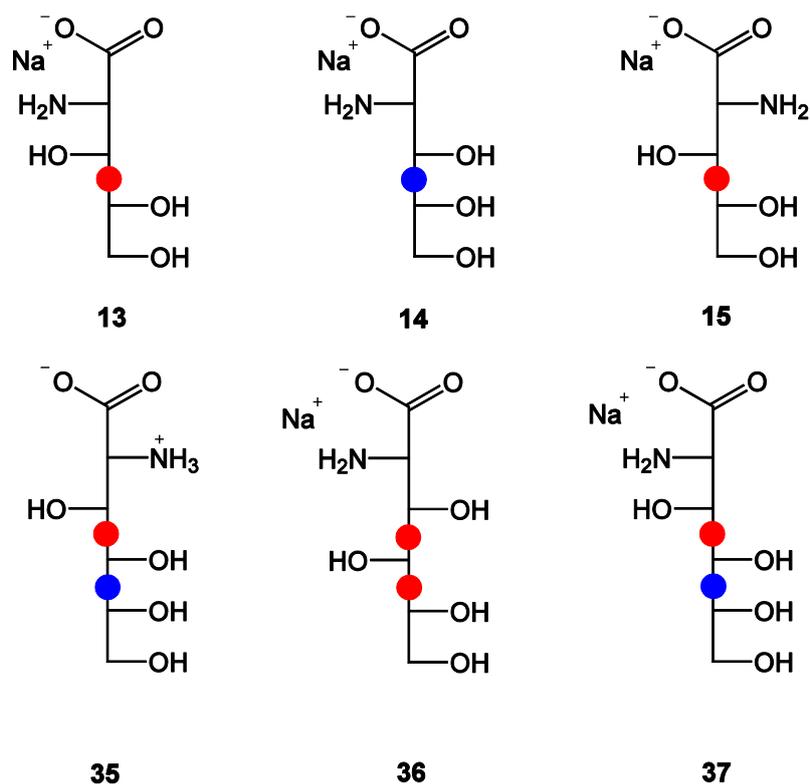


Abbildung 50: Darstellung der Zuckeramino­säuren Natrium-2-amino-2-desoxy-D-lyxonat (**13**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-arabinonat (**14**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat (**15**), 2-Amino-2-desoxy-D-gluconsäure (**35**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat (**36**) und Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat (**37**), wobei *threo* (roter Punkt) und *erythro* (blauer Punkt) angeordnete Alkoholgruppen markiert sind.

Betrachten wir zunächst die Situation der möglichen Mehrfachmetallierungen an den 2-Amino-2-desoxy-pentonsäuren. Unter der Annahme, dass das erste Pd^{II}-Fragment über $\kappa^2 N^2, O^3$ koordiniert, bleiben für die Bindung eines weiteren Pd^{II}-Fragments nur die terminale Alkoholatgruppe und die Alkoholatgruppe an C4 übrig. Man findet folglich für alle drei Zuckeramino­säuren als dimetalliertes Koordinationsmuster $1\kappa^2 N^2, O^3-2\kappa^2 O^{4,5}$. Im Fall der 2-Amino-2-desoxy-D-arabinonsäure sind die beiden Chelat-Ringe *erythro* miteinander verknüpft. Im Fall von 2-Amino-2-desoxy-D-xylonsäure und 2-Amino-2-desoxy-D-lyxonsäure sind die beiden Chelat-Ringe *threo* ausgerichtet. Trotz der damit verbundenen geringeren Komplexstabilität wurden keine weiteren Komplexspezies mit ähnlicher Stabilität beobachtet. Analysiert man die Möglichkeiten der Mehrfachmetallierung unter der Voraussetzung der durch die Zugabe von Säure begünstigten $\kappa^2 O^1, N^2$ -Koordination des ersten Pd^{II}-Fragments, so fällt auf, dass dadurch bei den Zuckeramino­säuren **13** und **15** eine Bindung über *threo*-ständige Alkoholgruppen möglich wird. Das Koordinationsmuster $1\kappa^2 O^1, N^2-2\kappa^2 O^{3,4}$ konnte

auch tatsächlich für die Zuckeraminosäure **13** beobachtet werden. Hier ist die daraus resultierende Komplexspezies besonders stabil, da die beiden benachbarten Chelat-Ringe in einer *erythro*-Anordnung ausgerichtet sind. Die entsprechende Komplexspezies für die Zuckeraminosäure **15** hätte auf Grund der *threo*-Verknüpfung der beiden Chelat-Ringe eine geringere Stabilität und wird deshalb nicht gebildet. Bei Umsetzungen von **13** unter Säurezugabe werden folglich zwei Komplexspezies mit den Koordinationsmustern $1\kappa^2N^2,O^3-2\kappa^2O^{4,5}$ und $1\kappa^2O^1,N^2-2\kappa^2O^{3,4}$ beobachtet. Im Fall von Verbindung **15** wurden trotz der *threo*-angeordneten Chelat-Ringe in der Komplexspezies $1\kappa^2N^2,O^3-2\kappa^2O^{4,5}$ keine weiteren Produkte beobachtet. In der folgenden Tabelle 35 sind nochmals die möglichen Bindungsmuster der Zuckeraminosäuren sowie das Vorkommen einer entsprechenden Komplexspezies aufgeführt.

Tabelle 35: Mögliche Bindungsmuster der Zuckeraminosäuren 2-Amino-2-desoxy-D-lyxonsäure (**13**), 2-Amino-2-desoxy-D-arabinonsäure (**14**) und 2-Amino-2-desoxy-D-xylonsäure (**15**) und das Vorkommen einer entsprechenden Komplexspezies.

	$1\kappa^2N^2,O^3-2\kappa^2O^{4,5}$	$1\kappa^2O^1,N^2-2\kappa^2O^{3,4}$
13	vorhanden	vorhanden
14	vorhanden	-
15	vorhanden	-

Nun sollen die Möglichkeiten zur Mehrfachmetallierung an 2-Amino-2-desoxy-hexonsäuren diskutiert werden. Den einfachsten Fall stellte die Zuckeraminosäure 2-Amino-2-desoxy-D-idonsäure dar. Bei einer κ^2N^2,O^3 -Koordination konnte ein weiteres Pd^{II}-Fragment durch die *threo*-ständigen Alkoholgruppen an C4 und C5 gebunden werden. Das daraus resultierende Bindungsmuster ist so stabil, dass es trotz der *threo*-Verknüpfung der beiden Chelat-Ringe als einzige Komplexspezies gebildet wurde.

Betrachtet man als nächstes die Zuckeraminosäure 2-Amino-2-desoxy-D-mannonsäure, so konnte ausgehend von einer κ^2N^2,O^3 -Koordination des ersten Pd^{II}-Fragments festgestellt werden, dass keine *threo*-ständigen Alkoholgruppen zu einer weiteren Bindung von Palladium(II) zur Verfügung stehen. Folglich fand die Koordination an die terminale Alkoholatgruppe an C6 und die Alkoholatfunktion an C5 statt. Eine weitere Komplexspezies mit dem Bindungsmuster $1\kappa^2O^1,N^2-2\kappa^2O^{3,4}-3\kappa^2O^{5,6}$ wurde beobachtet. Durch die κ^2O^1,N^2 -Koordination wird die Bindung weiterer Pd^{II}-Fragmente über die *threo*-ständigen Alkoholatgruppen an C3 und C4, sowie die Alkoholatgruppen an C5 und C6 ermöglicht.

Dieses Bindungsmuster ist besonders günstig, da alle Chelat-Ringe *erythro*-verknüpft sind. Durch die große Stabilität dieses Produkts wurde die Bildung weiterer Komplexspezies unterdrückt.

Als letztes wird die Zuckeramino-2-Amino-2-desoxy-D-gluconsäure analysiert. Sie unterscheidet sich nur in der Stellung der Aminogruppe an C2 von der Zuckeramino-2-Amino-2-desoxy-D-mannonsäure. Die große Ähnlichkeit dieser Verbindungen spiegelt sich auch in der Ähnlichkeit der mehrfachmetallierten Produkte wieder, allerdings wird dadurch auch die Komplexstabilität verändert und die Bildung weiterer Bindungsmuster begünstigt. So kann wiederum das Bindungsmuster $1\kappa^2N^2, O^3-2\kappa^2O^{5,6}$ beobachtet werden. Des Weiteren kann durch eine κ^2O^1, N^2 -Koordination des ersten Pd^{II}-Fragments die Bindung von *threo*-ständigen Alkoholatfunktionen an C3 und C4 ermöglicht werden. Dabei sind die beiden Chelat-Ringe allerdings *threo* zueinander orientiert. Eine Komplexspezies kann ausgehend von diesem Bindungsmustern noch weiter an den Alkoholatfunktionen von C5 und C6 metalliert werden. Dieser Chelat-Ring ist *erythro* zu dem benachbarten Ring orientiert. Somit ergibt sich eine geringere Komplexstabilität als bei dem analogen Produkt der 2-Amino-2-desoxy-D-mannonsäure, bei dem alle Chelat-Ringe *erythro*-verknüpft sind. Dies führt zur Bildung weiterer Komplexspezies. Da eine interne Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Alkoholatgruppe an C4 und der deprotonierten Carboxylgruppe gebildet werden kann, wird eine Komplexspezies mit dem Bindungsmuster $1\kappa^2O^1, N^2-2\kappa^2O^{3,5}$ gefunden.

Zusammenfassend lässt sich also folgendes feststellen: Die Aminogruppe gibt den „Startpunkt“ der Koordination vor. Ausgehend von dort werden die Alkoholatgruppen, die zur Mehrfachmetallierung zur Verfügung stehen, nach der Reihenfolge *threo*-ständige Alkoholatgruppen dann terminale Alkoholatgruppe besetzt. Eine Koordination an *erythro*-stehende Alkoholatgruppen konnte nicht beobachtet werden. Kann durch eine κ^2O^1, N^2 -Koordination die Bindung von *threo*-ständigen Alkoholatgruppen ermöglicht werden, so wird dieses Koordinationsmuster stabilisiert. Ein weiterer Faktor, der zur Anreicherung bestimmter Komplexspezies in Lösung beiträgt, ist die räumliche Anordnung der Chelat-Ringe zueinander. Sind benachbarte Chelat-Ringe *erythro*-verknüpft, so führt dies zu einer hohen Komplexstabilität und damit zu einer Anreicherung dieser Spezies in Lösung. Sind diese allerdings *threo*-verknüpft, so können meist mehrere Produkte mit ähnlicher Komplexstabilität beobachtet werden. Im Fall der Zuckeramino-2-Amino-2-desoxy-D-xylonsäure und 2-Amino-2-desoxy-D-idonsäure mit dem Bindungsmuster $1\kappa^2N^2, O^3-2\kappa^2O^{4,5}$ konnten trotz *threo*-Verknüpfung der beiden Chelat-Ringe keine weiteren Produkte mehr beobachtet werden. Grundsätzlich ist die Bildung von Chelat-Fünfringen bevorzugt. Kann

allerdings durch die Bildung eines Chelat-Sechsrings eine Wasserstoffbrückenbindung ausgebildet werden, können auch Chelat-Sechsringe beobachtet werden. In der folgenden Tabelle 36 sind nochmals die möglichen Bindungsmuster der Zuckeraminosäuren sowie das Vorkommen einer entsprechenden Komplexspezies aufgeführt.

Tabelle 36: Mögliche Bindungsmuster der Zuckeraminosäuren 2-Amino-2-desoxy-D-gluconsäure (**35**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat (**36**) und Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat (**37**) und das Vorkommen einer entsprechenden Komplexspezies.

	$1\kappa^2N^2,O^3-$ $2\kappa^2O^{4,5}$	$1\kappa^2N^2,O^3-$ $2\kappa^2O^{5,6}$	$1\kappa^2O^1,N^2-$ $2\kappa^2O^{3,4}$	$1\kappa^2O^1,N^2-$ $2\kappa^2O^{3,4}-3\kappa^2O^{5,6}$	$1\kappa^2O^1,N^2-$ $2\kappa^2O^{3,5}$
35	-	vorhanden	vorhanden	vorhanden	vorhanden
36	vorhanden	-	-	-	-
37	-	vorhanden	-	vorhanden	-

Bei Umsetzungen mit Pd-chxn und den Zuckeraminosäuren 2-Amino-2-desoxy-D-mannonsäure und 2-Amino-2-desoxy-D-gluconsäure konnte jeweils ein ungewöhnliches Bindungsmuster ($\mu O^4-1\kappa^2N^2,O^4-\mu O^4-2\kappa^2O^{3,4}-3\kappa^2O^{5,6}$) beobachtet werden. Diese Produkte lassen sich mit den oben genannten Regeln nicht erklären und sind deshalb in diesem Zusammenhang nicht näher erläutert.

3.1.3 *N*-Acetylneuraminsäure (118)

In wässriger Lösung liegt die *N*-Acetylneuraminsäure (**181**) in der β -Pyranoseform (2C_5 -Konformation) vor. Auf Grund der Analyse der ${}^3J_{H,H}$ - und ${}^2J_{H,H}$ -Kopplungskonstanten des Edukts und der entstandenen Komplexe kann im Folgenden von einer Koordination dieser Form ausgegangen werden. Betrachtet man nun **181** in der β -Pyranoseform, so können folgende Annahmen zur Koordination an Palladium(II) gemacht werden: Generell sind zwei Bindungsstellen für Palladium(II) vorhanden. Zum einen die Säure- mit benachbarter Alkoholgruppe, was strukturell einer α -Hydroxycarbonsäure entspricht und zum anderen die Glycerolseitenkette. Die Erkenntnisse zur Stabilität von Palladium(II)-Komplexen aus den vorherigen Kapiteln können hier wiederum zur Vorhersage des Bindungsmusters von Palladium(II) herangezogen werden. Da die Alkoholgruppen an C7 und C8 *erythro* zueinander stehen, kann eine Koordination der endständigen Alkoholatgruppen von C8 und C9 erwartet werden. Die *N*-Acetyl-Funktion steht in diesem Fall auf Grund sterischer Behinderung nicht zur Koordination zur Verfügung. Betrachtet man die äquimolare Umsetzung mit Palladium(II), so bindet es an die sauerste Stelle des Moleküls, die α -Hydroxycarbonsäure-Einheit. Um dieses Bindungsmuster zu unterdrücken, kann ein zusätzliches Äquivalent Base zugegeben werden.

3.1.4 CIS-Werte

CIS-Werte in ^{13}C -NMR-Spektren werden definiert als charakteristische Tieffeldverschiebungen derjenigen Kohlenstoffatome, welche zur Koordinationsstelle benachbart sind.

In diesem Zusammenhang lassen sich für die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- Die CIS-Werte für die Kohlenstoffatome, deren angebundene Aminogruppe an der Koordination beteiligt ist, liegen zwischen 5.2 und 8.6 ppm für Aminosäuren, 6.3 und 8.3 ppm für 5-Amino-5-desoxy-pentonsäuren, 2.8 und 8.4 ppm für 2-Amino-2-desoxy-pentonsäuren und 2.2 und 11.2 ppm für 2-Amino-2-desoxy-hexonsäuren.
- Die CIS-Werte für die Kohlenstoffatome, deren angebundene Alkoholgruppe an der Koordination beteiligt ist, liegen zwischen 10.6 und 11.8 ppm für Aminosäuren, 5.8 und 18.1 ppm für 5-Amino-5-desoxy-pentonsäuren, 6.4 und 12.2 ppm für 2-Amino-2-desoxy-pentonsäuren und 4.3 und 13.3 ppm für 2-Amino-2-desoxy-hexonsäuren.
- Die CIS-Werte für die Kohlenstoffatome, deren angebundene Säuregruppe an der Koordination beteiligt ist, liegen zwischen 10.5 und 11.9 ppm für Aminosäuren, 13.0 und 14.9 ppm für 5-Amino-5-desoxy-pentonsäuren, 2.3 und 3.7 ppm für 2-Amino-2-desoxy-pentonsäuren und 2.8 und 11.7 ppm für 2-Amino-2-desoxy-hexonsäuren.
- Kohlenstoffatome, deren angebundene Säuregruppe in der Eduktzuckersäure als Natriumsalz vorliegt, werden, wenn sie nicht koordiniert sind, zwischen -2.2 und -7.0 ppm ins Hochfeld verschoben.
- Homologe Spezies zeigen deutliche Analogien, sowohl bei den chemischen Verschiebungen ihrer Kohlenstoffatome als auch bei den entsprechenden CIS-Werten.

3.2 Aminocarboxylpolyolato-Komplexe mit Platin(II)

Das Koordinationsverhalten des *cis*-PtCl₂-Fragments wurde an den Zuckeraminosäuren D-Glucosaminsäure (**35**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat (**36**) und Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat (**37**) untersucht. Da keine Koordination an Platin(II) von zwei Alkoholatfunktionen bei den gewählten Bedingungen beobachtet werden konnte, ist die Produktvielfalt sehr eingeschränkt. Eine Amino-Platin(II)-Koordination scheint also für die Komplexbildung nötig zu sein. Das Koordinationsverhalten des *cis*-PtCl₂-Fragments ist nahezu mit dem der Palladium(II)-Fragmente identisch. Der einzige Unterschied ergab sich bei der Umsetzung mit **35**. Im Gegensatz zu den Ergebnissen mit den als Natriumsalzen vorliegenden Zuckeraminosäuren **36** und **37** konnte durch passende Dosierung der Basenmenge in der Reaktionslösung das Bindungsmuster κ^2N^2,O^3 nicht beobachtet werden.

3.3 Aminocarboxylpolyolato-Komplexe mit dem Co(tacn)-Fragment

1,4,7-Triazacyclononan (tacn) ist ein dreizähliger Hilfsligand, der bei oktaedrischer Koordination *facial* bindet. Folglich bleiben drei freie *faciale* Koordinationsstellen am Cobalt(III)-Zentrum frei, die durch eine tridentat *facial* bindende Zuckeraminosäure besetzt werden können. Somit kommen die Zuckeraminosäuren 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid (**1a**) und 5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorid (**2a**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-lyxonat (**13**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat (**15**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-arabinonat (**14**), D-Glucosaminsäure (**35**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat (**36**) und Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat (**37**) zur Umsetzung mit dem Co(tacn)-Fragment in Frage. Durch den geforderten tridentaten Bindungsmodus konnten andere Koordinationsmuster als mit Palladium(II) erhalten werden. Bei allen Umsetzungen zeigte sich eine geringe Produktvielfalt. Ist die Aminogruppe ähnlich den Umsetzungen mit Palladium(II) bei Cobalt(III) als Zentralmetall immer an der Koordination beteiligt, so bindet die Carboxylatgruppe hingegen fast nie an das Co(tacn)-Fragment. Anders als bei Palladium(II) kann die Koordination über Alkoholgruppe *versus* Säuregruppe hier nicht durch kontrollierte Basenzugabe gesteuert werden.

Zusammenfassend lassen sich für die zur Strukturbestimmung herangezogenen CIS-Werte der Signale von Zuckeraminosäure-Co(tacn)-Komplexen im ^{13}C -Spektrum folgende Regeln aufstellen:

- Die CIS-Werte für die Kohlenstoffatome, deren angebundene Aminogruppe an der Koordination beteiligt ist, liegen zwischen 2.0 und 11.8 ppm.
- Die CIS-Werte für die Kohlenstoffatome, deren angebundene Alkoholgruppe an der Koordination beteiligt ist, liegen zwischen 2.8 und 11.3 ppm.
- Von den drei zu den Koordinationsstellen benachbarten Kohlenstoffatomen erfährt das mittlere immer die größte Tieffeldverschiebung.
- Findet die Koordination an das Co(tacn)-Fragment in einem Chelat-Sechsring statt, so hat das mittlere Kohlenstoffatom mit einer nichtkoordinierenden Alkoholgruppe einen negativen CIS-Wert.
- Homologe Spezies zeigen deutliche Analogien, sowohl bei den chemischen Verschiebungen ihrer Kohlenstoffatome als auch bei den entsprechenden CIS-Werten.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde durch die Synthese von unterschiedlich substituierten Zuckeraminosäuren die kommerziell verfügbare Ligandenbibliothek erweitert. Dadurch konnten neue Metall-amincarboxylpolyolato-Komplexe dargestellt und charakterisiert werden. Die Synthese der Zuckeraminosäuren erfolgte immer nach dem gleichen Prinzip: Einführung einer Abgangsgruppe gefolgt von der Umsetzung mit Natriumazid und der Reduktion zum Amin. Da die Einführung einer Abgangsgruppe an eine bestimmte Position am Zuckergerüst nicht selektiv erfolgt, musste das entsprechende Eduktzuckersäurelacton so geschützt werden, dass nur noch diese Position ungeschützt ist. Folgende Zuckeraminosäuren wurden im Rahmen dieser Arbeit dargestellt: 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid (**1a**) und 5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorid (**2a**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-lyxonat (**13**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat (**15**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-arabinonat (**14**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat (**36**) und Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat (**37**). Anschließend wurden diese Zuckeraminosäuren, sowie die kommerziell erhältlichen Verbindungen *N*-Acetylneuraminsäure (**181**) und *D*-Glucosaminsäure (**35**) mit den beiden Pd^{II}-Sonden Pd-tmen und Pd-chxn in verschiedenen Stöchiometrien und bei verschiedenen pH-Werten umgesetzt. Das dabei auffälligste Merkmal ist die Dominanz der Palladium(II)-Stickstoff-Koordination. So wurde bei allen Umsetzungen im molaren Verhältnis 1:1 mit Palladium(II) nur *ein* Bindungsmuster beobachtet: Die Koordination über Amino- und Alkoholatgruppe. Des Weiteren konnte auf Grund der Anwesenheit der Säuregruppe bei allen untersuchten Zuckeraminosäuren eine pH-Abhängigkeit des Bindungsmusters beobachtet werden. Durch die Zugabe von Säure oder Base kann der pH-Wert der Reaktionslösung gesteuert werden und damit welches Koordinationsmuster erreicht wird. Bei steigender Pd^{II}-Konzentration können Mehrfachmetallierungen am Zucker beobachtet werden. Durch die verschiedene räumliche Anordnung weiterer Alkoholgruppen am Zuckergrundgerüst sind viele verschiedene Bindungsstellen zur Mehrfachmetallierung vorhanden. Die räumliche Anordnung der Alkoholgruppen bestimmt welche Alkoholgruppen sich das Palladium(II)-Fragment zur Koordination aussucht. Besonders stabile Komplexe werden bei *threo*-Anordnung der koordinierenden Alkohol-Gruppen gebildet. Stehen keine Alkohole in *threo*-Stellung zur Verfügung werden terminale Alkoholgruppen koordiniert. Die geringste Komplexstabilität wird bei der Koordination durch *erythro*-ständige Alkoholgruppen gefunden. Findet eine Mehrfachmetallierung am Zucker statt, führt eine *erythro*-Anordnung der beiden benachbarten Chelatringe zu einer höheren Komplexstabilität

als eine *threo*-Anordnung. Sind zwei benachbarte Chelatringe dennoch *threo* verknüpft, so werden meist mehrere Produkte mit ähnlicher Komplexstabilität beobachtet. Mit Hilfe dieser Regel können die verschiedenen mehrfachmetallierten Komplexspezies der untersuchten Zucker mit Palladium(II)-Reagenzien analysiert und das Vorhandensein bestimmter Koordinationsmuster erklärt werden. Die Aminogruppe der jeweiligen Zuckeraminosäure bildet immer den „Startpunkt“ der Koordination. Anschließend wird in der Reihenfolge *threo*-ständig Alkoholgruppen dann terminale Alkoholgruppe besetzt. Eine Koordination an *erythro*-ständige Alkoholgruppen wurde nicht beobachtet. Kann durch eine $\kappa^2 O^1, N^2$ -Koordination die Bindung von *threo*-ständigen Alkoholgruppen ermöglicht werden, so wird dieses Koordinationsmuster stabilisiert. Ein weiterer Faktor der zur Anreicherung bestimmter Komplexspezies in Lösung beiträgt ist die räumliche Anordnung der Chelat-Ringe zueinander. Sind benachbarte Chelat-Ringe *erythro*-verknüpft, so führt dies zu einer hohen Komplexstabilität und damit zu einer Anreicherung dieser Spezies in Lösung. Sind diese allerdings *threo*-verknüpft, so können meist mehrere Produkte mit ähnlicher Komplexstabilität beobachtet werden. Im Fall der Zuckeraminosäuren 2-Amino-2-desoxy-D-xylonsäure und 2-Amino-2-desoxy-D-idonsäure mit dem Bindungsmuster $1\kappa^2 N^2, O^3-2\kappa^2 O^{4,5}$ konnten trotz *threo*-Verknüpfung der beiden Chelat-Ringe keine weiteren Produkte mehr beobachtet werden. Grundsätzlich ist die Bildung von Chelat-Fünfringen bevorzugt. Kann allerdings durch die Bildung eines Chelat-Sechsrings eine Wasserstoffbrückenbindung ermöglicht werden, so können auch Chelat-Sechsringe beobachtet werden.

Aufbauend auf den Ergebnissen mit Palladium(II) wurden die Zuckeraminosäuren D-Glucosaminsäure (**35**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat (**36**) und Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat (**37**) mit Kaliumtetrachloridoplatinat(II) umgesetzt. Auch hier wird das Platin(II)-Zentrum immer durch die Aminogruppe koordiniert. Bei den Verbindungen **36** und **37** kann, wie bereits bei Palladium(II) beobachtet, je nach vorhandener Basenmenge eine Koordination über Amino- und Alkoholatgruppe beziehungsweise über Carboxylat- und Aminogruppe beobachtet werden. Setzt man die Zuckeraminosäure D-Glucosaminsäure (**35**) mit dem *cis*-PtCl₂-Fragment um, so erhält man ausschließlich einen Komplex mit $\kappa^2 O^1, N^2$ -Koordination. Mehrfachmetallierungen des Zuckers konnten unter den untersuchten Bedingungen nicht beobachtet werden.

Durch den Einsatz des *facial* bindenden Hilfsliganden 1,4,7-Triazacyclononan (tacn) an einem Cobalt(III)-Zentralatom sind bei oktaedrischer Koordination drei faciale Bindungsstellen, die durch eine tridentat bindende Zuckeraminosäure besetzt werden können, vorhanden. Zur Umsetzung mit dem Co(tacn)-Fragment kommen die Zuckeraminosäuren

5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid (**1a**) und 5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorid (**2a**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-lyxonat (**13**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat (**15**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-arabinonat (**14**), D-Glucosaminsäure (**35**), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat (**36**) und Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat (**37**) in Frage. Anders als bei den Umsetzungen mit Palladium(II) und Platin(II) kann hier keine Variation des Koordinationsmusters durch die vorhandene Basenmenge erreicht werden. Allerdings wird das Co(tacn)-Zentrum auch immer durch die Aminogruppe koordiniert. Es können drei verschiedene Bindungsmuster beobachtet werden. Bei den Umsetzungen der Verbindungen **1a**, **13**, **14**, **36** und **37** wird das Cobalt(III)-Zentrum durch die Aminogruppe und zwei Alkoholatgruppen koordiniert, die jeweils einen Chelat-Fünfring bilden. Ebenfalls durch zwei Alkoholate und die Aminogruppe koordinieren **15** und **35** die Co(tacn)-Einheit. Dabei wird zwischen der Aminogruppe und einem Alkoholat ein Chelat-Fünfring gebildet und zwischen den Alkoholaten ein Chelat-Sechsring. Die Zuckeramino­säure **2a** bleibt als 1,4-Lacton geschlossen, da die daraus resultierende *cis*-Stellung der Aminogruppe und der beiden Alkoholgruppen günstig für die tridentate Koordination an das Cobalt(III)-Zentrum ist. Eine Koordination über des Carboxylats konnte nur in einem Fall beobachtet werden: Bei der Umsetzung von **14** kann als Nebenprodukt der Komplex $[\text{Co}(\text{tacn})(\text{D-Ara1A2N1,3H-2-}\kappa\text{N}^2, \text{O}^{1,3})]\text{Cl}$ gefunden werden. Dabei wird das Co(tacn)-Fragment über Carboxylat-, Amino- und Alkoholatgruppe in zwei Chelat-Fünfringen koordiniert.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Angaben

5.1.1 Analytische Methoden und Material

NMR-Spektroskopie:

Kernmagnetische Resonanzspektren wurden von der Analytik-Abteilung der Ludwig-Maximilians-Universität München, Department Chemie (Haus D), auf NMR Spektrometern des Typs *JEOL Eclipse 270* und *JEOL Eclipse 400* aufgenommen. Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Die deuterierten Lösungsmittel (^{13}C -NMR), bzw. die darin enthaltenen Spuren der äquivalenten undeuterierten Verbindungen (^1H -NMR) dienten zur Referenzierung der isotropen chemischen Verschiebung δ . Bei Verwendung von D_2O als Lösungsmittel wurde zur Referenzierung ein Tropfen Methanol zugegeben.

Massenspektrometrie:

DCI- und FAB-Massenspektren wurden von der Analytik-Abteilung der Ludwig-Maximilians-Universität München, Department Chemie (Haus D), an einem Spektrometer vom Typ *JEOL JMS-700* aufgenommen.

Röntgendiffraktometrie:

Die Messungen wurden auf dem Einkristalldiffraktometer *Nonius Kappa CCD* durchgeführt. Die Strukturlösung und Strukturverfeinerung erfolgte mit dem Programmpaket *SHELX-97*.^[44] Die Ergebnisse der Strukturverfeinerung wurden mit *PLATON*^[45] analysiert; die Visualisierung erfolgte mit Hilfe von *ORTEP3*.^[46] Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen sind den entsprechenden Tabellen im Anhang zu entnehmen.

Die dort angegebenen Gütewerte sind wie folgt definiert:

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

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

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

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

Der Wichtungsfaktor w definiert sich wie folgt:

$$(5) \quad w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (\chi P)^2 + \gamma P}$$

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

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:

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

Dünnschichtchromatographie:

Zur Dünnschichtchromatographie wurden die Fertigplatten *Kieselgel F₂₅₄* von *Merck* verwendet. Aromatische Verbindungen wurden mittels einer UV-Lampe (254 nm und 366 nm) detektiert. Alkohole wurden mit einer Lösung, die 10% Schwefelsäure, 120 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ und 5 g $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (in 800 mL) enthielt, detektiert. Für extrem polare Verbindungen wurden keine R_f -Werte ermittelt.

Rotationsverdampfer:

Zum Entfernen der Lösungsmittel *in vacuo* wurde der Rotationsverdampfer *Laborta 4000* von *Heidolph* verwendet.

Lösungsmittel:

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, wobei Lösungsmittel (< 50 ppm Wasser) von *Fluka* oder *Acros Organics* verwendet wurden. Ansonsten wurden Lösungsmittel von technischer Qualität aus der Hausanlage verwendet, wobei diese vor Benutzung destillativ aufgereinigt wurden.

5.1.2 Reagenzien

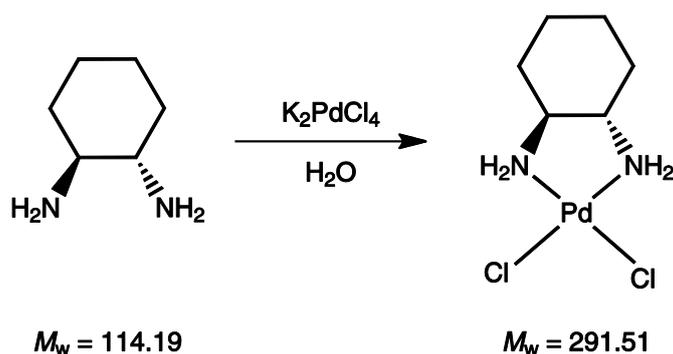
Aceton	p.a. ≥ 99.5 %	Fluka
Aktivkohle	reinst	Grüssing
Benzaldehyd	min. 99 %	AppliChem
3,5-Benzyliden-D-lyxonsäure-1,4-lacton	-	Dextra
D-(+)-Camphersulfonsäure	≥ 99.8 %	Fluka
Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat	98 %	Aldrich
Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat	> 99 %	Fluka
(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Cyclohexan-1,2-diamin	≥ 99.0 %	Fluka
deuteriertes Wasser	99.9 %	Eurisotop
Dichlormethan	purum ≥ 98 %	Fluka
Diethylether	p.a. ≥ 99.5 %	Fluka
2,2-Dimethoxypropan	99 %	Riedel-de Haën
Dimethylformamid	p.a. ≥ 99.5 %	Acros
Dimethylsulfoxid- <i>d</i> ₆	99.8+ atom % D	Aldrich
Ethanol	p.a. ≥ 99.8 %	Merck
Ethylacetat	p.a. ≥ 99.5 %	Fluka
D-Glucosaminsäure	96%	TRC
D-Gluconsäure-1,5-lacton	99 %	Fluca
D-Gulonsäure-1,5-lacton	99 %	Acros
<i>n</i> -Hexan	p.a. ≥ 99.0 %	Fluka
2,3- <i>O</i> -Isopropyliden-L-lyxonsäure-1,4-lacton	-	Dextra
Kaliumcarbonat	≥ 99.0 %	Sigma-Aldrich
Kaliumchlorid	p.a. ≥ 99.5 %	Fluka
Kalium-tetrachlorido-platinat(II)	99.9 %	ABCR
Magnesiumsulfat	≥ 99.0 %	Fluka
Methanol	≥ 99.0 %	Fluka
2-Methoxypropen	98 %	Fluka
<i>N</i> -Acetylneuraminsäure	-	Dextra
Natriumazid	99 %	Acros
Natriumchlorid	99.8 %	VWR
Natriumhydrogencarbonat	≥ 99.5 %	Sigma-Aldrich
Natriumsulfat	≥ 99.0 %	Acros

5 Experimenteller Teil

Natronlauge	0.1 M / 1 M	VWR
Palladium auf Aktivkohle	10 % Pd	ABCR
Palladium(II)-chlorid	purum 60 % Pd	AppliChem
Pyridin	99.5 %	Acros
D-Ribonsäure-1,4-lacton	-	Dextra
37 % Salzsäure	reinst, 37 %	Fluka
Salpetersäure	2 M	Riedel-de Haën
L-Serin	99+%	Sigma-Aldrich
Silber(I)-oxid	99+%	Merck
Silicagel	60 Å	Acros
Tetrahydrofuran	puriss.	Fluka
L-Threonin	p.a.	Fluka
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethandiamin	99.5+%	Sigma-Aldrich
<i>p</i> -Toluolsulfonylchlorid	99+%	Acros
Toluol-4-sulfonsäure-Monohydrat	reinst	AppliChem
1,4,7-Triazacyclononan	>98 %	TCI Europe
Trifluormethansulfonsäureanhydrid	99+%	ABCR
Tris-(2-aminoethyl)-amin	~ 95 %	Fluka
Wasser	deionisiert	-
D-Xylonsäure-1,4-lacton	-	Dextra

5.2 Darstellung und Charakterisierung der Metall-Eduktverbindungen

5.2.1 Darstellung von (1*R*,2*R*)-Diaminocyclohexan-dichlorido-palladium(II), [Pd(*R,R*-chxn)Cl₂]



Literatur: J.-Y. Kim, *Arch. Pharm. Res.* **1992**, *15*, 336–342.

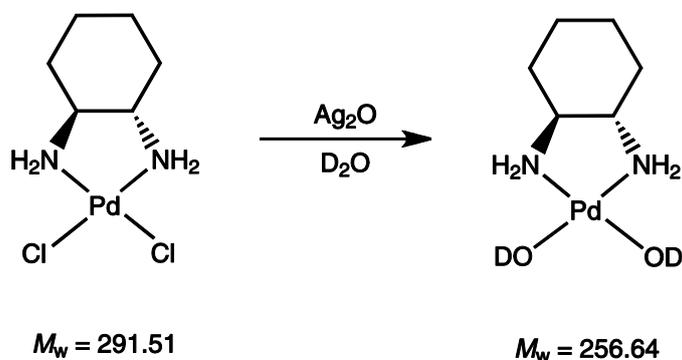
Ausgangsstoffe: Palladium(II)-chlorid, Kaliumchlorid, (1*R*,2*R*)-Diaminocyclohexan, Salzsäure (37%), Natronlauge (2 M), destilliertes Wasser.

Durchführung: Palladium(II)-chlorid (2.00 g, 11.4 mmol) wird in Wasser (25 mL) bei 45 °C suspendiert. Nach Zugabe von Kaliumchlorid (1.70 g, 22.8 mmol) färbt sich die Lösung nach kurzer Zeit braun. Anschließend lässt man eine Lösung von (1*R*,2*R*)-Diaminocyclohexan (1.30 g, 11.4 mmol) in einem Gemisch aus konzentrierter Salzsäure (5 mL) und Wasser (95 mL) langsam zutropfen. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde bei 45 °C gerührt. Im Anschluss wird solange Natronlauge (2 M) zugegeben, bis der pH-Wert knapp unter sieben liegt. Dabei fällt das Rohprodukt als gelber Niederschlag aus. Nach drei Stunden Reaktionszeit wird das Produkt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 3.10 g (93%).

Analytik:**Elementaranalyse:**Ber. (%) für C₆H₁₂Cl₂N₂Pd: C 24.74, H 4.84, Cl 24.32, N 9.61.

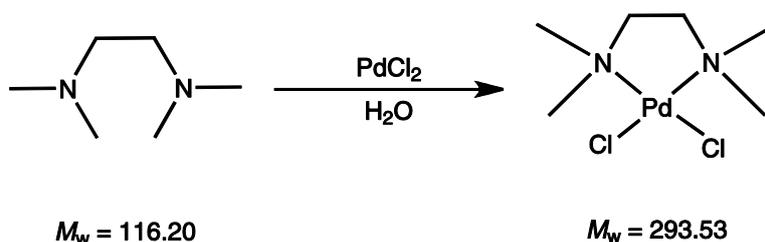
Gef. (%): C 24.50, H 4.77, Cl 24.32, N 9.55.

5.2.2 Darstellung von (1*R*,2*R*)-Diaminocyclohexan-dihydroxido-palladium(II), [Pd(*R,R*-chxn)(OH)₂]**Literatur:** J.-Y. Kim, *Arch. Pharm. Res.* **1992**, *15*, 336–342.**Ausgangsstoffe:** (1*R*,2*R*)-Diaminocyclohexan-dichlorido-palladium(II), Silber(I)-oxid, deuteriertes Wasser.**Durchführung:** (1*R*,2*R*)-Diaminocyclohexan-dichlorido-palladium(II) (1.10 g, 3.78 mmol) wird in einem Schlenkkolben vorgelegt. Unter Schutzgas und Lichtausschluss werden Silber(I)-oxid (0.90 g, 3.9 mmol) und entgastes deuteriertes Wasser (12.5 mL) hinzugegeben. Die Suspension wird drei Stunden bei 40 °C gerührt und die klare, gelbe Lösung vom entstandenen braunen Niederschlag unter Schutzgas abfiltriert. Das Filtrat ist etwa 0.30 M an [Pd(*R,R*-chxn)(OD)₂].**Eigenschaften:** Die Lösung bleibt unter Schutzgas bei 4 °C über mehrere Wochen stabil. Um noch längere Stabilität zu erreichen, kann die Lösung auch eingefroren werden.

Analytik:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 60.9$ ($\alpha\text{-C}$), 33.5 ($\beta\text{-C}$), 24.0 ($\gamma\text{-C}$).

5.2.3 Darstellung von Dichlorido-[*N,N,N',N'*-tetramethyl-ethan-1,2-diamin]-palladium(II), $[\text{Pd}(\text{tmen})\text{Cl}_2]$



Literatur: T. Allscher, Dissertation **2011**, Ludwig-Maximilians-Universität München, 212.

Ausgangsstoffe: Palladium(II)-chlorid, Salzsäure (37%), *N,N,N',N'*-Tetramethyl-ethan-1,2-diamin, Wasser.

Durchführung: Palladium(II)-chlorid (2.50 g, 14.1 mmol) wird in Wasser (85 mL) und Salzsäure (37%, 2.5 mL) gelöst. Dazu wird unter kräftigem Rühren langsam eine Lösung von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-ethan-1,2-diamin (3.25 g, 28.0 mmol) in Wasser (90 mL) zugetropft. Es entsteht ein orangefarbener Niederschlag. Nach 15 Minuten Rühren wird dieser abfiltriert mit Wasser (20 mL) gewaschen.

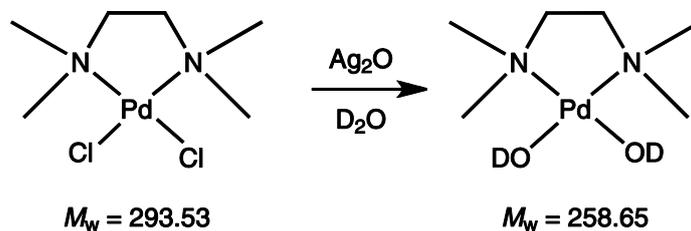
Ausbeute: 3.84 g (93%).

Analytik:**Elementaranalyse:**

Ber. (%) für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Pd}$: C 24.55, H 5.49, Cl 24.16, N 9.54.

Gef. (%): C 24.37, H 5.36, Cl 24.12, N 9.50

5.2.4 Darstellung von Dihydroxido-[*N,N,N',N'*-tetramethyl-ethan-1,2-diamin]-palladium(II), [Pd(tmen)(OH)₂]



Literatur: T. Allscher, Dissertation 2011, Ludwig-Maximilians-Universität München, 212.

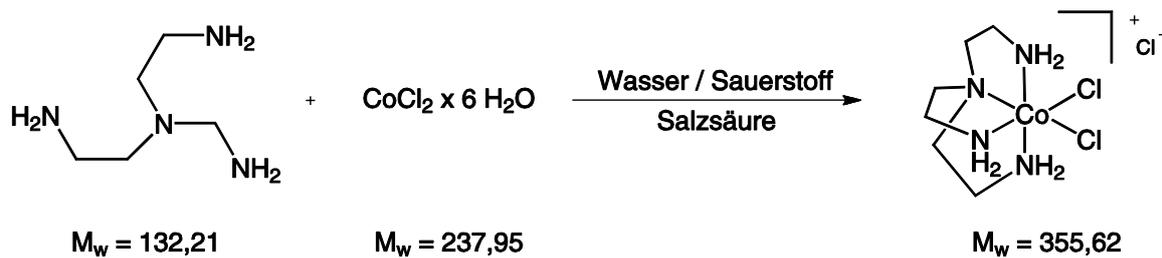
Ausgangsstoffe: Dichlorido-[*N,N,N',N'*-tetramethyl-ethan-1,2-diamin]-palladium(II), Silber(I)-oxid, entgastes, deuteriertes Wasser.

Durchführung: Dichlorido-[*N,N,N',N'*-tetramethyl-ethan-1,2-diamin]-palladium(II) (2.00 g, 6.81 mmol) wird in einem Schlenkkolben vorgelegt. Unter Schutzgas und Lichtausschluss werden Silber(I)-oxid (1.56 g, 6.73 mmol) und entgastes, deuteriertes Wasser (15 mL) hinzugegeben. Die Suspension wird 30 Minuten bei 40 °C gerührt und vom entstandenen braunen Niederschlag unter Schutzgas abfiltriert. Das Filtrat ist eine klare, gelbe Lösung, die etwa 0.45 M an [Pd(tmen)(OH)₂] ist.

Eigenschaften: Die Lösung bleibt unter Schutzgas bei 4 °C über mehrere Wochen stabil. Um noch längere Stabilität zu erreichen, kann die Lösung auch eingefroren werden.

Analytik:

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): δ/ppm = 61.5 (CH₂), 49.7 (CH₃).

5.2.5 Darstellung von $[\text{Co}(\text{tren})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 

Literatur: E. Önem-Siakou, *Dissertation 2003*, Ludwig-Maximilians-Universität München.

Ausgangsstoffe: Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, Tris-(2-aminoethyl)-amin, konz. Salzsäure, Wasser, Ethanol, Diethylether.

Durchführung: Tris-(2-aminoethyl)-amin (47.8 mL, 320 mmol) wird unter Eiskühlung und Rühren zu 300 mL einer wässrigen Lösung von Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat (101.1 g, 425.0 mmol) gegeben. Mit einem Waschflaschenaufsatz wird 16 Stunden Luft (ohne Ausschluss von Kohlenstoffdioxid) durch die klare, braune Lösung gezogen. Am nächsten Tag wird Salzsäure (210 mL) zugegeben und die Reaktionslösung in eine Kristallisierschale überführt.

Durch Erhitzen auf 90 °C wird die Lösung soweit eingengt, bis sich auf der Oberfläche eine dünne violette Kristallschicht gebildet hat. Anschließend wird der Ansatz 16 Stunden in den Kühlschrank gestellt. Die Kristalle werden im Vakuum abfiltriert und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Die blau-violetten Kristalle werden eine Stunde an Luft stehen gelassen und dann im Trockenschrank (110 °C) getrocknet.

Ausbeute: 58.08 g (58%).

Analytik:

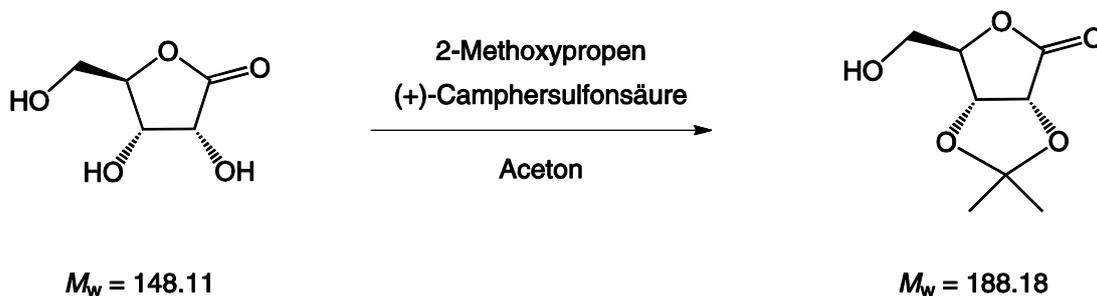
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 60.2\text{--}63.7, 44.1\text{--}45.8$.

^{59}Co -NMR (94.9 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 8666$.

5.3 Darstellung der Liganden

5.3.1 Darstellung von 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid (1a)

2,3-O-Isopropyliden-D-ribonsäure-1,4-lacton (4)



Literatur: M. A. Thomé *et al.*, *J. Carbohydr. Chem.* **1991**, *10*, 923–926.

Ausgangsstoffe: D-Ribonsäure-1,4-lacton, 2-Methoxypropen, (+)-Camphersulfonsäure, Aceton, Natriumhydrogencarbonat.

Durchführung: D-Ribonsäure-1,4-lacton (2.00 g, 13.5 mmol) und (+)-Camphersulfonsäure (94 mg, 0.41 mmol) werden in Aceton (30 mL) gelöst. Anschließend wird die Lösung auf 0 °C abgekühlt und 2-Methoxypropen (1.5 mL, 1.1 g, 15 mmol) langsam zugetropft. Die Lösung wird 15 Stunden bei 0 °C gerührt. Nach Zugabe von Natriumhydrogencarbonat (42 mg, 0.50 mmol) wird die Lösung für eine weitere Stunde gerührt, das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und das Produkt als weißer Feststoff erhalten.

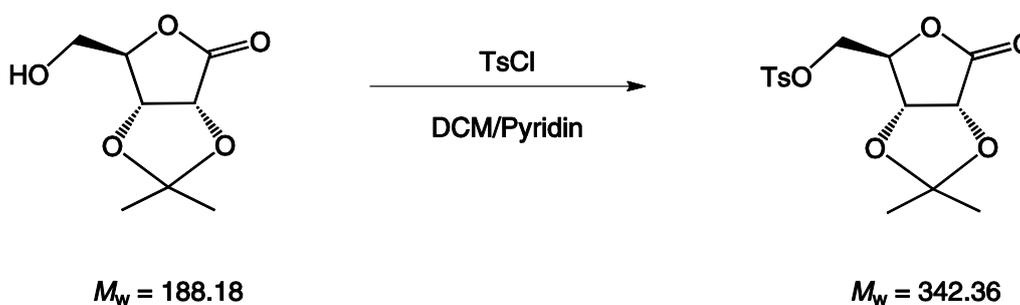
Ausbeute: 2.54 g (quantitativ).

Analytik:

$R_f = 0.73$ (Ethylacetat).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): $\delta/\text{ppm} = 174.8$ (C1), 112.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 82.8 (C4), 78.6 (C2), 75.5 (C3), 60.9 (C5), 26.9 (C_qCH_3), 25.5 (C_qCH_3).

MS (DCI $^+$): Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_5^+$ ($[M+\text{H}]^+$): 189.2, gef.: 189.2.

2,3-O-Isopropyliden-5-tosyl-D-ribonsäure-1,4-lacton (6)

Literatur: Z. Rafiński *et al.*, *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, *19*, 1237–1244.

Ausgangsstoffe: 2,3-O-Isopropyliden-D-ribonsäure-1,4-lacton, *p*-Toluolsulfonsäurechlorid, Dichlormethan, Pyridin, Ethylacetat, *n*-Hexan, gesättigte Natriumchloridlösung, gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung, Natriumsulfat.

Durchführung: 2,3-O-Isopropyliden-D-ribonsäure-1,4-lacton (2.54 g, 13.5 mmol) wird in Pyridin (40 mL) und Dichlormethan (40 mL) gelöst. Die Lösung wird auf 0 °C abgekühlt und *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (2.90 g, 15.2 mmol) wird zugegeben und 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Ethylacetat (25 mL) wird mit gesättigter Natriumchloridlösung und gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (jeweils 25 mL) gewaschen. Die organische Phase wird getrocknet (Natriumsulfat) und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der braune Rückstand wird säulenchromatographisch (Ethylacetat/*n*-Hexan 1:1) gereinigt. Das Produkt wird als weißes Pulver erhalten.

Ausbeute: 4.07 g (88%).

Analytik:

$R_f = 0.53$ (2:1 *n*-Hexan/Ethylacetat).

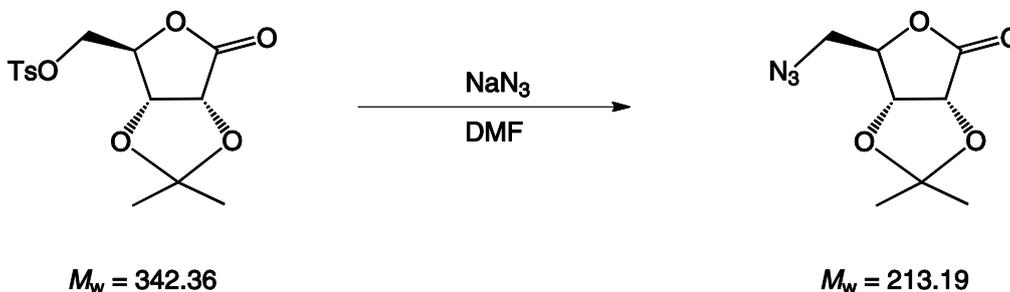
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ /ppm = 173.2 (C1), 146.0 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-S}$), 131.7 ($\text{CH}_3\text{-C}_{\text{Ar}}$), 130.3 (C_{Ar}), 128.0 (C_{Ar}), 113.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 80.8 (C4), 79.1 (C2), 75.0 (C3), 68.4 (C5), 26.7 ($\text{C}_{\text{q}}\text{CH}_3$), 25.6 ($\text{C}_{\text{q}}\text{CH}_3$), 21.0 (Ph- CH_3).

MS (FAB⁺): Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{S}^+$ ($[M+\text{H}]^+$): 343.4, gef. 343.4.

Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{O}_{14}\text{S}_2^+$ ($[2M+\text{H}]^+$): 685.7, gef. 685.5.

MS (FAB⁻): Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{S}^-$ ($[M-\text{H}]^+$): 343.1, gef. 341.2.

5-Azido-5-desoxy-2,3-O-isopropyliden-D-ribonsäure-1,4-lacton (8)



Literatur: Y. Blériot *et al.*, *Carbohydr. Res.* **2005**, *340*, 2713–2718.

Ausgangsstoffe: 2,3-*O*-Isopropyliden-5-tosyl-D-ribonsäure-1,4-lacton, Natriumazid, Dimethylformamid, Dichlormethan, gesättigte Natriumchloridlösung, Natriumsulfat.

Durchführung: 2,3-*O*-Isopropyliden-5-tosyl-D-ribonsäure-1,4-lacton (6.36 g, 18.6 mmol) wird in Dimethylformamid (100 mL) gelöst und Natriumazid (4.83 g, 74.3 mmol) zugegeben. Die Lösung wird für 96 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser (2 mal mit je 25 mL) und gesättigter Natriumchlorid-Lösung (25 mL) gewaschen.

Die wässrigen Phasen werden anschließend mit Dichlormethan (3 mal mit je 25 mL) nochmals extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet (Natriumsulfat) und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.17 g (80%).

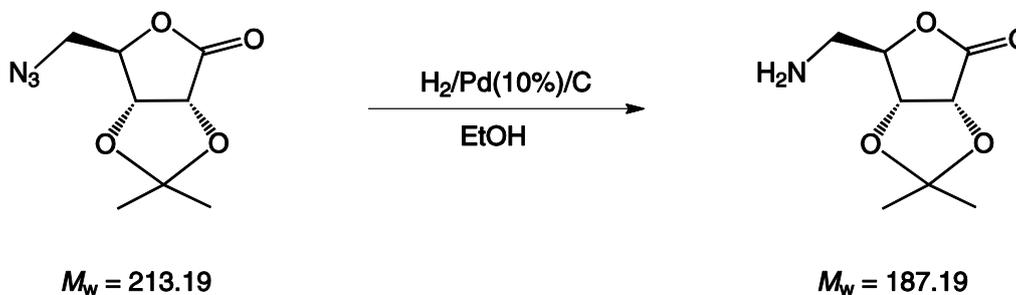
Analytik:

$R_f = 0.53$ (1:1 *n*-Hexan/Ethylacetat).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): $\delta/\text{ppm} = 173.7$ (C1) 112.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 80.2 (C4), 77.6 (C2), 74.4 (C3), 51.6 (C5), 26.4 (C_qCH_3), 25.1 (C_qCH_3).

MS (FAB $^+$): Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 214.2, gef.: 214.1.

5-Amino-5-desoxy-2,3-O-isopropyliden-D-ribonsäure-1,4-lacton (10)



Literatur: Y. Blériot *et al.*, *Carbohydr. Res.* **2005**, 340, 2713–2718.

Ausgangsstoffe: 5-Azido-5-desoxy-2,3-O-isopropyliden-D-ribonsäure-1,4-lacton, Palladium (10%) auf Kohle, Wasserstoff (1 bar), Ethanol.

Durchführung: 5-Azido-5-desoxy-2,3-O-isopropyliden-D-ribonsäure-1,4-lacton (0.73 g, 1.7 mmol) wird in Ethanol (50 mL) gelöst und Palladium (10%) auf Kohle (0.15 g) zugegeben.

Die Reaktionslösung wird 24 Stunden unter Wasserstoff-Atmosphäre gerührt, der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt wird als gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.33 g (89%).

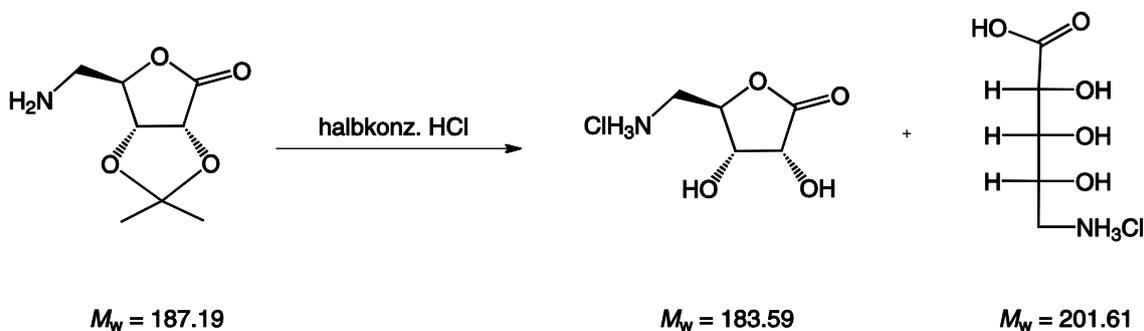
Analytik:

$R_f = 0.79$ (1:1 Methanol /Dichlormethan).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): $\delta/\text{ppm} = 168.5$ (C1), 109.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 76.5 (C4), 76.3 (C2), 65.0 (C3), 41.9 (C5), 27.1 (C_qCH_3), 25.7 (C_qCH_3).

MS (DCI $^+$): Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{NO}_4^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 188.1, gef.: 188.1.

5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid (1a)



Ausgangsstoffe: 5-Amino-5-desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-D-ribonsäure-1,4-lacton, konzentrierte Salzsäure (37%), Wasser.

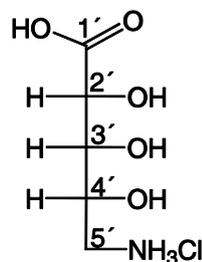
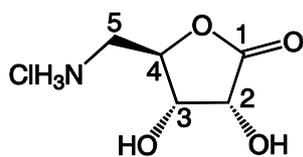
Durchführung: 5-Amino-5-desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-D-ribonsäure-1,4-lacton (0.27 g, 1.4 mmol) wird in halbkonzentrierter Salzsäure (20 mL einer 1:1 Mischung aus konz. Salzsäure und Wasser) gelöst. Die Reaktionslösung wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt. Das Produkt wird als kristalliner, gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.21 g (quantitativ).

Analytik:

$R_f = 0.32$ (1:1 Methanol /Dichlormethan).



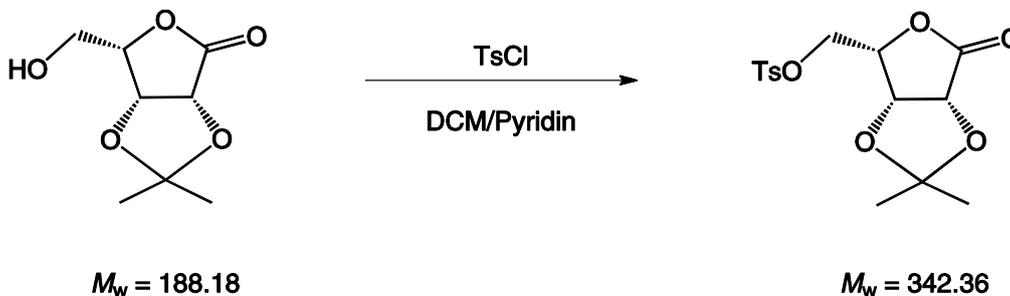
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): $\delta/\text{ppm} = 4.45$ (sp, 1H, H4), 4.43 (dd, 1H, H3, $^3J_{2,3} = 5.2$ Hz, $^3J_{3,4} < 1\text{Hz}$), 4.10 (d, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 5.2$ Hz), 4.04 (d, 1H, H2', $^3J_{2',3'} = 3.7$ Hz), 3.78–3.82 (m, 1H, H4'), 3.58 (dd, 1H, H3', $^3J_{2',3'} = 3.7$ Hz, $^3J_{3',4'} = 3.3$ Hz), 3.09–3.15 (m, 1H, H5a), 3.00–3.03 (m, 1H, H5b), 2.92–2.95 (m, 1H, H5'a), 2.67–2.72 (m, 1H, H5'b).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6): $\delta/\text{ppm} = 175.8$ (C1), 173.9 (C1'), 81.1 (C4), 74.8 (C3'), 72.1 (C2'), 69.2 (C2), 68.3 (C3), 67.4 (C4'), 41.9 (C5'), 39.2 (C5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, D $_2$ O): $\delta/\text{ppm} = 176.9$ (C1), 174.9 (C1'), 81.3 (C4), 74.0 (C3'), 71.5 (C2'), 68.8 (C2), 67.8 (C3), 66.7 (C4'), 42.3 (C5'), 40.4 (C5).

MS (FAB $^+$): Ber. für C $_5$ H $_{12}$ NO $_4^+$ ($[M]^+$): 166.1, gef.: 166.1.

5.3.2 Darstellung von 5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorid (2a)

2,3-*O*-Isopropyliden-5-tosyl-L-lyxonsäure-1,4-lacton (7)

Literatur: Z. Rafiński *et al.*, *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, *19*, 1237–1244.

Reagenzien: 2,3-*O*-Isopropyliden-L-lyxonsäure-1,4-lacton, *p*-Toluolsulfonsäurechlorid, Pyridin, Ethylacetat, *n*-Hexan, gesättigte Natriumchloridlösung, gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung, Natriumsulfat.

Durchführung: 2,3-*O*-Isopropyliden-L-lyxonsäure-1,4-lacton (10.00 g, 53.10 mmol) wird in Pyridin (200 mL) und Dichlormethan (200 mL) gelöst. Die Lösung wird auf 0 °C abgekühlt, *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (20.28 g, 106.2 mmol) wird zugegeben und 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Ethylacetat (70 mL) wird zugegeben und anschließend mit gesättigter Natriumchloridlösung und gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (jeweils 70 mL) gewaschen. Die organische Phase wird getrocknet (Natriumsulfat) und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt wird als weißes Pulver erhalten.

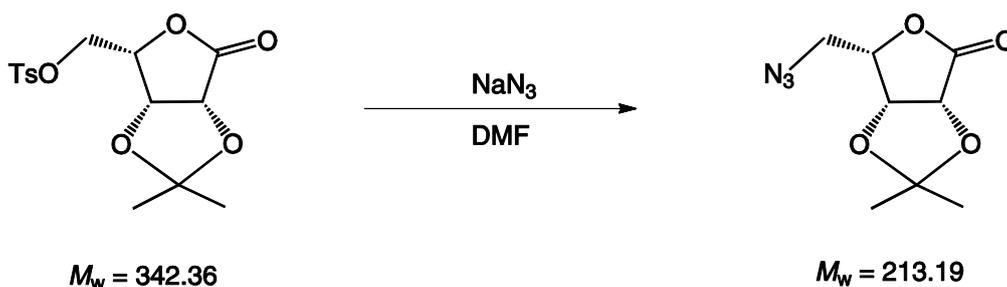
Ausbeute: 18.2 g (quantitativ).

Analytik:

$R_f = 0.39$ (2:1 *n*-Hexan/Ethylacetat).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ ppm = 174.1 (C1), 149.2 ($\text{C}_{\text{Ar-S}}$), 137.9 ($\text{CH}_3\text{-C}_{\text{Ar}}$), 130.6 (C_{Ar}), 128.6 (C_{Ar}), 113.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 76.6 (C4), 76.3 (C2), 76.2 (C3), 68.7 (C5), 26.8 (C_qCH_3), 25.9 (C_qCH_3), 21.6 (Ph- CH_3).

MS (FAB $^+$): Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{S}^+$ ($[M+H]^+$): 343.1, gef.: 343.1.

5-Azido-5-desoxy-2,3-O-isopropyliden-L-lyxonsäure-1,4-lacton (9)

Literatur: Y. Blériot *et al.*, *Carbohydr. Res.* **2005**, *340*, 2713–2718.

Ausgangsstoffe: 2,3-*O*-Isopropyliden-5-tosyl-L-lyxonsäure-1,4-lacton, Natriumazid, Dimethylformamid, Dichlormethan, gesättigte Natriumchloridlösung, Natriumsulfat.

Durchführung: 2,3-*O*-Isopropyliden-5-tosyl-L-lyxonsäure-1,4-lacton (18.20 g, 53.10 mmol) wird in Dimethylformamid (100 mL) gelöst und Natriumazid (13.80 g, 212.4 mmol) zugegeben. Die Lösung wird für 96 Stunden bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen und mit Wasser (2 mal mit je 25 mL) und gesättigter Natriumchloridlösung (25 mL) gewaschen. Die wässrigen Phasen werden anschließend mit Ethylacetat (3 mal mit je 25 mL) nochmals extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet (Natriumsulfat) und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach weiterer säulenchromatographischer Aufreinigung (Ethylacetat/*n*-Hexan 1:5) wird das Produkt als weißer, kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 8.00 g (71%).

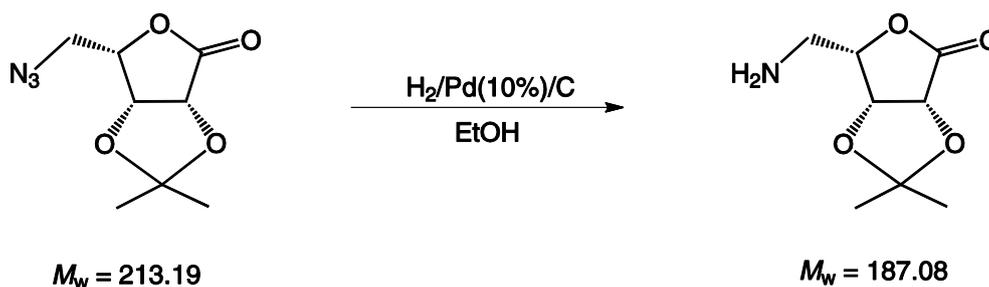
Analytik:

$R_f = 0.38$ (5:1 *n*-Hexan/Ethylacetat).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): $\delta/\text{ppm} = 174.2$ (C1), 113.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 78.0 (C4), 76.6 (C2), 76.5 (C3), 50.1 (C5), 27.0 (C_qCH_3), 26.0 (C_qCH_3).

MS (FAB $^+$): Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_4^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 214.1, gef.: 214.1.

5-Amino-5-desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-L-lyxonsäure-1,4-lacton (11)



Literatur: Y. Blériot *et al.*, *Carbohydr. Res.* **2005**, *340*, 2713–2718.

Ausgangsstoffe: 5-Azido-5-desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-L-lyxonsäure-1,4-lacton, Palladium (10%) auf Kohle, Wasserstoff (1 bar), Ethanol.

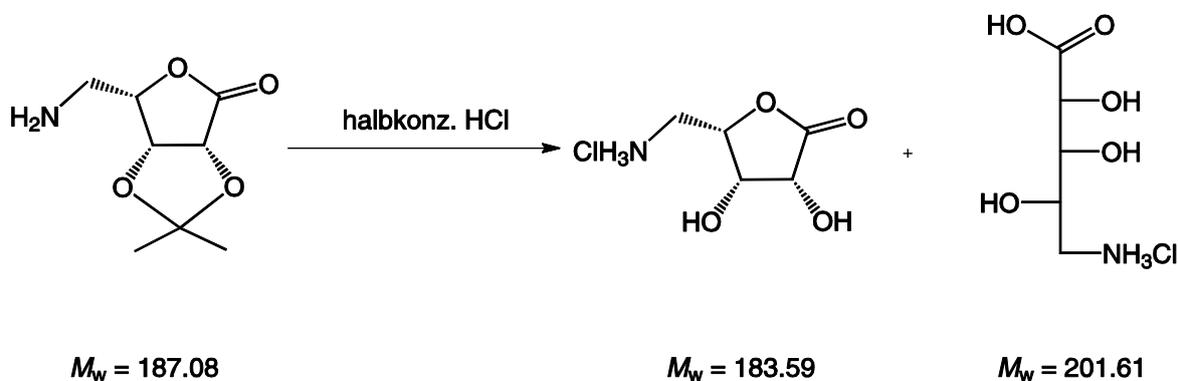
Durchführung: 5-Azido-5-desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-L-lyxonsäure-1,4-lacton (4.30 g, 20.0 mmol) und Palladium (10%) auf Kohle (0.3 g) werden in Ethanol (150 mL) suspendiert. Die Reaktionslösung wird für 72 Stunden unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (DC-Kontrolle) wird der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 2.40 g (64%).

Analytik:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ/ppm = 168.2 (C1), 109.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 77.7 (C4), 73.7 (C2), 66.5 (C3), 42.9 (C5), 27.0 (C_qCH_3), 24.9 (C_qCH_3).

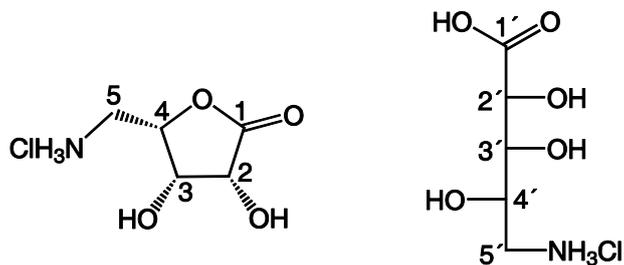
MS (FAB $^+$): Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{NO}_4^+$ ($[M+H]^+$): 188.1, gef.: 188.1.

5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-1,4-lacton (2a)

Ausgangsstoffe: 5-Amino-5-desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-L-lyxonsäure-1,4-lacton, Salzsäure (37%), dest. Wasser.

Durchführung: 5-Amino-5-desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-L-lyxonsäure-1,4-lacton (2.40 g, 0.01 mol) wird in halbkonzentrierter Salzsäure (100 mL einer 1:1 Mischung aus konz. Salzsäure und Wasser) gelöst. Die Reaktionslösung wird 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 1.47 g (57%).

Analytik:

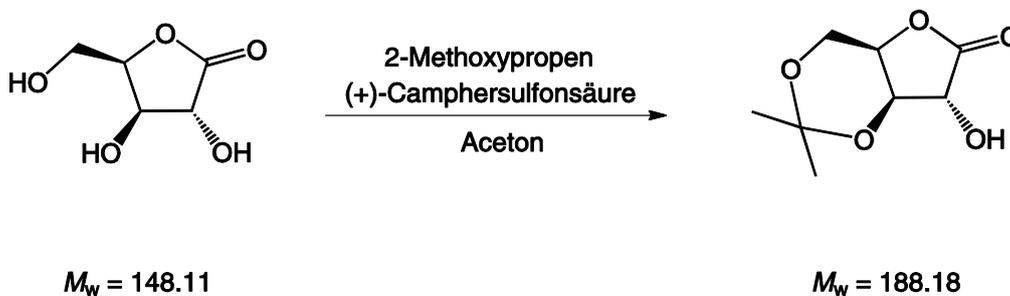
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 4.80$ (*sp*, 1H, H4'), 4.71 (d, 1H, H2', $^3J_{2',3'} = 4.7$ Hz), 4.56–4.57 (m, 1H, H3'), 4.20 (d, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 7.2$ Hz), 4.03–4.08 (m, 1H, H4), 3.71 (dd, 1H, H3, $^3J_{2,3} = 7.2$ Hz, $^3J_{3,4} = 2.9$ Hz), 3.39–3.44 (m, 2H, H5'), 3.09–3.13 (m, 2H, H5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 177.8$ (C1), 176.2 (C1'), 77.2 (C4), 73.1 (C3'), 71.4 (C2'), 70.9 (C2), 70.7 (C3), 67.3 (C4'), 42.6 (C5'), 39.4 (C5).

MS (FAB⁺): Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}_4^+$ ($[M+H]^+$): 148.1, gef.: 148.1.

5.3.3 Darstellung von Natrium-2-amino-2-desoxy-D-lyxonat (13)

3,5-O-Isopropyliden-D-xylonsäure-1,4-lacton (17)



Literatur: M. A. Thomé *et al.*, *J. Carbohydr. Chem.* **1991**, *10*, 923–936.

Ausgangsverbindungen: D-Xylonsäure-1,4-lacton, 2-Methoxypropen, (+)-Camphersulfonsäure, Aceton.

Durchführung: D-Xylonsäure-1,4-lacton (10.0 g, 67.5 mmol) und (+)-Camphersulfonsäure (0.47 g, 2.0 mmol) werden in Aceton (150 mL) gelöst. Anschließend wird die Lösung auf 0 °C gekühlt und 2-Methoxypropen (7.20 mL, 5.40 g, 74.3 mmol) zugetropft. Die Lösung wird nun 15 Stunden bei 0 °C gerührt. Nach Zugabe von Natriumhydrogencarbonat (0.18 g, 2.1 mmol) wird die Reaktionsmischung eine Stunde bei 0 °C gerührt. Schließlich wird das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Ethylacetat/*n*-Hexan 1:1) aufgereinigt. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten.

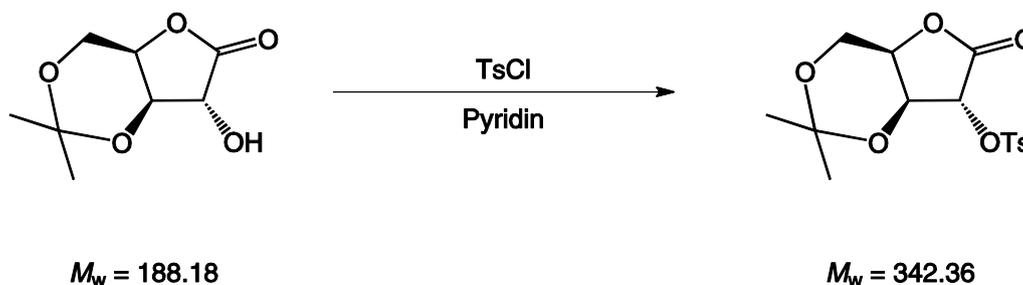
Ausbeute: 4.00 g (32%).

Analytik:

$R_f = 0.33$ (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): $\delta/\text{ppm} = 175.8$ (C1), 97.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 73.6 (C4), 73.4 (C3), 71.8 (C2), 59.5 (C5), 29.2 (C_qCH_3), 19.6 (C_qCH_3).

MS (FAB $^+$): Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_5^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 189.1, gef.: 189.2.

3,5-*O*-Isopropyliden-2-tosyl-D-xylonsäure-1,4-lacton

Literatur: Z. Rafiński *et al.*, *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, *19*, 1237–1244.

Ausgangsverbindungen: 3,5-*O*-Isopropyliden-D-xylonsäure-1,4-lacton, *p*-Toluolsulfonsäurechlorid, Pyridin, Natriumsulfat, Ethylacetat, gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung, gesättigte Natriumchloridlösung.

Durchführung: 3,5-*O*-Isopropyliden-D-xylonsäure-1,4-lacton (4.00 g, 21.3 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (8.20 g, 42.6 mmol) wird in Pyridin (50 mL) gelöst und die Lösung 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen der Reaktionslösung und anschließender Zugabe von Ethylacetat (25 mL), wird mit gesättigter Natriumchloridlösung und gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (jeweils 50 mL) gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 5.44 g (75%).

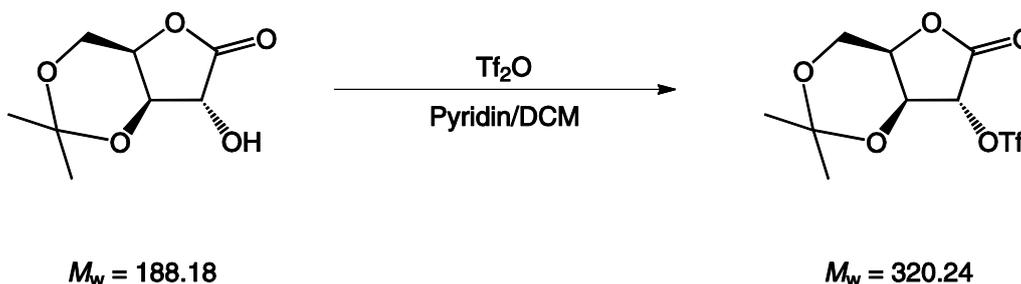
Analytik:

$R_f = 0.69$ (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): $\delta/\text{ppm} = 175.8$ (C1), 150.1 ($\text{C}_{\text{Ar-S}}$), 131.0 ($\text{CH}_3\text{-C}_{\text{Ar}}$), 128.6 (C_{Ar}), 124.4 (C_{Ar}), 98.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 78.1 (C4), 74.1 (C3), 69.7 (C2), 59.0 (C5), 28.9 (C_qCH_3), 21.7 (Ph- CH_3), 19.8 (C_qCH_3).

MS (FAB $^+$): Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{S}^+$ ($[M+\text{H}]^+$): 343.2, gef.: 343.2.

3,5-*O*-Isopropyliden-2-trifluormethansulfonyl-D-xylonsäure-1,4-lacton (23)



Literatur: S. F. Jenkinson *et al.*, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 2667–2679.

Ausgangsverbindungen: 3,5-*O*-Isopropyliden-D-xylonsäure-1,4-lacton, Trifluormethansulfonsäureanhydrid, Pyridin, Dichlormethan, Ethylacetat, *n*-Hexan.

Durchführung: 3,5-*O*-Isopropyliden-D-xylonsäure-1,4-lacton (1.50 g, 8.00 mmol) wird in Dichlormethan (9.0 mL) und Pyridin (1.0 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wird auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt (Eis-Kochsalz-Mischung). Im Anschluss wird langsam Trifluormethansulfonsäureanhydrid (1.40 mL, 10.4 mmol) zugetropft und die Reaktionsmischung weiter bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Das Rohprodukt wird sofort säulenchromatographisch aufgereinigt (Ethylacetat/*n*-Hexan 1:1).

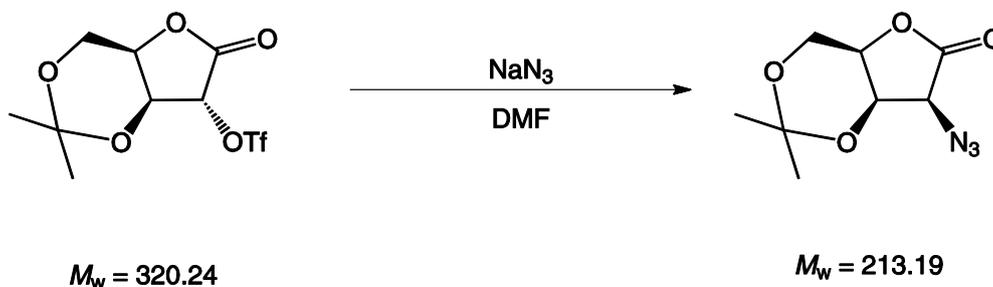
Das Produkt wird in Form farbloser Kristallnadeln erhalten und ist für wenige Tage bei 4 °C stabil.

Ausbeute: 1.00 g (39%).

Analytik:

$R_f = 0.59$ (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1).

2-Azido-2-desoxy-3,5-*O*-isopropyliden-D-lyxonsäure-1,4-lacton (26)



Literatur: G. W. J. Fleet *et al.*, *ChemMedChem* **2009**, *4*, 378–392.

Ausgangsverbindungen: 3,5-*O*-Isopropyliden-2-trifluormethansulfonyl-D-lyxonsäure-1,4-lacton, Natriumazid, Dimethylformamid, Ethylacetat.

Durchführung: Zu einer Lösung aus 3,5-*O*-Isopropyliden-2-trifluormethansulfonyl-D-lyxonsäure-1,4-lacton (1.00 g, 3.12 mmol) in Dimethylformamid (15 mL) wird Natriumazid (0.81 g, 13 mmol) zugegeben. Die Suspension wird drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wird sofort mittels Säulenchromatographie (Ethylacetat) isoliert. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten.

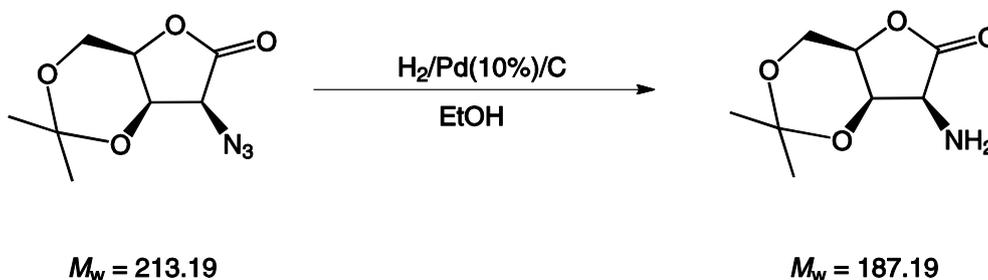
Ausbeute: 0.66 g (99%).

Analytik:

$R_f = 0.61$ (Ethylacetat).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): $\delta/\text{ppm} = 172.5$ (C1), 98.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 71.5 (C4), 69.6 (C3), 61.9 (C2), 59.6 (C5), 29.1 (C_qCH_3), 19.4 (C_qCH_3).

MS (FAB $^+$): Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_4^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 214.1, gef.: 314.2.

2-Amino-2-desoxy-3,5-O-isopropyliden-D-lyxonsäure-1,4-lacton (29)

Ausgangsverbindungen: 2-Azido-2-desoxy-3,5-O-isopropyliden-D-lyxonsäure-1,4-lacton, Wasserstoff (1 bar), Ethanol, Palladium (10%) auf Kohle.

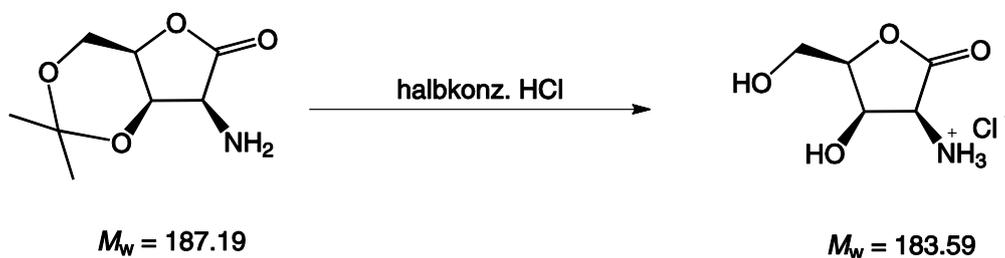
Durchführung: 2-Azido-2-desoxy-3,5-O-isopropyliden-D-lyxonsäure-1,4-lacton (0.66 g, 3.1 mmol) und Palladium (10%) auf Kohle (0.30 g) wird in Ethanol (150 mL) suspendiert. Die Reaktionslösung wird nun 15 Stunden unter Wasserstoff-Atmosphäre gerührt. Der Katalysator wird abfiltriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 0.51 g (88%).

Analytik:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ/ppm = 178.1 (C1), 97.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 70.2 (C4), 68.6 (C3), 59.4 (C5), 56.5 (C2), 28.9 (C_qCH_3), 19.0 (C_qCH_3).

MS (FAB $^+$): Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{NO}_4^+$ ($[M+H]^+$): 188.1, gef.: 188.1.

2-Amino-2-desoxy-D-lyxonsäure-1,4-lacton-Hydrochlorid (32)

Ausgangsverbindungen: 2-Amino-2-desoxy-3,5-*O*-isopropyliden-D-lyxonsäure-1,4-lacton, Salzsäure (37%), dest. Wasser.

Durchführung: 2-Amino-2-desoxy-3,5-*O*-isopropyliden-D-lyxonsäure-1,4-lacton (0.51 g, 2.7 mmol) wird in halbkonzentrierter Salzsäure (10 mL einer 1:1 Mischung aus konzentrierter Salzsäure und Wasser) gelöst und 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 0.40 g (80%).

Analytik:

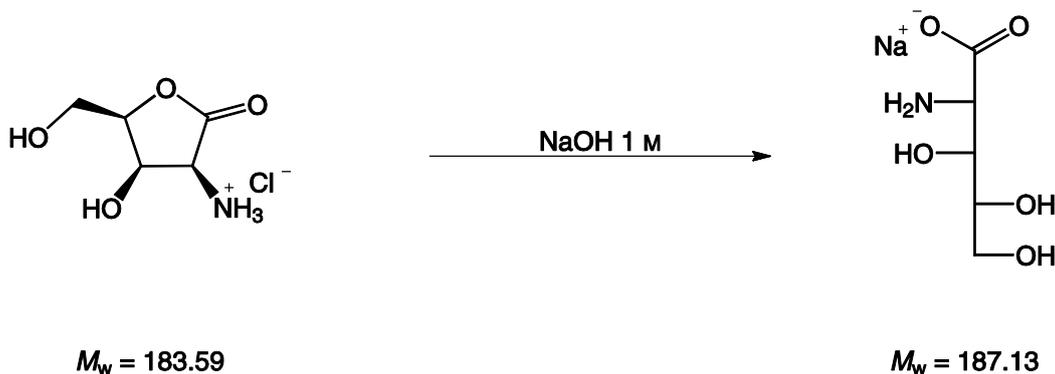
^1H -NMR (400 MHz, D_2O): δ/ppm = 4.71 (sp, 1H, H3), 4.63 (m, 1H, H4), 4.46 (d, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 7.7$ Hz), 3.81 (m, 2H, H5a/b).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): δ/ppm = 172.6 (C1), 83.8 (C4), 67.3 (C3), 59.4 (C5), 53.0 (C2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): $\delta/\text{ppm} = 172.6$ (C1), 83.7 (C4), 67.5 (C3), 59.1 (C5), 52.9 (C2).

MS (FAB⁺): Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}_4^+$ ($[M+\text{H}]^+$): 148.1, gef.: 148.1.

Natrium-2-amino-2-desoxy-D-lyxonat (13)



Ausgangsverbindungen: 2-Amino-2-desoxy-D-lyxonsäure-1,4-lacton-Hydrochlorid, Natronlauge (1 M).

Durchführung: 2-Amino-2-desoxy-D-lyxonsäure-1,4-lacton-Hydrochlorid (0.40 g, 2.2 mmol) wird in Natronlauge (1 M, 2.18 mL) gelöst. Anschließend wird das Lösungsmittel am Gefriertrockner entfernt.

Ausbeute: 0.40 g (quantitativ).

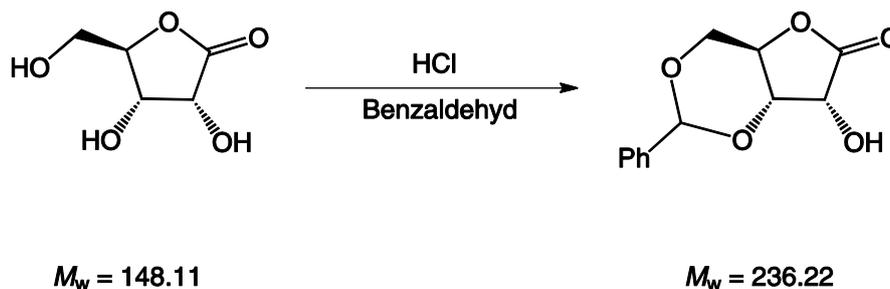
Analytik:

^1H -NMR (400 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 3.76\text{--}3.79$ (m, 1H, H4), 3.62 (dd, 1H, H3, $^3J_{2,3} = 6.1$ Hz, $^3J_{3,4} = 3.0$ Hz), 3.36 (d, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 6.1$ Hz), 3.59 (m, 2H, H5a/b).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 181.0$ (C1), 73.3 (C3), 72.1 (C4), 63.8 (C5), 58.7 (C2).

5.3.4 Darstellung von Natrium-2-amino-2-desoxy-D-arabinonat (14)

3,5-O-Benzyliden-D-ribonsäure-1,4-lacton (21)



Literatur: S. F. Jenkinson *et al.*, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 2667–2679.

Ausgangsverbindungen: D-Ribonsäure-1,4-lacton, Salzsäure (37%), Benzaldehyd, Diethylether, dest. Wasser, gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung.

Durchführung: D-Ribonsäure-1,4-lacton (1.00 g, 6.80 mmol) wird in Benzaldehyd (19 mL) aufgeschlämmt und mit Salzsäure (37%, 1 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wird nun 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt fällt als weißer Niederschlag aus. Um das Produkt quantitativ auszufällen wird Diethylether zugegeben. Anschließend wird das Produkt abfiltriert und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung, dest. Wasser und Diethylether gewaschen.

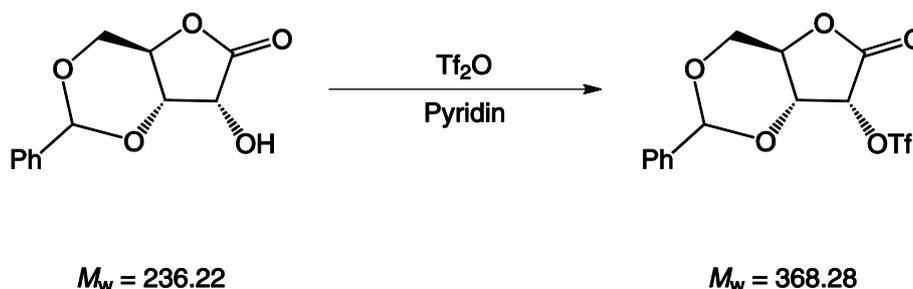
Ausbeute: 1.76 g (quantitativ).

Analytik:

$R_f = 0.38$ (Ethylacetat/*n*-Hexan 1:1).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): $\delta/\text{ppm} = 172.2$ (C1), 136.7 (C_{Ar}), 130.3 (C_{Ar}), 128.7 (C_{Ar}), 127.7 (C_{Ar}), 103.1 (CHPh), 77.3 (C4), 73.9 (C3), 68.3 (C2), 67.4 (C5).

MS (FAB $^+$): Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_5^+$ ($[M]^+$): 237.2., gef.: 237.2.

3,5-*O*-Benzyliden-2-trifluormethansulfonyl-D-ribonsäure-1,4-lacton (24)

Literatur: S. F. Jenkinson *et al.*, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 2667–2679.

Ausgangsverbindungen: 3,5-*O*-Benzyliden-D-ribonsäure-1,4-lacton, Trifluormethansulfonsäureanhydrid, Pyridin, Ethylacetat, gesättigte Natriumchloridlösung.

Durchführung: 3,5-*O*-Benzyliden-D-ribonsäure-1,4-lacton (1.50 g, 6.35 mmol) wird in Pyridin (15 mL) gelöst und die Reaktionslösung auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ (Eis-Viehsalz-Mischung) gekühlt. Anschließend wird Trifluormethansulfonsäureanhydrid (1.71 mL, 10.2 mmol) langsam zuge tropft und drei Stunden bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels Dünnschichtchromatographie überprüft, nach Beendigung der Reaktion wird Ethylacetat (60 mL) zugegeben und mehrmals mit gesättigter Natriumchloridlösung (je 60 mL) gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt wird als hellgelber Feststoff erhalten, der wenige Tage bei $4\text{ }^\circ\text{C}$ stabil ist.

Ausbeute: 1.76 g (75%).

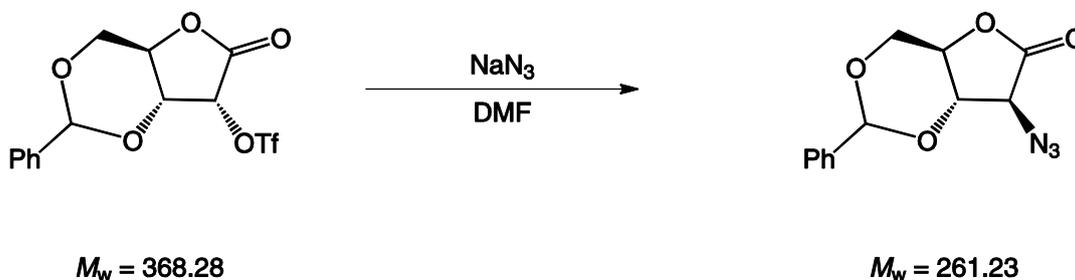
Analytik:

$R_f = 0.79$ (Ethylacetat).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): $\delta/\text{ppm} = 165.2$ (C1), 135.7 (C_{Ar}), 130.6 (C_{Ar}), 128.9 (C_{Ar}), 127.6 (C_{Ar}), 118.5 (q, CF_3 , $^2J_{\text{C,F}} = 319.2$ Hz), 104.1 (CHPh), 81.2 (C2), 74.7 (C4), 74.1 (C3), 68.2 (C5).

MS (FAB $^+$): Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{O}_7\text{S}^+$ ($[M+\text{H}]^+$): 369.0, gef.: 369.0.
 Ber. für $\text{NaC}_{13}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{O}_7\text{S}^+$ ($[M+\text{Na}]^+$): 391.0, gef.: 391.0.
 Ber. für $\text{NaC}_{26}\text{H}_{23}\text{F}_6\text{O}_{14}\text{S}_2^+$ ($[2M+\text{H}]^+$): 737.0, gef.: 736.9.
 Ber. für $\text{Na}_2\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{O}_{14}\text{S}_2^+$ ($[2M+\text{Na}]^+$): 759.0, gef.: 758.8.

2-Azido-2-desoxy-3,5-O-benzyliden-D-arabinonsäure-1,4-lacton (28)



Literatur: G. W. J. Fleet *et al.*, *ChemMedChem* **2009**, *4*, 378–392.

Ausgangsverbindungen: 3,5-*O*-Benzyliden-2-trifluormethansulfonyl-D-ribonsäure-1,4-lacton, Natriumazid, Dimethylformamid, Ethylacetat, gesättigte Natriumchlorid-Lösung.

Durchführung: 3,5-*O*-Benzyliden-2-trifluormethansulfonyl-D-ribonsäure-1,4-lacton (2.30 g, 6.25 mmol) wird in Dimethylformamid (10 mL) gelöst und anschließend Natriumazid (1.60 g, 25.0 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend bei Raumtemperatur für drei Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* eingengt, der Rückstand in

Ethylacetat (60 mL) aufgenommen und mehrmals mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (jeweils 60 mL) gewaschen. Die organische Phase wird getrocknet (Natriumsulfat) und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt wird als hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.76 g (quantitativ).

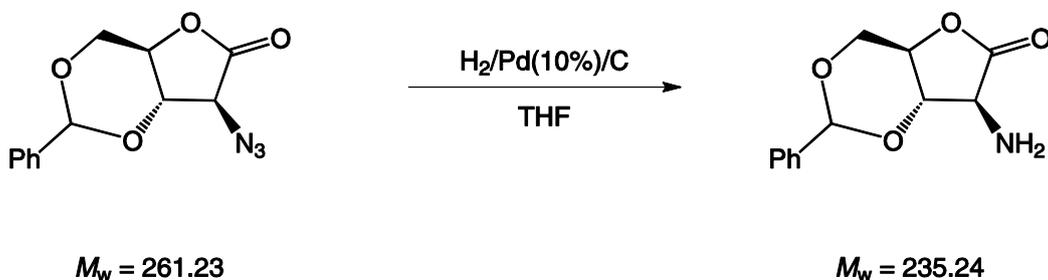
Analytik:

$R_f = 0.34$ (Ethylacetat/*n*-Hexan 3:1).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): $\delta/\text{ppm} = 168.4$ (C1), 136.2 (C_{Ar}), 130.5 (C_{Ar}), 128.9 (C_{Ar}), 127.5 (C_{Ar}), 103.4 (CHPh), 76.5 (C4), 73.7 (C3), 67.8 (C5), 59.6 (C2).

MS (FAB $^+$): Ber. für $\text{NaC}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4^+$ ($[M+\text{Na}]^+$): 384.1, gef.: 384.1.

2-Amino-2-desoxy-3,5-O-benzyliden-D-arabinonsäure-1,4-lacton (31)



Ausgangsverbindungen: 2-Azido-2-desoxy-3,5-O-benzyliden-D-arabinonsäure-1,4-lacton, Palladium (10%) auf Kohle, Tetrahydrofuran.

Durchführung: 2-Azido-2-desoxy-3,5-O-benzyliden-D-arabinonsäure-1,4-lacton (1.76 g, 6.74 mmol) und Palladium (10%) auf Kohle (0.30 g) wird in Tetrahydrofuran (150 mL) suspendiert. Die Reaktionslösung wird nun 15 Stunden unter Wasserstoff-Atmosphäre gerührt. Der Katalysator wird abfiltriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt.

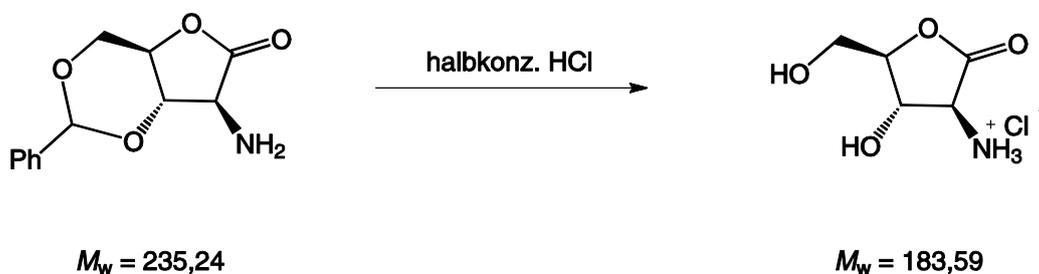
Ausbeute: 1.59 g (quantitativ).

Analytik:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ/ppm = 174.2 (C1), 136.7 (C_{Ar}), 130.3 (C_{Ar}), 128.8 (C_{Ar}), 127.6 (C_{Ar}), 103.0 (CHPh), 77.9 (C4), 74.0 (C3), 67.4 (C5), 53.2 (C2).

MS (FAB⁺): Ber. für $\text{NaC}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_4^+$ ($[M+\text{Na}]^+$): 258.0, gef.: 258.0.

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NO}_4^+$ ($[M+\text{H}]^+$): 236.1, gef.: 236.1.

2-Amino-2-desoxy-D-arabinonsäure-1,4-lacton-Hydrochlorid (34)

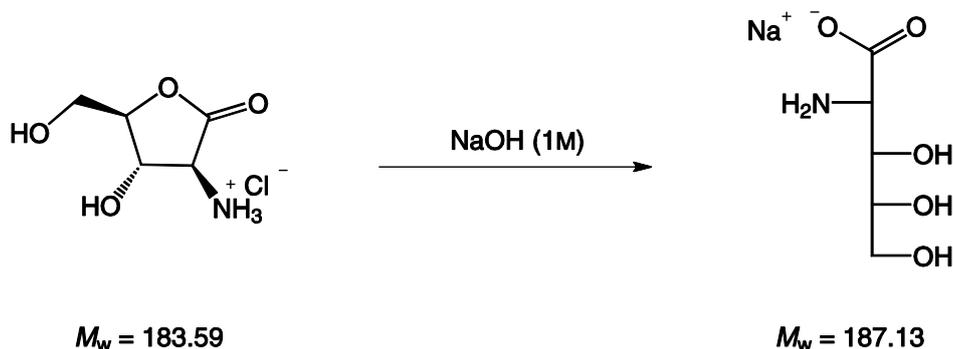
Ausgangsverbindungen: 2-Amino-2-desoxy-3,5-*O*-benzyliden-D-arabinonsäure-1,4-lacton, Salzsäure (37%), dest. Wasser.

Durchführung: 2-Amino-2-desoxy-3,5-*O*-benzyliden-D-arabinonsäure-1,4-lacton (1.59 g, 6.76 mmol) wird in halbkonzentrierter Salzsäure (50 mL) gelöst und 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird mehrmals mit Diethylether (jeweils 60 mL) extrahiert. Das Wasser wird *in vacuo* entfernt. Man erhält das Produkt als hellgelbes Öl.

Ausbeute: 1.20 g (quantitativ).

Analytik:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ/ppm = 172.9 (C1), 88.4 (C4), 68.4 (C3), 60.6 (C5), 51.8 (C2).

Natrium-2-amino-2-desoxy-D-arabinonat (14)

Ausgangsverbindungen: 2-Amino-2-desoxy-D-arabinonsäure-1,4-lacton-Hydrochlorid, Natronlauge (1 M).

Durchführung: 2-Amino-2-desoxy-D-arabinonsäure-1,4-lacton-Hydrochlorid (1.20 g, 6.54 mmol) wird in Natronlauge (1 M, 6.54 mL) gelöst. Anschließend wird das Lösungsmittel am Gefriertrockner entfernt.

Ausbeute: 1.22 g (quantitativ).

Analytik:

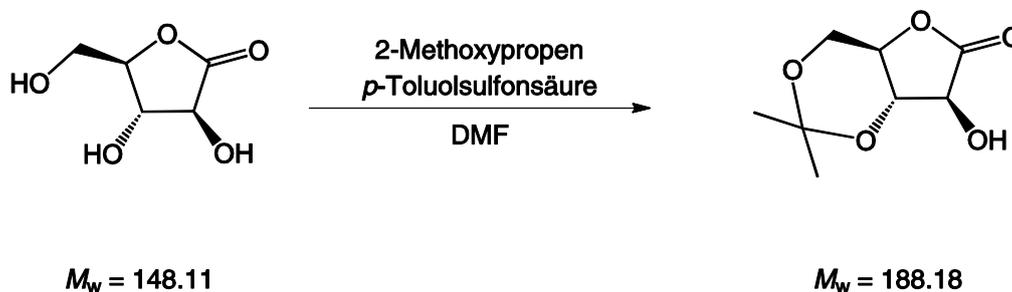
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 3.71\text{--}3.72$ (m, 1H, H5a), 3.68–3.69 (m, 1H, H5b), 3.65 (sp, 1H, H3), 3.64 (sp, 1H, H4), 3.38 (d, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 2.8$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 180.3$ (C1), 73.8 (C3), 72.8 (C4), 62.9 (C5), 57.7 (C2).

MS (FAB $^-$): Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}^-$ ($[M]^-$): 164.1, gef.: 164.0.

5.3.5 Darstellung von Natrium-2-amino-2-desoxy-D-ribonat

3,5-O-Isopropyliden-D-arabinonsäure-1,4-lacton (18)



Literatur: E. Fanton *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 21–22.

Ausgangsstoffe: Arabinonsäure-1,4-lacton, *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat, 2-Methoxypropen, Dimethylformamid, Ethylacetat, gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung, gesättigte Natriumchloridlösung.

Durchführung: Arabinonsäure-1,4-lacton (7.60 g, 50.63 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (0.05 g, 0.30 mmol) werden in Dimethylformamid (50.0 mL) gelöst und auf 0 °C (Eis/Wasserbad) gekühlt. Zur Reaktionslösung wird 2-Methoxypropen (9.1 mL, 94 mmol) langsam zugetropft und 15 Stunden bei 0 °C gerührt. Dimethylformamid wird *in vacuo* entfernt, der Rückstand in Ethylacetat (70.0 mL) aufgenommen und mehrmals mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung (jeweils 70.0 mL) gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.75 g (40%).

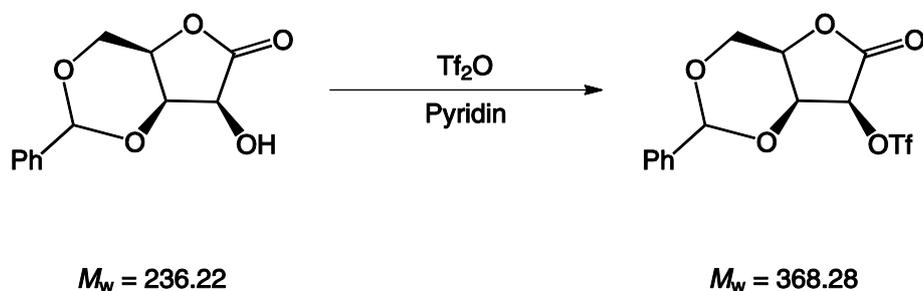
Analytik:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 174.9$ (C1), 101.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 77.9 (C4), 74.2 (C2), 71.8 (C3), 58.0 (C5), 28.8 (C_qCH_3), 25.7 (C_qCH_3).

MS (FAB⁺): Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_5^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 189.1, gef.: 189.1.

5.3.6 Darstellung von Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat (15)

3,5-O-Benzyliden-2-trifluormethansulfonyl-D-lyxonsäure-1,4-lacton (25)



Literatur: S. F. Jenkinson *et al.*, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 2667–2679.

Ausgangsverbindungen: 3,5-O-Benzyliden-D-lyxonsäure-1,4-lacton, Trifluormethansulfonsäureanhydrid, Pyridin, Ethylacetat, gesättigte Natriumchlorid-Lösung.

Durchführung: 3,5-O-Benzyliden-D-ribonsäure-1,4-lacton (1.50 g, 6.35 mmol) wird in Pyridin (15 mL) gelöst und die Reaktionslösung auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Eis-Viehsalz-Mischung) gekühlt. Anschließend wird Trifluormethansulfonsäureanhydrid (1.71 mL, 10.2 mmol) langsam zugegeben und drei Stunden bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Ethylacetat (60.0 mL) wird zugegeben und mehrmals mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (je 60.0 mL) gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt wird als hellgelber Feststoff erhalten, der wenige Tage bei $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ stabil ist.

Ausbeute: 2.60 g (quantitativ).

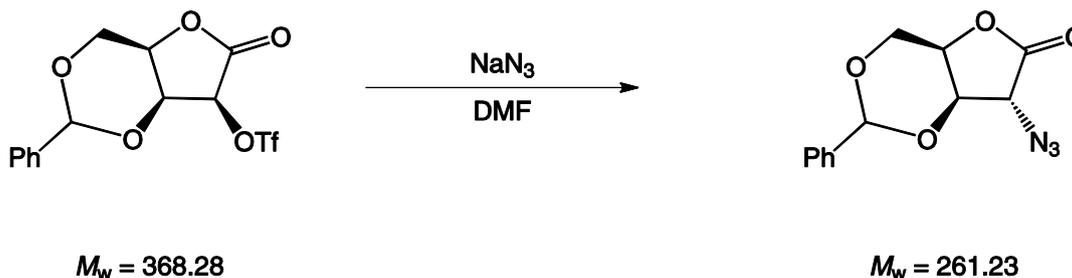
Analytik:

$R_f = 0.75$ (Ethylacetat).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): $\delta/\text{ppm} = 169.2$ (C1), 137.6 (C_{Ar}), 129.74 (C_{Ar}), 128.8 (C_{Ar}), 126.5 (C_{Ar}), 118.5 (q, CF_3 , $^2J_{\text{C,F}} = 320.1$ Hz), 98.1 (CHPh), 81.5 (C2), 72.7 (C4), 71.4 (C3), 65.9 (C5).

MS (FAB⁺): Ber. für C₁₃H₁₂F₃O₇S⁺ ([M+H]⁺): 369.0, gef.: 369.2.
 Ber. für NaC₁₃H₁₁F₃O₇S⁺ ([M+Na]⁺): 391.0, gef.: 391.1.
 Ber. für Na₂C₂₆H₂₂F₆O₁₄S₂⁺ ([2M+Na]⁺): 759.0, gef.: 759.2.

2-Azido-2-desoxy-3,5-O-benzyliden-D-xylohexose-1,4-lacton (27)



Literatur: G. W. J. Fleet *et al.*, *ChemMedChem* **2009**, *4*, 378–392.

Ausgangsverbindungen: 3,5-*O*-Benzyliden-2-trifluormethansulfonyl-D-lyxonsäure-1,4-lacton, Natriumazid, Dimethylformamid, Ethylacetat, gesättigte Natriumchlorid-Lösung.

Durchführung: 3,5-*O*-Benzyliden-2-trifluormethansulfonyl-D-lyxonsäure-1,4-lacton (1.00 g, 2.71 mmol) wird in Dimethylformamid (10 mL) gelöst und anschließend Natriumazid (0.71 g, 11 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend bei 0 °C (Eisbad) für drei Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* eingeeengt, der Rückstand in Ethylacetat (60 mL) aufgenommen und mehrmals mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (jeweils 60 mL) gewaschen. Die organische Phase wird getrocknet (Natriumsulfat) und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt wird als hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.75 g (quantitativ).

Analytik:

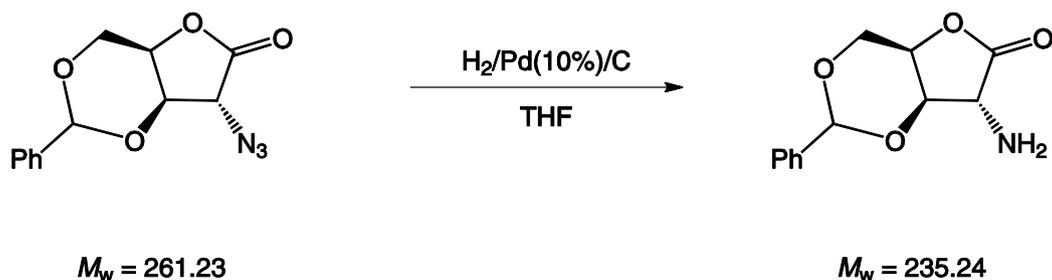
$R_f = 0.51$ (Ethylacetat/*n*-Hexan 1:1).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ /ppm = 172.6 (C1), 137.8 (C_{Ar}), 129.7 (C_{Ar}), 128.7 (C_{Ar}), 126.6 (C_{Ar}), 98.7 (CHPh), 75.3 (C4), 74.5 (C3), 65.9 (C5), 62.9 (C2).

MS (FAB⁺): Ber. für C₁₂H₁₂N₃O₄⁺ ([M+H]⁺): 262.1, gef.: 262.1.

MS (FAB⁺): Ber. für C₂₄H₂₃N₆O₈⁺ ([2M+H]⁺): 523.2, gef.: 523.1.

2-Amino-2-desoxy-3,5-O-benzyliden-D-xylonsäure-1,4-lacton (30)



Ausgangsverbindungen: 2-Azido-2-desoxy-3,5-O-benzyliden-D-xylonsäure-1,4-lacton, Palladium (10%) auf Kohle, Tetrahydrofuran, Wasserstoff (1 bar).

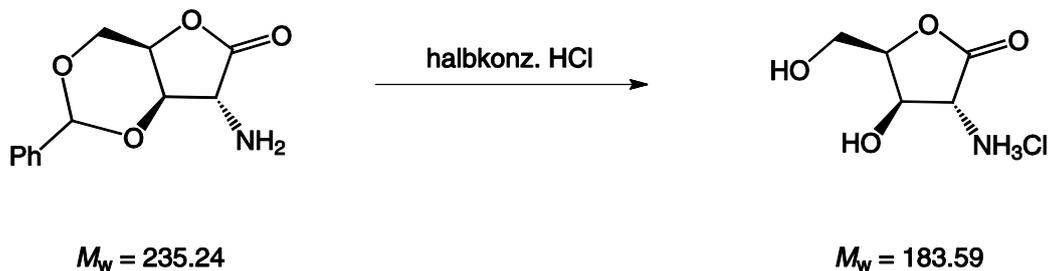
Durchführung: 2-Azido-2-desoxy-3,5-O-benzyliden-D-xylonsäure-1,4-lacton (0.75 g, 2.9 mmol) und Palladium (10%) auf Kohle (0.15 g) wird in Tetrahydrofuran (50 mL) suspendiert. Die Reaktionslösung wird nun 15 Stunden unter Wasserstoff-Atmosphäre gerührt. Der Katalysator wird abfiltriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 0.54 g (80%).

Analytik:

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ/ppm = 177.7 (C1), 138.3 (C_{Ar}), 129.5 (C_{Ar}), 128.7 (C_{Ar}), 126.6 (C_{Ar}), 98.4 (CHPh), 78.8 (C4), 73.4 (C3), 67.7 (C5), 58.9 (C2).

MS (FAB⁺): Ber. für C₁₂H₁₄NO₄⁺ ([M+H]⁺): 236.1, gef.: 236.2.

2-Amino-2-desoxy-D-xylonsäure-1,4-lacton-Hydrochlorid (33)

Ausgangsverbindungen: 2-Amino-2-desoxy-3,5-*O*-benzyliden-D-xylonsäure-1,4-lacton, Salzsäure (37%), dest. Wasser.

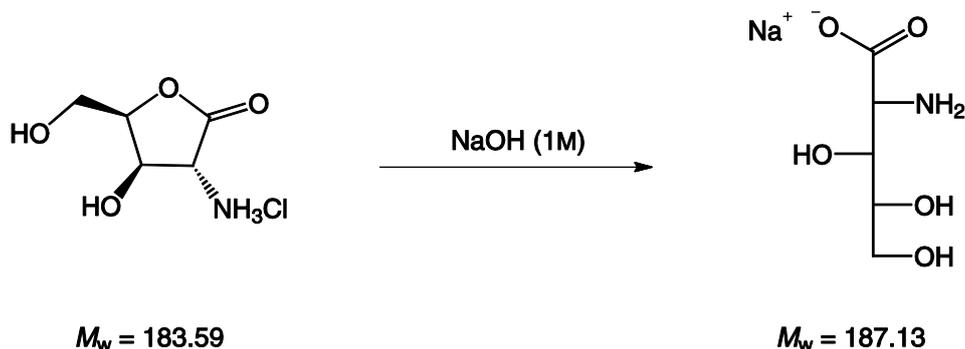
Durchführung: 2-Amino-2-desoxy-3,5-*O*-benzyliden-D-xylonsäure-1,4-lacton (0.48 g, 2.0 mmol) wird in halbkonzentrierter Salzsäure (1:1 Mischung aus konzentrierter Salzsäure und Wasser, 10 mL) gelöst und 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird mehrmals mit Diethylether (jeweils 60 mL) extrahiert. Das Wasser wird *in vacuo* entfernt. Man erhält das Produkt als hellgelbes Öl.

Ausbeute: 0.39 g (quantitativ).

Analytik:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): $\delta/\text{ppm} = 171.3$ (C1), 80.9 (C4), 70.1 (C3), 58.5 (C5), 54.8 (C2).

MS (FAB $^+$): Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}_4^+$ ($[M+\text{H}]^+$): 148.1, gef.: 148.1.

Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat (15)

Ausgangsverbindungen: 2-Amino-2-desoxy-D-xylonsäure-1,4-lacton-Hydrochlorid, Natronlauge (1 M).

Durchführung: 2-Amino-2-desoxy-D-xylonsäure-1,4-lacton-Hydrochlorid (0.39 g, 2.0 mmol) wird in Natronlauge (1 M, 4.0 mL) gelöst. Anschließend wird das Lösungsmittel am Gefriertrockner entfernt.

Ausbeute: 0.48 g (quantitativ).

Analytik:

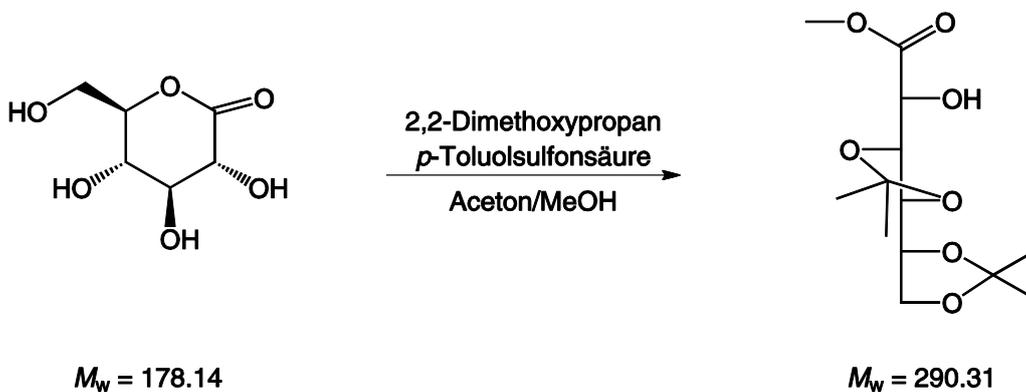
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 3.76\text{--}3.78$ (m, 1H, H3), $3.68\text{--}3.71$ (m, 1H, H4), $3.60\text{--}3.64$ (m, 1H, H5a), $3.53\text{--}3.57$ (m, 1H, H5b), 3.30 (d, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 2.8$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 180.9$ (C1), 72.9 (C4), 72.8 (C3), 62.9 (C5), 58.3 (C2).

MS (FAB $^-$): Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}^-$ ($[M]^-$): 164.1, gef.: 164.0.

5.3.7 Darstellung von Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat (37)

3,4:5,6-Bis-O-isopropyliden-D-gluconsäure-methylester (38)



Literatur: I. R. Vlahov et al., *J. Org.Chem.* **2010**, *75*, 3685–3691.

Ausgangsstoffe: D-Glucono-1,5-lacton, *p*-Toluolsulfonsäure, 2,2-Dimethoxypropan, Aceton, Methanol.

Durchführung: Zu einer Suspension aus D-Glucono-1,5-lacton (5.00 g, 28.0 mmol) in einer Mischung aus Aceton (3.0 mL) und Methanol (1.0 mL) werden bei 0 °C 2,2-Methoxypropan (10.0 mL, 8.50 g, 81.7 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäure (75 mg, 4.0 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine klare Lösung entsteht. Nach Zugabe von Natriumhydrogencarbonat (0.75 g, 8.9 mmol) wird die Reaktionslösung für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Anschließend wird der Rückstand in Dichlormethan (15.0 mL) aufgenommen und mit gesättigter Natriumchloridlösung (dreimal mit jeweils 20.0 mL) extrahiert. Die organische Phase wird getrocknet und das Lösungsmittel wird wiederum *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 3:1) gereinigt. Das Produkt wird als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 5.52 g (68%).

Analytik:

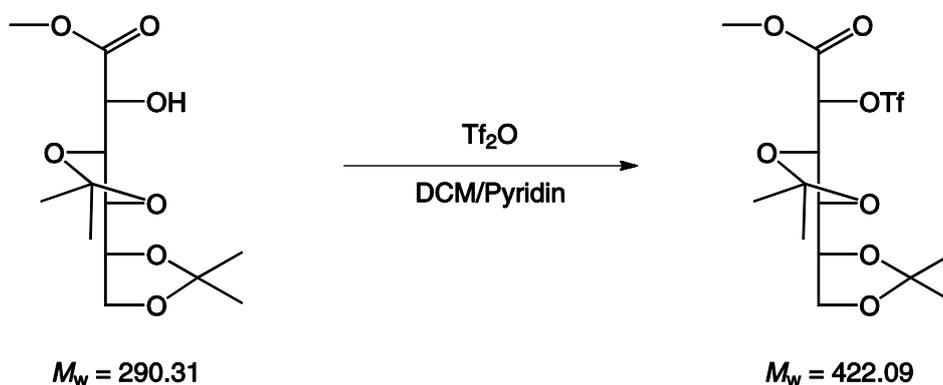
$R_f = 0.46$ (*n*-Hexan/Ethylacetat 3:1).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): $\delta/\text{ppm} = 172.8$ (C1), 109.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 109.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 81.0 (C3), 77.0 (C4), 76.4 (C5), 69.7 (C2), 67.2 (C6), 52.3 (OCH₃), 27.6 (CH₃), 27.1 (CH₃), 27.0 (CH₃), 25.7 (CH₃).

MS (FAB⁺): Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_7^+$ ($[M+\text{H}]^+$): 291.1, gef.: 291.0.

MS (FAB⁺): Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{O}_{14}^+$ ($[2M+\text{H}]^+$): 581.6, gef.: 581.5.

3,4:5,6-Bis-*O*-isopropyliden-2-trifluormethansulfonyl-D-gluconsäure-methylester (40)



Literatur: I. R. Vlahov et al., *J. Org.Chem.* **2010**, 75, 3685–3691.

Ausgangsstoffe: 3,4:5,6-Bis-*O*-isopropyliden-D-gluconsäure-methylester, Trifluormethansulfonsäureanhydrid, Pyridin, Dichlormethan, Toluol, Ethylacetat.

Durchführung: 3,4:5,6-Bis-*O*-isopropyliden-D-gluconsäure-methylester (2.00 g, 6.89 mmol) wird in Dichlormethan (20.0 mL) gelöst und bei 0 °C Pyridin (2.0 mL) und Trifluormethansulfonsäureanhydrid (1.6 mL, 9.1 mmol) zugetropft. Die Reaktionslösung wird für eine Stunde unter Eiskühlung gerührt. Das Produkt wird direkt durch

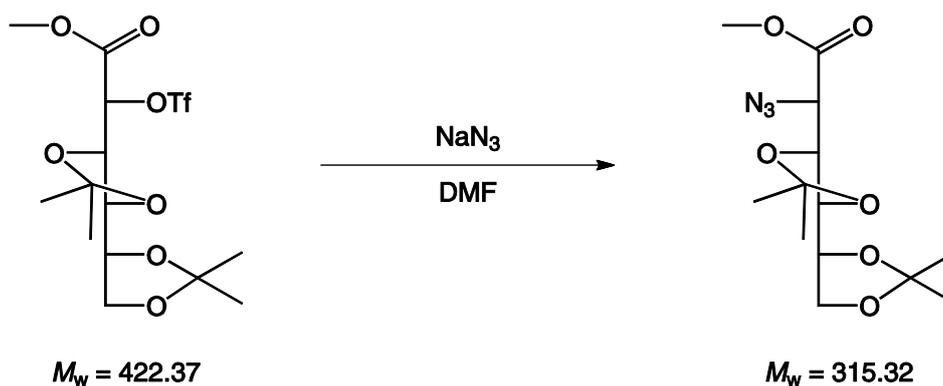
Säulenchromatographie (Toluol/Ethylacetat 10:1) gereinigt. Das Produkt wird als weißes Pulver erhalten.

Ausbeute: 2.21 g (76%).

Analytik:

$R_f = 0.45$ (Toluol/Ethylacetat 10:1).

2-Azido-2-desoxy-3,4:5,6-bis-O-isopropyliden-D-mannonsäure-methylester (42)



Literatur: I. R. Vlahov et al., *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 3685–3691.

Ausgangsstoffe: 3,4:5,6-Bis-O-isopropyliden-2-trifluormethansulfonyl-D-gluconsäure-methylester, Natriumazid, Dimethylformamid, Toluol, Ethylacetat.

Durchführung: 3,4:5,6-Bis-O-isopropyliden-2-trifluormethansulfonyl-D-gluconsäure-methylester (1.90 g, 4.50 mmol) und Natriumazid (1.20 g, 18 mmol) werden in Dimethylformamid (15 mL) gelöst und für zwanzig Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Produkt direkt mittels Säulenchromatographie (Toluol/Ethylacetat 10:1) gereinigt. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.00 g (71%).

Analytik:

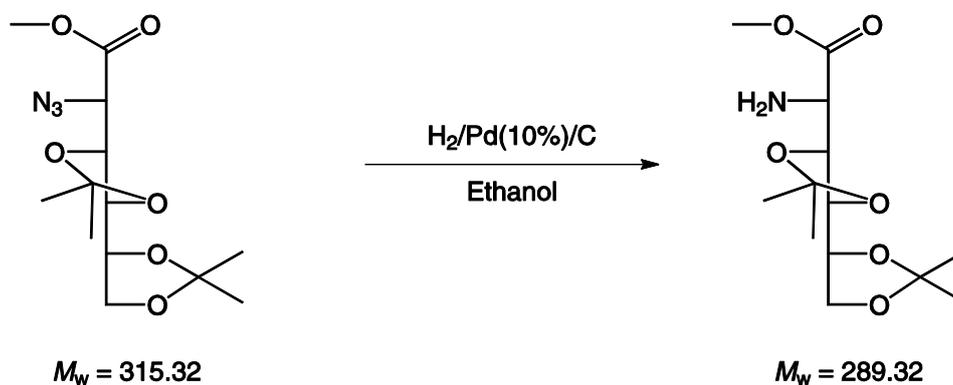
$R_f = 0.39$ (Toluol/Ethylacetat 10:1).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): $\delta/\text{ppm} = 4.44$ (d, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 3.6$ Hz), 4.25 (dd, 1H, H3, $^3J_{2,3} = 3.6$ Hz, $^3J_{3,4} = 6.9$ Hz), 4.00 (dd, 1H, H6a, $^3J_{5,6a} = 4.4$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -8.25$ Hz), 3.94 (ddd, 1H, H5, $^3J_{5,6a} = 4.4$ Hz, $^3J_{5,6b} = 6.1$ Hz, $^3J_{4,5} = 8.3$ Hz), 3.87 (dd, 1H, H4, $^3J_{3,4} = 6.9$ Hz, $^3J_{4,5} = 8.3$ Hz), 3.78 (dd, 1H, H6b, $^3J_{5,6b} = 6.1$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -8.3$ Hz), 3.67 (s, 3H, OCH₃), 1.27 (s, 3H, CH₃), 1.26 (s, 3H, CH₃), 1.25 (s, 3H, CH₃), 1.20 (s, 3H, CH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6): $\delta/\text{ppm} = 167.8$ (C1), 109.4 ($C(\text{CH}_3)_2$), 108.9 ($C(\text{CH}_3)_2$), 79.8 (C3), 76.8 (C4), 75.9 (C5), 66.6 (C6), 61.9 (C2), 51.9 (OCH₃), 26.7 (CH₃), 26.3 (CH₃), 25.8 (CH₃), 24.7 (CH₃).

MS (FAB⁺): Ber. für C₁₃H₂₂N₃O₆⁺ ($[M+H]^+$): 316.1, gef.: 316.0.

2-Amino-2-desoxy-3,4:5,6-bis-*O*-isopropyliden-D-mannonsäure-methylester (44)



Ausgangsstoffe: 2-Azido-2-desoxy-3,4:5,6-bis-*O*-isopropyliden-D-mannonsäure-methylester, Wasserstoff (1 bar), Palladium (10%) auf Kohle, Ethanol.

Durchführung: 2-Azido-2-desoxy-3,4:5,6-bis-*O*-isopropyliden-D-mannonsäure-methylester (1.43 g, 4.54 mmol) wird in Ethanol (150.0 mL) gelöst und Palladium (10%) auf Kohle (0.20 g) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 48 Stunden unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. Anschließend wird der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt wird als gelber Feststoff erhalten.

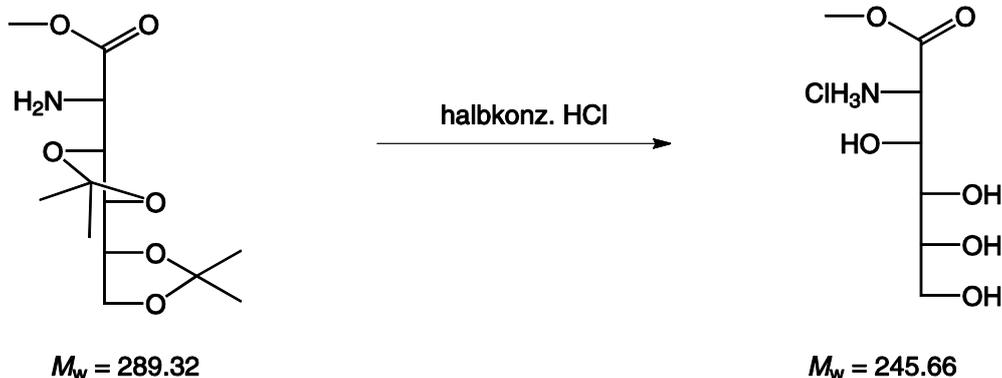
Ausbeute: 1.33 g (quantitativ).

Analytik:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ/ppm = 173.6 (C1), 109.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 109.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 81.8 (C3), 78.4 (C4), 76.7 (C5), 66.4 (C6), 57.0 (C2), 52.1 (OCH_3), 27.7 (CH_3), 27.0 (CH_3), 26.8 (CH_3), 25.8 (CH_3).

MS (FAB $^+$): Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{NO}_6^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 290.3 gef.: 290.4.

2-Amino-2-desoxy-D-mannonsäure-methylester-Hydrochlorid (46)



Ausgangsstoffe: 2-Amino-2-desoxy-3,4:5,6-bis-*O*-isopropyliden-D-mannonsäure-methylester, Salzsäure (37%), dest. Wasser.

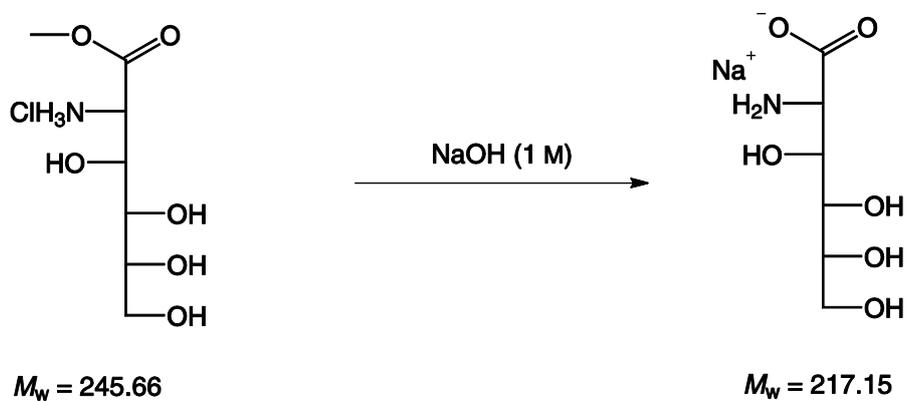
Durchführung: 2-Amino-2-desoxy-3,4:5,6-bis-*O*-isopropyliden-D-mannonsäure-methylester (1.30 g, 4.49 mmol) wird in halbkonzentrierter Salzsäure (5.0 mL Salzsäure (37%) und 5.0 mL dest. Wasser) gelöst und 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt wird als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.96 g (87%).

Analytik:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ/ppm = 172.6 (C1), 81.1 (C2), 67.6 (C3, C4, C5), 63.1 (C6), 53.1 (OCH₃).

Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat (37)



Ausgangsstoffe: 2-Amino-2-desoxy-D-mannonsäure-methylester-Hydrochlorid, Natronlauge (1 M).

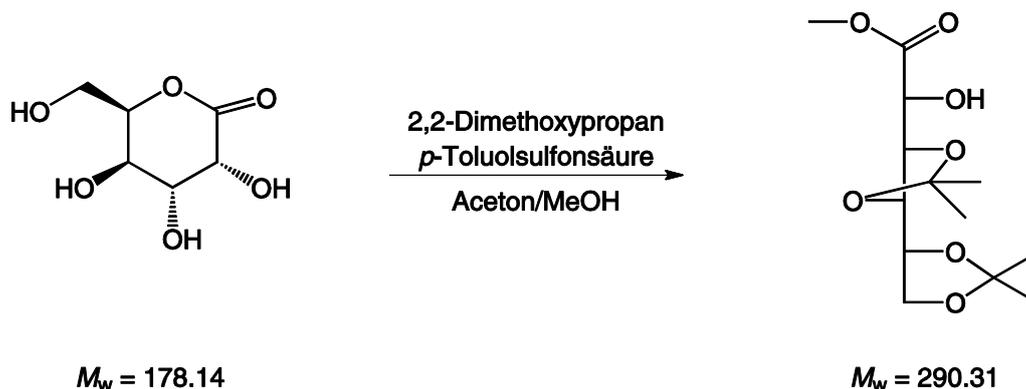
Durchführung: 2-Amino-2-desoxy-D-mannonsäure-methylester-Hydrochlorid (0.94 g, 3.8 mmol) wird in Natronlauge (1 M, 7.67 mL, 7.67 mmol) gelöst und anschließend das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 0.83 g (quantitativ).

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta/\text{ppm} = 3.88$ (dd, 1H, H3, $^3J_{2,3} = 3.3$ Hz, $^3J_{3,4} = 5.2$ Hz), 3.71 (ddd, 1H, H5, $^3J_{4,5} = 3.3$ Hz, $^3J_{5,6a} = 4.4$ Hz, $^3J_{5,6b} = 3.0$ Hz), 3.58 (dd, 1H, H4, $^3J_{3,4} = 5.2$ Hz, $^3J_{4,5} = 3.3$ Hz), 3.60 (sp, 1H, H6a), 3.54 (m, 1H, H6b), 3.31 (d, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 3.3$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 181.8$ (C1), 72.8 (C3), 71.9 (C4), 71.2 (C5), 62.9 (C6), 57.4 (C2).

5.3.8 Darstellung von Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat (36)**3,4:5,6-Bis-O-isopropyliden-D-gulonsäure-methylester (39)**

Literatur: I. R. Vlahov et al., *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 3685–3691.

Ausgangsstoffe: D-Gulono-1,5-lacton, *p*-Toluolsulfonsäure, 2,2-Dimethoxypropan, Aceton, Methanol.

Durchführung: Zu einer Suspension aus D-Gulono-1,5-lacton (5.00 g, 28.0 mmol) in einer Mischung aus Aceton (3.0 mL) und Methanol (1.0 mL) werden bei 0 °C 2,2-Methoxypropan (10.0 mL, 8.50 g, 81.7 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäure (75 mg, 4.0 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine klare Lösung entsteht. Nach Zugabe von Natriumhydrogencarbonat (0.75 g, 8.9 mmol) wird die

Reaktionslösung für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Anschließend wird der Rückstand in Dichlormethan (15.0 mL) aufgenommen und mit gesättigter Natriumchloridlösung (dreimal mit jeweils 20.0 mL) gewaschen. Die organische Phase wird getrocknet und das Lösungsmittel wird wiederum *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 3:1) gereinigt. Das Produkt wird als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 6.80 g (82%).

Analytik:

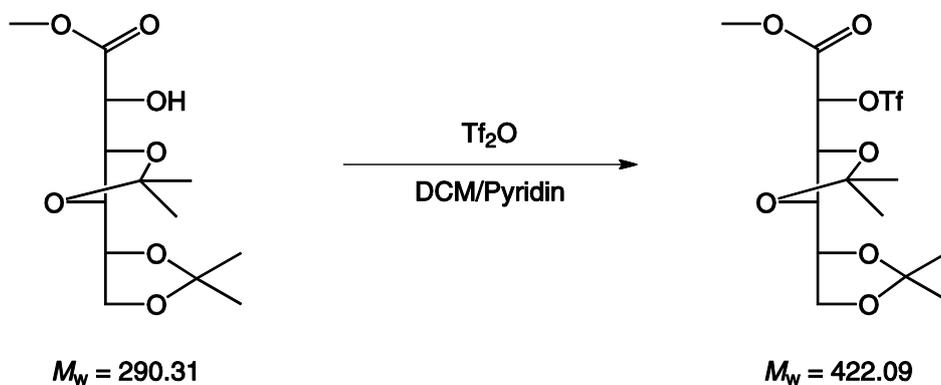
$R_f = 0.59$ (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): $\delta/\text{ppm} = 172.5$ (C1), 110.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 109.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 78.6 (C3), 76.8 (C4), 75.1 (C5), 71.4 (C2), 65.8 (C6), 53.0 (OCH₃), 27.1 (CH₃), 27.0 (CH₃), 26.2 (CH₃), 25.6 (CH₃).

MS (FAB⁺): Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_7^+$ ($[M+\text{H}]^+$): 291.1, gef.: 291.0.

MS (FAB⁺): Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{O}_{14}^+$ ($[2M+\text{H}]^+$): 581.5, gef.: 581.5.

3,4:5,6-Bis-*O*-isopropyliden-2-trifluormethansulfonyl-D-gulonsäure-methylester (41)



Literatur: I. R. Vlahov et al., *J. Org.Chem.* **2010**, 75, 3685–3691.

Ausgangsstoffe: 3,4:5,6-Bis-*O*-isopropyliden-D-gulonsäure-methylester, Trifluormethansulfonsäureanhydrid, Pyridin, Dichlormethan, Toluol, Ethylacetat.

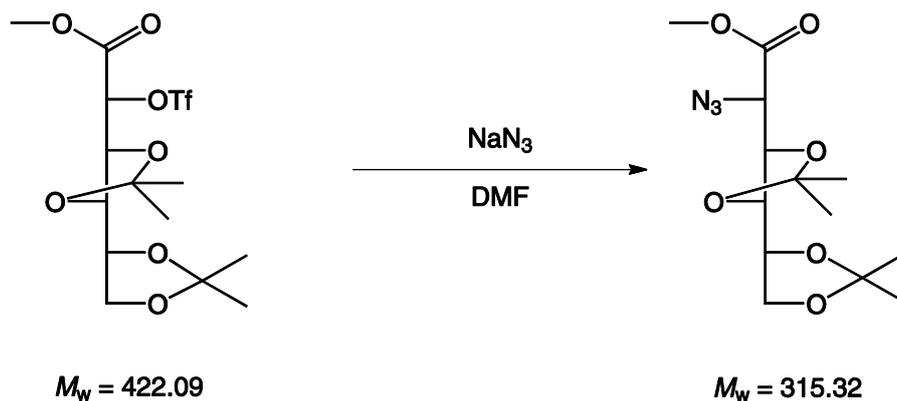
Durchführung: 3,4:5,6-Bis-*O*-isopropyliden-D-gluconsäure-methylester (0.89 g, 3.1 mmol) wird in Dichlormethan (10.0 mL) gelöst und bei 0 °C Pyridin (1.0 mL) und Trifluormethansulfonsäureanhydrid (0.80 mL, 4.5 mmol) zugetropft. Die Reaktionslösung wird für eine Stunde unter Eiskühlung gerührt. Das Produkt wird direkt durch Säulenchromatographie gereinigt (Toluol/Ethylacetat 10:1). Das Produkt wird als weißes Pulver erhalten.

Ausbeute: 1.02 g (80%).

Analytik:

$R_f = 0.45$ (Toluol/Ethylacetat 10:1).

2-Azido-2-desoxy-3,4:5,6-bis-*O*-isopropyliden-D-idonsäure-methylester (43)



Literatur: I. R. Vlahov et al., *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 3685–3691.

Ausgangsstoffe: 3,4:5,6-Bis-*O*-isopropyliden-trifluormethansulfonyl-D-gulonsäure-methylester, Natriumazid, Dimethylformamid, Toluol, Ethylacetat.

Durchführung: 3,4:5,6-Bis-*O*-isopropyliden-2-trifluormethansulfonyl-D-gulonsäure-methylester (1.02 g, 2.42 mmol) und Natriumazid (0.63 g, 9.7 mmol) werden in Dimethylformamid (8.0 mL) gelöst und für zwanzig Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wird direkt mittels Säulenchromatographie (Toluol/Ethylacetat 10:1) gereinigt und als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.63 g (83%).

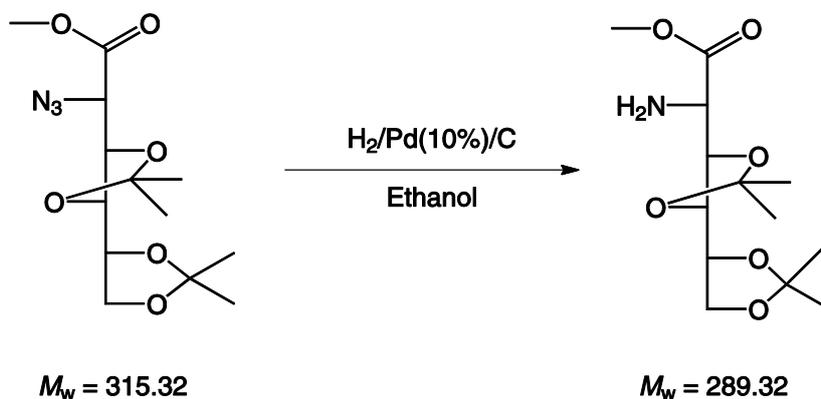
Analytik:

$R_f = 0.39$ (Toluol/Ethylacetat 10:1).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): $\delta/\text{ppm} = 169.3$ (C1), 110.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 109.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 77.7 (C3), 76.8 (C4), 73.7 (C5), 65.5 (C6), 60.2 (C2), 53.5 (OCH_3), 27.3 (CH_3), 27.1 (CH_3), 26.4 (CH_3), 25.9 (CH_3).

MS (FAB $^+$): Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_6^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 316.1, gef.: 316.3.

2-Amino-2-desoxy-3,4:5,6-bis-*O*-isopropyliden-D-idonsäure-methylester (45)



Ausgangsstoffe: 2-Azido-2-desoxy-3,4:5,6-bis-*O*-isopropyliden-D-idonsäure-methylester, Wasserstoff (1 bar), Palladium (10%) auf Kohle, Ethanol.

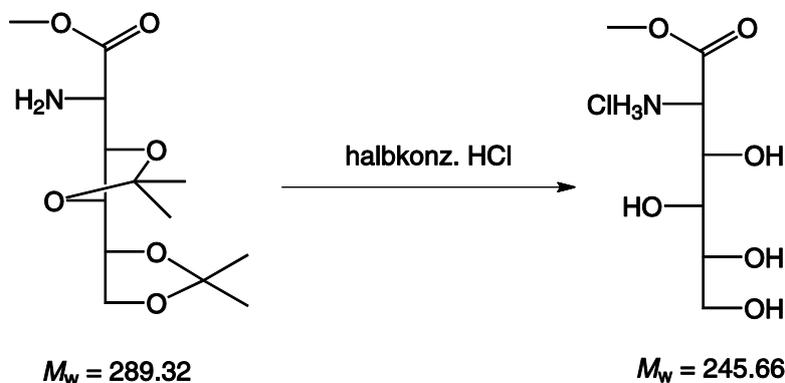
Durchführung: 2-Azido-2-desoxy-3,4:5,6-bis-*O*-isopropyliden-D-idonsäure-methylester (7.88 g, 25.0 mmol) wird in Ethanol (150.0 mL) gelöst und Palladium (10%) auf Kohle (0.25 g) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für fünf Tage unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. Anschließend wird der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt wird als gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 6.46 g (89%).

Analytik:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ/ppm = 174.7 (C1), 109.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 109.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 78.4 (C3), 76.4 (C4), 74.4 (C5), 65.5 (C6), 54.1 (C2), 52.4 (OCH_3), 27.6 (CH_3), 27.5 (CH_3), 26.4 (CH_3), 25.9 (CH_3).

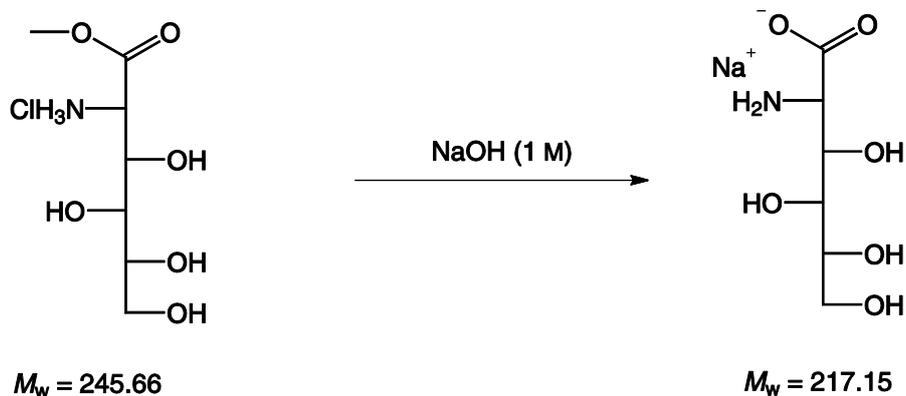
2-Amino-2-desoxy-1-*O*-methyl-D-idonsäure-Hydrochlorid (47)



Ausgangsstoffe: 2-Amino-2-desoxy-3,4:5,6-bis-*O*-isopropyliden-idonsäure-methylester, Salzsäure (37%), dest. Wasser.

Durchführung: 2-Amino-2-desoxy-3,4:5,6-bis-*O*-isopropyliden-1-*O*-methyl-2-D-idonsäure (6.46 g, 22.3 mmol) wird in halbkonzentrierter Salzsäure (20.0 mL Salzsäure (37%) und 20.0 mL dest. Wasser) gelöst und 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt wird als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 5.40 g (84%).

Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat (36)

Ausgangsstoffe: 2-Amino-2-desoxy-D-idonsäure-methylester-Hydrochlorid, Natronlauge (1M).

Durchführung: 2-Amino-2-desoxy-D-idonsäure-methylester-Hydrochlorid (5.40 g, 22.0 mmol) wird in Natronlauge (1 M, 43.9 mL) gelöst und anschließend das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 4.77 g (quantitativ).

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta/\text{ppm} = 3.76$ (dd, 1H, H3, $^3J_{2,3} = 6.4$ Hz, $^3J_{3,4} = 1.4$ Hz), 3.68 (dd, 1H, H6a, $^3J_{5,6a} = 2.5$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -11.5$ Hz), 3.57 (ddd, 1H, H5, $^3J_{5,6a} = 2.5$ Hz, $^3J_{5,6b} = 5.8$ Hz, $^3J_{4,5} = 8.5$ Hz), 3.54 (dd, 1H, H4, $^3J_{4,5} = 8.5$ Hz, $^3J_{3,4} = 1.4$ Hz), 3.49 (dd, 1H, H6b, $^3J_{5,6b} = 5.8$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -11.5$ Hz), 3.31 (d, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 6.4$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 181.2$ (C1), 73.3 (C3), 72.5 (C5), 71.8 (C4), 63.4 (C6), 58.0 (C2).

5.4 Darstellung und Charakterisierung der Komplexverbindungen

5.4.1 Komplexe mit Pd-tmen

5.4.1.1 *N*-Acetylneuraminsäure (118)

Ausgangsstoffe: *N*-Acetylneuraminsäure, 0.45 M Lösung von Pd-tmen in D₂O.

Durchführung (allgemein): *N*-Acetylneuraminsäure wird in eine 0.45 M Lösung von Pd-tmen in D₂O (2.0 mL, 0.90 mmol) gegeben und für zwei Stunden bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare gelbe Lösung, die bei 4 °C einige Tage stabil ist.

Eingesetzte Mengen:

Molverhältnis	NeuNAc	NaOH	Koordinationsstellen	Anteil in Lösung
1:1	278 mg, 0.90 mmol	-	$\kappa^2O^{1,2}$	100%
1:2	139 mg, 0.45 mmol	-	$\kappa^2O^{1,2}$	38%
			$1\kappa^2O^{1,2}:2\kappa^2O^{8,9}$	62%
1:2:1	139 mg, 0.45 mmol	18 mg, 0.45 mmol	$\kappa^2O^{8,9}$	50%
			$1\kappa^2O^{1,2}:2\kappa^2O^{8,9}$	50%
1:3	93 mg, 0.30 mmol	-	$\kappa^2O^{1,2}$	17%
			$1\kappa^2O^{1,2}:2\kappa^2O^{8,9}$	83%
1:5	56 mg, 0.18 mmol	-	$1\kappa^2O^{1,2}:2\kappa^2O^{8,9}$	100%

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 3.87\text{--}4.00$ (m, 4H, H4, H6, H8, H9a), 3.76 (t, 1H, H5, $^3J_{4,5} = 10.1$ Hz, $^3J_{5,6} = 10.1$ Hz), 3.65 (dd, 1H, H9b, $^3J_{8,9b} = 6.3$ Hz, $^2J_{9a,9b} = -11.7$ Hz), 3.48 (d, 1H, H7, $^3J_{6,7} = 8.8$ Hz), 2.36 (dd, 1H, H3a, $J_{3a,4} = 4.5$ Hz, $^2J_{3a,3b} = -12.4$ Hz), 1.98 (s, 3H, H11), 1.66 (dd, 1H, H3b, $^3J_{3b,4} = 12.1$ Hz, $^2J_{3a,3b} = -12.4$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 185.3$ (C1), 174.8 (C10), 102.1 (C2), 70.9 (C8), 69.5 (C6), 69.0 (C7), 67.3 (C4), 63.4 (C9), 52.9 (C5), 42.0 (C3), 22.3 (C11).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 4.19$ (m, 1H, H4), 4.15 (m, 1H, H7), 3.97 (m, 1H, H6), 3.74–3.80 (m, 1H, H5), 3.45 (m, 1H, H9a), 3.10 (d, 1H, H9b, $^2J_{9a,9b} = -9.9$ Hz), 3.03 (m, 1H, H8), 2.36 (dd, 1H, H3a, $J_{3a,4} = 4.5$ Hz, $^2J_{3a,3b} = -12.4$ Hz), 1.98 (s, 3H, H11), 1.66 (dd, 1H, H3b, $^3J_{3b,4} = 12.1$ Hz, $^2J_{3a,3b} = -12.4$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 185.8$ (C1), 174.8 (C10), 101.1 (C2), 79.0 (C8), 70.7 (C9), 70.3 (C6), 70.1 (C7), 66.9 (C4), 53.6 (C5), 43.0 (C3), 22.4 (C11).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 4.10\text{--}4.14$ (m, 2H, H4, H6), 4.04 (m, 1H, H7), 3.83–3.91 (m, 1H, H5), 3.36–3.46 (m, 1H, H9a), 2.94–3.08 (m, 2H, H8, H9b), 2.36 (dd, 1H, H3a, $J_{3a,4} = 4.5$ Hz, $^2J_{3a,3b} = -12.4$ Hz), 1.98 (s, 3H, H11), 1.66 (dd, 1H, H3b, $^3J_{3b,4} = 12.1$ Hz, $^2J_{3a,3b} = -12.4$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 177.9$ (C1), 175.3 (C10), 97.2 (C2), 79.4 (C8), 71.5 (C7), 71.4 (C9), 70.2 (C6), 67.2 (C4), 53.8 (C5), 39.7 (C3), 22.9 (C11).

5.4.1.2 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid (1a)

Ausgangsstoffe: 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid, 0.45 M Lösung von Pd-tmen in D₂O.

Durchführung (allgemein): 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid wird in eine 0.45 M Lösung von Pd-tmen in D₂O gegeben und für zwei Stunden bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare gelbe Lösung, die bei 4 °C einige Tage stabil ist.

Eingesetzte Mengen:

Mol- verhältnis	D-Rib1A5N	0.45 M Pd-tmen in D ₂ O	NaOH	Koordinationsstellen
1:1:1	91 mg, 0.45 mmol	1.0 mL, 0.45 mmol	18 mg, 0.45 mmol	κ^2O^4, N^5
1:2	46 mg, 0.23 mmol	1.0 mL, 0.45 mmol	-	$1\kappa^2O^{1,2}:2\kappa^2O^4, N^5$
1:3	46 mg, 0.23 mmol	1.5 mL, 0.68 mmol	-	$1\kappa^2O^{1,2}:2\kappa^2O^4, N^5$

Analytik:



¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ /ppm = 3.96 (d, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 4.7$ Hz), 3.78 (dd, 1H, H3, $^3J_{2,3} = 4.7$ Hz, $^3J_{3,4} = 6.6$ Hz), 3.32 (ddd, 1H, H4, $^3J_{3,4} = 6.6$ Hz, $^3J_{4,5a} = 4.7$ Hz, $^3J_{4,5b} = 10.9$ Hz), 2.56 (sp, 1H, H5a), 2.47 (sp, 1H, H5b).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): δ /ppm = 177.6 (C1), 77.9 (C4), 74.3 (C2), 74.0 (C3), 48.6 (C5).



¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ /ppm = 3.90 (d, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 2.8$ Hz), 3.83 (dd, 1H, H3, $^3J_{2,3} = 2.8$ Hz, $^3J_{3,4} = 8.3$ Hz), 3.43–3.48 (m, 1H, H4), 2.71 (sp, 1H, H5a), 2.62 (sp, 1H, H5b).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 187.9$ (C1), 80.0 (C2), 76.4 (C3), 75.6 (C4), 48.6 (C5).

5.4.1.3 5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorid (2a)

Ausgangsstoffe: 5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorid, 0.45 M Lösung von Pd-tmen in D₂O.

Durchführung (allgemein): 5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorid wird in eine 0.45 M Lösung von Pd-tmen in D₂O (1.0 mL, 0.45 mmol) gegeben und für zwei Stunden bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare gelbe Lösung, die bei 4 °C einige Tage stabil ist.

Eingesetzte Mengen:

Molverhältnis	L-Lyx1A5N	NaOH	Koordinationsstellen	Anteil in Lösung
1:1:1	91 mg, 0.45 mmol	18 mg, 0.45 mmol	κ^2O^4, N^5	100%
1:2	46 mg, 0.23 mmol	-	κ^2O^4, N^5	63%
			$1\kappa^2O^{1,2}:2\kappa^2O^4, N^5$	37%
1:3	30 mg, 0.15 mmol	-	$1\kappa^2O^{1,2}:2\kappa^2O^4, N^5$	80%
			κ^2O^4, N^5	10%
			$1\kappa^2O^{1,2}:2\kappa^2O^3, N^5$	10%

Analytik:



¹H-NMR (400 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 3.99$ (d, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 3.6$ Hz), 3.77 (dd, 1H, H3, $^3J_{2,3} = 3.6$ Hz, $^3J_{3,4} < 1$ Hz), 3.36–3.40 (m, 1H, H4), 2.80 (sp, 1H, H5a), 2.76 (sp, 1H, H5b).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 179.3$ (C1), 78.4 (C4), 76.1 (C2), 73.7 (C3), 50.3 (C5).



¹H-NMR (400 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 3.79$ (d, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 3.6$ Hz), 3.69 (dd, 1H, H3, $^3J_{2,3} = 3.6$ Hz, $^3J_{3,4} = 7.4$ Hz), 3.52–3.56 (m, 1H, H4), 2.80 (sp, 1H, H5a), 2.76 (sp, 1H, H5b).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 189.9$ (C1), 80.7 (C2), 77.8 (C3), 77.2 (C4), 50.0 (C5).



¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 190.4$ (C1), 82.7 (C3), 82.1 (C2), 70.0 (C4), 47.4 (C5).

5.4.1.4 L-Serin (52)

Ausgangsstoffe: L-Serin, 0.45 M Lösung von Pd-tmen in D₂O.

Durchführung (allgemein): L-Serin wird in eine 0.45 M Lösung von Pd-tmen in D₂O (1.0 mL, 0.45 mmol) gegeben und für zwei Stunden bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare gelbe Lösung, die bei 4 °C einige Tage stabil ist.

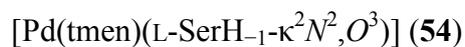
Eingesetzte Mengen:

Molverhältnis	L-Serin	HNO ₃ (2 M)	Koordinationsstellen	Anteil in Lösung
1:1:1	47 mg, 0.45 mmol	0.23 mL, 0.45 mmol	$\kappa^2 O^1, N^2$	100%
1:1	47 mg, 0.45 mmol	-	$\kappa^2 O^1, N^2$ $\kappa^2 N^2, O^3$	5% 95%

Analytik:



¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 183.8$ (C1), 62.7 (C2), 60.5 (C3).



¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 175.6$ (C1), 71.4 (C3), 64.1 (C2).

5.4.1.5 L-Threonin (53)

Ausgangsstoffe: L-Threonin, 0.45 M Lösung von Pd-tmen in D₂O.

Durchführung (allgemein): L-Threonin wird in eine 0.45 M Lösung von Pd-tmen in D₂O (1.0 mL, 0.45 mmol) gegeben und für zwei Stunden bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare gelbe Lösung, die bei 4 °C einige Tage stabil ist.

Eingesetzte Mengen:

Molverhältnis	L-Threonin	HNO ₃ (2 M)	Koordinationsstellen
1:1:1	54 mg, 0.45 mmol	0.23 mL, 0.45 mmol	K ² O ¹ ,N ²
1:1	54 mg, 0.45 mmol	-	K ² O ¹ ,N ²

Analytik:



¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): δ/ppm = 184.0 (C1), 68.2 (C3), 61.4 (C2), 19.2 (C4).

5.4.1.6 D-Glucosaminsäure (35)

Ausgangsstoffe: D-Glucosaminsäure, 0.45 M Lösung von Pd-tmen in D₂O, Salpetersäure (2M).

Durchführung (allgemein): D-Glucosaminsäure wird in eine 0.45 M Lösung von Pd-tmen in D₂O (1.0 mL, 0.45 mmol) gegeben und für zwei Stunden bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare gelbe Lösung, die bei 4 °C einige Tage stabil ist.

Eingesetzte Mengen:

Molverhältnis	D-Gluc1A2N	HNO ₃ (2 M)	Koordinationsstellen	Anteil in Lösung
1:1	88 mg, 0.45 mmol	-	κ^2N^2,O^3	100%
1:2	45 mg, 0.23 mmol	-	$1\kappa^2N^2,O^3:2\kappa^2O^{5,6}$	90%
			$1\kappa^2O^1,N^2:2\kappa^2O^{3,4}$	5%
			$1\kappa^2O^1,N^2:2\kappa^2O^{3,4}:3\kappa^2O^{5,6}$	5%
1:3	29 mg, 0.15 mmol	-	$1\kappa^2N^2,O^3:2\kappa^2O^{5,6}$	74%
			$1\kappa^2O^1,N^2:2\kappa^2O^{3,4}:3\kappa^2O^{5,6}$	26%
1:1:1	88 mg, 0.45 mmol	0.23 mL, 0.45 mmol	κ^2O^1,N^2	100%
1:2:1	45 mg, 0.23 mmol	0.12 mL, 0.23 mmol	$1\kappa^2O^1,N^2:2\kappa^2O^{3,5}$	90%
			κ^2N^2,O^3	6%
			κ^2O^1,N^2	4%
1:3:1	29 mg, 0.15 mmol	0.08 mL, 0.15 mmol	$1\kappa^2O^1,N^2:2\kappa^2O^{3,4}:3\kappa^2O^{5,6}$	90%
			$1\kappa^2O^1,N^2:2\kappa^2O^{3,5}$	5%
			$1\kappa^2N^2,O^3:2\kappa^2O^{5,6}$	5%

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 3.58\text{--}3.61$ (m, 1H, H6a), 3.56–3.58 (m, 1H, H5), 3.55 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4} = 3.0$ Hz, $^3J_{2,3} = 4.1$ Hz), 3.47 (dd, 1H, H4, $^3J_{3,4} = 3.0$ Hz, $^3J_{4,5} = 5.0$ Hz), 3.40 (dd, 1H, H6b, $^3J_{5,6b} = 7.8$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -13.2$ Hz), 3.19 (d, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 4.1$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 176.2$ (C1), 80.7 (C3), 73.7 (C5), 73.0 (C4), 65.0 (C2), 61.8 (C6).



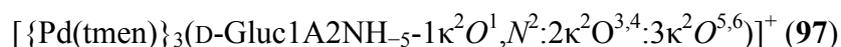
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 3.80$ (dd, 1H, H4, $^3J_{3,4} = 3.3$ Hz, $^3J_{4,5} = 8.3$ Hz), 3.55 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4} = 3.3$ Hz, $^3J_{2,3} = 4.4$ Hz), 3.35 (d, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 4.4$ Hz), 3.17–3.21 (m, 1H, H6a), 3.07–2.21 (m, 1H, H6b), 2.98–3.02 (m, 1H, H5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 176.4$ (C1), 80.3 (C5), 80.2 (C3), 74.4 (C4), 71.2 (C6), 65.1 (C2).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 3.63$ (sp, 1H, H6a), 3.60 (sp, 1H, H4), 3.57 (sp, 1H, H3), 3.48 (m, 1H, H5), 3.43 (m, 1H, H6b), 3.19 (d, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 4.1$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 185.2$ (C1), 80.6 (C4), 73.6 (C3), 72.9 (C5), 64.9 (C2), 62.1 (C6).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 185.2$ (C1), 83.3 (C4), 81.8 (C5), 78.8 (C3), 70.6 (C6), 62.6 (C2).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 4.25$ (dd, 1H, H3, $^3J_{2,3} = 4.4$ Hz, $^3J_{3,4} = 1.1$ Hz), 3.71 (dd, 1H, H6a, $^3J_{5,6a} = 2.5$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -11.7$ Hz), 3.66 (d, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 4.4$ Hz), 3.63 (sp, 1H, H5), 3.62 (sp, 1H, H4), 3.54 (dd, 1H, H6b, $^3J_{5,6b} = 5.3$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -11.7$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 183.4$ (C1), 71.8 (C4), 70.7 (C5), 68.7 (C3), 62.5 (C6), 60.6 (C2).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 184.4$ (C1), 81.5 (C5), 79.0 (C3), 72.5 (C4), 64.8 (C6), 61.5 (C2).

5.4.1.7 Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat (36)

Ausgangsstoffe: Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat, 0.45 M Lösung von Pd-tmen in D₂O, Salpetersäure (2 M).

Durchführung (allgemein): Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat wird in eine 0.45 M Lösung von Pd-tmen in D₂O (1.0 mL, 0.45 mmol) gegeben und für zwei Stunden bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare gelbe Lösung, die bei 4 °C einige Tage stabil ist.

Eingesetzte Mengen:

Molverhältnis	D-Ido1A2N	HNO ₃ (2 M)	Koordinationsstellen	Anteil in Lösung
1:1	98 mg, 0.45 mmol	-	κ^2N^2, O^3	100%
1:2	50 mg, 0.23 mmol	-	$1\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{4,5}$	100%
1:3	33 mg, 0.15 mmol	-	$1\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{4,5}$	100%
1:1:1	98 mg, 0.45 mmol	0.23 mL, 0.45 mmol	κ^2N^2, O^3	100%
1:1:2	98 mg, 0.45 mmol	0.46 mL, 0.90 mmol	κ^2O^1, N^2	100%
1:2:1	50 mg, 0.23 mmol	0.12 mL, 0.23 mmol	κ^2N^2, O^3	50%
			$1\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{4,5}$	50%
1:3:1	33 mg, 0.15 mmol	0.08 mL, 0.15 mmol	$1\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{4,5}$	100%

Analytik:



¹H-NMR (400 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 3.83$ (m, 1H, H5), 3.56–3.60 (sp, 4H, H3, H4, H6a, H6b), 3.21 (d, 1H, H2, ³J_{2,3} = 2.8 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 176.8$ (C1), 82.1 (C3), 73.1 (C5), 73.0 (C4), 64.2 (C2), 63.1 (C6).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 4.97$ (d, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 2.2$ Hz), 4.55–4.59 (m, 1H, H5), 3.94 (dd, 1H, H6a, $^3J_{5,6a} = 7.2$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -10.6$ Hz), 3.80 (dd, 1H, H6b, $^3J_{5,6b} = 5.8$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -10.6$ Hz), 3.41 (dd, 1H, H3, $^3J_{2,3} = 2.2$ Hz, $^3J_{3,4} = 6.1$ Hz), 2.85 (dd, 1H, H4, $^3J_{4,5} = 1.9$ Hz, $^3J_{3,4} = 6.1$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 179.0$ (C1), 82.9 (C4), 81.4 (C3), 78.7 (C5), 66.2 (C6), 62.9 (C2).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 184.0$ (C1), 72.5 (C3), 72.0 (C5), 71.3 (C4), 63.1 (C6), 61.7 (C2).

5.4.1.8 Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat (37)

Ausgangsstoffe: Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat, 0.45 M Lösung von Pd-tmen in D₂O, Salpetersäure (2 M).

Durchführung (allgemein): Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat wird in eine 0.45 M Lösung von Pd-tmen in D₂O (1.0 mL, 0.45 mmol) gegeben und für zwei Stunden bei 4°C gerührt. Man erhält eine klare gelbe Lösung, die bei 4°C einige Tage stabil ist.

Eingesetzte Mengen:

Molverhältnis	D-Man1A2N	HNO ₃ (2 M)	Koordinationsstellen	Anteil in Lösung
1:1	98 mg, 0.45 mmol	-	κ^2N^2, O^3	100%
1:2	50 mg, 0.23 mmol	-	$1\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{5,6}$	50%
			κ^2N^2, O^3	50%
1:3	33 mg, 0.15 mmol	-	$1\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{5,6}$	72%
			κ^2N^2, O^3	28%
1:1:1	98 mg, 0.45 mmol	0.23 mL, 0.45 mmol	κ^2N^2, O^3	100%
1:1:2	98 mg, 0.45 mmol	0.46 mL, 0.90 mmol	κ^2O^1, N^2	100%
1:2:1	50 mg, 0.23 mmol	0.12 mL, 0.23 mmol	κ^2N^2, O^3	12%
			$1\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{5,6}$	70%
			$1\kappa^2O^1, N^2:2\kappa^2O^{3,4}:3\kappa^2O^{5,6}$	18%
1:3:1	33 mg, 0.15 mmol	0.08 mL, 0.15 mmol	$1\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{5,6}$	75%
			$1\kappa^2O^1, N^2:2\kappa^2O^{3,4}:3\kappa^2O^{5,6}$	25%

Analytik:



¹H-NMR (400 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 3.56\text{--}3.62$ (sp, 3H, H2, H5, H6a), 3.50 (m, 1H, H3), 3.46 (sp, 1H, H4), 3.42 (dd, 1H, H6b, ³J_{5,6b} = 5.0 Hz, ²J_{6a,6b} = -11.3 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 175.3$ (C1), 77.7 (C3), 74.1 (C5), 72.5 (C4), 67.8 (C2), 63.1 (C6).



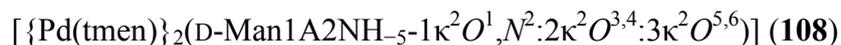
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 4.03$ (dd, 1H, H4, $^3J_{4,5} = 9.1$ Hz, $^3J_{3,4} = <1.0$ Hz), 3.56–3.62 (sp, 2H, H2, H5), 3.29 (dd, 1H, H6a, $^3J_{5,6a} = 3.6$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -10.4$ Hz), 3.08 (sp, 1H, H6b), 2.87–2.82 (m, 1H, H3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 175.6$ (C1), 80.5 (C3), 77.6 (C5), 74.0 (C4), 72.3 (C6), 68.6 (C2).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 4.32$ (dd, 1H, H3, $^3J_{2,3} = 4.7$ Hz, $^3J_{3,4} = 1.7$ Hz), 3.98 (d, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 4.7$ Hz), 3.49–3.76 (m, 4H, H4, H5, H6a, H6b).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 185.9$ (C1), 71.6 (C3), 71.5 (C4), 68.9 (C5), 67.9 (C2), 63.2 (C6).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 3.96$ – 4.00 (m, 1H, H4), 3.44 (dd, 1H, H6a, $^3J_{5,6a} = 4.4$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -10.0$ Hz), 3.36 (sp, 2H, H3, H5), 3.07 (dd, 1H, H6b, $^3J_{5,6b} = 2.8$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -10.0$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 185.9$ (C1), 84.6 (C4), 83.8 (C3), 76.7 (C5), 72.2 (C6), 66.2 (C2).

5.4.1.9 Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat (15)

Ausgangsstoffe: Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat, 0.45 M Lösung von Pd-tmen in D₂O, Salpetersäure (2 M).

Durchführung (allgemein): Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat wird in eine 0.45 M Lösung von Pd-tmen in D₂O (1.0 mL, 0.45 mmol) gegeben und für zwei Stunden bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare gelbe Lösung, die bei 4 °C einige Tage stabil ist.

Eingesetzte Mengen:

Molverhältnis	D-Xyl1A2N	HNO ₃ (2 M)	Koordinationsstellen	Anteil in Lösung
1:1	84 mg, 0.45 mmol	-	κ^2N^2, O^3	100%
1:2	43 mg, 0.23 mmol	-	$1\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{4,5}$	100%
1:3	28 mg, 0.15 mmol	-	$1\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{4,5}$	100%
1:1:1	84 mg, 0.45 mmol	0.23 mL, 0.45 mmol	κ^2N^2, O^3	77%
			κ^2O^1, N^2	23%
1:1:2	84 mg, 0.45 mmol	0.46 mL, 0.90 mmol	κ^2O^1, N^2	100%
1:2:1	43 mg, 0.23 mmol	0.12 mL, 0.23 mmol	$1\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{4,5}$	100%
1:3:1	28 mg, 0.15 mmol	0.08 mL, 0.15 mmol	$1\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{4,5}$	100%

Analytik:



¹H-NMR (400 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 3.56\text{--}3.66$ (m, 2H, H5a, H4), 3.50 (d, 1H, H2, ³J_{2,3} = 4.4 Hz), 3.37–3.39 (m, 1H, H3), 3.13–3.15 (m, 1H, H5b).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 176.9$ (C1), 81.8 (C3), 75.0 (C4), 64.1 (C2), 63.8 (C5).



¹H-NMR (400 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 4.83\text{--}4.85$ (m, 1H, H2), 4.53–4.56 (m, 1H, H5a), 3.60–3.65 (m, 1H, H5b), 3.28–3.30 (m, 1H, H3), 2.80–2.83 (m, 1H, H4).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 178.6$ (C1), 82.8 (C3), 82.3 (C4), 70.5 (C5), 62.8 (C2).



¹H-NMR (400 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 4.13$ (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4} = 3.3$ Hz, $^3J_{2,3} = 3.1$ Hz), 3.85–3.99 (m, 1H, H4), 3.78 (d, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 3.1$ Hz), 3.64–3.68 (m, 1H, H5a), 3.82–3.88 (m, 1H, H5b).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 184.0$ (C1), 72.8 (C4), 70.4 (C3), 63.6 (C5), 62.3 (C2).

5.4.1.10 Natrium-2-amino-2-desoxy-D-lyxonat (13)

Ausgangsstoffe: Natrium-2-amino-2-desoxy-D-lyxonat, 0.45 M Lösung von Pd-tmen in D₂O, Salpetersäure (2 M).

Durchführung (allgemein): Natrium-2-amino-2-desoxy-D-lyxonat wird in eine 0.45 M Lösung von Pd-tmen in D₂O (1.0 mL, 0.45 mmol) gegeben und für zwei Stunden bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare gelbe Lösung, die bei 4 °C einige Tage stabil ist.

Eingesetzte Mengen:

Molverhältnis	D-LYX1A2N	HNO ₃ (2 M)	Koordinationsstellen	Anteil in Lösung
1:1	84 mg, 0.45 mmol	-	κ^2N^2, O^3	100%
1:2	43 mg, 0.23 mmol	-	κ^2N^2, O^3	25%
			$1\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{4,5}$	75%
1:3	28 mg, 0.15 mmol	-	$1\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{4,5}$	100%
1:1:1	84 mg, 0.45 mmol	0.23 mL, 0.45 mmol	κ^2N^2, O^3	80%
			κ^2O^1, N^2	20%
1:1:2	84 mg, 0.45 mmol	0.46 mL, 0.90 mmol	κ^2O^1, N^2	100%
1:2:1	43 mg, 0.23 mmol	0.12 mL, 0.23 mmol	$1\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{4,5}$	32%
			κ^2N^2, O^3	40%
			$1\kappa^2O^1, N^2:2\kappa^2O^{3,4}$	28%
1:3:1	28 mg, 0.15 mmol	0.08 mL, 0.15 mmol	$1\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{4,5}$	45%
			$1\kappa^2O^1, N^2:2\kappa^2O^{3,4}$	10%
			κ^2N^2, O^3	45%

Analytik:



¹H-NMR (400 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 3.46\text{--}3.60$ (m, 3H, H5a, H2, H5b), 3.20–3.23 (m, 1H, H3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 174.1$ (C1), 79.5 (C3), 73.9 (C4), 65.1 (C2), 63.8 (C5).



^1H -NMR (400 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 3.65\text{--}3.67$ (m, 1H, H3), 3.50–3.60 (m, 2H, H5a, H2), 3.30–3.34 (m, 1H, H4), 2.90–2.92 (m, 1H, H5b).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 174.7$ (C1), 83.1 (C3), 80.4 (C4), 74.2 (C5), 65.2 (C2).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 182.8$ (C1), 71.4 (C3), 69.5 (C4), 62.8 (C5), 61.5 (C2).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 184.7$ (C1), 82.1 (C3), 77.8 (C4), 64.7 (C2), 64.5 (C5).

5.4.1.11 Natrium-2-amino-2-desoxy-D-arabinonat (14)

Ausgangsstoffe: Natrium-2-amino-2-desoxy-D-arabinonat, 0.45 M Lösung von Pd-tmen in D₂O, Salpetersäure (2 M).

Durchführung (allgemein): Natrium-2-amino-2-desoxy-D-arabinonat wird in eine 0.45 M Lösung von Pd-tmen in D₂O (1.0 mL, 0.45 mmol) gegeben und für zwei Stunden bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare gelbe Lösung, die bei 4 °C einige Tage stabil ist.

Eingesetzte Mengen:

Molverhältnis	D-Ara1A2N	HNO ₃ (2 M)	Koordinationsstellen	Anteil in Lösung
1:1	84 mg, 0.45 mmol	-	κ^2N^2, O^3	100%
1:2	43 mg, 0.23 mmol	-	κ^2N^2, O^3	30%
			$1\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{4,5}$	70%
1:3	28 mg, 0.15 mmol	-	$1\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{5,6}$	100%
1:1:1	84 mg, 0.45 mmol	0.23 mL, 0.45 mmol	κ^2N^2, O^3	100%
1:1:2	84 mg, 0.45 mmol	0.46 mL, 0.90 mmol	κ^2O^1, N^2	100%
1:2:1	43 mg, 0.23 mmol	0.12 mL, 0.23 mmol	κ^2N^2, O^3	54%
			$1\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{4,5}$	46%
1:3:1	28 mg, 0.15 mmol	0.08 mL, 0.15 mmol	$1\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{4,5}$	65%
			κ^2N^2, O^3	35%

Analytik:



¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ /ppm = 3.92–3.96 (m, 1H, H4), 3.81 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 3.6, ²J_{5a,5b} = -11.5. Hz), 3.51 (dd, 1H, H5b, ³J_{4,5b} = 7.2, ²J_{5a,5b} = -11.5. Hz), 3.46 (d, 1H, H2, ³J_{2,3} = 5.2), 3.30 (dd, 1H, H3, ³J_{2,3} = 5.2, ³J_{3,4} = 7.7).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 175.4$ (C1), 80.2 (C3), 74.6 (C4), 65.8 (C2), 64.5 (C5).



^1H -NMR (400 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 3.79\text{--}3.81$ (m, 1H, H4), 3.37–3.39 (m, 1H, H5a), 3.22–3.29 (m, 3H, H5b, H2, H3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 174.8$ (C1), 83.8 (C4), 81.2 (C3), 75.1 (C5), 66.1 (C2).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 182.6$ (C1), 71.6 (C3), 70.4 (C4), 61.4 (C5), 60.9 (C2).

5.4.2 Komplexe mit Pd-chxn

5.4.2.1 *N*-Acetylneuraminsäure (118)

Ausgangsstoffe: *N*-Acetylneuraminsäure, 0.30 M Lösung von Pd-chxn in D₂O.

Durchführung (allgemein): *N*-Acetylneuraminsäure wird in eine 0.30 M Lösung von Pd-chxn in D₂O (2.0 mL, 0.30 mmol) gegeben und für zwei Stunden bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare gelbe Lösung, die bei 4 °C einige Tage stabil ist.

Eingesetzte Mengen:

Molverhältnis	NeuNAc	NaOH	Koordinationsstellen	Anteil in Lösung
1:1	186 mg, 0.60 mmol	-	$\kappa^2\text{O}^{1,2}$	100%
1:2	93 mg, 0.30 mmol	-	$\kappa^2\text{O}^{1,2}$	40%
			$1\kappa^2\text{O}^{1,2}:2\kappa^2\text{O}^{8,9}$	60%
1:2:1	93 mg, 0.30 mmol	12 mg, 0.30 mmol	$\kappa^2\text{O}^{8,9}$	100%

Analytik:



¹H-NMR (400 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 3.92$ (ddd, 1H, H8, $^3J_{7,8} = 9.1$ Hz, $^3J_{8,9a} = 2.8$ Hz, $^3J_{8,9b} = 6.6$ Hz), 3.84 (d, 1H, H9a, $^3J_{8,9a} = 2.8$ Hz), 3.80 (m, 1H, H4), 3.77 (s, 1H, H6), 3.69 (m, 1H, H5), 3.56 (d, 1H, H9b, $^3J_{8,9b} = 6.6$ Hz), 3.39 (d, 1H, H7, $^3J_{7,8} = 9.1$ Hz), 2.21–2.26 (m, 1H, H3a), 1.88 (m, 3H, H11), 1.63 (t, 1H, H3b, $^3J_{3b,4} = 12.1$ Hz, $^2J_{3a,3b} = -12.1$ Hz).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 185.7$ (C1), 175.3 (C10), 102.5 (C2), 71.3 (C8), 69.6 (C6), 69.5 (C7), 67.9 (C4), 63.9 (C9), 53.2 (C5), 42.5 (C3), 22.7 (C11).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 186.6$ (C1), 175.2 (C10), 102.1 (C2), 80.2 (C8), 70.8 (C9), 70.7 (C6), 70.1 (C7), 67.7 (C4), 53.1 (C5), 42.2 (C3), 22.9 (C11).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 177.8$ (C1), 175.2 (C10), 97.2 (C2), 79.8 (C8), 74.3 (C9), 70.6 (C7), 70.5 (C6), 67.8 (C4), 53.1 (C5), 39.3 (C3), 22.9 (C11).

5.4.2.2 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid (1a)

Ausgangsstoffe: 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid, 0.30 M Lösung von Pd-chxn in D₂O, Natriumhydroxid.

Durchführung (allgemein): 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid wird in eine 0.30 M Lösung von Pd-chxn in D₂O (1.0 mL, 0.45 mmol) gegeben und für zwei Stunden bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare gelbe Lösung, die bei 4 °C einige Tage stabil ist.

Eingesetzte Mengen:

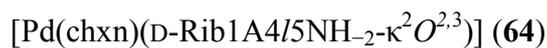
Molverhältnis	D-Rib1A5N	NaOH	Koordinationsstellen	Anteil in Lösung
1:1:1	60 mg, 0.30 mmol	12 mg, 0.30 mmol	κ^2O^4, N^5	64%
			$\kappa^2O^{2,3}$ (Lacton)	36%
1:2	30 mg, 0.15 mmol	-	$1\kappa^2O^{1,2}:2\kappa^2O^4, N^5$	40%
			κ^2O^4, N^5	20%
			$1\kappa^2O^{1,3}:2\kappa^2O^4, N^5$	40%
1:3	20 mg, 0.10 mmol	-	$1\kappa^2O^{1,2}:2\kappa^2O^4, N^5$	96%
			κ^2O^4, N^5	4%

Analytik:



¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ /ppm = 4.06 (d, 1H, H2, ³J_{2,3} = 4.5 Hz), 3.96 (dd, 1H, H3, ³J_{2,3} = 4.5 Hz, ³J_{3,4} = 5.6 Hz), 3.56 (ddd, 1H, H4, ³J_{3,4} = 5.6 Hz, ³J_{4,5a} = 5.3 Hz, ³J_{4,5b} = 10.9 Hz), 2.74 (d, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 5.3 Hz), 2.34 (sp, 1H, H5b).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): δ /ppm = 178.4 (C1), 78.8 (C4), 74.6 (C2), 74.5 (C3), 48.9 (C5).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 180.2$ (C1), 85.9 (C3), 84.3 (C4), 79.0 (C2), 42.4 (C5).



^1H -NMR (400 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 4.04$ (d, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 2.8$ Hz), 3.91 (dd, 1H, H3, $^3J_{2,3} = 2.8$, $^3J_{3,4} = 7.4$ Hz), 3.70–3.77 (m, 1H, H4), 2.73 (d, 1H, H5a, $^3J_{4,5a} = 4.8$ Hz), 2.56 (sp, 1H, H5b).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 189.6$ (C1), 80.2 (C2), 77.3 (C3), 77.2 (C4), 49.2 (C5).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 189.8$ (C1), 87.4 (C3), 82.0 (C4), 74.3 (C2), 49.3 (C5).

5.4.2.3 5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorid (2a)

Ausgangsstoffe: 5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorid, 0.30 M Lösung von Pd-chxn in D₂O, Natriumhydroxid.

Durchführung (allgemein): 5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorid wird in eine 0.30 M Lösung von Pd-chxn in D₂O (1.0 mL, 0.30 mmol) gegeben und für zwei Stunden bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare gelbe Lösung, die bei 4 °C einige Tage stabil ist.

Eingesetzte Mengen:

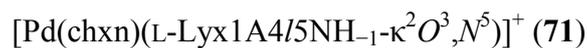
Molverhältnis	L-Lyx1A5N	NaOH	Koordinationsstellen	Anteil in Lösung
1:1:1	60 mg, 0.30 mmol	12 mg, 0.30 mmol	κ^2O^4, N^5	95%
			κ^2O^4, N^5 (Lacton)	5%
1:2	30 mg, 0.15 mmol	-	$1\kappa^2O^{1,2}:2\kappa^2O^4, N^5$	30%
			κ^2O^4, N^5	65%
			$1\kappa^2O^{1,3}:2\kappa^2O^4, N^5$	5%
1:3	20 mg, 0.10 mmol	-	$1\kappa^2O^{1,2}:2\kappa^2O^4, N^5$	76%
			$\kappa O^4, N^5$	24%

Analytik:



¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ /ppm = 3.96 (d, 1H, H2, ³J_{2,3} = 4.7 Hz), 3.65 (dd, 1H, H3, ³J_{2,3} = 4.7 Hz, ³J_{3,4} = 4.7 Hz), 3.57–3.60 (m, H1, H4), 2.60–2.64 (m, 1H, H5a), 2.50–2.54 (m, 1H, H5b).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): δ /ppm = 179.5 (C1), 78.5 (C4), 75.0 (C3), 74.0 (C2), 50.9 (C5).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 179.3$ (C1), 78.5 (C3), 77.6 (C4), 70.9 (C2), 45.6 (C5).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 190.0$ (C1), 80.5 (C2), 77.6 (C4), 74.8 (C3), 50.5 (C5).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 189.8$ (C1), 87.9 (C3), 78.0 (C4), 73.7 (C2), 47.7 (C5).

5.4.2.4 L-Serin (52)

Ausgangsstoffe: L-Serin, 0.30 M Lösung von Pd-chxn in D₂O.

Durchführung (allgemein): L-Serin wird in eine 0.30 M Lösung von Pd-chxn in D₂O (1.0 mL, 0.30 mmol) gegeben und für zwei Stunden bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare gelbe Lösung, die bei 4 °C einige Tage stabil ist.

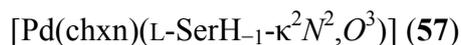
Eingesetzte Mengen:

Molverhältnis	L-Serin	HNO ₃ (2 M)	Koordinationsstellen
1:1:1	32 mg, 0.30 mmol	0.15 mL, 0.30 mmol	κ^2O^1, N^2
1:1	32 mg, 0.30 mmol	-	κ^2N^2, O^3

Analytik:



¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 184.9$ (C1), 62.7 (C2), 60.0 (C3).



¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 176.3$ (C1), 72.2 (C3), 64.6 (C2).

5.4.2.5 L-Threonin (53)

Ausgangsstoffe: L-Threonin, 0.30 M Lösung von Pd-chxn in D₂O.

Durchführung (allgemein): L-Threonin wird in eine 0.30 M Lösung von Pd-chxn in D₂O (1.0 mL, 0.30 mmol) gegeben und für zwei Stunden bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare gelbe Lösung, die bei 4 °C einige Tage stabil ist.

Eingesetzte Mengen:

Molverhältnis	L-Threonin	HNO ₃ (2 M)	Koordinationsstellen
1:1:1	36 mg, 0.30 mmol	0.15 mL, 0.30 mmol	$\kappa^2 O^1, N^2$
1:1	36 mg, 0.30 mmol	-	$\kappa^2 N^2, O^3$

Analytik:



¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 185.0$ (C1), 68.0 (C3), 61.9 (C2), 19.2 (C4).



¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 177.0$ (C1), 78.3 (C3), 69.6 (C2), 20.8 (C4).

5.4.2.6 D-Glucosaminsäure (35)

Ausgangsstoffe: D-Glucosaminsäure, 0.30 M Lösung von Pd-chxn in D₂O, Salpetersäure (2 M).

Durchführung (allgemein): D-Glucosaminsäure wird in eine 0.30 M Lösung von Pd-chxn in D₂O (1.0 mL, 0.45 mmol) gegeben und für zwei Stunden bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare gelbe Lösung, die bei 4 °C einige Tage stabil ist.

Eingesetzte Mengen:

Molverhältnis	D-Gluc1A2N	HNO ₃ (2 M)	Koordinationsstellen	Anteil in Lösung
1:1	59 mg, 0.30 mmol	-	κ^2N^2,O^3	70%
			κ^2N^2,O^4	30%
1:2	29 mg, 0.15 mmol	-	$1\kappa^2N^2,O^3:2\kappa O^{5,6}$	90%
			κ^2N^2,O^3	5%
			κ^2N^2,O^4	5%
1:3	20 mg, 0.10 mmol	-	$1\kappa^2N^2,O^3:2\kappa O^{5,6}$	40%
			κ^2N^2,O^3	15%
			κ^2N^2,O^4	5%
			$\mu O^4-1\kappa^2N^2,O^4-\mu O^4-2\kappa O^{3,4}$	40%
1:1:1	59 mg, 0.30 mmol	0.15 mL, 0.30 mmol	κ^2O^1,N^2	100%
1:2:1	29 mg, 0.15 mmol	0.08 mL, 0.15 mmol	$1\kappa^2N^2,O^4-\mu O^4-2\kappa O^{3,4}$	95%
			κ^2N^2,O^3	5%
1:3:1	20 mg, 0.10 mmol	0.05 mL, 0.10 mmol	$\mu O^4-1\kappa^2N^2,O^4-\mu O^4-2\kappa O^{3,4}-3\kappa O^{5,6}$	100%

Analytik:

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 3.80$ (dd, 1H, H3, $^3J_{2,3} = 5.0$ Hz, $^3J_{3,4} = 2.4$ Hz), 3.63 (dd, 1H, H6a, $^3J_{5,6a} = 3.9$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -11.5$ Hz), 3.53–3.58 (m, 1H, H5), 3.43 (dd, 1H, H6b, $^3J_{5,6b} = 6.3$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -11.5$ Hz), 3.41 (dd, 1H, H4, $^3J_{3,4} = 2.4$ Hz, $^3J_{4,5} = 4.1$ Hz), 3.25 (d, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 5.0$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 176.9$ (C1), 81.5 (C3), 73.5 (C4), 73.2 (C5), 65.9 (C2), 63.4 (C6).



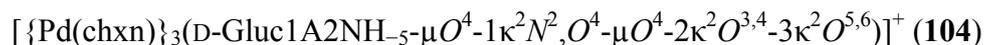
^1H -NMR (400 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 4.23$ (m, 1H, H3), 3.7 (sp, 1H, H6a), 3.55 (sp, 1H, H6b), 3.50-3.52 (m, 1H, H5), 3.32 (dd, 1H, H4, $^3J_{3,4} = 6.0$ Hz, $^3J_{4,5} = 3.7$ Hz), 3.29 (d, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 3.0$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 177.6$ (C1), 78.1 (C4), 71.7 (C5), 71.0 (C3), 65.1 (C6), 61.4 (C2).



^1H -NMR (400 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 3.69\text{--}3.75$ (sp, 2H, H3, H4), 3.37 (sp, 1H, H2), 3.21–3.31 (sp, 3H, H5, H6a, H6b).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 177.3$ (C1), 81.0 (C5), 80.9 (C3), 74.3 (C4), 72.6 (C6), 66.4 (C2).



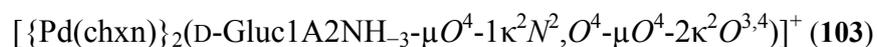
^1H -NMR (400 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 4.07$ (m, 1H, H5), 3.80 (sp, 1H, H4), 3.68 (sp, 1H, H3), 3.40 (sp, 1H, H6a), 3.32 (sp, 1H, H2), 3.23 (sp, 1H, H6b).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 178.0$ (C1), 89.9 (C4), 81.5 (C5), 76.9 (C3), 72.4 (C6), 62.4 (C2).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 4.20$ (dd, 1H, H3, $^3J_{2,3} = 4.1$ Hz, $^3J_{3,4} = 1.7$ Hz), 3.68 (dd, 1H, H6a, $^3J_{5,6a} = 2.5$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -11.8$ Hz), 3.63 (d, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 4.1$ Hz), 3.59 (dd, 1H, H5, $^3J_{5,6a} = 2.5$ Hz, $^3J_{5,6b} = 5.5$ Hz), 3.57 (sp, 1H, H4), 3.51 (dd, 1H, H6b, $^3J_{5,6b} = 5.5$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -11.8$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 185.0$ (C1), 72.7 (C4), 71.6 (C5), 69.9 (C3), 63.4 (C6), 62.2 (C2).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 4.46$ (ddd, 1H, H5, $^3J_{4,5} = 9.0$ Hz, $^3J_{5,6a} = 2.8$ Hz, $^3J_{5,6b} = 5.8$ Hz), 3.84 (m, 1H, H6a), 3.74 (dd, 1H, H3, $^3J_{2,3} < 1.0$ Hz, $^3J_{3,4} < 1.0$ Hz), 3.62 (m, 1H, H6b), 3.44 (m, 1H, H4), 3.22 (m, 1H, H2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 177.6$ (C1), 87.7 (C4), 77.0 (C3), 72.4 (C5), 63.7 (C6), 62.0 (C2).

5.4.2.7 Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat (36)

Ausgangsstoffe: Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat, 0.30 M Lösung von Pd-chxn in D₂O, Salpetersäure (2 M).

Durchführung (allgemein): Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat wird in eine 0.30 M Lösung von Pd-chxn in D₂O (1.0 mL, 0.30 mmol) gegeben und für zwei Stunden bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare gelbe Lösung, die bei 4 °C einige Tage stabil ist.

Eingesetzte Mengen:

Molverhältnis	D-Ido1A2N	HNO ₃ (2 M)	Koordinationsstellen
1:1	65 mg, 0.30 mmol	-	κ^2N^2, O^3
1:2	33 mg, 0.15 mmol	-	$1\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{4,5}$
1:3	22 mg, 0.10 mmol	-	$1\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{4,5}$
1:1:1	65 mg, 0.30 mmol	0.15 mL, 0.30 mmol	κ^2N^2, O^3
1:1:2	65 mg, 0.30 mmol	0.30 mL, 0.60 mmol	κ^2O^1, N^2
1:2:1	33 mg, 0.15 mmol	0.08 mL, 0.15 mmol	$1\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{4,5}$
1:3:1	22 mg, 0.10 mmol	0.05 mL, 0.10 mmol	$1\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{4,5}$

Analytik:



¹H-NMR (400 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 3.83$ (m, 1H, H5), 3.50–3.60 (sp, 4H, H3, H4, H6a, H6b), 3.21 (d, 1H, H2, ³J_{2,3} = 2.8 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 177.0$ (C1), 82.6 (C3), 72.9 (C5), 72.8 (C4), 64.7 (C2), 63.2 (C6).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 4.71$ (d, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 2.2$ Hz), 4.47–4.50 (m, 1H, H5), 3.83 (dd, 1H, H6a, $^3J_{5,6a} = 7.4$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -10.4$ Hz), 3.65 (dd, 1H, H6b, $^3J_{5,6b} = 5.5$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -10.4$ Hz), 3.53 (dd, 1H, H3, $^3J_{2,3} = 2.2$ Hz, $^3J_{3,4} = 6.1$ Hz), 2.81 (dd, 1H, H4, $^3J_{4,5} = 1.9$ Hz, $^3J_{3,4} = 6.1$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 179.0$ (C1), 83.6 (C4), 81.8 (C3), 79.0 (C5), 66.9 (C6), 62.9 (C2).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 184.8$ (C1), 72.5 (C3), 72.0 (C5), 71.5 (C4), 63.1 (C6), 61.8 (C2).

5.4.2.8 Natrium-2-amino-3-desoxy-D-mannonat (37)

Ausgangsstoffe: Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat, 0.30 M Lösung von Pd-chxn in D₂O, Salpetersäure (2 M).

Durchführung (allgemein): Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat wird in eine 0.30 M Lösung von Pd-chxn in D₂O (1.0 mL, 0.30 mmol) gegeben und für zwei Stunden bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare gelbe Lösung, die bei 4 °C einige Tage stabil ist.

Eingesetzte Mengen:

Mol- verhältnis	D-Man1A2N	HNO ₃ (2 M)	Koordinationsstellen	Anteil in Lösung
1:1	65 mg, 0.30 mmol	-	κ^2N^2,O^3	100%
1:2	33 mg, 0.15 mmol	-	$1\kappa^2N^2,O^3:2\kappa^2O^{5,6}$	90%
			κ^2N^2,O^3	10%
1:3	22 mg, 0.10 mmol	-	$\kappa^2N^2,O^3:\kappa^2O^{5,6}$	75%
			$\mu O^4-1\kappa^2N^2,O^4-\mu O^4-2\kappa^2O^{3,4}-3\kappa^2O^{5,6}$	25%
1:1:1	65 mg, 0.30 mmol	0.15 mL, 0.30 mmol	κ^2N^2,O^3	95%
			κ^2O^1,N^2	5%
1:1:2	65 mg, 0.30 mmol	0.30 mL, 0.60 mmol	κ^2O^1,N^2	100%
1:2:1	33 mg, 0.15 mmol	0.08 mL, 0.15 mmol	κ^2N^2,O^3	27%
			$1\kappa^2N^2,O^3:2\kappa^2O^{5,6}$	45%
			$\mu O^4-1\kappa^2N^2,O^4-\mu O^4-2\kappa^2O^{3,4}-3\kappa^2O^{5,6}$	28%
1:3:1	22 mg, 0.10 mmol	0.05 mL, 0.10 mmol	$1\kappa^2N^2,O^3:2\kappa^2O^{5,6}$	73%
			$\mu O^4-1\kappa^2N^2,O^4-\mu O^4-2\kappa^2O^{3,4}-3\kappa^2O^{5,6}$	27%

Analytik:



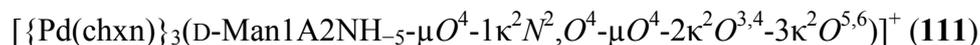
¹H-NMR (400 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 3.67$ (dd, 1H, H5, $^3J_{4,5} = 6.3$ Hz, $^3J_{5,6a} = 1.4$ Hz), 3.62–3.64 (sp, 1H, H6a), 3.61 (d, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 6.3$ Hz), 3.52–3.56 (m, 1H, H3), 3.38–3.42 (sp, 2H, H4, H6b).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 174.9$ (C1), 78.1 (C3), 73.6 (C5), 72.8 (C4), 67.9 (C2), 63.1 (C6).



^1H -NMR (400 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 3.67$ (sp, 1H, H4), 3.62–3.64 (sp, 1H, H5), 3.60 (d, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 5.7$ Hz), 3.25–3.26 (m, 1H, H6a), 3.04–3.11 (sp, 2H, H3, H6b).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 175.8$ (C1), 80.5 (C3), 76.7 (C5), 74.0 (C4), 72.3 (C6), 68.6 (C2).



^1H -NMR (400 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 4.07$ (m, 1H, H5), 3.80 (sp, 1H, H4), 3.68 (sp, 1H, H3), 3.40 (m, 1H, H6a), 3.32 (sp, 1H, H2), 3.23 (sp, 1H, H6b).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 176.3$ (C1), 84.1 (C4), 81.0 (C5), 76.0 (C3), 71.9 (C6), 62.4 (C2).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 185.0$ (C1), 71.6 (C3), 71.5 (C4), 68.9 (C5), 67.9 (C2), 63.2 (C6).

5.4.2.9 Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat (15)

Ausgangsstoffe: Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat, 0.30 M Lösung von Pd-chxn in D₂O, Salpetersäure (2 M).

Durchführung (allgemein): Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat wird in eine 0.30 M Lösung von Pd-chxn in D₂O (1.0 mL, 0.30 mmol) gegeben und für zwei Stunden bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare gelbe Lösung, die bei 4 °C einige Tage stabil ist.

Eingesetzte Mengen:

Molverhältnis	D-Xyl1A2N	HNO ₃ (2 M)	Koordinationsstellen	Anteil in Lösung
1:1	56 mg, 0.30 mmol	-	κ^2N^2, O^3	100%
1:2	28 mg, 0.15 mmol	-	κ^2N^2, O^3	25%
			$\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{4,5}$	75%
1:3	19 mg, 0.10 mmol	-	$1\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{4,5}$	100%
1:1:1	56 mg, 0.30 mmol	0.15 mL, 0.30 mmol	κ^2N^2, O^3	100%
1:1:2	56 mg, 0.30 mmol	0.30 mL, 0.60 mmol	κ^2O^1, N^2	100%
1:2:1	28 mg, 0.15 mmol	0.08 mL, 0.15 mmol	$\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{4,5}$	100%
1:3:1	19 mg, 0.10 mmol	0.05 mL, 0.10 mmol	$1\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{4,5}$	100%

Analytik:



¹H-NMR (400 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 3.52\text{--}3.56$ (m, 2H, H5a, H4), 3.47 (d, 1H, H2, ³J_{2,3} = 4.4 Hz), 3.30–3.34 (m, 1H, H3), 3.13–3.15 (sp, 1H, H5b).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 177.2$ (C1), 82.7 (C3), 74.7 (C4), 65.1 (C2), 63.9 (C5).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 4.50\text{--}4.51$ (m, 1H, H2), 4.14–4.18 (m, 1H, H5a), 3.42–3.48 (m, 3H, H5b, H3, H4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 178.7$ (C1), 83.4 (C3), 82.4 (C4), 70.9 (C5), 63.0 (C2).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 4.13$ (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4} = 3.3$ Hz, $^3J_{2,3} = 3.1$ Hz), 3.85–3.99 (m, 1H, H4), 3.82–3.88 (m, 1H, H5b), 3.78 (d, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 3.1$ Hz), 3.64–3.68 (m, 1H, H5a).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 184.9$ (C1), 72.8 (C4), 70.8 (C3), 63.1 (C5), 61.8 (C2).

5.4.2.10 Natrium-2-amino-2-desoxy-D-arabinonat (14)

Ausgangsstoffe: Natrium-2-amino-2-desoxy-D-arabinonat, 0.30 M Lösung von Pd-chxn in D₂O, Salpetersäure (2 M).

Durchführung (allgemein): Natrium-2-amino-2-desoxy-D-arabinonat wird in eine 0.30 M Lösung von Pd-chxn in D₂O (1.0 mL, 0.30 mmol) gegeben und für zwei Stunden bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare gelbe Lösung, die bei 4 °C einige Tage stabil ist.

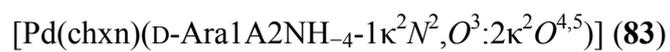
Eingesetzte Mengen:

Molverhältnis	D-Ara1A2N	HNO ₃ (2 M)	Koordinationsstellen	Anteil in Lösung
1:1	56 mg, 0.30 mmol	-	κ^2N^2, O^3	100%
1:2	28 mg, 0.15 mmol	-	κ^2N^2, O^3	50%
			$1\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{4,5}$	50%
1:3	19 mg, 0.10 mmol	-	$1\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{5,6}$	76%
			κ^2N^2, O^3	24%
1:1:1	56 mg, 0.30 mmol	0.15 mL, 0.30 mmol	κ^2N^2, O^3	100%
1:1:2	56 mg, 0.30 mmol	0.30 mL, 0.60 mmol	κ^2O^1, N^2	100%
1:2:1	28 mg, 0.15 mmol	0.08 mL, 0.15 mmol	κ^2N^2, O^3	65%
			$1\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{4,5}$	35%
1:3:1	19 mg, 0.10 mmol	0.05 mL, 0.10 mmol	$1\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{5,6}$	72%
			κ^2O^1, N^2	28%

Analytik:



¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 175.6$ (C1), 81.6 (C3), 74.2 (C4), 65.2 (C2), 64.1 (C5).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 175.6$ (C1), 83.7 (C4), 82.1 (C3), 73.3 (C5), 65.8 (C2).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 183.7$ (C1), 72.6 (C3), 71.5 (C4), 63.5 (C5), 61.9 (C2).

5.4.2.11 Natrium-2-amino-2-desoxy-D-lyxonat (13)

Ausgangsstoffe: Natrium-2-amino-2-desoxy-D-lyxonat, 0.30 M Lösung von Pd-chxn in D₂O, Salpetersäure (2 M).

Durchführung (allgemein): Natrium-2-amino-2-desoxy-D-lyxonat wird in eine 0.30 M Lösung von Pd-chxn in D₂O (1.0 mL, 0.30 mmol) gegeben und für zwei Stunden bei 4 °C gerührt. Man erhält eine klare gelbe Lösung, die bei 4 °C einige Tage stabil ist.

Eingesetzte Mengen:

Molverhältnis	D-LYX1A2N	HNO ₃ (2 M)	Koordinationsstellen	Anteil in Lösung
1:1	56 mg, 0.30 mmol	-	κ^2N^2, O^3	100%
1:2	28 mg, 0.15 mmol	-	κ^2N^2, O^3	26%
			$1\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{4,5}$	74%
1:3	19 mg, 0.10 mmol	-	$1\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{5,6}$	100%
1:1:1	56 mg, 0.30 mmol	0.15 mL, 0.30 mmol	κ^2N^2, O^3	100%
1:1:2	56 mg, 0.30 mmol	0.30 mL, 0.60 mmol	κ^2O^1, N^2	100%
1:2:1	28 mg, 0.15 mmol	0.08 mL, 0.15 mmol	$1\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{5,6}$	45%
			κ^2N^2, O^3	55%
1:3:1	19 mg, 0.10 mmol	0.05 mL, 0.10 mmol	$1\kappa^2N^2, O^3:2\kappa^2O^{5,6}$	70%
			κ^2N^2, O^3	30%

Analytik:



¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 178.0$ (C1), 81.5 (C3), 74.1 (C4), 65.2 (C2), 64.0 (C5).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 175.6$ (C1), 83.7 (C3), 82.1 (C4), 73.3 (C5), 65.7 (C2).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 182.8$ (C1), 71.4 (C3), 69.5 (C4), 62.8 (C5), 61.5 (C2).

5.4.3 Komplexe mit Co-tren

Ausgangsstoffe: D-Glucosaminsäure, $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung: $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (0.39 g, 1.3 mmol) wird in Wasser (2.5 mL) gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren D-Glucosaminsäure (0.24 g, 1.3 mmol), Natriumhydroxid (0.10 g, 2.5 mmol) und Aktivkohle (0.10 g) gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 50 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

Analytik:



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 184.2$ (C1), 72.7 (C4), 71.2 (C5), 68.7 (C3), 62.9 (C6), 62.4 (C2).

5.4.4 Komplexe mit Co-tacn

5.4.4.1 D-Glucosaminsäure (35)

Ausgangsstoffe: D-Glucosaminsäure, Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, 1,4,7-Triazacyclononan, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung: Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat (36 mg, 0.15 mmol) wird in D₂O (1.20 mL) gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren 1,4,7-Triazacyclononan (19 mg, 0.15 mmol), D-Glucosaminsäure (29 mg, 0.15 mmol), Natronlauge (36 mg, 0.90 mmol) und 0.1 g Aktivkohle gegeben. Die pink-rote Lösung wird 2 h bei 50 °C erhitzt und dabei kräftig an Luft gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

Analytik:



¹H-NMR (400 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 2.60\text{--}2.65$ (m, 1H, H3), 3.07 (d, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 6.8$ Hz), 3.31–3.36 (m, 1H, H4), 3.45–3.50 (m, 1H, H6a), 3.74 (sp, 1H, H5), 3.74–3.79 (m, 1H, H6b).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 176.6$ (C1), 81.9 (C5), 78.5 (C3), 72.4 (C4), 63.3 (C6), 61.6 (C2).

5.4.4.2 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid (1a)

Ausgangsstoffe: 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid, Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, 1,4,7-Triazacyclononan, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung: Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat (36 mg, 0.15 mmol) wird in D₂O (1.20 mL) gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren 1,4,7-Triazacyclononan (19 mg, 0.15 mmol), 5-Amino-5-desoxy-D-ribonsäure-Hydrochlorid (30 mg, 0.15 mmol), Natronlauge (36 mg,

0.90 mmol) und 0.1 g Aktivkohle gegeben. Die pink-rote Lösung wird 2 h bei 50 °C erhitzt und dabei kräftig an Luft gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

Analytik:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 178.3$ (C1), 77.9 (C4), 77.6 (C3), 70.9 (C2), 44.3 (C5).

5.4.4.3 5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorid (2a)

Ausgangsstoffe: 5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorid, Cobalt(II)chlorid-Hexahydrat, 1,4,7-Triazacyclononan, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung: Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat (36 mg, 0.15 mmol) wird in D₂O (1.20 mL) gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren 1,4,7-Triazacyclononan (19 mg, 0.15 mmol), 5-Amino-5-desoxy-L-lyxonsäure-Hydrochlorid (30 mg, 0.15 mmol), Natronlauge (36 mg, 0.90 mmol) und 0.1 g Aktivkohle gegeben. Die pink-rote Lösung wird 2 h bei 50 °C erhitzt und dabei kräftig an Luft gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

Analytik:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D₂O): $\delta/\text{ppm} = 181.0$ (C1), 80.3 (C3), 79.8 (C2), 77.5 (C4), 51.2 (C5).

5.4.4.4 Natrium-2-amino-2-desoxy-D-arabinonat (14)

Ausgangsstoffe: Natrium-2-amino-2-desoxy-D-arabinonat, Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, 1,4,7-Triazacyclononan, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung: Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat (36 mg, 0.15 mmol) wird in D₂O (1.20 mL) gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren 1,4,7-Triazacyclononan (19 mg, 0.15 mmol), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-arabinonat (28 mg, 0.15 mmol), Natronlauge (36 mg, 0.90 mmol) und 0.1 g Aktivkohle gegeben. Die pink-rote Lösung wird 2 h bei 50 °C erhitzt und dabei kräftig an Luft gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

Analytik:



¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): δ/ppm = 176.1 (C1), 82.3 (C4), 81.8 (C3), 62.9 (C5), 62.2 (C2).



¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): δ/ppm = 190.7 (C1), 79.2 (C3), 71.2 (C4), 64.4 (C2), 62.0 (C5).

5.4.4.5 Natrium-2-amino-2-desoxy-D-lyxonat (13)

Ausgangsstoffe: Natrium-2-amino-2-desoxy-D-lyxonat, Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, 1,4,7-Triazacyclononan, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung: Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat (36 mg, 0.15 mmol) wird in D₂O (1.20 mL) gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren 1,4,7-Triazacyclononan (19 mg, 0.15 mmol), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-lyxonat (28 mg, 0.15 mmol), Natronlauge (36 mg, 0.90 mmol) und 0.1 g Aktivkohle gegeben. Die pink-rote Lösung wird 2 h bei 50 °C erhitzt und dabei kräftig an Luft gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

Analytik:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 174.4$ (C1), 82.1 (C3), 75.5 (C4), 65.5 (C2), 63.5 (C5).

5.4.4.6 Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat (15)

Ausgangsstoffe: Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat, Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, 1,4,7-Triazacyclononan, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung: Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat (36 mg, 0.15 mmol) wird in D_2O (1.20 mL) gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren 1,4,7-Triazacyclononan (19 mg, 0.15 mmol), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-xylonat (28 mg, 0.15 mmol), Natronlauge (36 mg, 0.90 mmol) und 0.1 g Aktivkohle gegeben. Die pink-rote Lösung wird 2 h bei 50 °C erhitzt und dabei kräftig an Luft gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

Analytik:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 178.0$ (C1), 83.4 (C4), 78.8 (C3), 65.4 (C5), 63.0 (C2).

5.4.4.7 Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat (37)

Ausgangsstoffe: Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat, Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, 1,4,7-Triazacyclononan, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung: Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat (36 mg, 0.15 mmol) wird in D₂O (1.20 mL) gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren 1,4,7-Triazacyclononan (19 mg, 0.15 mmol), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat (33 mg, 0.15 mmol), Natronlauge (36 mg, 0.90 mmol) und 0.1 g Aktivkohle gegeben. Die rote Lösung wird 2 h bei 50 °C erhitzt und dabei kräftig an Luft gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

Analytik:



¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): δ/ppm = 174.2 (C1), 80.2 (C3), 74.7 (C4), 72.1 (C5), 63.2 (C6), 61.9 (C2).

5.4.4.8 Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat (36)

Ausgangsstoffe: Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat, Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, 1,4,7-Triazacyclononan, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung: Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat (36 mg, 0.15 mmol) wird in D₂O (1.20 mL) gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren 1,4,7-Triazacyclononan (19 mg, 0.15 mmol), Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat (33 mg, 0.15 mmol), Natronlauge (36 mg, 0.90 mmol) und 0.1 g Aktivkohle gegeben. Die rote Lösung wird 2 h bei 50 °C erhitzt und dabei kräftig an Luft gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

Analytik:



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, D_2O): $\delta/\text{ppm} = 174.9$ (C1), 83.5 (C3), 76.3 (C4), 73.8 (C5), 62.9 (C6), 61.5 (C2).

5.4.5 Komplexe mit Kaliumtetrachloridoplatinat(II)

5.4.5.1 D-Glucosaminsäure (35)

Ausgangsstoffe: D-Glucosaminsäure, Kaliumtetrachloridoplatinat(II), D₂O.

Durchführung: D-Glucosaminsäure (0.19 g, 1.0 mmol) und Kaliumtetrachloridoplatinat(II) (0.42 g, 1.0 mmol) werden in D₂O (1.5 mL) gelöst und für dreißig Minuten unter Rückfluss gerührt.

Analytik:



¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ /ppm = 3.64–3.70 (m, 1H, H6a), 3.76 (sp, 1H, H5), 3.83 (sp, 1H, H2), 3.84–3.87 (sp, 2H, H6b, H4), 4.39 (dd, 1H, H3, ³J_{2,3} = 1.7 Hz, ³J_{3,4} = 4.5 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): δ /ppm = 188.2 (C1), 72.9 (C4), 71.5 (C5), 69.3 (C3), 63.3 (C6), 62.2 (C2).

5.4.5.2 Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat (36)

Ausgangsstoffe: Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat, Kaliumtetrachloridoplatinat(II), D₂O, Natriumhydroxid.

Durchführung: Natrium-2-amino-2-desoxy-D-idonat, Kaliumtetrachloridoplatinat(II) und Natriumhydroxid werden in D₂O (0.5 mL) gelöst und für zwei Stunden bei 4 °C gerührt.

	D-Ido1A2N	K ₂ PtCl ₄	Natriumhydroxid
1:1	33 mg (0.15 mmol)	62 mg (0.15 mmol)	-
1:1:1	33 mg (0.15 mmol)	62 mg (0.15 mmol)	6 mg (0.15 mmol)

Analytik (K₂PtCl₄ : D-Ido1A2N : NaOH 1:1:1):

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ/ppm = 4.00–4.06 (m, 1H, H5), 3.73–3.83 (m, 3H, H4, H6a, H6b), 3.47–3.51 (m, 1H, H3), 3.20 (d, 1H, H2, ³J_{2,3} = 4.2 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): δ/ppm = 175.7 (C1), 85.5 (C3), 71.9 (C5), 71.5 (C4), 66.0 (C2), 63.1 (C6).

Analytik (K₂PtCl₄ : D-Ido1A2N 1:1):

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ/ppm = 4.27 (dd, 1H, H4, ³J_{3,4} = 3.6, ³J_{4,5} = 4.1), 3.94 (d, 1H, H2, ³J_{2,3} = 3.3 Hz), 3.87–3.93 (m, 2H, H3, H5), 3.66–3.83 (m, 2H, H6a, H6b).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): δ/ppm = 188.1 (C1), 72.1 (C3), 71.3 (C5), 71.0 (C4), 63.0 (C6), 61.1 (C2).

5.4.5.3 Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat (37)

Ausgangsstoffe: Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat, Kaliumtetrachloridoplatinat(II), D₂O, Natriumhydroxid.

Durchführung: Natrium-2-amino-2-desoxy-D-mannonat, Kaliumtetrachloridoplatinat(II) und Natriumhydroxid werden in D₂O (0.5 mL) gelöst und für zwei Stunden bei 4 °C gerührt.

	D-Man1A2N	K ₂ PtCl ₄	Natriumhydroxid
1:1	33 mg (0.15 mmol)	62 mg (0.15 mmol)	-
1:1:1	33 mg (0.15 mmol)	62 mg (0.15 mmol)	6 mg (0.15 mmol)

Analytik (K₂PtCl₄ : D-Man1A2N : NaOH 1:1:1):

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ /ppm = 3.47–3.52 (m, 1H, H3), 3.65–3.95 (m, 5H, H2, H4, H5, H6a, H6b).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): δ /ppm = 174.0 (C1), 80.2 (C3), 73.4 (C4), 72.0 (C5), 69.9 (C2), 62.7 (C6).

Analytik (K₂PtCl₄ : D-Man1A2N 1:1):

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ /ppm = 4.28 (d, 1H, H2, ³J_{2,3} = 4.7 Hz), 3.64–3.87 (m, 5H, H3, H4, H5, H6a, H6b).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): δ /ppm = 187.8 (C1), 71.6 (C3), 71.2 (C4), 71.1 (C5), 68.4 (C2), 63.0 (C6).

6 Kristallographischer Anhang

	Verbindung 10	Verbindung 1a	Verbindung 23
Summenformel	C ₉ H ₁₁ F ₃ O ₇ S	C ₈ H ₁₁ N ₃ O ₄	C ₅ H ₁₂ ClNO ₅
<i>M_r</i> /g mol ⁻¹	320.241	213.191	201.605
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> /Å	9.5980(17)	5.8164(3)	5.13830(10)
<i>b</i> /Å	6.1968(14)	7.9924(4)	9.6736(4)
<i>c</i> /Å	11.325(2)	20.7124(11)	16.9539(7)
α /°	90	90	90
β /°	100.547(11)	90	90
γ /°	90	90	90
<i>V</i> /Å ³	662.2(2)	962.86(9)	842.71(5)
<i>Z</i>	2	4	4
ρ /g cm ⁻³	1.6061(5)	1.47069(14)	1.58906(9)
μ /mm ⁻¹	0.309	0.120	0.439
Kristallgröße/mm	0.29 × 0.07 × 0.04	0.306 × 0.072 × 0.047	0.88 × 0.11 × 0.09
Temperatur/K	173(2)	173(2)	173(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	rotating anode	rotating anode	rotating anode
Aufnahmeleistung/kW	3.025	3.025	3.025
θ -Bereich/°	3.66–27.55	3.22–27.46	3.20–27.57
Reflexe für Metrik	1472	2823	3352
Absorptionskorrektur	keine	keine	keine
Transmissionsfaktoren	–	–	–
Reflexe gemessen	7490	6124	6469
unabh. Reflexe	2865	1295	1944
<i>R</i> _{int}	0.0620	0.1248	0.0991
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0658	0.0743	0.0672
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	1917	900	1810
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.0344, 0.4303	0.0803, 0.1427	0.0432, 0.6301
Verfeinerung	^a	^a	^a
Flack-Parameter	-0.04(14)	0(3)	-0.02(9)
Parameter	181	136	109
<i>restraints</i>	1	0	0
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0583	0.0611	0.0451
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.1245	0.1556	0.1032
<i>S</i>	1.167	1.089	1.084
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.236	0.283	0.583
min. Restdichte/e Å ⁻³	0.398	-0.287	-0.520

^a Die Lagen der an Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

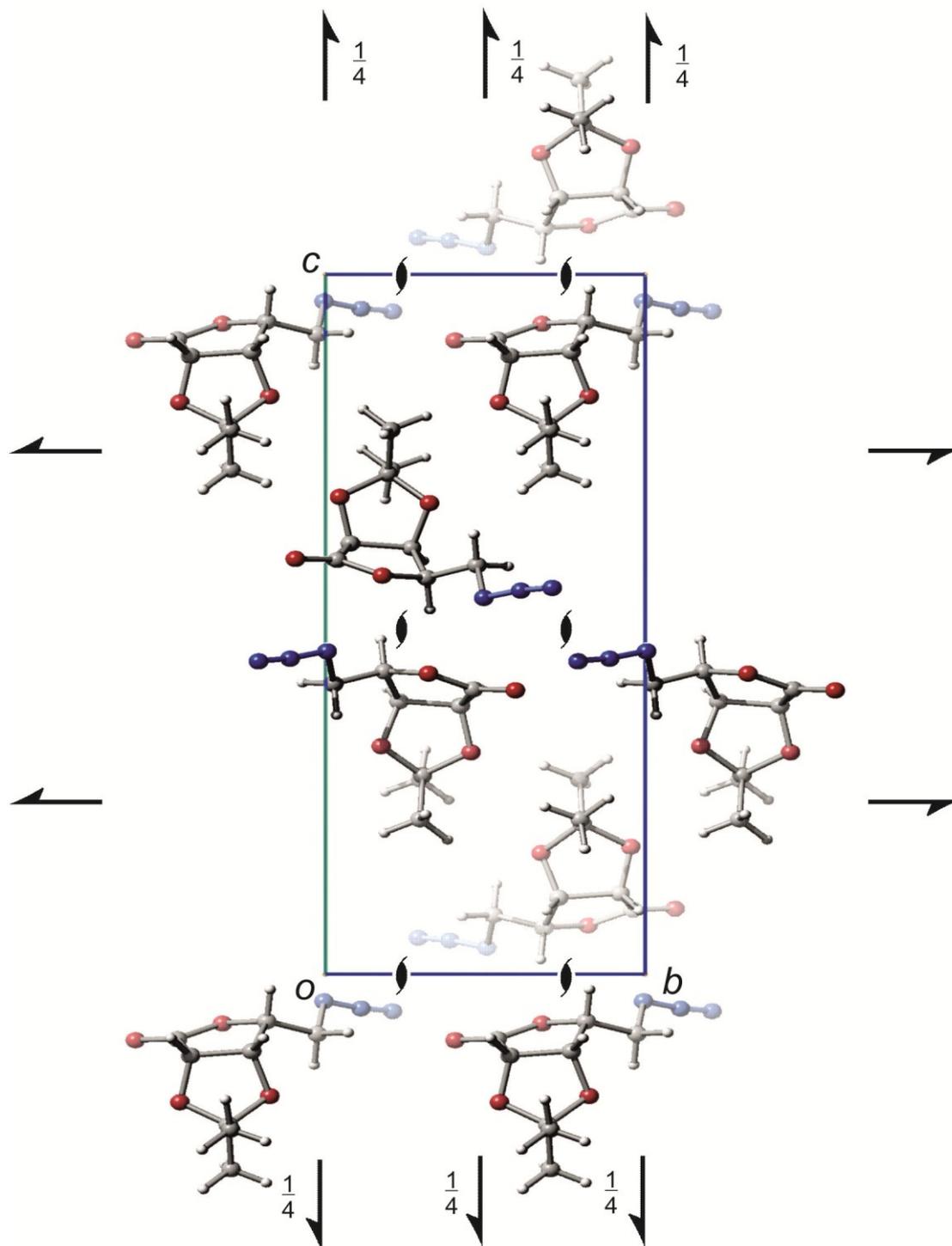


Abbildung 3: SCHAKAL-Darstellung der Kristallstruktur von 5-Azido-5-desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-*L*-lyxonsäure-1,4-lacton entlang [100]. Die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ sind abgebildet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß) und Wasserstoff (hellgrau, klein).

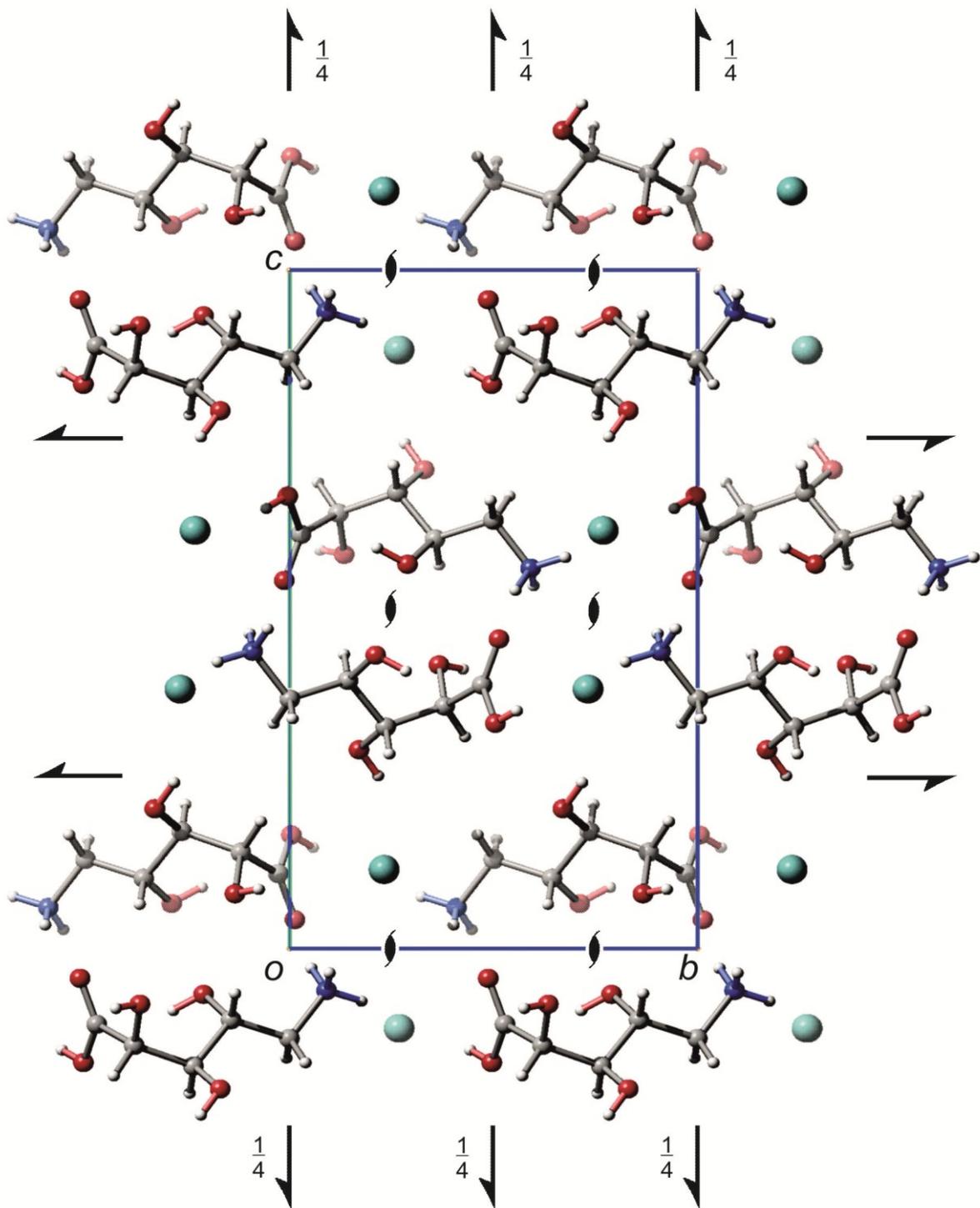


Abbildung 4: SCHAKAL-Darstellung der Kristallstruktur von 5-Azido-5-desoxy-D-ribonsäure entlang [100]. Die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ sind abgebildet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein) und Chlorid (türkis, groß).

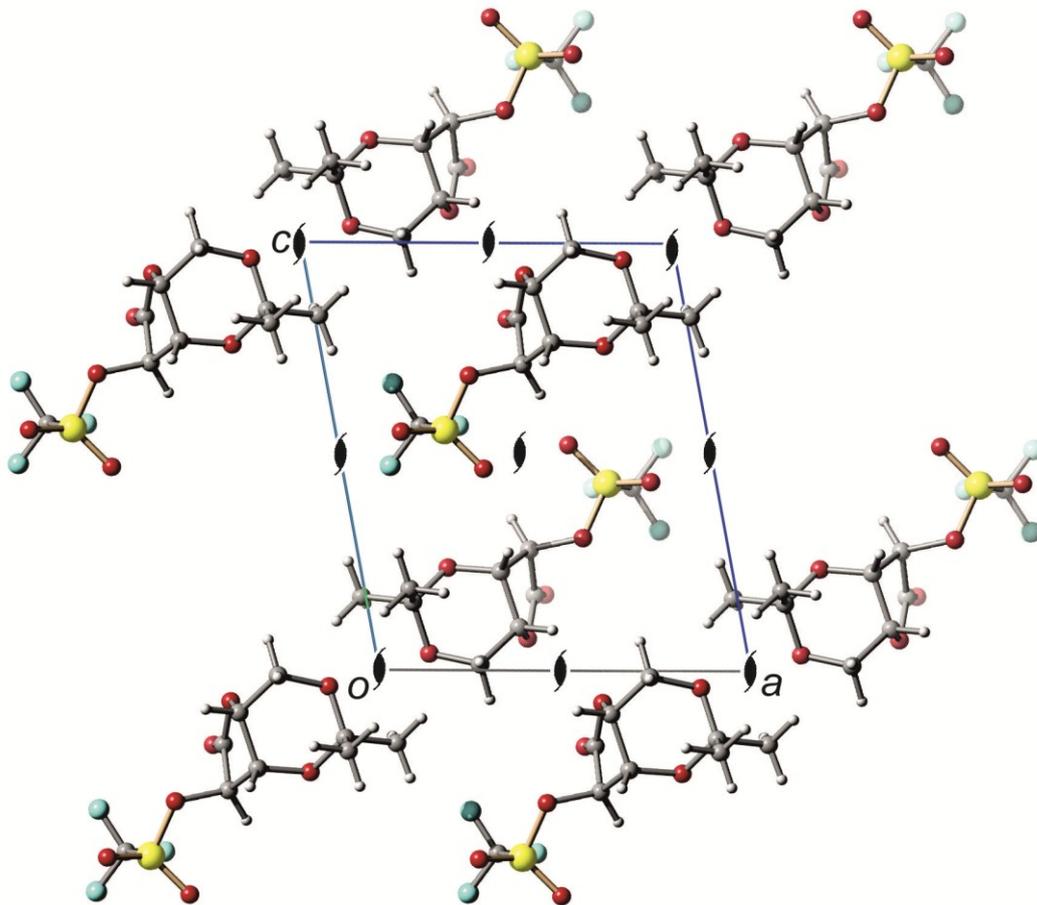


Abbildung 5: SCHAKAL-Darstellung der Kristallstruktur von 3,5-*O*-Isopropyliden-2-trifluormethansulfonyl-D-xylonsäure-1,4-lacton entlang [010]. Die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1$ sind abgebildet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Schwefel (gelb, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein) und Fluorid (türkis, groß).

7 Literaturverzeichnis

- ¹ J. Montreuil, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 859–877.
- ² Neil A. Campbell, *Biologie*, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg · Berlin Oxford, **1998**, 77.
- ³ D. Klemm, B. Heublein, H. P. Fink, A. Bohn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3358–3393.
- ⁴ S. Zhu, Y. Wu, Q. Chen, Z. Yu, C. Wang, S. Jin, Y. Ding, G. Wu, *Green Chem.* **2006**, *8*, 325–327.
- ⁵ 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.
- ⁶ 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**.
- ⁷ E. O. Lippmann, *Die Chemie der Zuckerarten*, Friedric Vieweg und Sohn, Braunschweig, **1904**.
- ⁸ a) T. Schwarz, Dissertation **2010**, Ludwig-Maximilians-Universität München. b) T. Allscher, Dissertation **2011**, Ludwig-Maximilians-Universität München. c) N. Ghaschghaie, Dissertation **2010**, Ludwig-Maximilians-Universität München. d) K. Gilg, Dissertation **2009**, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- ⁹ a) L. K. Mahal, K. J. Yarema, C. R. Bertozzi, *Science* **1997**, *276*, 1125–1128. b) L. K. Mahal, C. R. Bertozzi, *Chem. Biol.* **1997**, *4*, 415–422.

- ¹⁰ a) B. Lindberg, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1990**, *48*, 279–318. b) S. Hase, Y. Matsushima, *J. Biochem.* **1971**, *69*, 559–565.
- ¹¹ J. P. Waltho, D. H. Williams, E. Selva, P. Ferrari, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1987**, *9*, 2103–2107.
- ¹² J. J. Fox, Y. Kuwada, K. A. Watanabe, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *57*, 6029–6032.
- ¹³ K. Heyns, H. Paulsen, *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 188–195.
- ¹⁴ M. P. Kotick, R. S. Klein, K. A. Watanabe, J. J. Fox, *Carbohydr. Res.* **1969**, *11*, 369–377.
- ¹⁵ E. G. v. Roedern, E. Lohof, G. Hessler, M. Hoffmann, H. Kessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10156–10167.
- ¹⁶ S. A. W. Gruner, E. Locardi, E. Lohof, H. Kessler, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 491–514.
- ¹⁷ a) B. Rosenberg, L. Van Camp, T. Krigas, *Nature* **1965**, *205*, 698–699. b) B. Rosenberg, L. Van Camp, *Nature* **1969**, *222*, 385–386.
- ¹⁸ R. B. Weiss, M. C. Christian, *Drugs* **1993**, *46*, 360–377.
- ¹⁹ M. A. Jakubec, M. Galanski, B. K. Keppler, *Rev. Physiol. Biochem. Pharmacol.* **2003**, *146*, 1–35.
- ²⁰ M. A. Jakupec, M. Galanski, V. B. Arion, C. G. Hartinger, B. K. Keppler, *Dalton Trans.* **2008**, 183–194.
- ²¹ 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**; c) Y. Arendt, O. Labisch, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* **2009**, *344*, 1213–1224. d) T. Allscher, X. Kästele, G. Kettenbach, P. Klüfers, T. Kunte,

- Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1037–1045. e) K. Gilg, T. Mayer, N. Ghaschghaie, P. Klüfers, *Dalton Trans.* **2009**, 7934–7945.
- ²² a) J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, 3. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin · New York **2003**, 449–453, 637, 1085–1088. b) U. Wannagat, *Ch. Unserer Zeit* **1967**, *1*, 24–27. c) Lutz H. Gade, *Ch. Unserer Zeit* **2002**, *36*, 168–175. d) Lutz H. Gade, *Koordinationschemie*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim · New York · Chichester · Brisbane · Singapore · Toronto **2008**, *6*, 6–18, 433–435.
- ²³ a) A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin · New York **1995**, *80*, 1548–1555. b) E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 4. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin · New York **1999**, 822–823.
- ²⁴ 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.
- ²⁵ T. Schwarz, Dissertation **2010**, Ludwig-Maximilians-Universität München, 21.
- ²⁶ M. A. Thomé, M. B. Giudicelli, D. Picq, D. Anker *J. Carbohydr. Chem.* **1991**, *10*, 923–926.
- ²⁷ Z. Rafiński, J. Ścianowski, *Tetrahedron: Asymmetrie* **2008**, *19*, 1237–1244.
- ²⁸ Y. Blériot, D. Gretzke, T. M. Krülle, T. D. Butters, R. A. Dwek, R. J. Nash, N. Asano, G. W. J. Fleet, *Carbohydr. Res.* **2005**, *340*, 2713–2718.
- ²⁹ E. Fanton, J. Gelas, D. Horton, *J. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 21–22.

- 30 B. Lopez-Ortega, S. F. Jenkinson, T. D. W. Claridge, G. W. J. Fleet, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 2667–2679.
- 31 J. S. Shane Rountree, T. D. Butters, M. R. Wormald, S. D. Boomkamp, R. A. Dwek, N. Asano, K. Ikeda, E. L. Evinson, R. J. Nash, G. W. J. Fleet, *ChemMedChem* **2009**, *4*, 378–392.
- 32 I. R. Vlahov, H. K. R. Santhapuram, F. You, Y. Wang, P. J. Kleindl, S. J. Hahn, J. F. Vaughn, D. S. Reno, C. P. Leamon *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3685–3691.
- 33 Y. Arendt, O. Labisch, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* **2009**, *344*, 1213–1224.
- 34 T. Schwarz, Dissertation **2010**, Ludwig-Maximilians-Universität München, 200.
- 35 V. S. R. Rao, P. K. Qasba, P. V. Balaji, R. Chandrasekaran, *Conformation of Carbohydrates*, 1. Auflage, harwood academic publishers, Australia · Canada · China · France · Germany · India · Japan · Luxembourg · Malaysia · The Netherlands · Russia · Singapore · Switzerland **1998**, 22.
- 36 T. Klepach, I. Carmichael, A. S. Serianni, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11892–11900.
- 37 J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, 3. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin · New York **2003**, 630.
- 38 N. Gaschghaie, Dissertation **2010**, Ludwig-Maximilians-Universität München, 6–137.
- 39 a) P. Chaudhuri, K. Wieghardt, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, *35*, 329–436. b) N. Gaschghaie, Dissertation **2010**, Ludwig-Maximilians-Universität München, 111–128.
- 40 E. Önem-Siakou, *Dissertation* **2003**, Ludwig-Maximilians-Universität München, 80.
- 41 T. Allscher, Dissertation **2011**, Ludwig-Maximilians-Universität München, 18.

- ⁴² a) T. Schwarz, Dissertation **2010**, Ludwig-Maximilians-Universität München; b) T. Schwarz, D. Hess, P. Klüfers *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5544–5555.
- ⁴³ T. Allscher, X. Kästele, G. Kettenbach, P. Klüfers, T. Kunte, *Chemistry – An Asian Journal* **2007**, *2*, 1037–1045.
- ⁴⁴ E. Keller, SCHAKAL 99, Kristallographisches Institut der Universität Freiburg **1999**.
- ⁴⁵ A. L. Spek, PLATON: „A Multipurpose Crystallographic Tool“, Universität Utrecht, **2002**; A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A*, Suppl. C, **1990**, *46*, 34.
- ⁴⁶ C. K. Johnson, M. N. Burnett, Ortep-III version 1.0.3: „Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations“, Oak ridge National Laboratory, Oak Ridge, **1996**; L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. P. Klüfers danke ich für die interessante Themenstellung, die Aufnahme in den Arbeitskreis und die damit verbundenen hervorragenden Arbeitsbedingungen.

Herrn Prof. Dr. H.-C. Böttcher danke ich für die Übernahme der Zweitgutachtertätigkeit. Frau Prof. Dr. S. Herres-Pawlis, Herrn Prof. Dr. J. Evers, Herrn Prof. Dr. Achim Hartschuh und Herrn Prof. Dr. I.-P. Lorenz danke ich für die Bereitschaft, sich als weitere Prüfer zur Verfügung zu stellen.

Lida Holowatyj-den Toom, Christine Neumann, Sandra Albrecht, Xaver Kästele und Dr. Peter Mayer danke ich für wertvolle Tipps und Hinweise, die schnelle Hilfe bei Problemen im Laboralltag und organisatorischen Angelegenheiten.

Ein großer Dank gebührt der NMR-Analytik-Crew, Herrn Peter Mayer und Frau Christine Neumann, die meine Arbeit mit zahlreichen Messungen unterstützt hat.

Ebenso möchte ich mich bei meinen Bachelor- und Forschungspraktikanten Simon Peschke, Gökçehan Pürsöken, Tom Podewin, Maxi Reindl, Kevin Weiland, Kathrin Rudolf, Stefan Schneider und Evelyn Calta für ihr Interesse an meinem Forschungsthema und ihre Mitarbeit bedanken.

Allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des AK Klüfers danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die gute Zusammenarbeit, die Hilfe bei der Lösung von Problemen jeglicher Art und ganz besonders für viele fröhliche und unterhaltsame Stunden in unserer Kaffeeküche.

Ein extra Dank gehört den beiden Korrektoren dieser Arbeit Anna Gallien und Martin Steinborn.

Publikationen, Konferenzen und Posterpräsentationen

Oktober 2011 Teilnahme am CIPSM–Fest

Februar 2012 Teilnahme am Koordinationschemietreffen in Dortmund mit Posterpräsentation

August 2012 Teilnahme am 4th EuCheMS Chemistry Congress mit Posterpräsentation

S. Illi, J.Schulten, P. Klüfers *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 77–83.