

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

Synthese und Komplexchemie von Glycosylaminen

Leonie Lindner

aus
Duisburg

2014

Erklärung:

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 7 der Promotionsordnung vom 28.11.2011 von Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers betreut.

Eidesstattliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde eigenständig, ohne unerlaubte Hilfsmittel erarbeitet.

München, den 14.05.2014

Leonie Lindner

Dissertation eingereicht am: 15.05.2014

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

Mündliche Prüfung am: 24.06.2014

Diese Arbeit wurde in der Zeit von November 2010 bis Mai 2014 am Department für Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München am Lehrstuhl für Bioanorganische Chemie und Koordinationschemie unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers durchgeführt.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	v
Tabellenverzeichnis.....	x
Abkürzungen	xv
Verbindungen und Komplexe	xvii
1 Einleitung	1
1.1 Aminozucker	1
1.2 Palladium(II) und Platin(II).....	3
1.3 Cobalt(III) und Kupfer(II)	4
1.4 Charakterisierung der Verbindungen und Komplexe in Lösung.....	5
1.5 Zielsetzung	8
2 Ergebnisse	9
2.1 Synthese der Aminozucker und Untersuchungen zur Mutarotation.....	9
2.1.1 D- und L-Glycosylamine.....	10
2.1.2 N-substituierte Glycosylamine	22
2.1.3 2-Acetamido-1-amino-1,2-didesoxy-D-glycosen	30
2.2 Synthese der Komplexe mit Palladium(II)	32
2.2.1 (1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol	33
2.2.2 D-Glycosylamine	34
2.2.3 N-Alkyl-D-glycosylamine.....	54
2.2.4 2-Acetamido-1-amino-1,2-didesoxy-D-glycosen	65
2.3 Synthese der Komplexe der D-Glycosylamine mit Platin(II).....	76
2.4 Synthese der Komplexe mit Cobalt(III)	86
2.4.1 D-Glycosylamine	86
2.4.2 N-Alkyl-glycosylamine	100
2.5 Synthese von Komplexen mit Kupfer(II)	101
3 Diskussion	103
3.1 Azyklische Isomere	103
3.2 Komplexe der Pyranosen ohne Konformations- und Konfigurationsänderungen.....	104
3.3 Komplexe der Furanosen	105
3.4 Fluktuation, Konfigurations- und Konformationsänderungen	106
3.5 Sonderstellung des Lyxosylamins	107
3.6 1-Amino-2-acetamido-glycosen.....	109
3.7 CIS-Werte.....	110
4 Zusammenfassung	112

5	Experimenteller Teil	115
5.1	Allgemeine Arbeitstechnik und Anmerkungen	115
5.2	Analytische Methoden.....	115
5.3	Reagenzien	117
5.4	Synthese der Ausgangsverbindungen.....	119
5.4.1	Dichlorido-ethan-1,2-diamin-palladium(II), [Pd(en)Cl ₂]	119
5.4.2	Dihydroxido-ethan-1,2-diamin-palladium(II)-Lösung, [Pd(en)(OH) ₂]	119
5.4.3	[Pd(en)(OH)(NH ₃) ⁺ und [Pd(en)(NH ₃) ₂] ²⁺	120
5.4.4	Dichlorido- <i>N,N,N',N'</i> -tetramethylethan-1,2-diamin-palladium(II),.....	121
	[Pd(tmen)Cl ₂]	121
5.4.5	Dihydroxido- <i>N,N,N',N'</i> -tetramethylethan-1,2-diamin-palladium(II)-Lösung, [Pd(tmen)(OH) ₂].....	121
5.4.6	[Pd(tmen)(OH)(NH ₃)] und [Pd(tmen)(NH ₃) ₂].....	122
5.4.7	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-1,2-Diaminocyclohexan-dichlorido-palladium(II), [Pd(chxn)Cl ₂]	123
5.4.8	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-1,2-Diaminocyclohexan-dihydroxido-palladium(II)-Lösung, [Pd(chxn)(OH) ₂].....	123
5.4.9	<i>trans</i> -[Co(en) ₂ Cl ₂]Cl.....	124
5.5	Synthese der Aminozucker.....	125
5.5.1	Synthese der D- und L-Glycosylamine	125
5.5.1.1	D-Arabinosylamin (1).....	125
5.5.1.2	D-Ribosylamin (2)	126
5.5.1.3	D-Xylosylamin (3).....	128
5.5.1.4	D-Lyxosylamin (4)	129
5.5.1.5	D-Glucosylamin (5)	130
5.5.1.6	D-Mannosylamin (6).....	131
5.5.1.7	L-Mannosylamin (7)	132
5.5.1.8	D-Galactosylamin (8).....	133
5.5.2	Synthese der Kondensationsprodukte	135
5.5.2.1	1-(¹ C ₄ -α-D-Arabinopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy- ¹ C ₄ -α-D-arabinopyranose (9)..	135
5.5.2.2	1-(β-D-Ribopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-β-D-ribopyranose (10).....	136
5.5.2.3	1-(β-D-Xylopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-β-D-xylopyranose (11).....	137
5.5.2.4	1-(D-Lyxopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-D-lyxopyranose (12)	137
5.5.2.5	1-(β-D-Glucopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-β-D-glucopyranose (13)	138
5.5.2.6	1-(β-D-Mannopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-β-D-mannopyranose (14).....	139
5.5.2.7	1-(β-D-Galactopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-β-D-galactopyranose (15).....	140
5.5.3	Synthese der <i>N</i> -alkylierten Glycosylamine	141
5.5.3.1	1-Methylamino-1-desoxy-D-arabinose (16)	141
5.5.3.2	1-Ethylamino-1-desoxy-D-arabinose (17)	142
5.5.3.3	1-Propylamino-1-desoxy-D-arabinose (18)	143
5.5.3.4	1-Methylamino-1-desoxy-D-xylose (19).....	144

Inhaltsverzeichnis

5.5.3.5	1-Ethylamino-1-desoxy-D-xylose (20)	145
5.5.3.6	1-Methylamino-1-desoxy-D-lyxose (21)	146
5.5.3.7	1-Ethylamino-1-desoxy-D-lyxose (22)	147
5.5.3.8	1-Propylamino-1-desoxy-D-lyxose (23)	148
5.5.3.9	1-(<i>tert</i> -Butylamino)-1-desoxy-D-lyxose (24)	149
5.5.3.10	1-Methylamino-1-desoxy-D-glucose (25)	150
5.5.3.11	1-Ethylamino-1-desoxy-D-glucose (26)	150
5.5.3.12	1-Propylamino-1-desoxy-D-glucose (27)	151
5.5.3.13	1-(<i>tert</i> -Butylamino)-1-desoxy-D-glucose (28)	152
5.5.4	Synthese der 2-Acetamino-1-amino-1,2-didesoxy- β -D-glycosen	153
5.5.4.1	2-Acetamino-1-amino-1,2-didesoxy- β -D-glucose (29)	153
5.5.4.2	2-Acetamino-1-amino-1,2-didesoxy- β -D-galactose (30)	154
5.5.4.3	2-Acetamino-1-amino-1,2-didesoxy- β -D-mannose (31)	155
5.6	Synthese der Komplexe mit Palladium(II)	156
5.6.1	(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol	156
5.6.2	D-Glycosylamine	157
5.6.2.1	D-Arabinosylamin	157
5.6.2.2	D-Ribosylamin	158
5.6.2.3	D-Xylosylamin	161
5.6.2.4	D-Lyxosylamin	162
5.6.2.5	D-Glucosylamin	165
5.6.2.6	D-Mannosylamin	166
5.6.2.7	D-Galactosylamin	166
5.6.3	<i>N</i> -Alkyl-glycosylamine	167
5.6.3.1	1-Methylamino-1-desoxy-D-arabinose	167
5.6.3.2	1-Ethylamino-1-desoxy-D-arabinose	169
5.6.3.3	1-Methylamino-1-desoxy-D-lyxose	171
5.6.3.4	1-Ethylamino-1-desoxy-D-lyxose	173
5.6.3.5	1-Methylamino-1-desoxy-D-glucose	174
5.6.3.6	1-Ethylamino-1-desoxy-D-glucose	175
5.6.4	2-Acetamido-1-amino-1,2-didesoxy- β -D-glycosen	176
5.6.4.1	2-Acetamido-1-amino-1,2-didesoxy- β -D-glucose	176
5.6.4.2	2-Acetamido-1-amino-1,2-didesoxy- β -D-galactose	180
5.6.4.3	2-Acetamido-1-amino-1,2-didesoxy- β -D-mannose	183
5.7	Komplexe der D-Glycosylamine mit Platin(II)	184
5.7.1	D-Arabinosylamin	184
5.7.2	D-Xylosylamin	185
5.7.3	D-Lyxosylamin	186
5.7.4	D-Glucosylamin	187
5.7.5	D-Mannosylamin	188
5.7.6	D-Galactosylamin	188

Inhaltsverzeichnis

5.8	Komplexe mit Cobalt(III).....	189
5.8.1	D-Glycosylamine.....	189
5.8.1.1	D-Arabinosylamin	189
5.8.1.2	D-Ribosylamin.....	190
5.8.1.3	D-Xylosylamin.....	192
5.8.1.4	D-Lyxosylamin	193
5.8.1.5	D-Glucosylamin.....	195
5.8.1.6	D-Mannosylamin	197
5.8.1.7	D-Galactosylamin	198
5.8.2	<i>N</i> -Alkyl-glycosylamine	200
5.8.2.1	1-Methylamino-D-lyxose.....	200
5.8.2.2	1-Propylamino-D-lyxose	201
5.9	Komplexe mit Kupfer(II)	201
5.9.1	D-Glucosylamin.....	201
6	Anhang	202
7	Literaturverzeichnis	212

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Ausschnitt aus der Struktur des Polysaccharids Cellulose.	1
Abbildung 2: Ausschnitt aus der Struktur des Chitins.	2
Abbildung 3: Auf Platin(II) basierende Zytostatika.	4
Abbildung 4: Isomerisierung von D-Glucose in Lösung. ^[35]	5
Abbildung 5: Zwei mögliche Konformationen einer Pyranose. Links: die 4C_1 - und 1C_4 - Sesselkonformationen, rechts: zwei Beispiele für Bootkonformationen.....	6
Abbildung 6: Die <i>Karplus</i> -Kurve: der Diederwinkel ϕ aufgetragen gegen die ${}^3J_{HH}$ - Kopplungskonstante.	6
Abbildung 7: Tautomerie der Glycosylamine am Beispiel von D-Glucosylamin in wässriger Lösung. Formuliert analog zur Tautomerie der Aldosen.	11
Abbildung 8: Die beiden in wässriger Lösung charakterisierten Anomerenpaare α/β -Pyranose und α/β -Furanose des D-Arabinosylamin (1).	12
Abbildung 9: Die beiden in wässriger Lösung charakterisierten Anomerenpaare α/β -Pyranose und α/β -Furanose des D-Ribosylamin (2).....	13
Abbildung 10: Die beiden Anomere des D-Xylopyranosylamins (3).	14
Abbildung 11: Die beiden Anomere des D-Lyxopyranosylamins (4).....	15
Abbildung 12: Die beiden Anomere des D-Glucopyranosylamins (5).	15
Abbildung 13: Das in Lösung und im Feststoff als Hauptspezies vorliegenden β -D-Mannopyranosylamins (6βp).	16
Abbildung 14: Das in Lösung vorliegenden L-Mannosylamin (7).	16
Abbildung 15: Die beobachteten α/β -Pyranose- und α/β -Furanose-Formen des D-Galactosylamin (8).	17
Abbildung 16: Identifizierte Kondensationsprodukte der D-Glycosylamine.	21
Abbildung 17: Die vier beobachteten Isomere der synthetisierten Alkylarabinosylamine 16–18 ...	23
Abbildung 18: ORTEP-Darstellungen von 16ap und 17ap	24
Abbildung 19: 1-Methylamino-1-desoxy- β -D-xylopyranosid (19βp) und 1-Ethylamino-1-desoxy- β -D-xylopyranosid (20βp).	25

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 20: ORTEP-Darstellung von 19βp in der Kristallstruktur von 19 · H ₂ O.....	26
Abbildung 21: Die beobachteten Anomere der synthetisierten Alkyllyxosylamine.....	27
Abbildung 22: ORTEP-Darstellung von 1-Methylamino-1-desoxy-D-lyxopyranosid 21βp	27
Abbildung 23: Die synthetisierten 1-Alkylamino-1-desoxy-D-glucosylamine 25–28	29
Abbildung 24: Die synthetisierten 2-Acetamido-1-amino-1,2-didesoxy-D-glycosen 29, 30 und 31	30
Abbildung 25: Die verwendeten Palladium(II)-Reagenzien mit den Hilfsliganden en (Ethan-1,2-diamin), tmen (<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylethan-1,2-diamin) und chxn ((1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-1,2-Diaminocyclohexan).	32
Abbildung 26: ORTEP-Darstellung von [Pd(chxn)(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> -1-Ph-Glyc2N1H ₋₁ - κ O ¹ , κ N ²)]Cl · 3 H ₂ O (32Cl · 3 H ₂ O).....	34
Abbildung 27: Die Produkte der Umsetzungen von 1 mit Pd-tmen, die Komplexe 34 und 35	36
Abbildung 28: Die Produkte der Umsetzungen von 2 mit Pd-en, die Komplexe 36–39	37
Abbildung 29: Ausschnitt des ¹³ C-NMR-Spektrums (δ /ppm) der Umsetzung von 2 mit Pd-tmen und Iodsäure im Molverhältnis von 1:2:1 nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden.....	40
Abbildung 30: Die Produkte der Umsetzungen von D-Ribosylamin (2) mit Pd-tmen, 40–43	40
Abbildung 31: [Pd(chxn)(β -D-Ribp1N2H ₋₁ - κ N ¹ , κ O ²)] ⁺ (44) und [{Pd(chxn)} ₂ (β -D-Ribp1N2,3,4H ₋₃ -1 κ N ¹ , κ O ² :2 κ ² O ^{3,4})] ⁺ (45).	41
Abbildung 32: [Pd(tmen)(β -D-Xylp1N2H ₋₁ - κ N ¹ , κ O ²)] ⁺ (46) und [{Pd(tmen)} ₂ (β -D-Xylp1N2,3,4H ₋₃ -1 κ N ¹ , κ O ² :2 κ ² O ^{3,4})] ⁺ (47).	42
Abbildung 33: Die Produkte der Umsetzungen von D-Lyxosylamin (4) mit Pd-en, 48–50	44
Abbildung 34: Ausschnitt des ¹³ C-NMR-Spektrums (δ /ppm) der Umsetzung von 4 mit Pd-tmen und Iodsäure im Molverhältnis von 1:1:1 nach einer Reaktionszeit von 17 Stunden.	45
Abbildung 35: Die Produkte der Umsetzung von D-Lyxosylamin (4) mit Pd-tmen, 51–53	46
Abbildung 36: Die Produkte der Umsetzung von D-Lyxosylamin (4) mit Pd-chxn, 54–56	47
Abbildung 37: Ausschnitt des ¹³ C-NMR-Spektrums (δ /ppm) der Umsetzung von 4 mit Pd-chxn und Iodsäure im Molverhältnis von 1:2.7:2 nach einer Reaktionszeit von sechs Stunden.	47
Abbildung 38: [Pd(tmen)(β -D-Glcp1N2H ₋₁ - κ N ¹ , κ O ²)] ⁺ (57) und [{Pd(tmen)} ₂ (β -D-Glcp1N2,3,4H ₋₃ -1 κ N ¹ , κ O ² :2 κ ² O ^{3,4})] ⁺ (58).	49
Abbildung 39: Das Produkt der Umsetzung von D-Mannosylamin (6) mit Pd-tmen, der monometallierte Komplex [Pd(tmen)(β -D-Manp1N2H ₋₁ - κ N ¹ , κ O ²)] ⁺ (59).....	51

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 40: $[\text{Pd}(\text{tmen})(\beta\text{-D-Galp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (60) und $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\beta\text{-D-Galp1N2,3,4H}_{-3}\text{-}1\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$ (61).	52
Abbildung 41: Ausschnitt des ^{13}C -NMR-Spektrums (δ/ppm) der Umsetzung von 8 mit Pd-tmen und Iodsäure im Molverhältnis 1:1:1 nach einer Reaktionszeit von fünf Stunden.	52
Abbildung 42: Produkte der Umsetzungen von 1-Methylamino-1-desoxy-D-arabinose (16) mit Pd-en: 62 , Pd-tmen: 63 , Pd-chxn: 64 .	55
Abbildung 43: Komplexe von 17 mit Pd-en 65 , 66 und 67 ; Pd-tmen 68 und 69 ; Pd-chxn 70 und 71 .	56
Abbildung 44: Ausschnitte des ^{13}C -NMR-Spektrums (δ/ppm) der Umsetzung von 17 mit Pd-en und Iodsäure im Molverhältnis 1:1.1:1 nach einer Reaktionszeit von drei Stunden.	57
Abbildung 45: Die Komplexe von 21 mit $[\text{Pd}] = \text{Pd-en}$ 72 und 73 , $[\text{Pd}] = \text{Pd-chxn}$ 76 und 77 .	59
Abbildung 46: Ausschnitte des ^{13}C -NMR-Spektrums (δ/ppm) der Umsetzung von 21 mit Pd-chxn und Iodsäure im Molverhältnis 1:1:1 nach einer Reaktionszeit von drei Stunden.	60
Abbildung 47: Die Produkte der Umsetzungen von 21 mit Pd-Reagenzien: $[\text{Pd}(\text{L})(\text{D-Lyxa1NMe2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (L = en 74 , chxn 78) und $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{D-Lyxa1NMe2,3,4H}_{-3}\text{-}1\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$ (75).	60
Abbildung 48: Die Komplexe von 22 mit Pd-en 79 und 80 bzw. Pd-chxn 81 , 82 und 83 .	62
Abbildung 49: Ausschnitt des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums (δ/ppm) der Umsetzung von 22 mit Pd-chxn.	63
Abbildung 50: Die Komplexe von 25 mit Pd-tmen (84), sowie Pd-chxn (85) und der Komplex von 26 mit Pd-tmen (84).	64
Abbildung 51: Ausschnitte der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (δ/ppm) der Umsetzung von 29 mit Pd-en nach 2, 18 und 38 Stunden.	66
Abbildung 52: Die Komplexe der Pyranoseformen von 29 mit Pd-en (87–89) und Pd-chxn (92 , 93).	67
Abbildung 53: Die Komplexe der β -Furanoseform von 29 mit Pd-tmen (90 und 91) und Pd-chxn (94).	68
Abbildung 54: Ausschnitte des ^{13}C -NMR-Spektrums (δ/ppm) der Umsetzung von 30 mit Pd-en und Iodsäure im Molverhältnis von 1:3:1.	70
Abbildung 55: Ausschnitt des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums (δ/ppm) der Umsetzung von 30 mit Pd-tmen und Iodsäure im Molverhältnis von 1:3:1.	71
Abbildung 56: Die Komplexe von 30 mit Pd-en (95–97), Pd-tmen (98–101) und Pd-chxn (102–104).	72

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 57: $[\text{Pd}(\text{chxn})(\beta\text{-D-Manp1N2NAc-}\kappa\text{O}^7)(\text{OH})]^+$ (105), $[\text{Pd}(\text{chxn})(\beta\text{-D-Manp1N2NAc2H}_{-1}\text{-}\kappa^2\text{N}^{1,2})]^+$ (106) und $[\text{Pd}(\text{chxn})(\beta\text{-D-Manf1N2NAc3H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1,\kappa\text{O}^3)]^+$ (107).....	75
Abbildung 58: Der Komplex $[\{\text{cis-PtCl}_2\}(\text{}^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1,\kappa\text{O}^2)]^-$ (108).....	77
Abbildung 59: Das Produkt der Umsetzung von D-Xylosylamin (3) mit $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, der Komplex $[\{\text{cis-PtCl}_2\}(\beta\text{-D-Xylp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1,\kappa\text{O}^2)]^-$ (109).....	78
Abbildung 60: Die Produkte der Umsetzung von D-Lyxosylamin (4) mit $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, die Komplexe $[\{\text{cis-PtCl}_2\}(\text{}^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Lyxp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1,\kappa\text{O}^2)]^-$ (110) und $[\{\text{PtCl}_3\}(\beta\text{-D-Lyxp1N-}\kappa\text{N}^1)]^-$ (111).	79
Abbildung 61: Ausschnitt des ^{13}C -NMR-Spektrums (δ/ppm) der Umsetzung von D-Lyxosylamin (4) mit $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ und Natriumhydroxid im molaren Verhältnis von 1:1.5:1.3.....	80
Abbildung 62: Das Produkt der Umsetzung von D-Glucosylamin (5) mit $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, der Komplex $[\{\text{cis-PtCl}_2\}(\beta\text{-D-Glcp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1,\kappa\text{O}^2)]^-$ (112).....	82
Abbildung 63: Im Komplex 113 liegt der Ligand 6 entweder als β -Pyranose (links) oder als eine der möglichen Bootformen (rechts ist die $^{1,4}\text{B}$ -Konfiguration dargestellt) vor.	83
Abbildung 64: Das Produkt der Umsetzung von D-Galactosylamin (8) mit $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, der Komplex $[\{\text{cis-PtCl}_2\}(\beta\text{-D-Galp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1,\kappa\text{O}^2)]^-$ (114).....	84
Abbildung 65: Ausschnitt des ^{13}C -NMR-Spektrums (δ/ppm) der Umsetzung von 8 mit $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ und Natriumhydroxid im molaren Verhältnis von 1:1.5:1.5 nach drei Stunden.	84
Abbildung 66: Verwendete Cobalt(III)-Sonden. a: $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, b: $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, c: $[\text{Co}(\text{tacn})\text{Cl}_3]$, d: $[\text{Co}(\text{fac-dien})(\text{NO}_2)_3]$, e: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$, f: $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$	86
Abbildung 67: Die Produkte der Umsetzungen von D-Arabinosylamin (1) mit verschiedenen Cobalt(III)-Sonden. $[\text{Co}] = \text{Co}(\text{en})_2$ 115 , $\text{Co}(\text{tren})$ 116 , $\text{Co}(\text{phen})_2$ 117	87
Abbildung 68: Ausschnitt des ^{13}C -NMR-Spektrums (δ/ppm) der Reaktionslösung, die als Hauptspezies $[\text{Co}(\text{tacn})(\alpha\text{-D-Ribf1N2,3H}_{-2}\text{-}\kappa\text{N}^1,\kappa^2\text{O}^{2,3})]^+$ (121) aufweist (blaue Signale).	88
Abbildung 69: Die Produkte der Umsetzungen von D-Ribosylamin (2) mit verschiedenen Cobalt(III)-Sonden. $[\text{Co}] = \text{Co}(\text{en})_2$ 118 , $\text{Co}(\text{tren})$ 119 und 120 , $\text{Co}(\text{tacn})$ 121	89
Abbildung 70: Ausschnitt des ^{13}C -NMR-Spektrums (δ/ppm) der Umsetzung von 2 mit $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ und Natriumhydroxid im molaren Verhältnis von 1:1:2 nach einer Stunde.....	89
Abbildung 71: Das Produkt der Umsetzung von D-Xylosylamin (3) mit $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, der Komplex $[\text{Co}(\text{tren})(\beta\text{-D-Xyl1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1,\kappa\text{O}^2)]^{2+}$ (122).....	91
Abbildung 72: Die Produkte der Umsetzungen von 4 mit verschiedenen Cobalt(III)-Fragmenten. $[\text{Co}] = \text{Co}(\text{tren})$ 123 und 124 , $\text{Co}(\text{tacn})$ 125 , $\text{Co}(\text{dien})$ 126	92

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 73:** Ausschnitt des ^{13}C -NMR-Spektrums (δ/ppm in D_2O) der Umsetzung von **4** mit $[\text{Co}(\text{fac-dien})(\text{NO}_2)_3]$ und Natriumhydroxid im molaren Verhältnis von 1:1:4 nach sechs Stunden Reaktionszeit. 93
- Abbildung 74:** Die Komplexe von β -D-Glucopyranosylamin (**5 β p**) mit verschiedenen Cobalt(III)-Fragmenten. $[\text{Co}] = \text{Co}(\text{tren})$ **127**, $\text{Co}(\text{bpy})_2$ **128**, $\text{Co}(\text{phen})_2$ **129**, $\text{Co}(\text{dien})$ **130**. 94
- Abbildung 75:** Die Komplexe von D-Mannosylamin (**6**) mit verschiedenen Cobalt(III)-Fragmenten. $[\text{Co}] = \text{Co}(\text{tren})$ **131**, $\text{Co}(\text{tacn})$ **132**, $\text{Co}(\text{dien})$ **133**. 96
- Abbildung 76:** ORTEP-Darstellung des Komplexkations von $[\text{Co}(\text{tren})(\beta\text{-D-Glcp1N2H-1-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]\text{Cl}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**134Cl₂ · 3 H₂O**). 97
- Abbildung 77:** Ausschnitt des ^{13}C -NMR-Spektrums (δ/ppm in D_2O) der Kristalle von **134Cl₂ · 3 H₂O**. 97
- Abbildung 78:** Die Komplexe von β -D-Galactopyranosylamin (**8 β p**) mit verschiedenen Cobalt(III)-Fragmenten. $[\text{Co}] = \text{Co}(\text{tren})$ **134**, $\text{Co}(\text{phen})_2$ **135**, $\text{Co}(\text{dien})$ **136**. 99
- Abbildung 79:** Die Komplexe $[\text{Co}(\text{fac-dien})(^1\text{C}_4\text{-}\beta\text{-D-Lyxp1NMe2,3H-2-}\kappa\text{N}^1, \kappa^2\text{O}^{2,3})]^+$ (**137**) und $[\text{Co}(\text{fac-dien})(^1\text{C}_4\text{-}\beta\text{-D-Lyxp1NPr2,3H-2-}\kappa\text{N}^1, \kappa^2\text{O}^{2,3})]^+$ (**138**). 100
- Abbildung 80:** ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\beta\text{-D-Glcp1N2H-1-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**139**). 102

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Prozentuale Verteilung der vier Isomere des D-Arabinosylamins (1) in wässriger Lösung.	12
Tabelle 2: Prozentuale Verteilung der vier Isomere des D-Ribosylamins (2) in wässriger Lösung.	13
Tabelle 3: Prozentuale Verteilung der Anomere des D-Lyxopyranosylamins (4) in wässriger Lösung.....	15
Tabelle 4: Prozentuale Verteilung der Anomere des D-Glucopyranosylamins (5) in wässriger Lösung.....	15
Tabelle 5: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Glycosylamine 1–4	18
Tabelle 6: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der D- und L-Glycosylamine 1–4	18
Tabelle 7: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Glycosylamine 5–8	19
Tabelle 8: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der D- und L-Glycosylamine 5–8	19
Tabelle 9: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Kondensationsprodukte in D_2O bei RT.	21
Tabelle 10: Ausgewählte ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Alkyларabinosylamine	23
Tabelle 11: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Alkyларabinosylamine.....	23
Tabelle 12: Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) der Wasserstoffbrückenbindungen von 16 (oben) und 17 (unten).	24
Tabelle 13: Ausgewählte ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Alkylxylosylamine.....	25
Tabelle 14: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Alkylxylosylamine.	25
Tabelle 15: Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) der Wasserstoffbrückenbindungen von 19	26
Tabelle 16: Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) der Wasserstoffbrückenbindungen von 21	28
Tabelle 17: Ausgewählte ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Alkyllyxosylamine.....	28
Tabelle 18: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Alkyllyxosylamine.	28
Tabelle 19: Ausgewählte ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Alkylglucosylamine	29
Tabelle 20: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Alkylglucosylamine.....	29
Tabelle 21: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der 2-Acetamido-1-amino-1,2-didesoxy-D-glycosen 29–31	31

Tabellenverzeichnis

Tabelle 22: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der 2-Acetamido-1-amino-1,2-didesoxy-D-glycosen.....	31
Tabelle 23: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in $32\text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	34
Tabelle 24: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe 34 und 35 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden 1ap in D_2O	36
Tabelle 25: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe 34 und 35 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	36
Tabelle 26: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe 36–39 im Vergleich zu den unkomplexierten Liganden 2af und 2bp in D_2O	38
Tabelle 27: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe 36–39 im Vergleich zu den unkomplexierten Liganden in D_2O	38
Tabelle 28: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe 40–43 im Vergleich zu den unkomplexierten Liganden 2bp und 2ap in D_2O	40
Tabelle 29: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe 40–43 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	41
Tabelle 30: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe 44 und 45 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	41
Tabelle 31: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe 44 und 45 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	42
Tabelle 32: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe 46 und 47 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	43
Tabelle 33: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe 46 und 47 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	43
Tabelle 34: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe 48–50 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	44
Tabelle 35: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe 51–53 im Vergleich zu den unkomplexierten Liganden in D_2O	46
Tabelle 36: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe 54–56 im Vergleich zu den unkomplexierten Liganden in D_2O	48
Tabelle 37: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe 48 und 51–56 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O bzw. $\text{DMSO}-d_6$ (*).	48
Tabelle 38: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ in Hz) der fluktuierenden Spezies 52 und 55 im Vergleich zu experimentellen und berechneten Werten von 4 und D-Lyxose.....	48

Tabellenverzeichnis

Tabelle 39: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe 57 und 58 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	50
Tabelle 40: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe 57 und 58 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	50
Tabelle 41: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) des Komplexes 59 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	51
Tabelle 42: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) des Komplexes 59 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	51
Tabelle 43: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe 60 und 61 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	53
Tabelle 44: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe 60 und 61 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	53
Tabelle 45: Ausgewählte ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe 62–64 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	55
Tabelle 46: Ausgewählte ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe 65–71 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	58
Tabelle 47: Ausgewählte ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe 72–78 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	61
Tabelle 48: Ausgewählte ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe 79–83 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	62
Tabelle 49: Ausgewählte ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe 84–86 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	64
Tabelle 50: Ausgewählte ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe 92–94 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	68
Tabelle 51: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe 92 und 94 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	69
Tabelle 52: Ausgewählte ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe 95–104 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	73
Tabelle 53: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe 95–104 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	73
Tabelle 54: Ausgewählte ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe 105–107 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	75

Tabellenverzeichnis

Tabelle 55: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe 105–107 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	75
Tabelle 56: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) des Komplexes 108 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	77
Tabelle 57: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) des Komplexes 108 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	78
Tabelle 58: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) des Komplexes 109 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	78
Tabelle 59: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) des Komplexes 109 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	79
Tabelle 60: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe 110 und 111 im Vergleich zu den unkomplexierten Liganden in D_2O	81
Tabelle 61: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe 110 und 111 im Vergleich zu den unkomplexierten Liganden in D_2O bzw. $\text{DMSO-}d_6$ (*)......	81
Tabelle 62: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) des Komplexes 112 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	82
Tabelle 63: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) des Komplexes 112 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	82
Tabelle 64: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) des Komplexes 113 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	83
Tabelle 65: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) des Komplexes 113 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	83
Tabelle 66: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) des Komplexes 114 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	85
Tabelle 67: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) des Komplexes 114 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	85
Tabelle 68: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe 115–117 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	87
Tabelle 69: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe 116 und 117 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	87
Tabelle 70: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe 118–121 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	90

Tabellenverzeichnis

Tabelle 71: Kopplungskonstanten (${}^3J_{\text{H,H}}$ und ${}^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe 119 und 120 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	90
Tabelle 72: ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) des Komplexes 122 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	91
Tabelle 73: Kopplungskonstanten (${}^3J_{\text{H,H}}$ und ${}^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) des Komplexes 122 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	91
Tabelle 74: ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe 123–126 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	93
Tabelle 75: Kopplungskonstanten (${}^3J_{\text{H,H}}$ und ${}^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe 123–126 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O bzw. $\text{DMSO-}d_6$ (*).	93
Tabelle 76: ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe 127–130 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	95
Tabelle 77: Kopplungskonstanten (${}^3J_{\text{H,H}}$ und ${}^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe 129–132 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	95
Tabelle 78: ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe 131–133 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	96
Tabelle 79: Kopplungskonstanten (${}^3J_{\text{H,H}}$ und ${}^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe 131–133 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	96
Tabelle 80: Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) der Wasserstoffbrückenbindungen 134 $\text{Cl}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	98
Tabelle 81: ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe 134–136 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	99
Tabelle 82: Kopplungskonstanten (${}^3J_{\text{H,H}}$ und ${}^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe 134 und 136 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O	99
Tabelle 83: ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe 137 und 138 in D_2O	100
Tabelle 84: Kopplungskonstanten (${}^3J_{\text{H,H}}$ und ${}^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe 137 und 138	100
Tabelle 85: Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) der Wasserstoffbrückenbindungen 139 $\cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$	102

Abkürzungen

<i>a</i>	Aldehyd (in Formeln)
D-Ara	D-Arabinose
2D	zweidimensional
A	Akzeptor in Wasserstoffbrückenbindungen
Ac	Acetyl
Äq.	Äquivalent
ber.	berechnet
bpy	2,2'-Bipyridin
chxn	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Cyclohexan-1,2-diamin
CIF	<i>crystallographic information file</i>
CIS	<i>coordination induced shift</i>
COSY	<i>correlated spectroscopy</i>
δ	chemische Verschiebung
d	Dublett
D	Donor in Wasserstoffbrückenbindungen
dd	Dublett von Dublett
dien	Diethylentriamin, Bis-(2-aminoethyl)-amin
DEPT	<i>distortionless enhancement by polarization transfer</i>
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Elementaranalyse
en	Ethan-1,2-diamin
Et	Ethyl
exp.	experimentell
<i>f</i>	Furanose
FAB	<i>fast atom bombardment</i>
<i>fac</i>	facial
D-Gal	D-Galactose
gef.	gefunden
D-Glc	D-Glucose
h	Stunde
HMQC	<i>heteronuclear multiple quantum coherence</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
<i>J</i>	Kopplungskonstante
konz.	konzentriert
D-Lyx	D-Lyxose
m	Multipllett
D-Man	D-Mannose

Abkürzungsverzeichnis

Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
<i>p</i>	Pyranose
Pd-en	wässrige Lösung von Dihydroxido-ethan-1,2-diamin-palladium(II)
Pd-tmen	wässrige Lösung von Dihydroxido- <i>N,N,N',N'</i> -tetramethyl-ethan-1,2-diamin-palladium(II)
Pd-chxn	wässrige Lösung von Dihydroxido-(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-cyclohexan-1,2-diamin-palladium(II)
phen	1,10-Phenanthrolin
ppm	<i>parts per million</i>
Pr	<i>n</i> -Propyl
q	Quartett
D-Rib	D-Ribose
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
sp	superposed (= überlagernd)
t	Triplett
tacn	1,4,7-Triazacyclononan
<i>tert</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
tmen	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-ethan-1,2-diamin
tren	Tris-(2-aminoethyl)-amin
D-Xyl	D-Xylose

Verbindungen und Komplexe

- 1 D-Arabinosylamin
- 2 D-Ribosylamin
- 3 D-Xylosylamin
- 4 D-Lyxosylamin
- 5 D-Glucosylamin
- 6 D-Mannosylamin
- 7 L-Mannosylamin
- 8 D-Galactosylamin
- 9 1-(¹C₄-α-D-Arabinopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-¹C₄-α-D-arabinopyranose
- 10 1-(β-D-Ribopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-β-D-ribofuranose
- 11 1-(β-D-Xylopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-β-D-xylofuranose
- 12 1-(¹C₄-α-D-Lyxopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-¹C₄-α-D-lyxopyranose
- 13 1-(β-D-Glucopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-β-D-glucopyranose
- 14 1-(β-D-Mannopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-β-D-mannopyranose
- 15 1-(β-D-Galactopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-β-D-galactopyranose
- 16 1-Methylamino-1-desoxy-D-arabinose
- 17 1-Ethylamino-1-desoxy-D-arabinose
- 18 1-Propylamino-1-desoxy-D-arabinose
- 19 1-Methylamino-1-desoxy-β-D-xylopyranosid
- 20 1-Ethylamino-1-desoxy-β-D-xylopyranosid
- 21 1-Methylamino-1-desoxy-D-lyxose
- 22 1-Ethylamino-1-desoxy-D-lyxose
- 23 1-Propylamino-1-desoxy-D-lyxose
- 24 1-(*tert*-Butylamino)-1-desoxy-D-lyxose
- 25 1-Methylamino-1-desoxy-D-glucose
- 26 1-Ethylamino-1-desoxy-D-glucose
- 27 1-Propylamino-1-desoxy-D-glucose
- 28 1-(*tert*-Butylamino)-1-desoxy-D-glucose
- 29 2-Acetamido-1-amino-1,2-didesoxy-β-D-glucose
- 30 2-Acetamido-1-amino-1,2-didesoxy-β-D-galactose
- 31 2-Acetamido-1-amino-1,2-didesoxy-β-D-mannose
- 32 [Pd(chxn)(1*S*,2*S*-1-Ph-Glyc2N1H₋₁-κO¹,κN²)]⁺
- 33 [Pd(chxn)(1*S*,2*S*-1-Ph-Glyc2N3H₋₁-κN²,κO³)]⁺
- 34 [Pd(tmen)(¹C₄-α-D-Arap1N2H₋₁-κN¹,κO²)]⁺

Verzeichnis der Verbindungen und Komplexe

- 35 $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1N2,3,4H}_{-3}\text{-}1\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$
- 36 $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Ribf1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$
- 37 $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Ribp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$
- 38 $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Ribp1N2,3,4H}_{-3}\text{-}1\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$
- 39 $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\alpha\text{-D-Ribp1N2H}_{-1}\text{-}1\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$
- 40 $[\text{Pd}(\text{tmen})(\beta\text{-D-Ribp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$
- 41 $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\beta\text{-D-Ribp1N2,3,4H}_{-3}\text{-}1\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$
- 42 $[\text{Pd}(\text{tmen})(\alpha\text{-D-Ribp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$
- 43 $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\alpha\text{-D-Ribp1N2H}_{-1}\text{-}1\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$
- 44 $[\text{Pd}(\text{chxn})(\beta\text{-D-Ribp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$
- 45 $[\{\text{Pd}(\text{chxn})\}_2(\beta\text{-D-Ribp1N2,3,4H}_{-3}\text{-}1\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$
- 46 $[\text{Pd}(\text{tmen})(\beta\text{-D-Xylp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$
- 47 $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\beta\text{-D-Xylp1N2H}_{-1}\text{-}1\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$
- 48 $[\text{Pd}(\text{en})(^1\text{C}_4\text{-}\beta\text{-D-Lyxp1N2,3H}_{-2}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^3)]^+$
- 49 $[\text{Pd}(\text{en})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Lyxp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$
- 50 $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Lyxp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$
- 51 $[\text{Pd}(\text{tmen})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Lyxp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$
- 52 $[\text{Pd}(\text{tmen})(\beta\text{-D-Lyxp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$
- 53 $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{D-Lyxa1N2H}_{-1}\text{-}1\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$
- 54 $[\text{Pd}(\text{chxn})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Lyxp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$
- 55 $[\text{Pd}(\text{chxn})(\beta\text{-D-Lyxp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$
- 56 $[\text{Pd}(\text{chxn})(^1\text{C}_4\text{-}\beta\text{-D-Lyxp1N3H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^3)]^+$
- 57 $[\text{Pd}(\text{tmen})(\beta\text{-D-Glcp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$
- 58 $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\beta\text{-D-Glcp1N2H}_{-1}\text{-}1\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$
- 59 $[\text{Pd}(\text{tmen})(\beta\text{-D-Manp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$
- 60 $[\text{Pd}(\text{tmen})(\beta\text{-D-Galp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$
- 61 $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\beta\text{-D-Galp1N2H}_{-1}\text{-}1\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$
- 62 $[\text{Pd}(\text{en})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1NMe2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$
- 63 $[\text{Pd}(\text{tmen})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1NMe2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$
- 64 $[\text{Pd}(\text{chxn})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1NMe2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$
- 65 $[\text{Pd}(\text{en})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1NEt2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$
- 66 $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1NEt2,3,4H}_{-3}\text{-}1\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$
- 67 $[\text{Pd}(\text{en})(\text{D-Araa1NEt2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$
- 68 $[\text{Pd}(\text{tmen})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1NEt2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$
- 69 $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1NEt2,3,4H}_{-3}\text{-}1\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$
- 70 $[\text{Pd}(\text{chxn})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1NEt2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$
- 71 $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{D-Araa1NEt2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$

Verzeichnis der Verbindungen und Komplexe

- 72 [Pd(en)(¹C₄-α-D-Lyx_p1NMe2H₋₁-κN¹,κO²)]⁺
- 73 [Pd(en)(β-D-Lyx_p1NMe2H₋₁-κN¹,κO²)]⁺
- 74 [Pd(en)(D-Lyxa1NMe2H₋₁-κN¹,κO²)]⁺
- 75 [{Pd(tmen)}₂(D-Lyxa1NMe2,3,4H₋₃-1κN¹,κO²:2κ²O^{3,4})]⁺
- 76 [Pd(chxn)(¹C₄-α-D-Lyx_p1NMe2H₋₁-κN¹,κO²)]⁺
- 77 [Pd(chxn)(β-D-Lyx_p1NMe2H₋₁-κN¹,κO²)]⁺
- 78 [Pd(chxn)(D-Lyxa1NMe2H₋₁-κN¹,κO²)]⁺
- 79 [Pd(en)(¹C₄-α-D-Lyx_p1NEt2H₋₁-κN¹,κO²)]⁺
- 80 [Pd(en)(D-Lyxa1NEt2H₋₁-κN¹,κO²)]⁺
- 81 [Pd(chxn)(¹C₄-α-D-Lyx_p1NEt2H₋₁-κN¹,κO²)]⁺
- 82 [Pd(chxn)(D-Lyxa1NEt2H₋₁-κN¹,κO²)]⁺
- 83 [{Pd(chxn)}₂(D-Lyxa1NEt2,3,4H₋₃-1κN¹,κO²:2κ²O^{3,4})]⁺
- 84 [Pd(tmen)(β-D-Glcp1NMe2H₋₁-κN¹,κO²)]⁺
- 85 [Pd(chxn)(β-D-Glcp1NMe2H₋₁-κN¹,κO²)]⁺
- 86 [Pd(tmen)(β-D-Glcp1NEt2H₋₁-κN¹,κO²)]⁺
- 87 [Pd(en)(β-D-Glcp1N2NAc-κO⁷)(OH)]⁺
- 88 [Pd(en)(α-D-Glcp1N2NAc2H₋₁-κ²N^{1,2})]⁺
- 89 [{Pd(en)}₂(α-D-Glcp1N2NAc2,3,4H₋₃-1κ²N^{1,2}:2κ²O^{3,4})]⁺
- 90 [Pd(tmen)(β-D-Glcf1N2NAc3H₋₁-κN¹,κO³)]⁺
- 91 [{Pd(tmen)}₂(β-D-Glcf1N2NAc3,5,6H₋₃-1κN¹,κO³:2κ²O^{5,6})]⁺
- 92 [Pd(chxn)(β-D-Glcp1N2NAc-κO⁷)(OH)]⁺
- 93 [Pd(chxn)(α-D-Glcp1N2NAc2H₋₁-κ²N^{1,2})]⁺
- 94 [Pd(chxn)(β-D-Glcf1N2NAc3H₋₁-κN¹,κO³)]⁺
- 95 [Pd(en)(β-D-Galf1N2NAc3H₋₁-κN¹,κO³)]⁺
- 96 [Pd(en)(β-D-Galp1N2NAc-κO⁷)(OH)]⁺
- 97 [Pd(en)(β-D-Galp1N2NAc3,4H₋₂-κ²O^{3,4})]⁺
- 98 [Pd(tmen)(β-D-Galf1N2NAc3H₋₁-κN¹,κO³)]⁺
- 99 [{Pd(tmen)}₂(β-D-Galf1N2NAc3,5,6H₋₃-1κN¹,κO³:2κO^{5,6})]⁺
- 100 [Pd(tmen)(β-D-Galp1N2NAc3,4H₋₂-κ²O^{3,4})]⁺
- 101 [Pd(tmen)(β-D-Galp1N2NAc3,4H₋₂-κ²O^{3,4})]⁺
- 102 [Pd(chxn)(β-D-Galf1N2NAc3H₋₁-κN¹,κO³)]⁺
- 103 [Pd(chxn)(α-D-Galp1N2NAc2H₋₁-κ²N^{1,2})]⁺
- 104 [Pd(chxn)(α-D-Galp1N2NAc2H₋₁-κ²N^{1,2})]⁺
- 105 [Pd(chxn)(β-D-Manp1N2NAc-κO⁷)(OH)]⁺
- 106 [Pd(chxn)(β-D-Manp1N2NAc2H₋₁-κ²N^{1,2})]⁺
- 107 [Pd(chxn)(β-D-Manf1N2NAc3H₋₁-κN¹,κO³)]⁺
- 108 [{*cis*-PtCl₂}(¹C₄-α-D-Arap1N2H₋₁-κN¹,κO²)]⁻

Verzeichnis der Verbindungen und Komplexe

- 109 $[\{cis\text{-PtCl}_2\}(\beta\text{-D-Xylp}1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^-$
- 110 $[\{cis\text{-PtCl}_2\}({}^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Lyxp}1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^-$
- 111 $[\{\text{PtCl}_3\}(\beta\text{-D-Lyxp}1\text{N}\text{-}\kappa\text{N}^1)]^-$
- 112 $[\{cis\text{-PtCl}_2\}(\beta\text{-D-Glcp}1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^-$
- 113 $[\{cis\text{-PtCl}_2\}(\beta\text{-D-Manp}1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^-$
- 114 $[\{cis\text{-PtCl}_2\}(\beta\text{-D-Galp}1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^-$
- 115 $[\text{Co(en)}_2({}^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap}1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$
- 116 $[\text{Co(tren)}({}^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap}1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$
- 117 $[\text{Co(phen)}_2({}^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap}1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$
- 118 $[\text{Co(en)}_2(\beta\text{-D-Ribp}1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$
- 119 $[\text{Co(tren)}(\beta\text{-D-Ribp}1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$
- 120 $[\text{Co(tren)}({}^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Ribp}1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$
- 121 $[\text{Co(tacn)}(\alpha\text{-D-Ribf}1\text{N}2, 3\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa^2\text{O}^{2,3})]^+$
- 122 $[\text{Co(tren)}(\beta\text{-D-Xyl}1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$
- 123 $[\text{Co(tren)}({}^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Lyxp}1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$
- 124 $[\text{Co(tren)}(\beta\text{-D-Lyxp}1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$
- 125 $[\text{Co(tacn)}({}^1\text{C}_4\text{-}\beta\text{-D-Lyxp}1\text{N}2, 3\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa^2\text{O}^{2,3})]^+$
- 126 $[\text{Co(fac-dien)}(\beta\text{-D-Lyxf}1\text{N}2, 3\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa^2\text{O}^{2,3})]^+$
- 127 $[\text{Co(tren)}(\beta\text{-D-Glcp}1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$
- 128 $[\text{Co(bpy)}_2(\beta\text{-D-Glcp}1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$
- 129 $[\text{Co(phen)}_2(\beta\text{-D-Glcp}1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$
- 130 $[\text{Co(dien)}(\beta\text{-D-Glcp}1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$
- 131 $[\text{Co(tren)}(\beta\text{-D-Manp}1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$
- 132 $[\text{Co(tacn)}(\beta\text{-D-Manf}1\text{N}2, 3\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa^2\text{O}^{2,3})]^+$
- 133 $[\text{Co(fac-dien)}(\beta\text{-D-Manf}1\text{N}2, 3\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa^2\text{O}^{2,3})]^+$
- 134 $[\text{Co(tren)}(\beta\text{-D-Galp}1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$
- 135 $[\text{Co(phen)}_2(\beta\text{-D-Galp}1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$
- 136 $[\text{Co(fac-dien)}(\beta\text{-D-Galp}1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$
- 137 $[\text{Co(fac-dien)}({}^1\text{C}_4\text{-}\beta\text{-D-Lyxp}1\text{NMe}2, 3\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa^2\text{O}^{2,3})]^+$
- 138 $[\text{Co(fac-dien)}({}^1\text{C}_4\text{-}\beta\text{-D-Lyxp}1\text{NPr}2, 3\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa^2\text{O}^{2,3})]^+$
- 139 $[\text{Cu}(\beta\text{-D-Glcp}1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)_2(\text{H}_2\text{O})]$

1 Einleitung

1.1 Aminosucker

Die vier großen Naturstoffklassen, Kohlenhydrate, Proteine, Lipide und Nucleinsäuren, bilden die Grundlage für den Aufbau aller Organismen. Dabei besitzen die Kohlenhydrate den quantitativ größten Anteil. Die Stoffklasse der Kohlenhydrate wird in mehrere Untergruppen eingeteilt, zu denen zum Beispiel Mono-, Oligo- und Polysaccharide zählen. Als repräsentative Kohlenhydrate gelten die Monosaccharide, wie zum Beispiel D-Glucose, die bei der Photosynthese in Pflanzen produziert wird.^[1] Kohlenhydrate sind in allen Lebewesen vorzufinden, wobei sie unter anderem bedeutsame Energiespeicher und Bestandteil von RNA und DNA sind. Außerdem sind Kohlenhydrate als Bestandteile von Proteinen und Lipiden in Zellen zu finden, wo sie bei der Zell-Zell-Kommunikation und bei der Interaktion zwischen Zellen und Zellumgebung mitwirken. Polysaccharide sind in Zellwänden von Bakterien und Pflanzen enthalten und dienen dort der Strukturbildung.^[2] Ein Beispiel für ein solches Polysaccharid ist Cellulose (Abbildung 1), das den Hauptbestandteil der pflanzlichen Zellwand und das mengenmäßig bedeutendste Kohlenhydrat darstellt. Es ist aus β -1,4-glykosidisch verknüpften D-Glucopyranose-Einheiten aufgebaut. Mit einer jährlichen Biomasseproduktion von ca. $1.5 \cdot 10^{12}$ t stellt Cellulose eine wichtige Ressource für umweltfreundliche und biologisch verträgliche Produkte dar.^[3]

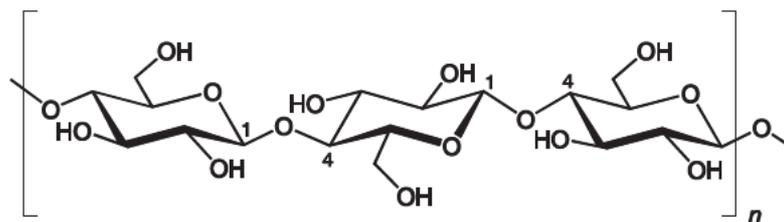


Abbildung 1: Ausschnitt aus der Struktur des Polysaccharids Cellulose.

Chemisch modifizierte Cellulose, wie zum Beispiel Methylcellulose und Celluloseacetat, finden in der Bau-, Textil- und chemischen Industrie breite Anwendung.^[3a, 4]

Eine bedeutende Eigenschaft der Kohlenhydrate besteht in der großen Anzahl von funktionellen Gruppen in Anbetracht der kleinen Molekülgröße. Diese Polyfunktionalität hat eine große Anzahl an Stereo- und Konstitutionsisomeren, sowie das komplexe Verhalten bei chemischen Umsetzungen zur Folge. Die erste Veröffentlichung, die sich Untersuchungen von Metall-Zucker-Interaktionen widmete, erschien 1825, und seitdem wurden Kohlenhydrat-Metall-Komplexe synthetisiert und charakterisiert, um die Reaktivität der Substanzklasse zu untersuchen.^[4-5] Dabei wurden die Zuckerliganden auf vielfältige Art und Weise variiert, es wurden jedoch vergleichsweise wenige Aminosucker eingesetzt.

Aminosucker sind Kohlenhydrate, bei denen eine oder mehrere Hydroxygruppen durch Aminogruppen ersetzt sind. Der erste Vertreter dieser Gruppe, das D-Glucosamin-Hydrochlorid, wurde 1875 von *G. Ledderhose* aus Hummerschalen isoliert.^[6] Dabei handelt es sich um ein Glycosamin, eine 2-Amino-2-desoxy-glycose. Zu dieser Gruppe gehört auch das Chitin, welches analog zur Cellulose aufgebaut ist und vor allem als Exoskelett bei Arthropoden auftritt (Abbildung 2). Es

findet Anwendung in der pharmazeutischen Industrie, zum Beispiel werden Operationsfäden aus Chitin hergestellt, da diese vom Körper abgebaut werden können.^[7]

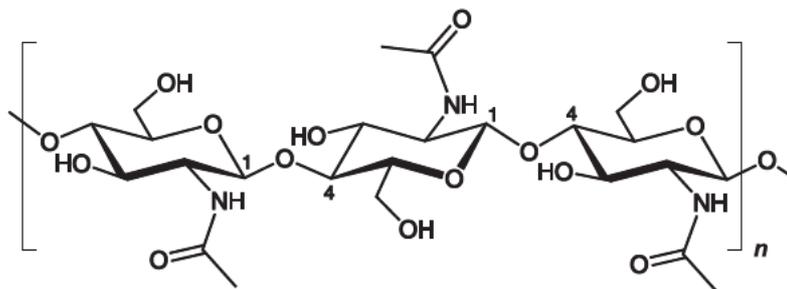


Abbildung 2: Ausschnitt aus der Struktur des Chitins.

Aminozucker sind ebenso in Proteoglycanen zu finden, die zu den Glycoproteinen zählen, welche zahlreiche Aufgaben erfüllen, beispielsweise als Struktur- und Membranproteine.^[8] Auch in verschiedenen Antibiotika, wie zum Beispiel Aminoglykosidantibiotika und Makrolidantibiotika, sind Aminozuckerderivate als Bausteine zu finden.^[9]

Befindet sich die Aminogruppe am anomeren Zentrum, am C1-Atom, so handelt es sich um ein Glycosylamin, eine 1-Amino-1-desoxy-glycose.^[10] Die unsubstituierten Derivate neigen zur Hydrolyse, wobei unter Abspaltung der Aminogruppe die Aldose gebildet wird. Das Ausmaß der Hydrolyse hängt vom vorliegenden pH-Wert und der Glycose ab.^[11] Die Acetyl-derivate und die Nukleotide dagegen sind stabile Verbindungen.^[12] Neben der Tendenz zur Hydrolyse wurde in Lösung auch die bei den Aldosen bekannte Isomerisierung (Abbildung 4) untersucht, bei der über eine offenkettige Form die Anomerisierung und Isomerisierung der zyklischen Formen in Lösung stattfindet. Diese wurde bei manchen *N*-Alkyl-glycosylaminen beobachtet, bei Glucosylamin jedoch nicht.^[13] *Zhu et al.* verfolgten die Hydrolyse und Mutarotation von ¹³C-markiertem D-Xylosylamin in Lösung mit Hilfe der NMR-Spektroskopie und formulierten die Tautomerie analog zu den Aldosen über eine offenkettige Iminform.^[14] Die in der Literatur beschriebenen Analysen wurden unter anderem durch die Messung des Drehwertes durchgeführt; bei den weniger häufigen NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurde die formulierte offenkettige Form nicht in Lösung detektiert. Außerdem wurde die Isomerisierung nicht ohne gleichzeitig stattfindende Hydrolyse beobachtet.^[15]

Glycosylamine können als zyklische und azyklische bidentate Liganden fungieren, bisher ist jedoch wenig über die Strukturen von Aminopolyol-Metall-Komplexen in wässriger Lösung bekannt. Aufgrund der großen Anzahl funktioneller Gruppen ist die Koordinationschemie vielseitig und in Lösung sind häufig mehrere Spezies nebeneinander zu beobachten. Bisherige Untersuchungen von Aminozucker-Komplexen wurden bis auf wenige Ausnahmen ohne ¹³C-NMR-Spektroskopie und ohne Kristallstrukturanalysen durchgeführt.^[16] In den Arbeiten von *Schwarz et al.* wurde diese Analytik zur Charakterisierung von Aminopolyol-Komplexen mit Palladium verwendet.^[17] Dabei wurden auch die ersten Glycosylamin-Komplexe mit Palladium(II) und Rhenium(I) charakterisiert, bei denen die Glycosylaminliganden nicht substituiert sind. Die Beispiele der Literatur weisen substituierte Aminogruppen auf, oder die Hydroxyfunktionen tragen Schutzgruppen.^[18]

Bei der offenkettigen Form liegt ein Imin vor, das auch als Schiff'sche Base bezeichnet wird, welche eine Zwischenstufe in der Tautomerie ist (Abbildung 7). In der Literatur sind die offenkettigen Iminformen von Glycosylaminen, die nicht durch einen elektronegativen Substituenten am Stickstoffatom stabilisiert werden, nicht bekannt. Einfache Glycosylamine liegen in Lösung in zyklischen Formen vor und die Iminform kann nicht mit Hilfe der NMR-Spektroskopie detektiert werden, weil ihr Anteil zu gering ist.^[11, 19] Von manchen Stickstoff-Derivaten von Kohlenhydraten, beispielsweise Hydrazonen und Hydroxylaminen, sind Kristallstrukturen der offenkettigen Formen bekannt.^[20] Auch in den charakterisierten und literaturbekannten Komplexen liegen die einfachen Glycosylaminliganden in zyklischen Formen vor und es ist kein Beispiel mit einem offenkettigen Iminliganden beschrieben.

Die Komplexchemie der 1,2-Diaminoglycosen ist bisher wenig untersucht worden und bei dem einzigen Beispiel mit unsubstituierten Aminofunktionen handelt es sich um das patentierte (1,2-Diamino-1,2-dideoxy-D-glucopyranosyl- $\kappa N, N'$)dichlorido-platinum(II).^[21] Des Weiteren sind Komplexe mit substituierten funktionellen Gruppen bekannt, die zum Beispiel einen 2-Aminoethylrest an der 1-Aminofunktion tragen, sodass ein drittes Stickstoffatom für die Koordination zur Verfügung steht.^[18f, 22]

Vorarbeiten zu dieser Dissertation zeigten, dass weitere Untersuchungen vielversprechend sind und so erste Regeln für die Koordinationschemie von Aminozuckern überprüft werden können. Dies erfordert die Synthese und Analyse von Komplexen weiterer Glycosylamin-Derivate mit verschiedenen Übergangsmetallionen.

1.2 Palladium(II) und Platin(II)

Die Übergangsmetalle Palladium und Platin weisen als zweiwertige Ionen eine d^8 -Elektronenkonfiguration auf und zeigen ein ähnliches koordinationschemisches Verhalten. Im Low-Spin-Fall ergeben sich quadratisch-planare Komplexe, die aufgrund ihres Diamagnetismus mit Hilfe der NMR-Spektroskopie untersucht werden können.^[23]

Aufgrund ihrer Zytotoxizität werden Platin-Komplexe als Anti-Tumor-Präparate eingesetzt. Der erste Vertreter der Platin(II)-Therapeutika wurde 1844 erstmals von *Peyrone* synthetisiert, die Eignung als Anti-Tumor-Mittel wurde zufällig 1969 von *Rosenberg et al.* entdeckt.^[24] Dabei handelte es sich um *cis*-Diammin-dichlorido-platin(II), welches unter dem internationalen Freinamen Cisplatin bekannt ist. Es ist ein verbreitetes Zytostatikum, welches trotz vieler Nebenwirkungen, wie zum Beispiel der hohen Nierentoxizität, bei bestimmten Krebsarten fortwährend Verwendung findet. Auch Zytostatika der zweiten und dritten Generation, wie die in Abbildung 3 gezeigten Komplexe Carboplatin und Oxaliplatin, werden eingesetzt.^[25] Dennoch bleibt der Forschungsbedarf hinsichtlich besserer Medikamente groß und es werden neue Platin(II)- und auch Palladium(II)-Komplexe auf ihre zytostatische Wirkung untersucht.^[26] Dabei werden auch Monosaccharide als Liganden oder als zusätzlich an den Liganden gebundene Gruppe eingesetzt, um die Löslichkeit und Wirkung zu verbessern.^[27]

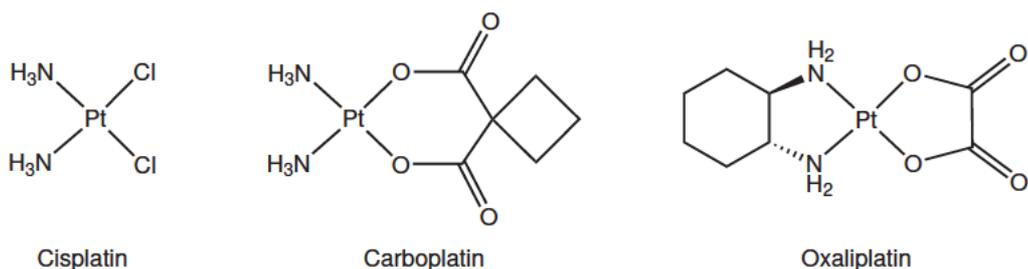


Abbildung 3: Auf Platin(II) basierende Zytostatika.

1.3 Cobalt(III) und Kupfer(II)

In den Oxidationsstufen +II und +III weist Cobalt eine hohe Komplexbildungstendenz auf, wobei Cobalt in Salzen in der Oxidationsstufe +II und in Komplexen hauptsächlich als dreiwertiges Ion vorliegt. Es sind auch Cobalt(II)-Komplexe mit verschiedenen Koordinationsmustern und Elektronenkonfigurationen bekannt, welche jedoch paramagnetische Eigenschaften aufweisen und deswegen für NMR-spektroskopische Untersuchungen nicht geeignet sind. Cobalt(III) bildet oktaedrische Low-Spin-Komplexe, die aufgrund ihres Diamagnetismus mit Hilfe der NMR-Spektroskopie analysiert werden können.^[23] Cobalt-Komplexe treten in der Natur unter anderem in Cobalaminen auf, die bei vielen biochemischen Reaktionen eine wichtige Rolle spielen. Ein Vertreter dieser Gruppe ist das Vitamin B₁₂, das bei der Zellteilung und Blutbildung beteiligt ist. Außerdem weisen eine Reihe von Enzymen, zum Beispiel Lyasen, Vitamin B₁₂ als Kofaktor auf.^[28] Auch ein pharmazeutisches Interesse an Cobalt-Verbindungen besteht. Zum Beispiel wird das durch Neutronenbestrahlung generierte radioaktive Isotop ⁶⁰Co in der Krebstherapie eingesetzt.^[23] Außerdem untersuchen *Ware et al.* die zytotoxische Wirkung von Cobalt-Komplexen mit bidentaten Ethandiamin-Senfgasderivaten als Liganden.^[29]

Bei der Synthese von Cobalt-Komplexen mit Kohlenhydraten ist der Unterschied zu den vorher genannten Übergangsmetallen Pd^{II} und Pt^{II}, dass bei der Verwendung von dreizähligen Hilfsliganden drei Koordinationsstellen für die Zuckerliganden zur Verfügung stehen. Auf diese Weise können die Kohlenhydrate auch hinsichtlich ihrer Eigenschaften als dreizählige Chelatliganden untersucht werden.

Kupfer weist als zweiwertiges Ion eine d^9 -Elektronenkonfiguration auf und es sind insbesondere tetraedrische, quadratisch-planare und tetragonal-verzerrt-oktaedrische Komplexe bekannt. Mit Kohlenhydraten, wie zum Beispiel Zuckersäuren, sind viele Koordinationsverbindungen von Kupfer(II) charakterisiert worden.^[30] Schweizers Reagenz, auch Cuoxam genannt, ist eine ammoniakalische Kupferhydroxidlösung, die die Fähigkeit hat, Cellulose zu lösen.^[31] Die Charakterisierung von Kupfer(II)-Kohlenhydrat-Komplexen führte zu einem besseren Verständnis dieses Löseprozesses und vielen neuen strukturell beschriebenen Komplexen.^[32] Aufgrund des vorliegenden Paramagnetismus ist eine Analyse in Lösung mit Hilfe der NMR-Spektroskopie nicht möglich und die Untersuchungen erfolgen durch Kristallisation und anschließende Röntgenstrukturanalyse der Komplexe.

1.4 Charakterisierung der Verbindungen und Komplexe in Lösung

Lösung

Die reduzierenden Zucker liegen in wässriger Lösung in offenkettigen und zyklischen Formen vor.^[33] Sie können 5- und 6-gliedrige Ringe bilden, wobei der Energiegewinn bei der Zyklisierung so groß ist, dass die azyklischen Carbonylformen nur in sehr geringen Konzentrationen vorliegen. Ein Fünfring wird als Furanose und ein Sechsring als Pyranose bezeichnet, wobei zusätzlich die Stellung der funktionellen Gruppe am anomeren C-Atom (C1) variieren kann, die als α - oder β -Konfiguration bezeichnet wird.^[1] Die anomere Konfiguration konnte im Jahr 1913 erstmals von *Böeseken* bei Glucose charakterisiert werden.^[34] Die verschiedenen Konformere und Anomere liegen in Lösung in einem Gleichgewicht vor, welches in Abbildung 4 am Beispiel der D-Glucose gezeigt wird.

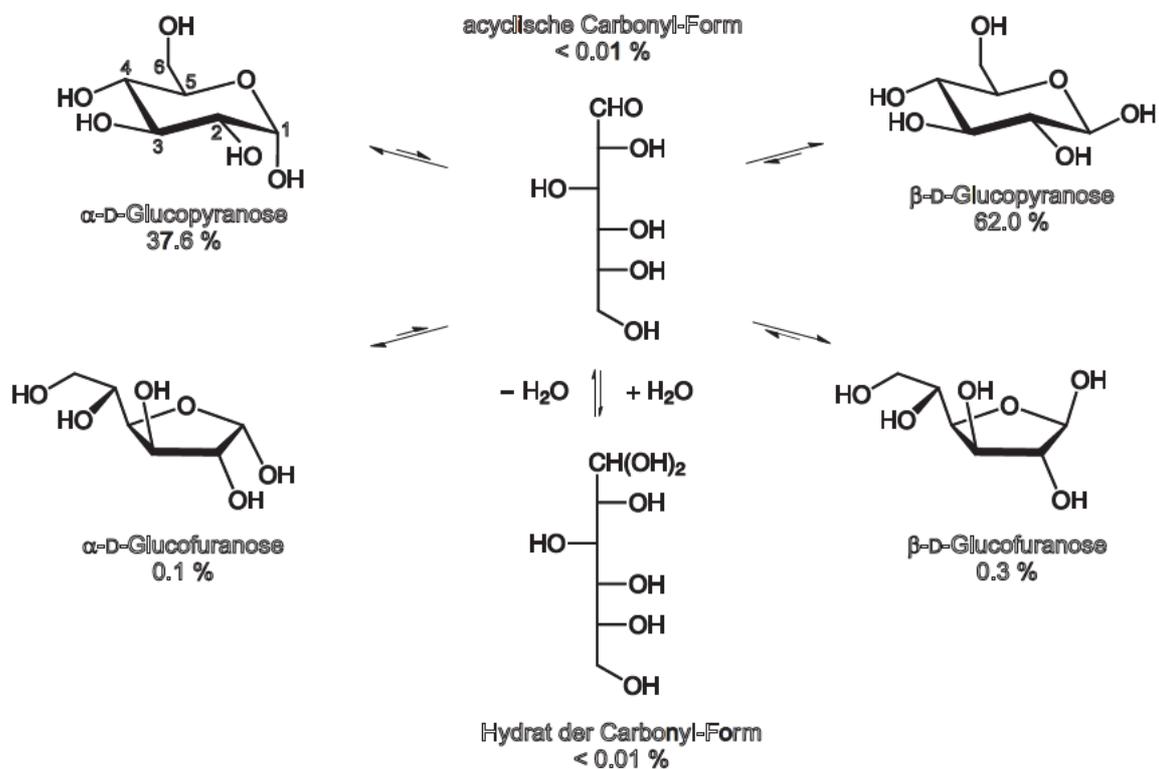


Abbildung 4: Isomerisierung von D-Glucose in Lösung.^[35]

Die Pyranosen können verschiedene Konformationen einnehmen, von denen die Sesselkonformation, welche mit *C* (für *chair*) abgekürzt wird, die stabilste ist. Es existieren die 4C_1 - und die 1C_4 -Konformation. In dieser Arbeit werden die Pyranosen so abgebildet, dass die Kohlenstoffatome C1–C5 im Uhrzeigersinn angeordnet sind. In diesem Fall bezeichnen die hochgestellten Zahlen die Kohlenstoffatome, die oberhalb der Ebene liegen, welche durch das Ringsauerstoffatom und die Kohlenstoffatome C2, C3 und C5 aufgespannt wird. Die tiefgestellten Zahlen zeigen dementsprechend die darunter liegenden Atome an. Daneben gibt es Halbsessel, Briefumschläge, verdrehte Boote und Boote, wobei letztere mit einem *B* (für *boat*) angezeigt werden. Abbildung 5 zeigt jeweils zwei Pyranose- und Bootkonformationen.^[1]



Abbildung 5: Zwei mögliche Konformationen einer Pyranose. Links: die 4C_1 - und 1C_4 -Sesselkonformationen, rechts: zwei Beispiele für Bootkonformationen.

Zur Identifikation der vorliegenden Konformation und Konfiguration werden 1D- und 2D-NMR-Experimente (1H ; ${}^{13}C\{^1H\}$; DEPT-135; ${}^1H, {}^1H$ -COSY; ${}^1H, {}^{13}C$ -HMQC und ${}^1H, {}^{13}C$ -HMBC) durchgeführt. Im Text wird die Protonen-Breitband-Entkopplung nicht explizit erwähnt, bei Verwendung des Begriffs ${}^{13}C$ -NMR ist immer das ${}^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Experiment gemeint. Die Ringgröße des Zuckers wird in Lösung durch die Lage des ${}^{13}C$ -NMR-Signals des C4-Atoms angezeigt. In einer Furanose stellt das Sauerstoffatom O4 das Ringsauerstoffatom dar, weswegen das Signal des C4 Verschiebungen größer als 80 ppm aufweist.^[36] Mit Hilfe der *Karplus*-Beziehung und der Proton-Proton-Kopplungskonstanten wird die Position der Wasserstoffatome des Pyranoserings zueinander bestimmt. Die *Karplus*-Kurve stellt die *Karplus*-Gleichung, also den Zusammenhang zwischen der ${}^3J_{H,H}$ -Kopplungskonstante und dem H–C–C–H-Diederwinkel graphisch dar (Abbildung 6). Auf Kohlenhydrate angewendet sagt diese aus, dass eine kleine Kopplungskonstante von 1 bis 4 Hz in einem pyranoiden System einer axial-äquatorial oder äquatorial-äquatorial-Orientierung zweier benachbarter Protonen entspricht. Eine große Kopplungskonstante von 7 bis 10 Hz ist gleichbedeutend mit einem Diederwinkel von 180° und somit einer axial-axial-Orientierung der benachbarten Protonen.^[1, 37] Dementsprechend wird die in Lösung vorliegende Konformation und Konfiguration der nicht koordinierten und koordinierten Pyranosen bestimmt. Wenn dies nicht eindeutig möglich ist, kann es sich um ein Konformationsgleichgewicht zwischen der 4C_1 - und 1C_4 -Konformation in Lösung handeln. Fluktuierende Spezies wurden bereits bei den Methylpentosiden und Pentosen nachgewiesen.^[38]

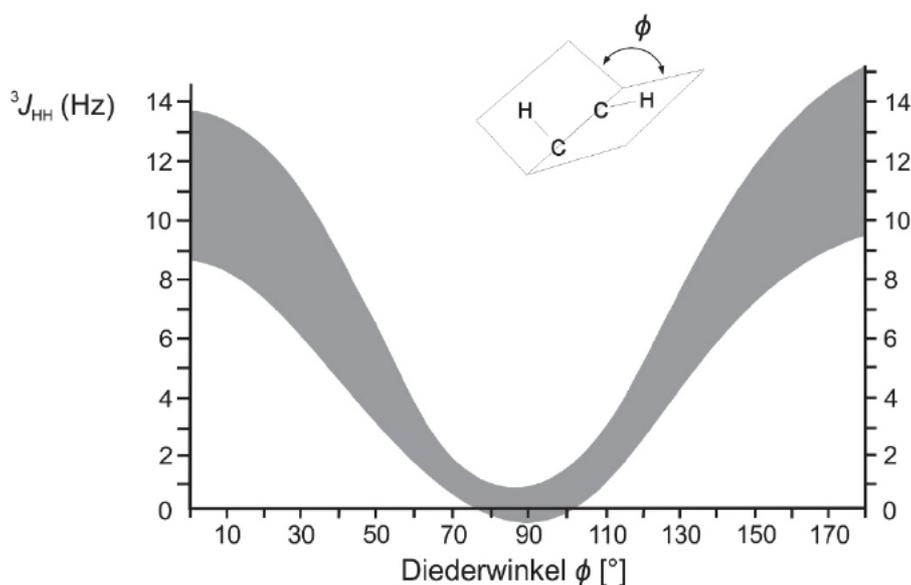


Abbildung 6: Die *Karplus*-Kurve: der Diederwinkel ϕ aufgetragen gegen die ${}^3J_{HH}$ -Kopplungskonstante.

Einleitung

Nach erfolgter Aufklärung der Konfiguration und Konformation des Aminozuckerliganden wird die Koordination des Metallfragments mit Hilfe der charakteristischen Verschiebung (*coordination induced shift*, CIS) der ^{13}C -NMR-Signale des Zuckerliganden ermittelt. Die Kohlenstoffatome, die eine koordinierende funktionelle Gruppe tragen, weisen typische CIS-Werte auf. Diese Verschiebungen werden im Vergleich zum Edukt derselben Konformation und Konfiguration im gleichen Lösungsmittel angegeben. Der CIS-Wert ($\Delta\delta$) eines Kohlenstoffatoms C wird demnach mit folgender Gleichung berechnet.

$$\Delta\delta(\text{C}) = \delta_{\text{Produkt}}(\text{C}) - \delta_{\text{Edukt}}(\text{C})$$

Für Komplexe mit Palladium(II) gilt, dass die CIS-Werte für aminosubstituierte Kohlenstoffatome geringer sind als die für hydroxysubstituierte Kohlenstoffatome. Das anomere Kohlenstoffatom weist ebenfalls einen niedrigeren CIS-Wert auf als die anderen C-Atome. Daraus ergibt sich, dass die CIS-Werte von C1 der unsubstituierten Glycopyranosylamine Werte von etwa 1–3 ppm aufweisen. Die Signale der hydroxysubstituierten Kohlenstoffatome C3 und C4 zeigen typischerweise CIS-Werte im Bereich von 10 ppm. CIS-Werte von C2 liegen dazwischen und nehmen üblicherweise Werte von 6 bis 8 ppm an.

Bei einigen Umsetzungen werden Gemische aus verschiedenen Produkten und Edukten erhalten. Die Signale im ^1H -NMR-Spektrum überlagern in diesen Spektren stark, weswegen nicht alle Kopplungskonstanten angegeben werden können. Die Charakterisierung der Komplexe erfolgt dann hauptsächlich mit Hilfe der CIS-Werte.

In allen in dieser Arbeit durchgeführten Reaktionsansätzen wurde versucht Einkristalle der Verbindungen beziehungsweise Komplexe zu erhalten, um mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse eine Bestätigung des NMR-spektroskopischen Ergebnisses zu erhalten. Die Kristallisation war aufgrund der Hydrolyse der Glycosylamine zu den Glycosen und der anschließenden Reduktion des Metalls erschwert. In einigen Fällen wurden Kristalle von Oxalat-Komplexen erhalten, die nach der Oxidation des Zuckers zu Oxalat entstanden sind.

1.5 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Koordinationschemie verschiedener Glycosylamine durch die Synthese und Charakterisierung von Übergangsmetallkomplexen. Dafür sollen unterschiedliche 1-Amino- und 1,2-Diamino-glycosen dargestellt, deren literaturbekannte Synthesen genauer untersucht und auf neue Edukte übertragen werden. Als Metallionen sollen verschiedene Übergangsmetalle in den Oxidationsstufen II und III eingesetzt werden, wobei ausgehend von den erfolgten Vorversuchen Palladium(II), Platin(II) und Cobalt(III) Verwendung finden. Dadurch sollen die vorhandenen Regeln für das Koordinationsverhalten von Aminozuckern erweitert und auf Derivate der Glycosylamine, sowie andere Metallzentren übertragen werden.^[17, 39] Dabei liegt das Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf der NMR-spektroskopischen Analyse der in Lösung befindlichen Gleichgewichte der verschiedenen Komplexe, wobei diese Ergebnisse wenn möglich durch Röntgenstrukturanalysen bestätigt werden sollen.

2 Ergebnisse

Im ersten Teil dieser Arbeit werden die Synthesen verschiedener Glycosylamine beschrieben, wobei die Synthesen der unsubstituierten Glycosylamine literaturbekannt sind und in dieser Arbeit genauer untersucht und optimiert werden. Die unsubstituierten Glycosylamine werden außerdem hinsichtlich der möglichen Reaktionsverläufe der Isomerisierung bzw. Mutarotation in Lösung untersucht. Bei der Synthese der substituierten Glycosylamine werden bekannte Vorgehensweisen auf andere Aldosen und Alkylamine angewandt.

Im zweiten Teil werden die Produkte der Umsetzungen der Glycosylamine mit den Zentralmetallen Palladium(II), Platin(II), Cobalt(III) und Kupfer(II) in dieser Reihenfolge vorgestellt. Dabei werden die Ergebnisse mit unterschiedlichen Hilfsliganden zusammengefasst und verglichen.

Die Charakterisierung der in Lösung vorliegenden Isomere der Glycosylamine und der Komplexe erfolgt hauptsächlich mit Hilfe von 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie. In manchen Fällen werden Einkristalle erhalten und mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht. Die Ermittlung der prozentualen Anteile der verschiedenen Verbindungen und Komplexe in Lösung erfolgt mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektren. Wenn dies aufgrund von Überlagerungen nicht möglich ist, werden die ^{13}C -NMR-Spektren verwendet. Die dabei erhaltenen prozentualen Anteile sind nicht so genau wie die Werte aus den ^1H -NMR-Spektren, dennoch zeigen sie die Zusammensetzung der Lösung auf $\pm 5\%$ genau an.^[36] Bei erfolgreicher Kristallisation wurden die Faltungsparameter φ , ϑ und Q nach *Cremer* und *Pople* mit Hilfe der Atomkoordinaten und des Programms PLATON bestimmt.^[40]

Im Folgenden wird das Vorliegen einer $^1\text{C}_4$ -Konformation einer D-Pyranose explizit angegeben. Dementsprechend handelt es sich um eine D-Pyranose in der $^4\text{C}_1$ -Konformation, wenn nichts Gegenteiliges vermerkt ist.

2.1 Synthese der Aminozucker und Untersuchungen zur Mutarotation

Zu Beginn dieses Kapitels wird die Synthese der Glycosylamine mit Ammoniak beschrieben. Der Reaktionsfortschritt wird durch Probenentnahme in festgelegten Zeitabständen untersucht. Die Identifikation der Kondensationsprodukte im Reaktionsverlauf erfolgt durch separate Synthese und Charakterisierung derselben (Kapitel 2.1.1). Außerdem wird das Gleichgewicht der verschiedenen Isomere der Glycosylamine in Lösung untersucht.

Glycosylamine sind teilweise sehr hydrolyseanfällig und die Zusammensetzung einer wässrigen Lösung ändert sich bei Raumtemperatur in manchen Fällen schnell. Dabei werden andere Isomere, Kondensationsprodukte und Hydrolyseprodukte gebildet. Aufgrund dessen werden alle gelösten Proben bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert und nur für die NMR-Messung aufgetaut.

2.1.1 D- und L-Glycosylamine

Der systematische Name der Glycosylamine lautet 1-Amino-1-desoxy-D-glycosen und die Synthesen werden nach *Serianni et al.*^[14] bzw. *Schwarz*^[39] durchgeführt. Eine Aldose wird in methanolischer Ammoniak-Lösung leicht erwärmt, wobei die Apparatur möglichst geschlossen bleibt, damit nicht ein Großteil des Ammoniaks entweicht. Der Ammoniak greift am anomeren Kohlenstoffatom des reduzierenden Zuckers an und substituiert die Hydroxygruppe. Durch stündliche Probenentnahme und anschließende NMR-spektroskopische Analyse der getrockneten Proben in Deuteriumoxid wird der Reaktionsfortschritt beobachtet. Der nach der Reaktion in Lösung vorliegende Aminozucker weist eine geringere Löslichkeit in Methanol auf als die Aldose. Deshalb kann durch Lagerung der Reaktionslösungen bei 4 °C das Glycosylamin als Feststoff gewonnen werden. Das Ausfallen des Produktes dauert Tage bis Wochen, wobei der benötigte Zeitraum abhängig von der verwendeten Lösungsmittelmenge, der Reaktionszeit, dem aufgebauten Überdruck und der eingesetzten Aldose ist. Diese Faktoren beeinflussen auch die Zusammensetzung des ausfallenden Feststoffes, in dem die beiden Anomerenpaare α/β -Pyranose und α/β -Furanose, sowie die Kondensationsprodukte in verschiedenen Anteilen vorliegen können.

Es werden die Pentosylamine D-Arabinosylamin (**1**), D-Ribosylamin (**2**), D-Xylosylamin (**3**) und D-Lyxosylamin (**4**) in Ausbeuten von ca. 70–80 % erhalten. Die Synthese von L-Arabinosylamin und L-Ribosylamin war nicht erfolgreich. Die Hexosylamine D-Glucosylamin (**5**), D-Mannosylamin (**6**), L-Mannosylamin (**7**) und D-Galactosylamin (**8**) werden in Ausbeuten von ca. 60–70 % bzw. 36 % (**7**) erhalten. Die ¹³C-NMR-Verschiebungen der Glycosylamine **1–8** sind in Tabelle 5 und Tabelle 7 aufgeführt. Die Kopplungskonstanten sind in Tabelle 6 und Tabelle 8 zusammengestellt.

Das Gleichgewicht der verschiedenen zyklischen Formen wird in DMSO-*d*₆ und in leicht basischem Deuteriumoxid über längere Zeiträume mittels NMR-Spektroskopie beobachtet. Bei den Untersuchungen des Gleichgewichts soll geklärt werden, ob eine Tautomerie analog zu den Aldosen vorliegt (siehe Abbildung 4). In diesem Fall würde die Isomerisierung über die azyklische Iminform als Zwischenstufe verlaufen (Abbildung 7). Die offenkettige Iminform wurde bei den einfachen Glycosylaminen bisher nicht in Lösung detektiert. Eine andere Möglichkeit ist die Abspaltung der Aminogruppe und Bildung der azyklischen Aldehydform als Zwischenstufe. Anschließend würde die Reaktion des neugebildeten Aldoseisomers mit Ammoniak zum Glycosylamin erfolgen. In diesem letzten Fall kann die Aldose in Lösung beobachtet werden. Die Aldose entsteht jedoch auch durch Hydrolysereaktionen in Lösung, sodass die Ursache für das Auftreten der Aldose nicht eindeutig ist. Aufgrund dessen wird versucht, Reaktionsbedingungen zu finden, bei denen nur die Isomerisierung in Lösung, jedoch keine Hydrolyse, beobachtet wird. Dazu werden unter anderem Versuche in wässriger basischer Lösung durchgeführt, sodass die Voraussetzungen für eine basenkatalysierte Mutarotation gegeben sind. Außerdem werden die Glycosylamine in wasserfreiem DMSO-*d*₆ gelöst, was zur Einschränkung der Hydrolyse führt. So können Mutarotation und Isomerisierung ohne gleichzeitig ablaufende Hydrolyse beobachtet werden.

Ergebnisse

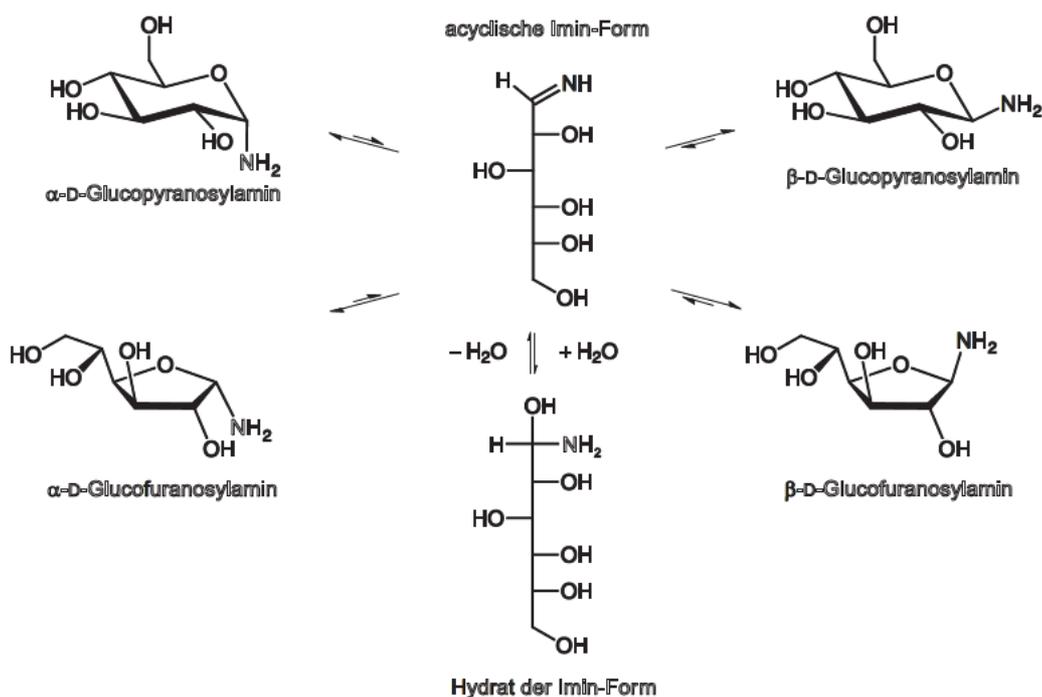


Abbildung 7: Tautomerie der Glycosylamine am Beispiel von D-Glucosylamin in wässriger Lösung. Formuliert analog zur Tautomerie der Aldosen.

D-Arabinosylamin (**1**)

Im Feststoff und in Lösung liegt D-Arabinosylamin (**1**) als ¹C₄-α-Pyranose vor. Die Untersuchung der Reaktionslösungen mit unterschiedlichen Äquivalenten Ammoniak und zu verschiedenen Zeitpunkten zeigt, dass stets geringe Mengen der Aldose in Lösung verbleiben. Außerdem wird stets das Kondensationsprodukt 1-(¹C₄-α-D-Arabinopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-¹C₄-α-D-arabinopyranose (**9**) mit einem geringen Anteil gebildet. Nach fünfstündiger Reaktion ändert sich das molare Verhältnis der Produkte in Lösung nicht mehr, sodass diese als abgeschlossen angesehen werden kann.

Wird **1** in DMSO-*d*₆ gelöst und bei Raumtemperatur gelagert, zeigt das ¹³C-NMR-Spektrum nach neun Stunden die beiden Anomerenpaare α/β-Pyranose und α/β-Furanose. Nach einem Tag liegen die ¹C₄-α-Pyranoseform **1ap** und die β-Pyranoseform **1βp** zu gleichen Anteilen in der Lösung vor. Das molare Verhältnis der vier Isomere **1βp:1ap:1βf:1af** beträgt ca. 4:4:1:1. Die Signale des Hydrolyseprodukts D-Arabinose zeigt das NMR-Spektrum auch nach 2 Monaten nicht. Diese Beobachtungen lassen vermuten, dass bei Arabinosylamin eine Tautomerie vorliegt, die analog zur Tautomerie der Aldosen über die azyklische Iminspezies verläuft.

Auch die Versuche in wässriger Lösung zeigen, dass die Zwischenstufe bei der Bildung der verschiedenen Spezies nicht D-Arabinose ist. Bei den Umsetzungen von reinem **1ap** in Deuteriumoxid mit Natriumhydroxid bei verschiedenen Temperaturen sind bereits nach einer Stunde alle vier Isomere zu beobachten. Die NMR-Spektren zeigen keine D-Arabinose. Die Anteile von **1βp**, **1ap**, **1βf** und **1af** sind in Tabelle 1 aufgeführt. Es wird davon ausgegangen,

dass sich das molare Verhältnis der Isomere zueinander bei längerem Rühren noch weiter verändern würde.

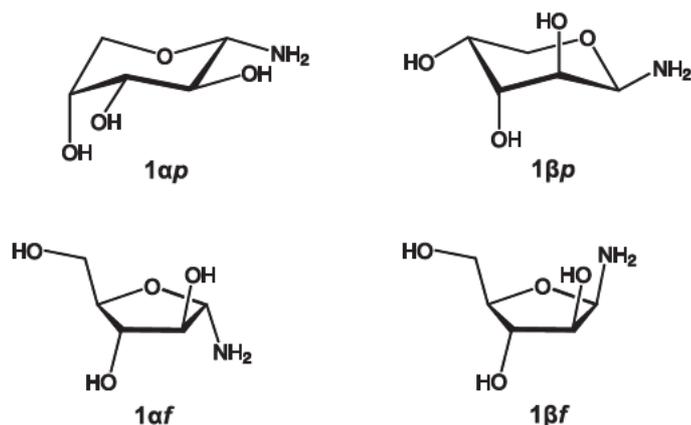


Abbildung 8: Die beiden in wässriger Lösung charakterisierten Anomerenpaare α/β -Pyranose und α/β -Furanose des D-Arabinosylamins (1).

Tabelle 1: Prozentuale Verteilung der vier Isomere des D-Arabinosylamins (1) in wässriger Lösung.

NaOH / eq	0	0.5				1.0			
T		4 °C		RT		4 °C		RT	
t	0	1 h	3 h	1 h	3 h	1 h	3 h	1 h	3 h
1αp	100	83	80	83	78	75	69	73	66
1βp	0	9	10	9	12	10	15	12	17
1αf	0	4	5	4	5	7	8	7	8
1βf	0	4	5	4	5	8	8	8	9

D-Ribosylamin (2)

Bei der Synthese von D-Ribosylamin (2) wird zuerst das Kondensationsprodukt 1-(β -D-Ribopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy- β -D-ribopyranose (**10**) gebildet. **10** ist nach zwei Stunden Reaktionszeit die Hauptspezies in Lösung, nach vier Stunden stellt es eine Nebenspezies dar. Die Hauptspezies sind nun die β -Pyranose (**2βp**) und die 1C_4 - α -Pyranose (**2αp**) von **2**. Als weitere Nebenspezies in Lösung werden die beiden Furanosen **2βf** und **2αf** identifiziert. Die Zuordnung der α/β -Konfiguration erfolgt anhand der Lage der C1-Signale.^[36] Werden 2 g D-Ribose mit 5 Äquivalenten Ammoniak für fünf Stunden erhitzt und anschließend sechs Wochen gelagert, so fällt ein Feststoff aus, der alle vier Isomere enthält. Bei anderen Reaktionsbedingungen wurden in dieser Arbeit Feststoffe der β -Pyranoseform erhalten. Als Hauptspezies liegt auch im Feststoff **2βp** vor, deren Kristallstruktur bekannt ist.^[41] Die Furanosen **2βf** und **2αf** sind Nebenspezies mit sehr geringen Anteilen und die Menge von **2αp** variiert und kann bis zu 40 % erreichen.

Wird **2βp** in Deuteriumoxid gelöst so wird beobachtet, dass innerhalb von acht Stunden die Anteile der Nebenspezies **2αp**, **2βf** und **2αf** ansteigen. Nach 15 Stunden zeigt das NMR-

Spektrum zusätzlich die Signale des Hydrolyseprodukts D-Ribose. Nach drei Tagen ist **2 α p** die Hauptspezies und **2 β p** eine Nebenspezies.

In basischem Milieu ist die Veränderung des Gleichgewichts in wässriger Lösung innerhalb weniger Stunden zu beobachten. Bei der Umsetzung mit einem Äquivalent Natriumhydroxid stellt nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur **2 α p** die Hauptspezies dar. D-Ribose wird in den ^{13}C -NMR-Spektren nicht detektiert, weswegen davon ausgegangen werden kann, dass die Tautomerie über die azyklische Iminform verläuft. Die prozentualen Anteile der vier Isomere in Lösung sind in Tabelle 2 aufgeführt.

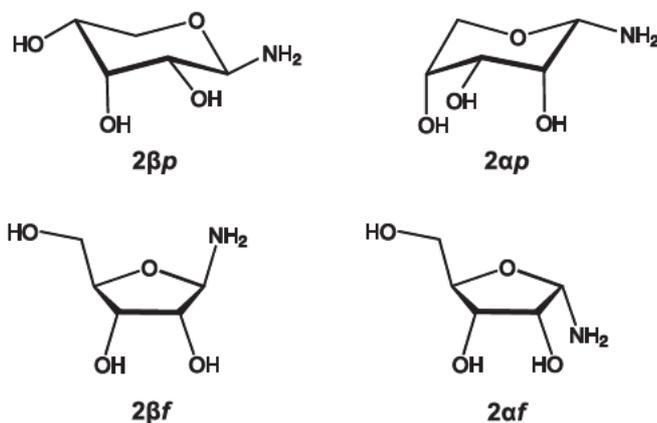


Abbildung 9: Die beiden in wässriger Lösung charakterisierten Anomerenpaare α/β -Pyranose und α/β -Furanose des D-Ribosylamin (2).

Tabelle 2: Prozentuale Verteilung der vier Isomere des D-Ribosylamins (2) in wässriger Lösung.

NaOH / eq	0	0.5				1.0			
T		4 °C		RT		4 °C		RT	
t	0	1 h	3 h	1 h	3 h	1 h	3 h	1 h	3 h
2αp	4	21	26	43	44	24	48	45	50
2βp	86	60	57	39	41	56	29	36	33
2αf	5	9	8	8	7	9	11	8	8
2βf	2	10	9	10	7	11	12	11	9

D-Xylosylamin (3)

Bei der Umsetzung von D-Xylose mit 21 Äquivalenten Ammoniak werden zu Beginn der Reaktion das gewünschte β -D-Xylosylamin (**3 β p**) und das Kondensationsprodukt 1-(β -D-Xylopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy- β -D-xylopyranose (**11**) gebildet. Die eingesetzte D-Xylose sowie die beiden Verbindungen **3 β p** und **11** liegen nach einer Reaktionszeit von drei Stunden in gleichen Anteilen vor. Nach zwei weiteren Stunden ist **3 β p** die Hauptspezies und die anderen Verbindungen stellen Nebenspezies dar. Eine vollständige Umsetzung der D-Xylose

findet auch nach einer Reaktionszeit von neun Stunden nicht statt. Im erhaltenen Feststoff liegt nur ein Isomer, das β -D-Xylopyranosylamin (**3 β p**) vor.

Wird **3** in DMSO- d_6 gelöst und bei Raumtemperatur gelagert, so wird nach mehreren Tagen eine neue Nebenspezies beobachtet. Aufgrund der Kopplungskonstante ${}^3J_{1,2} = 1.6$ Hz wird davon ausgegangen, dass es sich um α -D-Xylopyranosylamin (**3 α p**) handelt. Es können keine weiteren Kopplungskonstanten bestimmt werden.

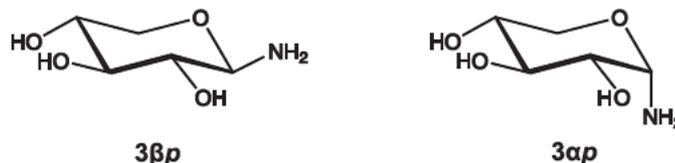


Abbildung 10: Die beiden Anomere des D-Xylopyranosylamins (**3**).

D-Lyxosylamin (**4**)

Die Synthese des D-Lyxosylamins (**4**) ist nach drei Stunden abgeschlossen. Im Verlauf der Reaktion bilden sich die drei möglichen Kondensationsprodukte 1-(D-Lyxopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-D-lyxopyranose in geringen Mengen aus. Identifiziert wird 1-(1C_4 - α -D-Lyxopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy- 1C_4 - α -D-lyxopyranose (**12**), bei der es sich um das Kondensationsprodukt handelt, welches aus zwei 1C_4 - α -Pyranosen aufgebaut ist. Die übrigen zwei β -Pyranoseanteile und der 1C_4 - α -Pyranoseanteil können aufgrund von Signalüberlagerungen nicht eindeutig einem Kondensationsprodukt zugeordnet werden. Diese Nebenprodukte reagieren im weiteren Verlauf der Reaktion zum gewünschten Produkt **4**. In der Reaktionslösung und im ausfallenden Feststoff liegen β -D-Lyxopyranosylamin (**4 β p**) und 1C_4 - α -Lyxopyranosylamin (**4 α p**) im Molverhältnis 95:5 vor. Die Furanosen von **4** werden nicht beobachtet. Wird 1 g D-Lyxose mit 20–23 mL methanolischer Ammoniak-Lösung umgesetzt, so fällt während der Reaktion das Produkt **4** als farbloser Feststoff aus.

Zur Beobachtung der Mutarotation wird **4** in Deuteriumoxid mit verschiedenen Äquivalenten Natriumhydroxid gerührt und über einen Zeitraum von einem Tag beobachtet. Dabei verändert sich das zu Beginn vorliegende Molverhältnis von 95:5 und es wird nach verschiedenen Reaktionszeiten das Verhältnis 3:1 erreicht (Tabelle 3). Es scheint in Lösung nicht möglich zu sein eine größere Menge von **4 α p** anzureichern. Kein NMR-Spektrum zeigt Signale von D-Lyxose. Dies unterstreicht die Annahme, dass die Mutarotation basenkatalysiert über die azyklische Iminform verläuft und nicht über D-Lyxose.

Zusätzlich werden Umsetzungen von **4** in saurer wässriger Lösung durchgeführt, um eine möglicherweise stattfindende säurekatalysierte Mutarotation zu beobachten. Dabei ist eine Veränderung des Verhältnisses **4 β p**:**4 α p** zu erkennen. Aber auch bei sehr geringen Mengen Säure und sehr kurzen Reaktionszeiten zeigen die NMR-Spektren D-Lyxose. Da die D-Lyxose auch durch Hydrolyse entsteht, kann nicht eindeutig geklärt werden, ob säurekatalysierte Mutarotation stattfindet.

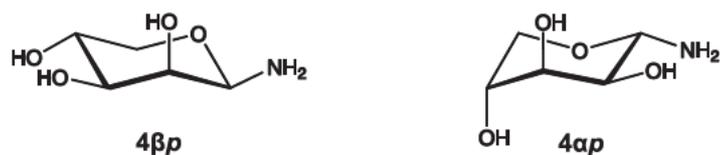


Abbildung 11: Die beiden Anomere des D-Lyxopyranosylamins (4).

Tabelle 3: Prozentuale Verteilung der Anomere des D-Lyxopyranosylamins (4) in wässriger Lösung.

NaOH / eq	0	0.5	1.0				1.3		2.0			
T		4 °C	RT				4 °C		RT			
t / h	0	6	3	6	10	23	3	6	3	6	10	23
$4\beta p$	95	78	85	80	78	76	86	77	77	77	74	74
$4\alpha p$	5	22	15	20	22	24	14	23	23	23	26	26

D-Glucosylamin (5)

Die Umsetzung von D-Glucose mit fünf Äquivalenten Ammoniak zu D-Glucosylamin (5) erfolgt langsam. Nach sieben Stunden Reaktionszeit liegen D-Glucose und 5 in ungefähr gleichen Anteilen in der Reaktionslösung vor. Das Kondensationsprodukt 1-(β-D-Glucopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-β-D-glucopyranose (13) bildet sich in geringen Mengen aus. In Lösung und im erhaltenen Feststoff wird β-D-Glucopyranosylamin (5βp) identifiziert.

Bei der Umsetzung von 5 in basischem Deuteriumoxid wird eine Nebenspezies mit geringem Anteil beobachtet (Tabelle 4). Aufgrund der gefundenen Kopplungskonstante $^3J_{1,2} = 3.4$ Hz wird davon ausgegangen, dass es sich um α-D-Glucopyranosylamin (5αp) handelt. Die Furanosen werden nicht beobachtet.

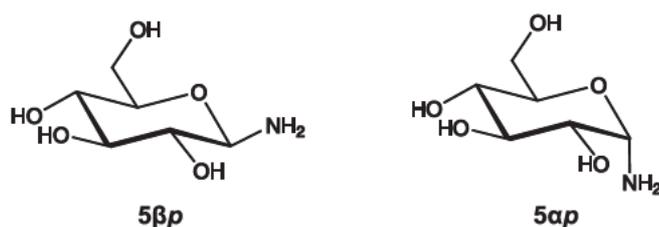


Abbildung 12: Die beiden Anomere des D-Glucopyranosylamins (5).

Tabelle 4: Prozentuale Verteilung der Anomere des D-Glucopyranosylamins (5) in wässriger Lösung.

NaOH / eq	0	0.5				1.0			
T		4 °C		RT		4 °C		RT	
t	0	1 h	3 h	1 h	3 h	1 h	3 h	1 h	3 h
$5\alpha p$	0	1	1.5	3	4	2	2	3	4
$5\beta p$	95	97	98	95	94	96	97	95	94
13	2	2	0.5	2	2	2	1	2	2

D-Mannosylamin (6)

Die Umsetzung von D-Mannose mit 5 Äquivalenten Ammoniak ergibt nach einer Reaktionszeit von drei Stunden fast ausschließlich β -D-Mannopyranosylamin (**6 β p**). Das Kondensationsprodukt 1-(β -D-Mannopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy- β -D-mannopyranose (**14**) wird erst bei längeren Reaktionszeiten und nur in geringen Mengen gebildet. Andere Isomere von **6** werden weder in Lösung noch im Feststoff beobachtet.

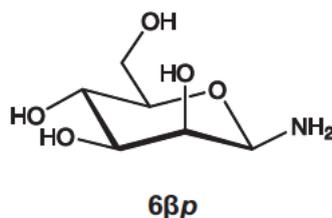


Abbildung 13: Das in Lösung und im Feststoff als Hauptspezies vorliegenden β -D-Mannopyranosylamins (**6 β p**).

L-Mannosylamin (7)

Bei der Synthese von L-Mannosylamin (**7**) wird nach 2 Monaten Lagerung bei 4 °C eine eher schlechte Ausbeute (36 %) erzielt. Im Feststoff ist nur β -L-Mannopyranosylamin (**7 β p**) enthalten (Abbildung 14). Die Ausbeute könnte durch Verwendung von größerer Menge L-Mannose und Ammoniak gesteigert werden. Gleichzeitig wäre eine Verringerung des Lösungsmittelvolumens hilfreich.

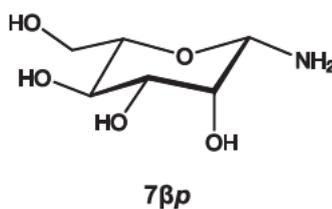


Abbildung 14: Das in Lösung vorliegenden L-Mannosylamin (**7**).

D-Galactosylamin (8)

Die Synthese von D-Galactosylamin (**8**) ist nach acht Stunden Reaktionszeit nahezu vollständig. Die Lösung enthält als Hauptspezies β -D-Galactopyranosylamin (**8 β p**), dessen Kristallstruktur bekannt ist,^[10] und in geringen Anteilen das Kondensationsprodukt 1-(β -D-Galactopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy- β -D-galactopyranose (**15**). Im Verlauf der Reaktion werden die Furanosen und die α -Pyranose von **8** in Lösung beobachtet, unter den gewählten Reaktionsbedingungen sind sie jedoch nicht im ausfallenden Feststoff enthalten.

In einer Lösung von **8** in DMSO- d_6 werden nach einem Tag die beiden Pyranosen **8 β p** und **8 α p**, sowie die beiden Furanosen **8 β f** und **8 α f** beobachtet. **8 β p** bleibt für wenige Wochen die Hauptspezies, daneben bilden sich mehrere nicht identifizierte Nebenspezies. Die Signale von D-Galactose sind in keinem NMR-Spektrum zu sehen. Dies unterstreicht die Annahme, dass die Bildung der Isomere über die azyklische Iminform verläuft und nicht über D-Galactose.

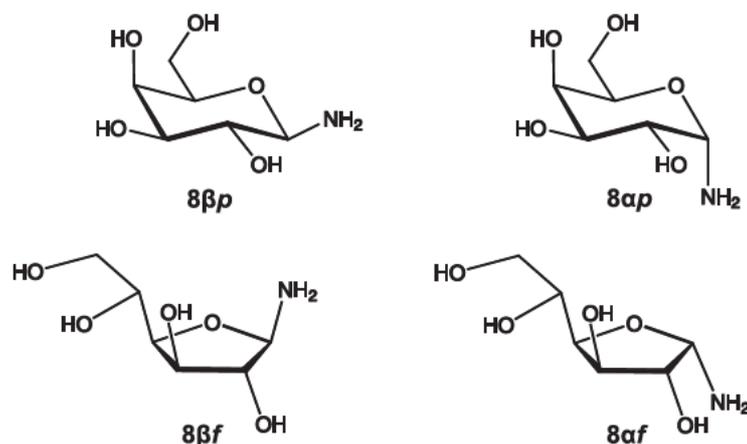


Abbildung 15: Die beobachteten α/β -Pyranose- und α/β -Furanose-Formen des D-Galactosylamin (**8**).

Die Untersuchungen des Gleichgewichts in Lösung zeigen, dass im Fall von **1**, **2**, **4** und **5** die basenkatalysierte Isomerisierung in Deuteriumoxid stattfindet. In einer wasserfreien DMSO- d_6 -Lösung bilden sich bei den Glycosylaminen **1**, **3**, **6** und **8** verschiedene Isomere. Die Signale der Aldose sind in keinem der NMR-Spektren zu sehen. Diese Beobachtungen sprechen dafür, dass die Isomerisierung der Glycosylamine über die azyklische Iminform verläuft und eine Tautomerie analog zu den Aldosen vorliegt. Die Annahme, dass die Isomerisierung der Glycosylamine über die azyklische Iminform verläuft wird außerdem durch die Charakterisierung von Palladium(II) Komplexen mit der offenkettigen Iminform bestätigt. Diese Form von Ligand kann bei verschieden substituierten Lyxosylaminen und Arabinosylaminen beobachtet werden.

Ergebnisse

Tabelle 5: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Glycosylamine **1–4** in D_2O und $\text{DMSO-}d_6$ (*) bei RT.

	C1	C2	C3	C4	C5
$^1\text{C}_4$ - α -D-Arap1N (1ap)	86.6	72.6	73.6	69.5	67.9
$^1\text{C}_4$ - α -D-Arap1N* (1ap)	86.6	72.2	73.1	68.0	65.6
$^4\text{C}_1$ - β -D-Arap1N (1βp)	81.0	71.6	71.5	65.2	64.3
$^4\text{C}_1$ - β -D-Arap1N* (1βp)	80.4	71.4	70.8	64.1	63.7
α -D-Araf1N (1af)	90.9	79.8	83.8	85.6	62.6
α -D-Araf1N* (1af)	90.8	77.4	82.7	83.6	62.2
β -D-Araf1N (1βf)	88.4	76.9	77.8	82.0	63.0
β -D-Araf1N* (1βf)	86.6	76.6	76.7	81.5	62.3
β -D-Ribp1N (2βp)	82.4	71.9	71.0	67.4	63.9
β -D-Ribp1N* (2βp)	82.6	72.3	70.2	67.7	63.8
$^1\text{C}_4$ - α -D-Ribp1N (2ap)	83.7	72.3	69.2	68.9	68.2
$^1\text{C}_4$ - α -D-Ribp1N* (2ap)	83.6	72.1	69.4	68.6	66.2
β -D-Ribf1N (2βf)	89.6	71.1	75.8	83.0	62.4
β -D-Ribf1N* (2βf)	90.1	70.8	75.6	82.7	62.4
α -D-Ribf1N (2af)	86.6	72.2	71.6	81.2	62.0
α -D-Ribf1N* (2af)	86.1	71.5	71.3	81.4	62.0
β -D-Xylp1N (3βp)	86.0	74.4	76.8	69.6	66.4
β -D-Xylp1N* (3βp)	87.1	75.0	77.3	70.0	66.8
α -D-Xylp1N* (3ap)	80.8	68.8	70.2	69.9	64.1
β -D-Lyxp1N (4βp)	84.0	71.7	74.5	66.9	66.9
β -D-Lyxp1N* (4βp)	84.1	71.0	74.6	66.4	66.6
$^1\text{C}_4$ - α -D-Lyxp1N (4ap)	83.0	70.2	70.9	69.7	65.3
$^1\text{C}_4$ - α -D-Lyxp1N* (4ap)	82.9	70.1	70.6	69.2	64.7

Tabelle 6: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der D- und L-Glycosylamine **1–4**. ^1H -NMR-Spektren gemessen in D_2O und $\text{DMSO-}d_6$ (*) bei RT.

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5a}$	$^3J_{4,5b}$	$^2J_{5a,5b}$
$^1\text{C}_4$ - α -D-Arap1N (1ap)	8.7	9.6	3.5	2.1	2.5	-13.0
β -D-Arap1N* (1βp)	0.8	4.0	4.0	1.1	-	-11.8
α -D-Araf1N* (1af)	3.9	≈ 3.3	4.9	2.8	-	-
β -D-Araf1N* (1βf)	3.5	7.6	≈ 3.8	-	-	-
β -D-Ribp1N (2βp)	8.7	2.9	2.9	5.2	11.0	-11.0
$^1\text{C}_4$ - α -D-Ribp1N (2ap)	9.4	3.3	3.3	2.4	1.2	-12.8
β -D-Ribf1N (2βf)	5.3	0.6	-	-	-	-
α -D-Ribf1N (2af)	3.1	4.5	4.5	2.7	-	-
β -D-Xylp1N (3βp)	8.7	8.9	9.2	5.4	10.7	-11.4
α -D-Xylp1N* (3ap)	1.6	-	-	-	-	-
β -D-Lyxp1N (4βp)	0.9	3.4	9.6	5.5	10.6	-11.2
$^1\text{C}_4$ - α -D-Lyxp1N (4ap)	7.8	3.3	4.7	1.9*	3.2*	-11.6

Tabelle 7: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Glycosylamine **5–8** in D_2O und $\text{DMSO-}d_6$ (*) bei RT.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
β -D-Glcp1N (5βp)	85.7	74.9	77.2	70.5	77.5	61.5
β -D-Glcp1N* (5βp)	86.2	75.2	77.3	70.6	77.8	61.4
α -D-Glcp1N (5αp)	81.9	-	-	-	-	63.7
β -D-Manp1N (6βp)	83.1	71.9	74.5	67.5	77.9	61.8
β -D-Manp1N* (6βp)	83.4	71.6	74.8	67.3	78.1	61.7
β -L-Manp1N (7βp)	83.1	71.9	74.5	67.5	77.9	61.8
β -D-Galp1N (8βp)	86.2	72.6	74.1	69.6	76.6	61.8
β -D-Galp1N* (8βp)	87.1	72.5	74.0	68.6	76.0	60.7
α -D-Galp1N (8αp)	81.9	68.4	69.8/70.4	69.5	69.8/70.4	61.7
α -D-Galp1N* (8αp)	82.0	68.4	69.6	68.7	69.6	60.6
β -D-Galf1N* (8βf)	90.6	81.1	77.1	82.2	71.0	62.8
β -D-Galf1N ^a (8βf)	89.3	80.8	77.9	82.4	71.5	63.3
α -D-Galf1N* (8αf)	85.8	76.5	76.4	80.8	71.2	62.8
α -D-Galf1N ^a (8αf)	86.6	76.7	76.0	80.6	72.0	63.3

^a einzelne Signale könne vertauscht sein.

Tabelle 8: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der D- und L-Glycosylamine **5–8**. ^1H -NMR-Spektren gemessen in D_2O und $\text{DMSO-}d_6$ (*) bei RT.

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6a}$	$^3J_{5,6b}$	$^2J_{6a,6b}$
β -D-Glcp1N (5βp)	8.8	8.8	9.4	9.6	2.0	5.6	-12.2
α -D-Glcp1N (5αp)	3.4	-	-	-	-	-	-
β -D-Manp1N (6βp)	0.9	3.3	9.6	9.7	2.2	6.5	-12.2
β -L-Manp1N (7βp)	1.0	3.5	9.1	9.7	2.3	6.1	-12.2
β -D-Galp1N (8βp)	8.7	9.6	3.4	3.5	3.6	7.6	-
α -D-Galp1N* (8αp)	4.0	-	-	-	-	-	-
β -D-Galf1N* (8βf)	4.7	-	-	-	-	-	-
α -D-Galf1N* (8αf)	3.9	3.3	6.1	2.5	-	-	-

Kondensationsprodukte der D-Glycosylamine

Im Verlauf der Glycosylamin-Synthesen sind die Kondensationsprodukte in Lösung zu beobachten. Bei kurzen Reaktionszeiten und sehr geringer Ammoniakkonzentration in der Reaktionslösung werden diese auch als farbloser Feststoff erhalten. Um die Kondensationsprodukte in Lösung eindeutig identifizieren zu können, werden diese separat dargestellt und charakterisiert. Die Synthese erfolgt nach *Linek et al.*^[42] aus dem Glycosylamin in Methanol bei 50 °C in einem offenen System, damit Ammoniak entweichen kann. Das nach Entfernung des Methanols erhaltene Pulver wird NMR-spektroskopisch untersucht, wobei deutlich wird, dass ein Gemisch aus Glycosylamin, Aldose und Kondensationsprodukt vorliegt.

Es werden die Kondensationsprodukte 1-(¹C₄-α-D-Arabinopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-¹C₄-α-D-arabinopyranose (**9**), 1-(β-D-Ribopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-β-D-ribopyranose (**10**), 1-(β-D-Xylopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-β-D-xylopyranose (**11**), 1-(¹C₄-α-D-Lyxopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-¹C₄-α-D-lyxopyranose (**12**), 1-(β-D-Glucopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-β-D-glucopyranose (**13**), 1-(β-D-Mannopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-β-D-mannopyranose (**14**), 1-(β-D-Galactopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-β-D-galactopyranose (**15**) erhalten. Die Benennung erfolgt in Anlehnung an die Literatur.^[43] Die ¹³C-NMR-Verschiebungen sind in Tabelle 9 aufgeführt und Abbildung 16 zeigt die Kondensationsprodukte.

Bei der Synthese von **9** und **11** werden die Kondensationsprodukte mit einem Anteil von ca. 30 % erhalten und können so leicht charakterisiert werden. **14** und **15** werden als geringe Nebenspezies erhalten, die Auswertung der NMR-Spektren ist dennoch möglich. Nur bei der Erwärmung von D-Lyxosylamin (**4**) in Methanol entstehen *drei* Kondensationsprodukte. Da diese aus zwei Pyranosen aufgebaut sind, gibt es drei Kombinationsmöglichkeiten der β-Pyranose- und der ¹C₄-α-Pyranosefragmente. **11** wird mit einer Ausbeute von 24 % bei der zweistündigen Umsetzung von D-Ribose mit 86 Äquivalenten Ammoniak erhalten. **13** wird während der Synthese von D-Glucosylamin (**5**) in großen Mengen gebildet, wenn kein Überdruck aufgebaut wird.

Es wird überprüft, ob durch Umsetzung des gewonnenen Kondensationsprodukts 1-(β-D-Ribopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-β-D-ribopyranose (**10**) der monomere Aminozucker D-Ribosylamin (**2**) erhalten werden kann. Die Umsetzung erfolgt analog zur Synthese der Glycosylamine mit einem Überschuss Ammoniak bei 50 °C unter Aufbau eines leichten Überdrucks. Nach einer Reaktionszeit von insgesamt 12 Stunden ist die Reaktion zu **2** abgeschlossen. In der Reaktionslösung ist der Anteil von **2ap** wesentlich höher als im ausfallenden Feststoff.

Die Umsetzung von 1-(¹C₄-α-D-Arabinopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-¹C₄-α-D-arabinopyranose (**9**) mit Ammoniak ist nicht erfolgreich. Nach vier Stunden Reaktionszeit ist keinerlei Bildung von D-Arabinosylamin (**1**) zu beobachten.

Ergebnisse

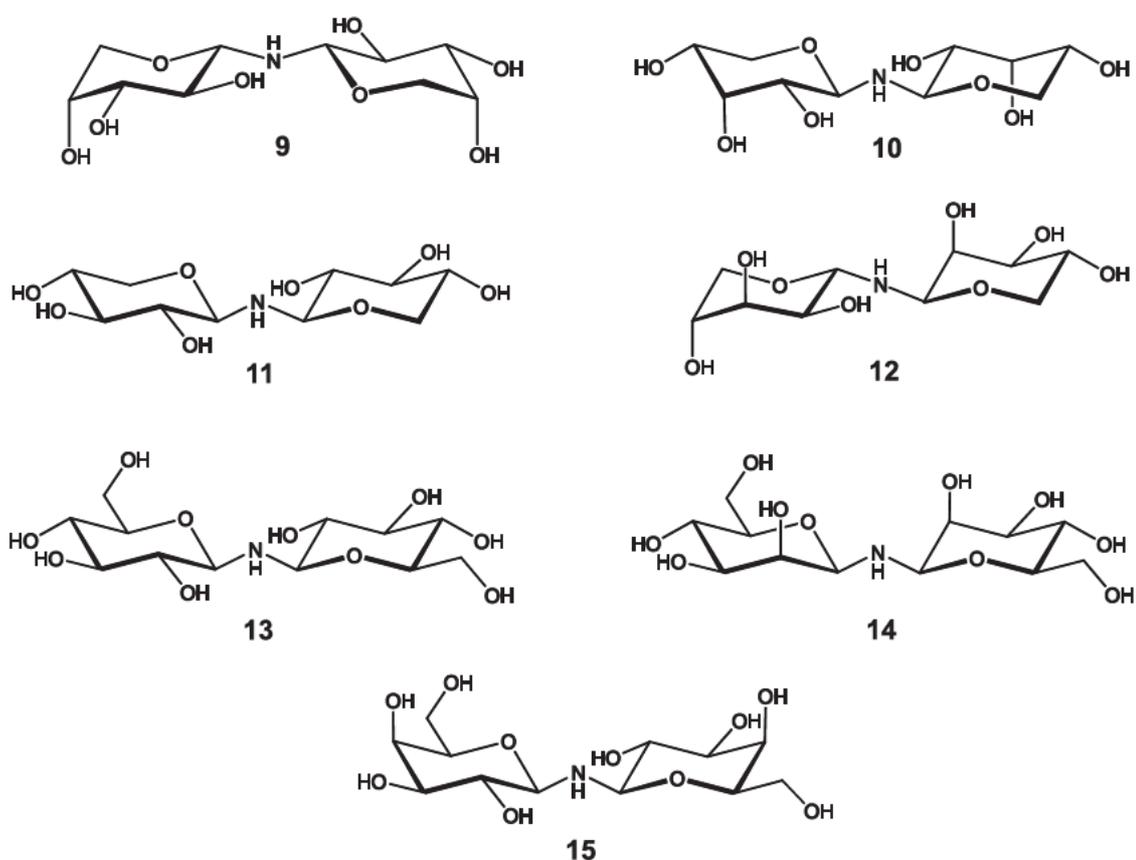


Abbildung 16: Identifizierte Kondensationsprodukte der D-Glycosylamine.

Tabelle 9: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Kondensationsprodukte in D_2O bei RT.

	C1	C2	C3	C4	C5	
9	88.2	71.0	73.7	69.3	67.6	
10	84.1	70.6	70.4	67.5	63.8	
11	88.0	73.0	77.3	70.0	66.7	
12	84.6	71.1	69.3	-	64.8	
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
13	87.6	73.4	77.4	70.3	77.4	61.5
14	85.7	72.2	74.3	67.5	77.7	61.7
15	88.3	71.2	74.2	69.6	76.5	61.9

2.1.2 *N*-substituierte Glycosylamine

Die Synthese der *N*-substituierten Glycosylamine erfolgt durch Umsetzung der jeweiligen Aldose mit einem Alkylamin. Das Stickstoffatom des Alkylamins greift das anomere Kohlenstoffatom der Aldose an und die dort gebundene Hydroxygruppe wird substituiert. Die Konformationen und Konfigurationen der Produkte sind analog zu denen der Glycosylamine **1–8**. Es werden die Aldosen D-Arabinose, D-Ribose, D-Xylose, D-Lyxose und D-Glucose umgesetzt. Als Alkylamine werden Methylamin, Ethylamin, *n*-Propylamin und *tert*-Butylamin verwendet. Die Umsetzungen mit Methylamin werden unter Stickstoffatmosphäre bei 4 °C durchgeführt. Bei der Verwendung von Ethylamin findet die Reaktion bei Raumtemperatur statt. *n*-Propylamin und *tert*-Butylamin werden unter Zugabe von Methanol als Lösungsmittel bei 4 °C oder Raumtemperatur umgesetzt. Bei der anschließenden Lagerung bei 4 °C fallen nur manche Produkte als Feststoffe aus. In den anderen Fällen werden diverse Lösungsmittel, wie zum Beispiel Propanol und Diethylether, hinzugegeben, um das Produkt zu fällen.

Im Folgenden werden die verschiedenen Synthesen jeweils für eine Aldose zusammengefasst. Es handelt sich jedoch nicht um optimierte Reaktionsbedingungen, weswegen in einem Großteil der Produkte eine geringe Menge der Aldose vorhanden ist. Die Darstellung der *N*-substituierten Glycosylamine ausgehend von D-Ribose führt nicht zum gewünschten Produkt.

1-Alkylamino-1-desoxy-D-arabinosen

Bei den Umsetzungen mit D-Arabinose werden die Glycosylamine 1-Methylamino-1-desoxy-D-arabinose (**16**), 1-Ethylamino-1-desoxy-D-arabinose (**17**) und 1-Propylamino-1-desoxy-D-arabinose (**18**) erhalten. Die Hauptspezies ist jeweils die $^1\text{C}_4\text{-}\alpha$ -Pyranoseform mit einem Anteil von ca. 85 %. Als Nebenspezies treten die β -Pyranose (ca. 10 %) und die Furanosen (ca. 5 %) auf. Zur besseren Übersicht werden alle Isomere von **16** bis **18** in Abbildung 17 zusammengefasst. In Tabelle 10 sind die ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Kohlenstoffatome C1–C5 und des direkt an den Stickstoff gebundenen Kohlenstoffatoms (C_{alkyl}) angegeben. Aufgrund der starken Überlagerung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum werden einige Kopplungskonstanten nicht detektiert (Tabelle 11).

Von **16ap** und **17ap** werden farblose Kristalle erhalten. Die nicht literaturbekannten Kristallstrukturen zeigen jeweils die $^1\text{C}_4\text{-}\alpha$ -Pyranose, die auch in Lösung als Hauptspezies vorliegt. 1-Methylamino-1-desoxy- $^1\text{C}_4\text{-}\alpha$ -D-arabinopyranosid (**16ap**, Raumgruppe *C* 2) und 1-Ethylamino-1-desoxy- $^1\text{C}_4\text{-}\alpha$ -D-arabinose (**17ap**, Raumgruppe *P* 3₁) kristallisieren ohne Lösungsmittelmoleküle aus und bilden die in Tabelle 12 aufgeführten Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die Strukturen sind in Abbildung 18 mit ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkeln gezeigt.

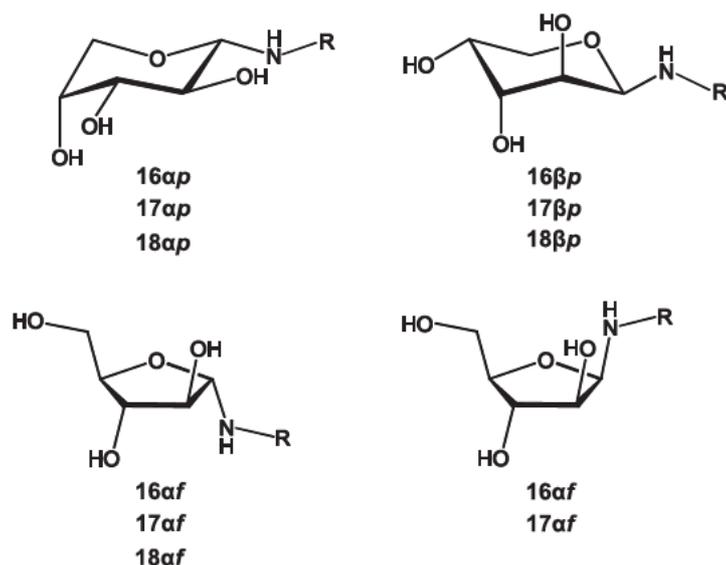


Abbildung 17: Die vier beobachteten Isomere der synthetisierten Alkylarabinoxylamine **16–18**. **16:** R = Me; **17:** R = Et; **18:** R = Pr.

Tabelle 10: Ausgewählte ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Alkylarabinoxylamine in D_2O bei RT.

	C1	C2	C3	C4	C5	C _{alkyl}
$^1\text{C}_4$ - α -D-Arap1NMe (16αp)	92.3	70.9	73.8	69.4	67.8	31.5
$^1\text{C}_4$ - α -D-Arap1NEt (17αp)	90.8	71.1	73.8	69.4	67.7	39.9
$^1\text{C}_4$ - α -D-Arap1NPr (18αp)	91.1	71.1	73.8	69.3	67.7	47.5
β -D-Arap1NMe (16βp)	95.1	70.3	70.3	66.2	63.0	31.7
β -D-Arap1NEt (17βp)	85.1	70.7	70.5	65.7	63.0	35.8
β -D-Arap1NPr (18βp)	85.4	70.7	70.5	65.7	63.0	43.0
α -D-Araf1NMe (16αf)	95.1	79.9	75.9	81.9	61.8	31.1
α -D-Araf1NEt (17αf)	93.7	80.3	76.0	81.9	61.8	39.7
α -D-Araf1NPr (18αf)	94.1	80.2	76.1	81.9	61.8	47.4
β -D-Araf1NMe (16βf)	92.8	77.2	76.3	83.0	62.5	32.3
β -D-Araf1NEt (17βf)	91.2	77.4	76.4	83.2	62.5	40.7

Tabelle 11: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Alkylarabinoxylamine.

^1H -NMR-Spektren gemessen in D_2O bei RT.

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5a}$	$^3J_{4,5b}$	$^2J_{5a,5b}$
$^1\text{C}_4$ - α -D-Arap1NMe (16αp)	8.6	9.5	3.5	2.3	1.3	-13.0
$^1\text{C}_4$ - α -D-Arap1NEt (17αp)	8.6	9.4	3.6	2.2	1.2	-12.9
$^1\text{C}_4$ - α -D-Arap1NPr (18αp)	8.5	9.4	3.6	2.2	1.2	-13.0
β -D-Arap1NMe (16βp)	2.6	6.2	-	-	-	-
β -D-Arap1NEt (17βp)	2.3	6.3	-	-	-	-
β -D-Arap1NPr (18βp)	2.2	-	-	-	-	-
α -D-Araf1NMe (16αf)	5.2	5.1	-	-	-	-
α -D-Araf1NEt (17αf)	5.1	-	-	-	-	-
α -D-Araf1NPr (18αf)	5.0	-	-	-	-	-

Ergebnisse

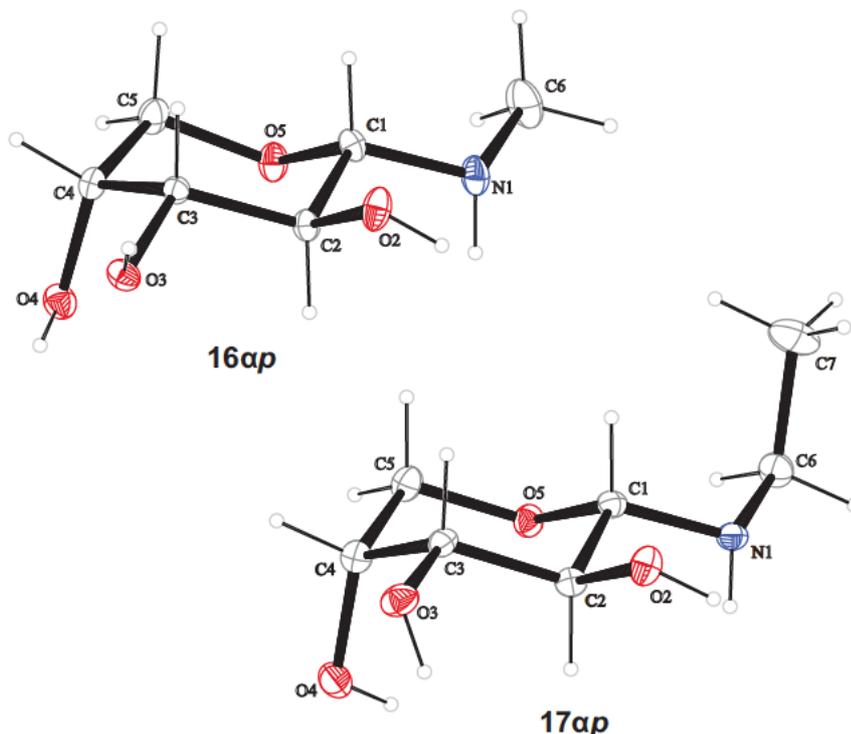


Abbildung 18: ORTEP-Darstellungen von **16ap** und **17ap**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): 1-Methylamino-1-desoxy-D-arabinopyranosid (**16ap**): O5–C1 1.4368(16), N1–C1 1.4324(18), C1–C2 1.5314(17), C2–C3 1.5199(18); C1–O5–C5 110.82(11), O5–C1–N1 110.36(11), O5–C1–C2 08.37(10), N1–C1–C2 110.65(10), C1–C2–C3 109.00(10), O3–C3–C2 110.67(10). Faltungsparemeter: O5–C1–C2–C3–C4–C5: $Q = 0.5694(17)$ Å, $\theta = 169.09(17)^\circ$, $\varphi = 213.1(9)^\circ$, Konformation 1C_4 . 1-Ethylamino-1-desoxy-D-arabinopyranosid (**17ap**): O5–C1 1.435(3), N1–C1 1.438(4), C1–C2 1.537(4), C2–C3 1.532(4); C1–O5–C5 113.4(2), O5–C1–N1 109.5(2), O5–C1–C2 109.1(2), N1–C1–C2 111.0(2), C1–C2–C3 107.6(2), O3–C3–C2 112.9(3). Faltungsparemeter: O5–C1–C2–C3–C4–C5: $Q = 0.596(4)$ Å, $\theta = 177.7(4)^\circ$, $\varphi = 298(9)^\circ$, Konformation 1C_4 .

Tabelle 12: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen von **16** (oben) und **17** (unten). D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
O2	H82	N1 ⁱ	2.8600(17)	0.82	2.05	169.2
O4	H84	O3	2.7011(15)	0.84	2.28	111.0
O3	H83	O3 ⁱⁱ	2.6828(11)	0.82	1.87	170.5
N1	H711	O2 ⁱⁱⁱ	3.184(3)	0.863(14)	2.39(2)	152(4)
O2	H82	O2 ^{iv}	2.913(3)	0.84	2.12	157.8
O3	H83	N1 ^v	2.851(4)	0.84	2.01	175.6
O4	H84	O3 ⁱⁱⁱ	2.897(3)	0.84	2.10	158.6

Symmetrieschlüssel: (i) $-x+1, y, -z+1$; (ii) $1.5-x, -0.5+y, -z$; (iii) $x, y, z+1$; (iv) $-y, +x-y, 0.3333+z$; (v) $-x+y, -x+1, z-1/3$.

1-Alkylamino-1-desoxy-D-xylosen

Bei den Umsetzungen mit D-Xylose wird jeweils die β -Pyranose-Spezies 1-Methylamino-1-desoxy- β -D-xylopyranosid (**19 β p**) und 1-Ethylamino-1-desoxy- β -D-xylopyranosid (**20 β p**) erhalten. Eine Nebenspezies kann aufgrund der schwachen Signale in den NMR-Spektren nicht charakterisiert werden, es wird vermutet, dass es sich um die α -Pyranose handelt. **19 β p** und **20 β p** sind in Abbildung 19 dargestellt. Die ^{13}C -NMR-Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind in Tabelle 13 und Tabelle 14 aufgeführt.

Von **19 β p** werden farblose Kristalle erhalten und die nicht literaturbekannte Kristallstruktur zeigt die β -Pyranose, die auch in Lösung als Hauptspezies vorliegt. Das Lyxose-Derivat kristallisiert in der Raumgruppe *P*1 mit zwei Formeleinheiten und zwei Molekülen Kristallwasser in der asymmetrischen Einheit aus. Die Aminogruppe, die Hydroxygruppen und die Kristallwassermoleküle bilden ein intermolekulares Wasserstoffbrückenbindungssystem aus (Tabelle 15). Die Struktur ist in Abbildung 20 mit ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkeln gezeigt.

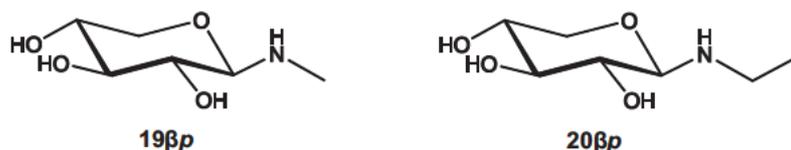


Abbildung 19: 1-Methylamino-1-desoxy- β -D-xylopyranosid (**19 β p**) und 1-Ethylamino-1-desoxy- β -D-xylopyranosid (**20 β p**).

Tabelle 13: Ausgewählte ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Alkylxylosylamine in D_2O bei RT.

	C1	C2	C3	C4	C5	C _{alkyl}
β -D-Xylp1NMe (19βp)	92.3	73.3	77.5	70.2	66.9	31.5
β -D-Xylp1NEt (20βp)	90.8	73.5	77.5	70.1	66.8	39.9

Tabelle 14: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Alkylxylosylamine. ^1H -NMR-Spektren gemessen in D_2O bei RT.

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5a}$	$^3J_{4,5b}$	$^2J_{5a,5b}$
β -D-Xylp1NMe (19βp)	8.9	9.0	9.1	5.5	11.0	-11.5
β -D-Xylp1NEt (20βp)	8.8	9.0	9.1	5.4	11.0	-11.4

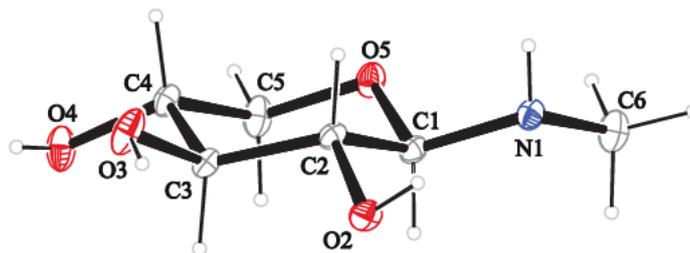


Abbildung 20: ORTEP-Darstellung von **19 β p** in der Kristallstruktur von **19** · H₂O. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): O5–C1 1.4314(14), N1–C1 1.4377(14), C1–C2 1.5316(15), C2–C3 1.5291(14); C1–O5–C5 110.14(9), O5–C1–N1 110.06(9), O5–C1–C2 109.89(9), N1–C1–C2 110.24(9), C1–C2–C3 111.69(8), O3–C3–C2 108.34(9). Faltungsparameter: O5–C1–C2–C3–C4–C5: $Q = 0.5687(12)$ Å, $\theta = 12.68(12)^\circ$, $\varphi = 349.0(6)^\circ$, Konformation 4C_1 .

Tabelle 15: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen von **19**. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
O92	H922	O4 ⁱ	3.0184(17)	0.86(2)	2.20(2)	161(3)
N2	H721	O6 ⁱⁱ	3.1860(14)	0.868(13)	2.332(14)	168(2)
O2	H82	N2 ⁱⁱⁱ	2.7699(13)	0.84	1.93	174.2
O3	H83	O7 ^{iv}	2.7194(14)	0.84	1.89	171.5
O4	H84	O8 ^v	2.7396(14)	0.84	1.90	173.3
O6	H86	N1 ^{vi}	2.7733(14)	0.84	1.96	162.2
O91	H912	O2 ^{vi}	2.7802(13)	0.848(19)	1.944(19)	168(3)
O7	H87	O92 ^{vii}	2.6616(15)	0.84	1.91	148.7
O8	H88	O91 ^{viii}	2.6734(14)	0.84	1.85	165.2
O91	H911	O3 ^{ix}	2.8715(14)	0.852(19)	2.022(19)	175(3)
O92	H921	O4	2.8739(17)	0.85(2)	2.03(2)	170(5)

Symmetrieschlüssel: (i) $x-1, y, z$; (ii) $x+1, y, z$; (iii) $x, y+1, z$; (iv) $x, y+1, z-1$; (v) $x, y, z-1$; (vi) $x, y-1, z$; (vii) $x, y-1, z+1$; (viii) $x, y, z+1$; (ix) $x-1, y-1, z$.

1-Alkylamino-1-desoxy-D-lyxosen

Wird D-Lyxose mit verschiedenen Aminen umgesetzt, werden jeweils die β -Pyranose und die 1C_4 - α -Pyranose in einem Molverhältnis von 3:1 erhalten. Dieses Verhältnis verändert sich nicht in basischem Deuteriumoxid. Es werden die Alkyllyxosylamine 1-Methylamino-1-desoxy-D-lyxose (**21**), 1-Ethylamino-1-desoxy-D-lyxose (**22**), 1-Propylamino-1-desoxy-D-lyxose (**23**), 1-(*tert*-Butylamino)-1-desoxy-D-lyxose (**24**) dargestellt. Die Verbindungen sind in Abbildung

21 zusammengefasst. Die ^{13}C -NMR-Verschiebungen und Kopplungskonstanten der beiden Anomere sind in Tabelle 17 und Tabelle 18 aufgeführt.

21 β p kristallisiert in Form von farblosen Stäbchen ohne Lösungsmittelmoleküle. Die nicht literaturbekannte Struktur in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ ist in Abbildung 22 mit ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkeln gezeigt. In der asymmetrischen Einheit liegen zwei Formeleinheiten vor, die die in Tabelle 16 aufgeführten Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden.

Werden **22** bzw. **23** in Deuteriumoxid gelöst und mit einem Äquivalent Natriumhydroxid für mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt, so sind in den ^{13}C -NMR-Spektren neue Signale zu sehen. Diese sind aufgrund ihrer Lage bei 160–180 ppm ein Indiz für offenkettige Iminformen. Auch die DEPT-Spektren zeigen, dass es sich bei den Signalen zwischen 170 und 180 ppm um CH-Gruppen handelt. Deswegen wird davon ausgegangen, dass im basischen Milieu die offenkettige Iminform, bei der die Aminogruppe deprotoniert vorliegt, ausgebildet wird.

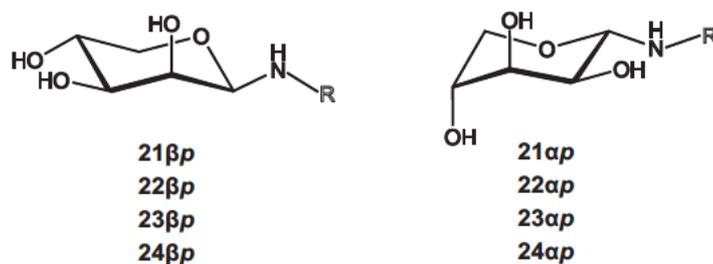


Abbildung 21: Die beobachteten Anomere der synthetisierten Alkyllyxosylamine. **21:** R = Me; **22:** R = Et; **23:** R = Pr; **24:** R = *t*-Bu.

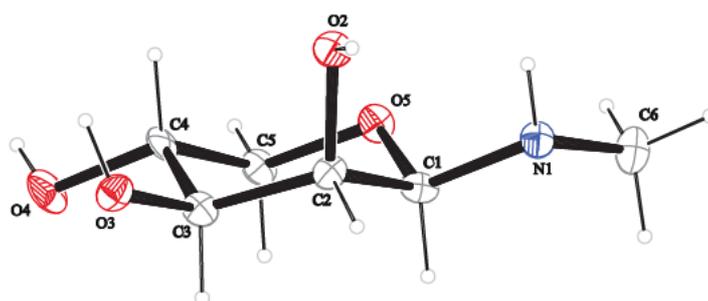


Abbildung 22: ORTEP-Darstellung von 1-Methylamino-1-desoxy-D-lyxopyranosid **21 β p**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): O5–C1 1.443(4), N1–C1 1.444(4), C1–C2 1.523(5), C2–C3 1.522(5); C1–O5–C5 111.0(3), O5–C1–N1 109.2(3), O5–C1–C2 110.8(3), N1–C1–C2 108.8(3), C1–C2–C3 111.0(3), O3–C3–C2 111.7(2). Faltungsparemetri: O5–C1–C2–C3–C4–C5: $Q = 0.573(4)$ Å, $\theta = 3.3(4)^\circ$, $\varphi = 308(5)^\circ$, Konformation 4C_1 ; O9–C7–C8–C9–C10–C11: $Q = 0.559(4)$ Å, $\theta = 10.57^\circ$, $\varphi = 22(2)^\circ$, Konformation 4C_1 .

Ergebnisse

Tabelle 16: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen von **21**. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D \cdots A	D-H	H \cdots A	D-H \cdots A
O2	H82	O7 ⁱ	2.785(3)	0.83	2.00	156.7
O4	H84	O4 ⁱⁱ	2.649(2)	0.84	1.82	166.9
O6	H86	O3 ⁱⁱⁱ	2.806(3)	0.74	2.13	152.2
O7	H87	O6 ^{iv}	2.811(4)	0.87	2.03	148.5
O8	H88	N1 ^v	2.790(4)	0.92	1.88	169.2
O6	H86	O3 ^{vi}	2.806(3)	0.74	2.13	152.2
O3	H83	N2 ^{vii}	2.793(4)	0.85	1.95	169.5

Symmetrieschlüssel: (i) $-x+1, y-0.5, -z+1$ (ii) $-x, 0.5+y, 1-z$ (iii) $x, 1+y, -1+z$ (iv) $-x+1, y-0.5, -z$ (v) $-x+1, y+0.5, -z+1$ (vi) $x, y+1, z-1$ (vii) $x, y, z+1$.

Tabelle 17: Ausgewählte ¹³C-NMR-Verschiebungen (δ /ppm) der Alkyllyxosylamine in D₂O bei RT.

	C1	C2	C3	C4	C5	C _{alkyl}
¹ C ₄ - α -D-Lyxp1NMe (21ap)	89.1	69.3	71.1	69.2	64.7	31.3
¹ C ₄ - α -D-Lyxp1NEt (22ap)	87.6	69.4	71.1	69.2	64.6	39.7
¹ C ₄ - α -D-Lyxp1NPr (23ap)	87.9	69.4	71.1	69.3	64.7	47.3
¹ C ₄ - α -D-Lyxp1NtBu (24ap)	84.2	69.8	71.1	69.5	64.8	47.7
β -D-Lyxp1NMe (21βp)	89.7	71.4	74.4	67.2	67.0	31.6
β -D-Lyxp1NEt (22βp)	87.8	71.6	74.5	67.2	67.1	39.6
β -D-Lyxp1NPr (23βp)	88.2	71.6	74.5	67.2	67.0	47.1
β -D-Lyxp1NtBu (24βp)	85.2	71.2	74.7	67.1	66.5	47.7

Tabelle 18: Kopplungskonstanten (³J_{H,H} und ²J_{H,H} in Hz) der Alkyllyxosylamine. ¹H-NMR-Spektren gemessen in D₂O bei RT.

	³ J _{1,2}	³ J _{2,3}	³ J _{3,4}	³ J _{4,5a}	³ J _{4,5b}	² J _{5a,5b}
¹ C ₄ - α -D-Lyxp1NMe (21ap)	6.8	2.5	-	-	4.7	-13.3
¹ C ₄ - α -D-Lyxp1NEt (22ap)	6.7	2.8	-	-	4.8	-13.6
¹ C ₄ - α -D-Lyxp1NPr (23ap)	6.8	2.2	3.7	-	4.7	-13.5
¹ C ₄ - α -D-Lyxp1NtBu (24ap)	7.5	-	-	-	4.6	-
β -D-Lyxp1NMe (21βp)	0.8	1.9	9.6	5.4	10.9	-11.2
β -D-Lyxp1NEt (22βp)	0.7	2.9	9.6	5.6	10.9	-11.2
β -D-Lyxp1NPr (23βp)	1.0	2.7	9.5	5.7	10.9	-11.5
β -D-Lyxp1NtBu (24βp)	0.8	3.5	9.6	5.5	10.5	-11.3

1-Alkylamino-1-desoxy-D-glucosen

Bei den Umsetzungen mit D-Glucose zeigen die NMR-Spektren als Hauptspezies die β -Pyranoseform der Produkte und nur einen sehr geringen Anteil der Aldose. Es werden die Alkylglucosylamine 1-Methylamino-1-desoxy-D-glucose (**25**), 1-Ethylamino-1-desoxy-D-glucose (**26**), 1-Propylamino-1-desoxy-D-glucose (**27**), 1-(*tert*-Butylamino)-1-desoxy-D-glucose (**28**) erhalten.

Die Nebenspezies weisen nur geringe Anteile auf und stellen vermutlich α -Pyranosen dar. Aufgrund der geringen Mengen ist die NMR-spektroskopische Charakterisierung nicht eindeutig möglich. Die Verbindungen **25 β p**, **26 β p**, **27 β p** und **28 β p** sind in Abbildung 23 dargestellt. Die NMR-Daten sind in Tabelle 19 und Tabelle 20 zusammengefasst.

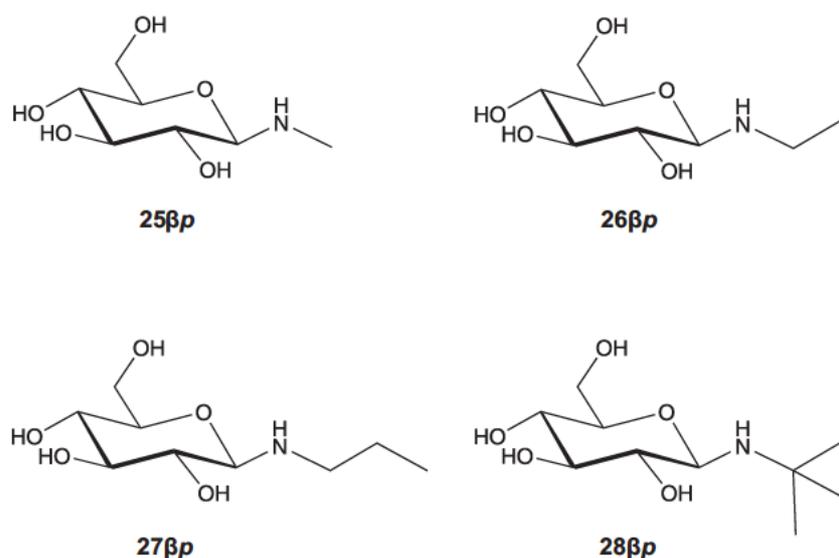


Abbildung 23: Die synthetisierten 1-Alkylamino-1-desoxy-D-glucosylamine **25–28**.

Tabelle 19: Ausgewählte ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Alkylglucosylamine in D_2O bei RT.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C _{alkyl}
β -D-Glcp1NMe (25βp)	91.6	73.6	77.8	70.9	77.7	61.7	31.7
β -D-Glcp1NEt (26βp)	89.9	73.7	77.4	70.6	77.5	61.5	40.0
β -D-Glcp1NPr (27βp)	90.2	73.7	77.5	70.6	77.4	61.5	47.6
β -D-Glcp1N <i>t</i> Bu (28βp)	86.6	73.8	77.6	70.7	76.9	61.7	51.0

Tabelle 20: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Alkylglucosylamine. ^1H -NMR-Spektren gemessen in D_2O bei RT.

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6a}$	$^3J_{5,6b}$	$^2J_{6a,6b}$
β -D-Glcp1NMe (25βp)	8.9	9.0	9.0	9.8	2.1	5.5	-12.3
β -D-Glcp1NEt (26βp)	8.8	9.0	8.8	9.7	1.9	5.0	-12.0
β -D-Glcp1NPr (27βp)	8.8	9.0	9.0	9.7	1.9	5.3	-12.4
β -D-Glcp1N <i>t</i> Bu (28βp)	8.8	8.9	8.8	9.6	1.9	5.5	-12.3

2.1.3 2-Acetamido-1-amino-1,2-dideoxy-D-glycosen

Die Synthese der 2-Acetamido-1-amino-1,2-dideoxy-D-glycosen erfolgt ausgehend von den 2-Acetamido-2-dideoxy-D-glycosen mit Ammoniumcarbammat in Methanol. Die von *Shibaev et al.*^[44] für das D-Glucose-Derivat beschriebene Synthese wird auf die D-Galactose- und D-Mannose-Derivate übertragen. Der in Lösung vorliegende Ammoniak substituiert die Hydroxygruppe am anomeren Kohlenstoffatom und es wird das Carbamatsalz des jeweiligen Produktes gebildet. Dieses fällt bei Lagerung bei 4 °C als farbloser Feststoff aus. Durch leichtes Erwärmen des Pulvers in Methanol und Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird die 2-Acetamido-1-amino-1,2-dideoxy-D-glycose erhalten, die in der β -Pyranoseform vorliegt. Es werden die Verbindungen 2-Acetamido-1-amino-1,2-dideoxy- β -D-glucose (**29 β p**), 2-Acetamido-1-amino-1,2-dideoxy- β -D-galactose (**30 β p**) und 2-Acetamido-1-amino-1,2-dideoxy- β -D-mannose (**31 β p**) dargestellt. Diese sind in Abbildung 24 gezeigt. Bei den Synthesen von **29** und **30** werden gute Ausbeuten von 84 % und 77 %, bei ersten Synthesen von **31** geringere Ausbeuten von maximal 50 % erreicht. Die ¹³C-NMR-Verschiebungen und Kopplungskonstanten von **29–31** sind in Tabelle 21 und Tabelle 22 aufgeführt. Wird **29 β p** in Deuteriumoxid gelöst und einen Monat bei Raumtemperatur gelagert, zeigen die NMR-Spektren weder Signale der Hydrolyseprodukte noch anderer Isomere. Auch nach mehreren Stunden Rühren in basischem Deuteriumoxid ist keine Veränderung in den NMR-Spektren zu sehen. Die Anfälligkeit für Hydrolyse ist demnach sehr viel geringer als bei den Glycosylaminen **1–28**.

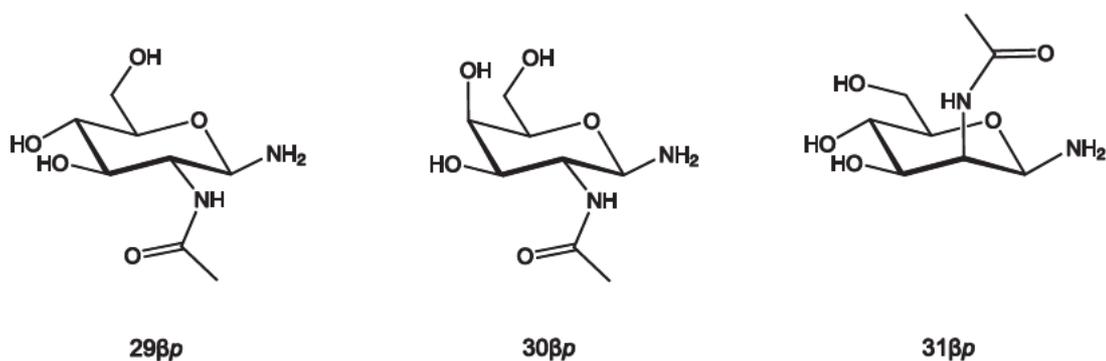


Abbildung 24: Die synthetisierten 2-Acetamido-1-amino-1,2-dideoxy-D-glycosen **29**, **30** und **31**.

Tabelle 21: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der 2-Acetamido-1-amino-1,2-dideoxy-D-glycosen **29–31** in D_2O und $\text{DMSO-}d_6$ (*) bei RT.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	CO	CH₃
$\beta\text{-D-Glcp1N2NAc}$ (29βp)	84.9	57.0	75.2	70.7	77.5	61.5	175.3	22.9
$\beta\text{-D-Glcp1N2NAc}^*$ (29βp)	85.6	56.8	74.9	71.1	77.6	61.4	169.9	23.1
$\beta\text{-D-Galp1N2NAc}$ (30βp)	85.2	53.8	72.3	68.6	76.6	61.8	175.5	23.0
$\beta\text{-D-Manp1N2NAc}$ (31βp)	82.5	54.7	73.5	67.3	78.0	61.1	176.2	22.6

Tabelle 22: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der 2-Acetamido-1-amino-1,2-dideoxy-D-glycosen. ^1H -NMR-Spektren gemessen in D_2O und $\text{DMSO-}d_6$ (*) bei RT.

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6a}$	$^3J_{5,6b}$	$^2J_{6a,6b}$
$\beta\text{-D-Glcp1N2NAc}$ (29βp)	9.2	10.0	8.8	-	≈ 1	-	-11.3
$\beta\text{-D-Glcp1N2NAc}^*$ (29βp)	8.6	8.8	-	-	≈ 1	3.1	-11.6
$\beta\text{-D-Galp1N2NAc}$ (30βp)	9.2	11.1	3.3	1.1	7.7	4.5	-
$\beta\text{-D-Manp1N2NAc}$ (31βp)	1.5	4.4	9.8	10.0	2.4	4.8	-12.2

2.2 Synthese der Komplexe mit Palladium(II)

Palladium(II)-Komplexe ermöglichen einen einfachen Zugang zur Analyse koordinationschemischer Fragestellungen und wurden deshalb für die Untersuchung von Kohlenhydraten, Aminoazuckern, Aminosäuren und Aminoazuckersäuren eingesetzt. Bei der Verwendung von C_2 -symmetrischen Hilfsliganden ist die NMR-spektroskopische Charakterisierung gut geeignet und wird in besonderen Fällen durch Röntgenstrukturanalyse ergänzt. Mit Hilfe dieser Ergebnisse wurden Regeln für das Koordinationsverhalten der Biomoleküle gegenüber Palladium(II) aufgestellt.^[5a, 45]

Im Vergleich zu anderen Biomolekülen sind die Glycosylamine verhältnismäßig wenig untersucht und erste Regeln sollen erweitert werden.^[39] Dafür werden in dieser Arbeit die Palladium(II)-Reagenzien Pd-en, Pd-tmen und Pd-chxn verwendet. Diese liegen als Dihydroxido-Komplexe mit dem jeweiligen Hilfsliganden in Lösung vor und sind in Abbildung 25 dargestellt. Da die Hilfsliganden en (Ethan-1,2-diamin), tmen (*N,N,N',N'*-tetramethylethan-1,2-diamin) und chxn ((1*R*,2*R*)-1,2-Diaminocyclohexan) C_2 -Symmetrie aufweisen, werden bei den Umsetzungen mit Glycosylaminen keine Stereoisomere gebildet. Die ^{13}C -NMR-Signale der Hilfsliganden sind im Allgemeinen nicht mit den Zuckerligandsignalen überlagert. Bei Verwendung von Pd-tmen kommt es jedoch vor, dass das Signal der CH_2 -Gruppe des Zuckers unter den Signalen der Methylen-Kohlenstoffatome des tmen-Liganden liegt.

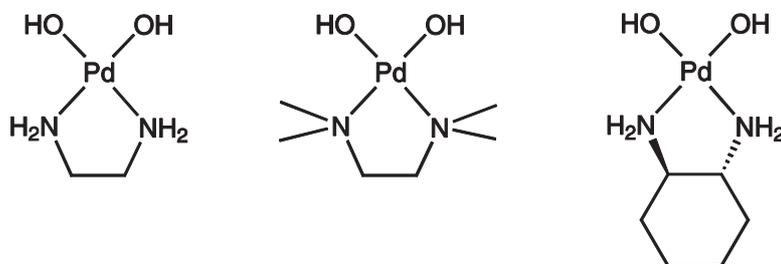


Abbildung 25: Die verwendeten Palladium(II)-Reagenzien mit den Hilfsliganden en (Ethan-1,2-diamin), tmen (*N,N,N',N'*-tetramethylethan-1,2-diamin) und chxn ((1*R*,2*R*)-1,2-Diaminocyclohexan).

Bei den Umsetzungen mit den Dihydroxido-Palladium(II)-Reagenzien werden verschieden viele Äquivalente Iodsaure hinzugegeben, um einen Teil der Hydroxidfunktionen zu neutralisieren. Außerdem wird so der pH-Wert in einen Bereich von 8–9 gebracht, in welchem die Hydrolyse nur langsam abläuft. Die Komplexe der Glycosylamine mit den Palladium(II)-Reagenzien sind einfach positiv geladen: die Aminogruppe oder Alkylaminogruppe fungiert als Neutralligand und die benachbarte Hydroxyfunktion oder Acetamidogruppe liegt deprotoniert vor. In den Abbildungen in dieser Arbeit werden die Palladium(II)-Fragmente mit den jeweiligen Hilfsliganden durch das rote Symbol [Pd] dargestellt.

Nach erfolgter Reaktion wird zuerst die Konfiguration und Konformation des Aminozuckerliganden aufgeklärt. Anschließend wird die Koordination des Metallfragments mit Hilfe der charakteristischen Verschiebung (*coordination induced shift*, CIS) der ^{13}C -NMR-Signale des Zuckerliganden ermittelt. Die CIS-Werte des C1-Signals der unsubstituierten Glycopyranosylamine weisen Werte von etwa 1–3 ppm auf. Liegt eine Alkylaminogruppe vor, so sinkt der CIS-Wert von C1 und zusätzlich wird ein CIS des Signals des direkt gebundenen Kohlenstoffatoms der Alkylgruppe (C_{alkyl}) detektiert. Die Signale der Methylamino-tragenden C1-Atome weisen CIS-Werte von 1–2 ppm auf, die Signale der Ethylamino-tragenden C1-Atome zeigen CIS-Werte von 0 ppm bis –2 ppm. Die CIS-Werte der Signale der Methylgruppen liegen bei 5–6 ppm, die von Methylenkohlenstoffatomen der Ethylgruppen bei 2–3 ppm. Bei Ribofuranosylamin liegt der CIS-Wert von C1 bei 5.6 ppm. Das Signal des Kohlenstoffatoms C2 weist aufgrund der Nachbarschaft zum C1 ebenfalls einen leicht verringerten CIS-Wert auf, der bei monometallierten Komplexen Werte von 5–7 ppm annimmt. In dimetallierten Komplexen steigt der CIS-Wert von C2 im Vergleich zum monometallierten Komplex um 1–2 ppm. Die Signale der Kohlenstoffatome C3 und C4 zeigen CIS-Werte um 10 ppm.

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

In den Arbeiten von Schwarz^[39] wurden die ersten Aminopolyol-Komplexe mit einfachen Modellverbindungen synthetisiert. Diese Amino-Polyole, wie zum Beispiel (1*S*,2*S*)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol, weisen keine reduzierenden Eigenschaften auf und erleichtern deswegen den Zugang zu Komplexen. Diese und ähnliche Modellverbindungen zeigten, dass erste vorhergesagte Koordinationsmuster der Amino-Polyole auch im Experiment zu beobachten waren. So wird die Aminogruppe erwartungsgemäß in die Koordination mit einbezogen. Bei der Umsetzung von (1*S*,2*S*)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol mit Pd-chxn liegen in Lösung zwei Komplexe nebeneinander vor. Hauptspezies ist der Komplex $[\text{Pd}(\text{chxn})(1*S*,2*S*-1\text{-Ph-Glyc}2\text{N}1\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^1,\kappa\text{N}^2)]^+$ (**32**) bei dem die Koordination über O1 und N2 erfolgt. Als Nebenspezies liegt $[\text{Pd}(\text{chxn})(1*S*,2*S*-1\text{-Ph-Glyc}2\text{N}3\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^2,\kappa\text{O}^3)]^+$ (**33**) vor, wobei hier die Bindung über N2 und O3 erfolgt. Das molare Verhältnis von **32** zu **33** beträgt ca. 7:1, wobei der Anteil von **32** größer ist als bei der Umsetzung mit Pd-en. In beiden Fällen wird die Koordination über O1 bevorzugt, da die Deprotonierung dieser Hydroxygruppe aufgrund der benachbarten Phenylgruppe begünstigt ist.

Nach Überschichtung der gelben Lösung mit Aceton und Lagerung bei 4 °C, fallen nach mehreren Wochen Kristalle in Form von gelben Stäbchen aus. Der einfach positiv geladene Komplex **32** kristallisiert mit einem Chlorid-Gegenion und drei Kristallwassermolekülen in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ aus. Die Struktur von $[\text{Pd}(\text{chxn})(1*S*,2*S*-1\text{-Ph-Glyc}2\text{N}1\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{O}^1,\kappa\text{N}^2)]\text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**32Cl** · 3 H₂O) ist in Abbildung 26 zu sehen. Die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 23 aufgeführt.

Ergebnisse

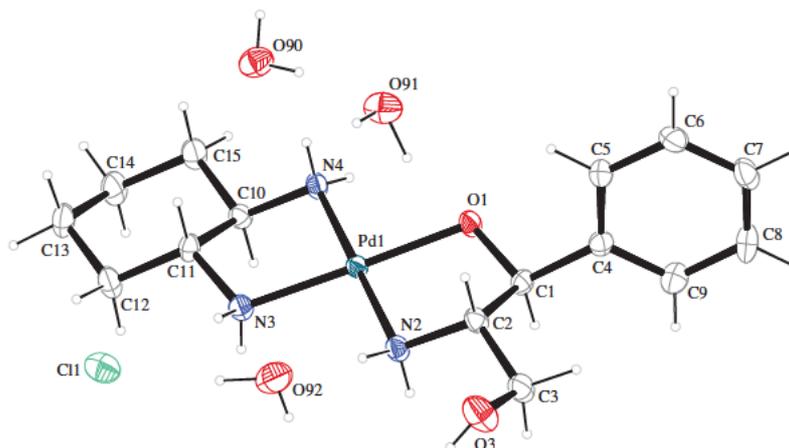


Abbildung 26: ORTEP-Darstellung von $[\text{Pd}(\text{chxn})(1S,2S\text{-}1\text{-Ph-Glyc}2\text{N}1\text{H-}1\text{-}\kappa\text{O}^1,\kappa\text{N}^2)]\text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ($32\text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$). Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Pd1–O1 2.013(2), Pd1–N2 2.033(3), Pd1–N3 2.039(3), Pd1–N4 2.046(3); O1–Pd1–N2 83.52(11), O1–Pd1–N3 178.60(14), N2–Pd1–N3 97.00(11), O1–Pd1–N4 96.43(11), N2–Pd1–N4 178.74(17), N3–Pd1–N4 83.08(13), O1–C1–C2–N2 52.3(4), N4–C10–C11–N3 –55.2(4).

Tabelle 23: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in $32\text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
N2	H722	O92	3.034(5)	0.84(5)	2.20(5)	177(4)
N4	H741	O90	2.998(5)	0.84(5)	2.21(5)	158(4)
O91	H911	O1	3.121(4)	1.00(6)	2.20(6)	153(4)
O90	H901	O91	2.725(4)	0.86(5)	1.88(5)	171(5)
N2	H721	O92 ⁱ	3.023(5)	0.89(4)	2.17(5)	158(3)
N4	H742	O90 ⁱ	3.046(5)	0.77(4)	2.29(4)	168(3)
N4	H741	O91 ⁱⁱ	3.105(4)	0.84(5)	2.60(4)	120(4)
O91	H912	O1 ⁱⁱⁱ	2.751(4)	0.77(6)	2.00(6)	163(5)
O90	H902	O1 ^{iv}	2.893(4)	0.83(6)	2.07(6)	171(6)

Symmetrieschlüssel: (i) $x + 1, y, z$; (ii) $x + 0.5, -y + 0.5, -z + 1$; (iii) $x - 1, y, z$; (iv) $x - 0.5, -y + 0.5, -z + 1$.

2.2.2 D-Glycosylamine

Im folgenden Kapitel werden die in dieser Arbeit durchgeführten Umsetzungen der D-Glycosylamine mit Pd-tmen, Pd-chxn und Pd-en vorgestellt. Die Ergebnisse werden außerdem mit den von Schwarz^[39] erfolgten Untersuchungen der D-Glycosylamine verglichen.

Im Allgemeinen zeigen die D-Glycosylamine eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Hydrolyse bei zu stark saurem oder zu stark basischem pH-Wert. Deshalb werden die Iodsäureäquivalente so variiert, dass das Ausmaß der Hydrolyse möglichst gering ist. Außerdem werden die Reaktionen bei 4 °C durchgeführt, was die Hydrolyse und die Reduktion des Palladium(II)

verlangsamt. Die Reaktionslösungen werden bis zur Messung der NMR-Spektren bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert.

Bei D-Glycosylaminen liegt, wie bei den Aldosen auch, Tautomerie in wässriger Lösung vor. Darauf basierend steht für die Metallsonden für jedes D-Glycosylamin eine Ligandenbibliothek mit fünf Spezies für die Koordination zur Verfügung. In wässrigen Lösungen der Aminozucker können jedoch nicht alle Isomere detektiert werden (siehe Kapitel 2.1.1). In den meisten Fällen koordiniert jedoch die in Lösung als Hauptspezies befindliche Pyranose.

Die Komplexe werden mit Hilfe der NMR-Spektroskopie, der *Karplus*-Beziehung und der berechneten CIS-Werte charakterisiert. Diese liegen für das anomere Kohlenstoffatom C1 üblicherweise bei 1–3 ppm, für C2 bei 5–8 ppm und für C3 und C4 bei 10 ppm. Die Zusammensetzungen der erhaltenen Lösungen werden durch Angabe der prozentualen Anteile der einzelnen Edukte und Produkte verdeutlicht. Soweit möglich wurden diese Werte mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektren bestimmt. Aufgrund von Überlagerungen war diese Vorgehensweise in einigen Fällen nicht praktikabel.

D-Arabinosylamin

D-Arabinosylamin (**1**) liegt in wässriger Lösung hauptsächlich als $^1\text{C}_4\text{-}\alpha$ -Pyranose vor und bei Zugabe von Palladium(II)-Fragmenten werden nur Komplexe mit diesem Anomer ausgebildet. Auch die Signale der $^4\text{C}_1\text{-}\beta$ -Pyranose und beider Furanosen sind in den NMR-Spektren der wässrigen Lösung zu sehen, diese Isomere liegen jedoch nur in geringen Mengen vor. Eine Koordination an die β -Pyranose und β -Furanose wäre möglich, sie wird jedoch nicht beobachtet.

Wird **1** mit Pd-tmen und Iodsäure im molaren Verhältnis von 1:1:1.5 umgesetzt, wird als Hauptspezies der monometallierte Komplex $[\text{Pd}(\text{tmen})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**34**) erhalten (95 %). Die restlichen 5 % stellen freie D-Arabinose dar, die durch Hydrolyse von **1** entstanden ist.

Wird der Palladium(II)-Anteil auf zwei Äquivalente erhöht, so werden der monometallierte Komplex **34** und der dimetallierte Komplex $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1N2,3,4H}_{-3}\text{-}1\kappa\text{N}^1, 1\kappa\text{O}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$ (**35**) in gleichen Anteilen erhalten. Bei dieser Umsetzung wird auch der Anteil der Iodsäure auf 1.5 Äquivalente erhöht, um den pH-Wert zu senken und starke Hydrolyse zu verhindern. Deswegen liegt der dimetallierte Komplex **35** nicht als Hauptspezies vor. Die Ermittlung der Konfiguration erfolgt mit Hilfe der Kopplungskonstanten, die in Tabelle **25** aufgelistet sind. Das Koordinationsmuster wird durch die erhaltenen CIS-Werte von 1.2 bzw. 1.6 ppm für C1, 5.3 bzw. 10.2 ppm für C2 und 11.3 bzw. 9.2 ppm für C3 und C4 bestätigt. Die hier mit Pd-tmen erhaltenen Komplexe entsprechen den bereits charakterisierten Komplexen mit Pd-en.^[39] Die ^{13}C -NMR-Verschiebungen sind in Tabelle 24 zusammengestellt und die graphische Darstellung der erhaltenen Komplexe zeigt Abbildung 27.

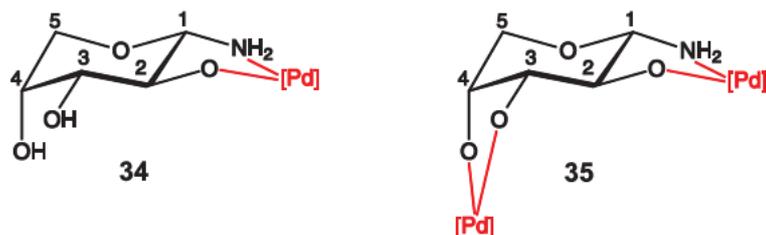


Abbildung 27: Die Produkte der Umsetzungen von **1** mit Pd-tmen, die Komplexe **34** und **35**.

Tabelle 24: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe **34** und **35** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden **1ap** in D_2O . Die relativen Verschiebungen sind als $\Delta\delta$ (CIS) angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebundenen Kohlenstoffatomen sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5
$^1\text{C}_4$ - α -D-Arap1N (1ap)	δ	86.6	72.6	73.6	69.5	67.9
34	δ	88.2	77.9	75.1	68.6	70.3
	$\Delta\delta$	1.6	5.3	1.6	-0.9	2.4
35	δ	87.8	82.8	84.9	78.7	69.5
	$\Delta\delta$	1.2	10.2	11.3	9.2	1.6

Tabelle 25: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe **34** und **35** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O .

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5a}$	$^3J_{4,5b}$	$^2J_{5a,5b}$
$^1\text{C}_4$ - α -D-Arap1N (1ap)	8.7	9.6	3.5	2.1	2.5	-13.0
34	9.2	9.8	3.1	1.8	1.1	-13.0
35	9.2	9.0	-	1.4	1.3	-12.9

D-Ribosylamin

Bei der Synthese von D-Ribosylamin (**2**) ist die Zusammensetzung des Produkts abhängig von den gewählten Lösungsmittelmengen. Bei den Umsetzungen der erhaltenen Feststoffe werden meist die gleichen Komplexe, jedoch in unterschiedlichen molaren Verhältnissen zueinander, erhalten. Eine Ausnahme ist der zum ersten mal beobachtete Komplex $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Ribf1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**36**). Dieser tritt nur bei Umsetzungen auf, in denen α -D-Ribofuranosylamin (**2af**) eingesetzt wurde.

Wird **2** mit Pd-en und Iodsäure im molaren Verhältnis von 1:1.3:0.7 umgesetzt werden die zwei Komplexe $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Ribp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**37**) und $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Ribp1N2,3,4H}_{-3-1}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$ (**38**) erhalten. **37** stellt mit einem leicht höheren Anteil die Hauptspezies dar.

Wird die Menge des Palladium(II)-Fragments auf zwei Äquivalente erhöht, zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum fünf Spezies. Zwei dieser Spezies können nicht identifiziert werden. Bei den anderen drei Spezies handelt es sich um $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Ribf1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**36**), $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Ribp1N2,3,4H}_{-3}\text{-}1\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$ (**38**) und $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\alpha\text{-D-Ribp1N2H}_{-1}\text{-}1\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$ (**39**), die im Verhältnis von 1:19:3 vorliegen. **36** ist der erste charakterisierte Furanosekomplex des D-Ribosylamins mit Pd^{II} . Die Charakterisierung gelingt unter anderem anhand der ^{13}C -NMR-Verschiebung des C4-Atoms. Dieses zeigt mit einer Verschiebung von 83 ppm eine Furanosespezies an. Die Berechnung der CIS-Werte im Vergleich zu beiden Edukt-Furanosen **2 β f** und **2 α f** ergibt die Koordination des Palladium(II) über N1/O2. Dies ist jedoch nur möglich, wenn die Aminogruppe und die benachbarte Hydroxyfunktion *cis* zueinander stehen, was in der α -Furanoseform der Fall ist.

Bei **39** wird davon ausgegangen, dass es sich um den dimetallierten Komplex der α -Pyranose handelt. Der analoge Komplex wurde in Pd-tmen beobachtet und die Lagen der ^{13}C -NMR-Signale stimmen überein. Außerdem tritt **39** nur bei Umsetzungen mit zwei Äquivalenten Palladium(II) auf, weswegen auf einen dimetallierten Komplex geschlossen wird. Es ist nicht möglich die CIS-Werte zu berechnen, da die α -Pyranose im Edukt in der $^1\text{C}_4$ -Konformation und im Komplex in der $^4\text{C}_1$ -Konformation vorliegt.

Durch Erhöhung der Säureäquivalente werden bei gleichbleibender Menge Pd-en die oben genannten Komplexe in anderen molaren Verhältnissen erhalten. So wird **39** bei einem molaren Verhältnis von 1:2:1.5 nicht mehr beobachtet und der Anteil von **38** liegt nur noch bei ca. 37 %. Der Grund dafür ist die Neutralisation der Base durch die zugegebene Iodsäure. Für die Deprotonierung der Hydroxygruppen an C3 und C4 steht somit weniger Base zur Verfügung. Deshalb ist die Koordination eines zweiten Palladium-Fragments nur bei einem geringeren Anteil von **2** möglich.

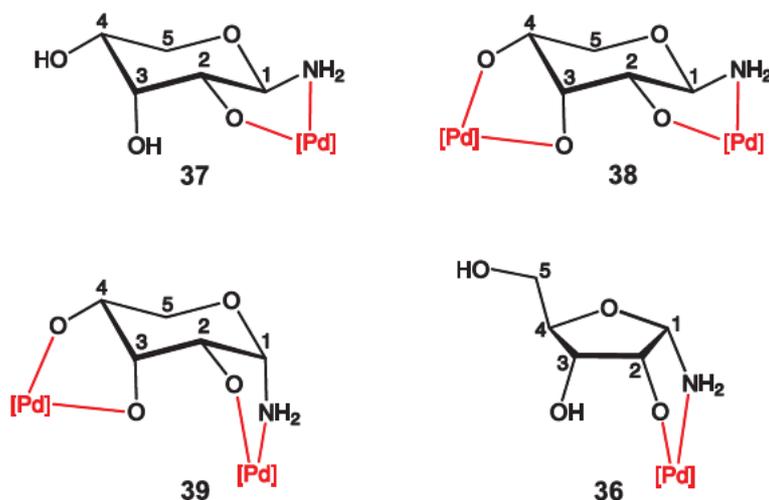


Abbildung 28: Die Produkte der Umsetzungen von **2** mit Pd-en, die Komplexe **36**–**39**.

Tabelle 26: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe **36–39** im Vergleich zu den unkomplexierten Liganden **2 α f** und **2 β p** in D_2O . Die relativen Verschiebungen sind als $\Delta\delta$ (CIS) angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebundenen Kohlenstoffatomen sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5
α -D-Ribf1N (2αf)	δ	86.6	72.2	71.6	81.2	62.0
36	δ	92.2	82.1	74.6	82.9	62.7
	$\Delta\delta$	5.6	9.9	3.0	1.7	0.7
	δ	82.4	71.9	71.0	67.4	63.9
β -D-Ribp1N (2βp)	δ	84.3	78.6	72.1	66.6	64.7
	$\Delta\delta$	1.9	6.7	1.1	-0.8	0.8
	δ	84.4	78.3	83.2	76.7	68.1
38	$\Delta\delta$	2.0	6.4	12.2	9.3	4.2
	δ	85.0	70.9	82.0	76.0	60.6

Tabelle 27: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe **36–39** im Vergleich zu den unkomplexierten Liganden in D_2O .

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5a}$	$^3J_{4,5b}$	$^2J_{5a,5b}$
α -D-Ribf1N (2αf)	3.1	4.5	4.5	2.7	-	-
36	6.1	0.8	4.9	5.1	7.6	-11.2
β -D-Ribp1N (2βp)	8.7	2.9	2.9	5.2	11.0	-11.0
37	9.2	-	2.6	5.4	11.0	-11.1
38	9.5	≈ 2	≈ 2	5.2	10.6	-11.1
39	5.0	3.1	3.1	5.6	10.9	-10.9

Wird D-Ribosylamin (**2**) mit Pd-tmen und Iodsäure im molaren Verhältnis von 1:1:0.5 umgesetzt, zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum geringe Mengen des Edukts **2**. Außerdem liegen verschiedene Komplexe von D-Ribose und vier Komplexe des D-Ribosylamins (**2**) in Lösung vor. Bei der Hauptspezies handelt es sich um $[\text{Pd}(\text{tmen})(\beta\text{-D-Ribp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**40**). Die ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Nebenspezies mit dem größten Anteil zeigen, dass es sich um eine Pyranoseform handelt. Die Kopplungskonstante $^3J_{1,2}$ weist einen Wert von 3.0 Hz auf, welcher keine eindeutige Zuordnung zu einer Konfiguration erlaubt. Da **40** bereits identifiziert wurde, wird davon ausgegangen, dass es sich bei der Nebenspezies um einen Komplex handelt, bei dem **2** als α -Pyranose vorliegt. Die im Vergleich mit **2 α p** errechneten CIS-Werte sind mit 3.8 ppm für C1 und 4.4 ppm für C2 etwas zu hoch bzw. zu klein. Da keine eindeutige Zuordnung möglich ist und untypische CIS-Werte vorliegen, kann es sich um ein Konformationsgleichgewicht zwischen der $^4\text{C}_1$ - und $^1\text{C}_4$ -Konformation in Lösung handeln. Bei den Methylpentosiden und Pentosen wurden fluktuierende Spezies nachgewiesen und auch bei den Glycosylaminen wurden diese bereits beobachtet.^[38-39] Deswegen wird davon ausgegangen, dass $[\text{Pd}(\text{tmen})(\alpha\text{-D-Ribp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**42**) als fluktuierende Spezies vorliegt.

In sehr geringen Anteilen liegen $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\beta\text{-D-Ribp1N2,3,4H}_{-3}\text{-}1\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$ (**41**) und $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\alpha\text{-D-Ribp1N2H}_{-1}\text{-}1\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$ (**43**) vor. Für **43** können keine

CIS-Werte berechnet werden, da die Kopplungskonstanten das Vorliegen der 4C_1 -Konformation anzeigen. Die α -Pyranose des Edukts **2** weist jedoch die 1C_4 -Konformation auf. Da **43** nur bei Umsetzungen mit zwei Äquivalenten Palladium(II) auftritt, wird hier von der dimetallierten Spezies ausgegangen.

Werden nur 0.5 Äquivalente Iodsäure verwendet liegen in Lösung 1.5 Äquivalente Base vor. Deshalb ist die Deprotonierung bei einem geringen Anteil der Hydroxyfunktionen an C3 und C4 möglich. Das Vorliegen der dimetallierten Spezies neben geringen Mengen des Edukts D-Ribosylamin (**2**) in Lösung ist unerwartet. Dies zeigt, dass bei ausreichend vorhandener Base, die Dimetallierung einer Monometallierung vorgezogen wird. In diesem Fall reicht der Überschuss von 0.5 Äquivalenten Base, der nicht für die Monometallierung notwendig ist, aus, um den dimetallierten Komplex auszubilden. Alle Komplexe werden anhand der Kopplungskonstanten (Tabelle 29) und wenn möglich mit Hilfe der CIS-Werte (Tabelle 28) charakterisiert. Die Strukturformeln sind in Abbildung 30 gezeigt.

Bei der Umsetzung im molaren Verhältnis von 1:1:1 liegt das Hydrolyseprodukt D-Ribose als Hauptspezies in Lösung vor. Daneben treten **40** und **42** im molaren Verhältnis von ungefähr 1:1 auf. Die dimetallierten Spezies sind hier aufgrund fehlender Basenäquivalente zur Deprotonierung der Hydroxyfunktionen an C3 und C4 nicht zu beobachten. Bei Erhöhung der Iodsäureäquivalente auf 1.4 liegen ebenfalls **40**, **42** und D-Ribose vor. Das Hydrolyseprodukt ist nun jedoch eine Nebenspezies. Es wird ein erhöhter Anteil von **40** beobachtet, sodass das Verhältnis von **40** und **42** 1.3:1 beträgt. Anscheinend ist in dem hier erreichten pH-Bereich die Hydrolyse weniger begünstigt.

Wird **2** mit Pd-tmen und Iodsäure im molaren Verhältnis von 1:2:0.7 umgesetzt liegt wieder das Edukt **2** neben der dimetallierten Komplexspezies **43** vor. Diese beiden Nebenspezies haben ein Verhältnis von ca. 2:1. Als Hauptspezies mit einem Anteil von ca. 66 % liegt der monometallierte Komplex **40** vor und als weitere Nebenspezies **42**. Der Anteil von **43** liegt bei 7 % und ist für diese Umsetzung unerwartet gering, da die benötigten zwei Äquivalente Pd-tmen und 3.3 Äquivalente Base vorliegen. Dies deutet darauf hin, dass nach einer Stunde die Reaktion noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Es wird demnach erwartet, dass sich die Menge der dimetallierten Spezies bei längeren Reaktionszeiten erhöhen würde. Dies zeigt sich auch bei der Umsetzung im molaren Verhältnis von 1:2:1 bei der nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden nur die dimetallierten Komplexe **41** und **43** im Verhältnis 1.7:1 vorliegen. Die Dimetallierung kann hier vollständig ablaufen, da die notwendigen drei Äquivalente Base und zwei Äquivalente Pd-tmen in Lösung vorliegen und die Reaktionszeit ausreichend lang ist. Das ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist in Abbildung 29 gezeigt. Bei weiterer Erhöhung der Säureäquivalente auf 1.4 stehen wiederum zu wenige Äquivalente Base für die Bildung von **41** und **43** zur Verfügung. Benötigt werden drei Äquivalente, es liegen jedoch nur 2.6 Äquivalente in Lösung vor. Die monometallierte Spezies **40** stellt deshalb auch nach einer Reaktionszeit von vier Stunden die Hauptspezies dar (46 %).

Am Beispiel dieser Umsetzungen wird deutlich, wie die Bildung der dimetallierten Spezies und das Ausmaß der Hydrolyse mit Hilfe der Säureäquivalente und der Reaktionszeit beeinflusst werden können.

Ergebnisse

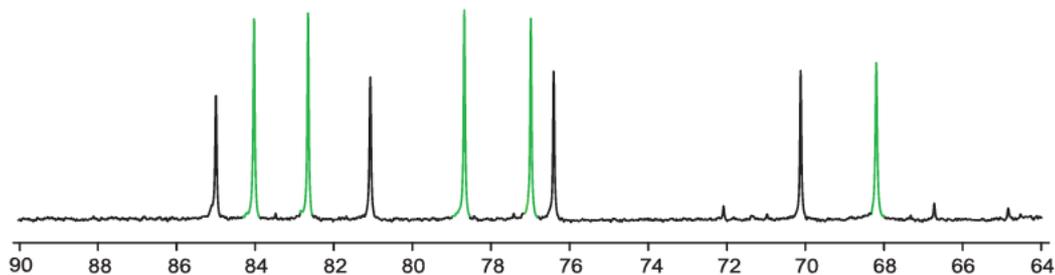


Abbildung 29: Ausschnitt des ^{13}C -NMR-Spektrums (δ/ppm) der Umsetzung von **2** mit Pd-tmen und Iodsäure im Molverhältnis von 1:2:1 nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden. Grüne Signale: **41** und schwarze Signale: **43**.

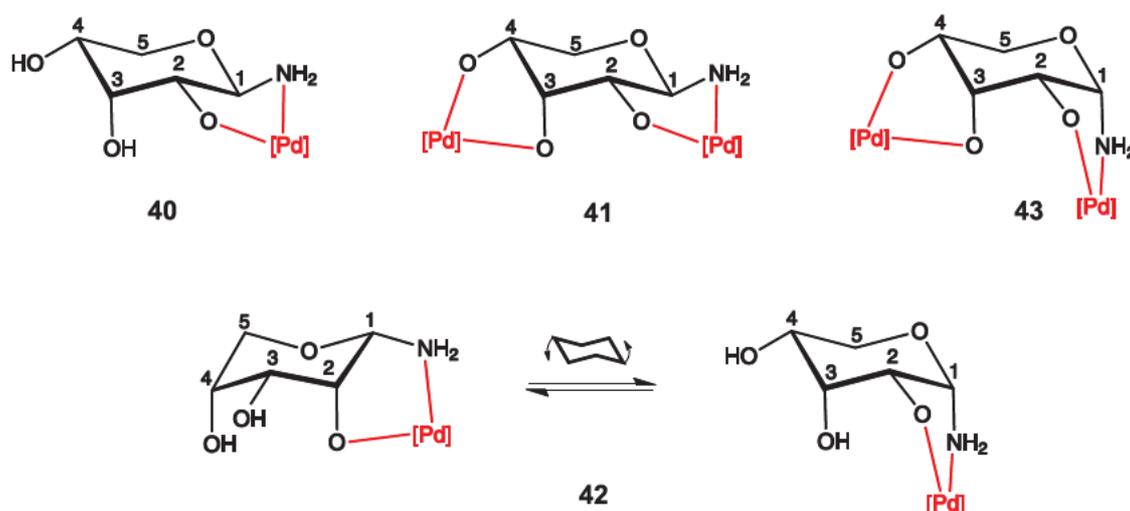


Abbildung 30: Die Produkte der Umsetzungen von D-Ribosylamin (**2**) mit Pd-tmen, **40–43**.

Tabelle 28: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe **40–43** im Vergleich zu den unkomplexierten Liganden **2 β p** und **2 α p** in D_2O . Die relativen Verschiebungen sind als $\Delta\delta$ (CIS) angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebundenen Kohlenstoffatomen sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5
β -D-Ribp1N (2βp)	δ	82.4	71.9	71.0	67.4	63.9
40	δ	84.0	78.6	72.0	66.7	64.8
	$\Delta\delta$	1.6	6.7	1.0	-0.7	0.9
41	δ	84.0	78.6	82.6	76.9	68.1
	$\Delta\delta$	1.6	6.7	11.6	9.5	4.2
43	δ	85.0	70.0	81.0	76.3	60.8
$^1\text{C}_4$ - α -D-Ribp1N (2αp)	δ	83.7	72.3	69.2	68.9	68.2
42	δ	87.5	76.7	68.5/68.8	68.5/68.8	\approx 62.7
	$\Delta\delta$	3.8	4.4	\approx 0	\approx 0	-5.5

Tabelle 29: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe **40–43** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O .

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5a}$	$^3J_{4,5b}$	$^2J_{5a,5b}$
β -D-Ribp1N (2βp)	9.3	2.6	2.4	5.4	10.9	-10.9
40	9.3	2.7	2.8	5.8	10.8	-10.8
41	5.3	3.0	3.0	5.8	10.8	-11.5
42	3.0	-	-	-	-	-10.3
43	5.3	3.0	3.0	5.8	10.8	-11.5

Wird **2** mit $\text{Pd}(\text{chxn})$ und Iodsäure im molaren Verhältnis von 1:2:1 umgesetzt, zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum fünf Spezies. Zwei davon werden als Komplexe der β -Pyranose identifiziert. Die Hauptspezies ist, mit einem Anteil von ca. 55 %, der dimetallierte Komplex $[\{\text{Pd}(\text{chxn})\}_2(\beta\text{-D-Ribp1N2,3,4H-3-1}\kappa\text{N}^1,\kappa\text{O}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$ (**45**). Mit einem Anteil von ca. 25 % liegt der monometallierte Komplex $[\text{Pd}(\text{chxn})(\beta\text{-D-Ribp1N2H-1-}\kappa\text{N}^1,\kappa\text{O}^2)]^+$ (**44**) vor. Beide Komplexe werden mit Hilfe der $^3J_{1,2}$ -Kopplungskonstante (ca. 9 Hz) und der CIS-Werte charakterisiert (Tabelle 31 und Tabelle 30). Bei dieser Umsetzung kann kein Komplex mit einer Furanoseform oder einer α -Pyranose als Ligand identifiziert werden. Die beiden Komplexe sind in Abbildung 31 dargestellt.

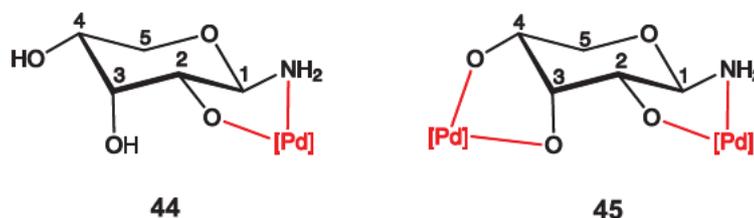


Abbildung 31: $[\text{Pd}(\text{chxn})(\beta\text{-D-Ribp1N2H-1-}\kappa\text{N}^1,\kappa\text{O}^2)]^+$ (**44**) und $[\{\text{Pd}(\text{chxn})\}_2(\beta\text{-D-Ribp1N2,3,4H-3-1}\kappa\text{N}^1,\kappa\text{O}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$ (**45**).

Tabelle 30: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe **44** und **45** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O . Die relativen Verschiebungen sind als $\Delta\delta$ (CIS) angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebundenen Kohlenstoffatomen sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5
β -D-Ribp1N (2βp)	δ	82.4	71.9	71.0	67.4	63.9
44	δ	84.2	78.6	72.1	66.7	64.8
	$\Delta\delta$	1.8	6.7	1.1	-0.7	0.9
45	δ	84.4	78.4	83.3	76.5	67.6
	$\Delta\delta$	2.0	6.5	12.3	9.1	3.7

Tabelle 31: Kopplungskonstanten ($^3J_{H,H}$ und $^2J_{H,H}$ in Hz) der Komplexe **44** und **45** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O .

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5a}$	$^3J_{4,5b}$	$^2J_{5a,5b}$
β -D-Ribp1N (2βp)	8.7	2.9	2.9	5.2	11.0	-11.0
44	9.0	-	-	-	-	-
45	9.4	2.6	-	5.6	11.3	-11.2

D-Xylosylamin

D-Xylosylamin (**3**) liegt in wässriger Lösung als β -Pyranose vor, die α -Pyranose wird nur in $DMSO-d_6$ beobachtet.

Wird **3** mit Pd-tmen und Iodsäure im molaren Verhältnis von 1:1:1.5 umgesetzt, wird als Hauptspezies (89 %) der monometallierte Komplex $[Pd(tmen)(\beta\text{-D-Xylyp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa N^1, \kappa O^2)]^+$ (**46**) erhalten. Die restlichen 11 % stellen **3** und D-Xylose dar, welche durch Hydrolyse von **3** entstanden ist.

Wird der Palladium(II)-Anteil auf zwei Äquivalente erhöht, so werden der monometallierte Komplex **46** und der dimetallierte Komplex $[\{Pd(tmen)\}_2(\beta\text{-D-Xylyp1N2,3,4H}_{-3}\text{-}1\kappa N^1, \kappa O^2:2\kappa^2 O^{3,4})]^+$ (**47**) in gleichen Anteilen erhalten. Bei dieser Umsetzung tritt keine Hydrolyse auf. Durch Erhöhung des Pd-tmen-Anteils auf drei Äquivalente wird versucht eine vollständige Umsetzung zu **47** zu erreichen. Dies gelingt jedoch bei einer kurzen Reaktionszeit von zwei Stunden nicht, das Molverhältnis von **47** zu **46** liegt bei 1.8:1. Die Ermittlung der Konfiguration erfolgt mit Hilfe der Kopplungskonstanten, die in Tabelle 33 aufgelistet sind. Die Koordination wird durch die erhaltenen CIS-Werte von 2.4 bzw. 2.7 ppm für C1, 6.5 bzw. 8.6 ppm für C2 und 11.5 bzw. 9.4 ppm für C3 und C4 bestätigt. Die hier mit Pd(tmen) erhaltenen Komplexe entsprechen den bereits charakterisierten Komplexen mit Pd(en). Der Unterschied besteht darin, dass bei den Umsetzungen mit Pd-tmen keine Komplexe mit der α -Pyranose gebildet werden. Die ^{13}C -NMR-Verschiebungen sind in Tabelle 32 zusammengestellt und die graphische Darstellung der erhaltenen Komplexe zeigt Abbildung 32.



Abbildung 32: $[Pd(tmen)(\beta\text{-D-Xylyp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa N^1, \kappa O^2)]^+$ (**46**) und $[\{Pd(tmen)\}_2(\beta\text{-D-Xylyp1N2,3,4H}_{-3}\text{-}1\kappa N^1, \kappa O^2:2\kappa^2 O^{3,4})]^+$ (**47**).

Tabelle 32: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/pmm) der Komplexe **46** und **47** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O . Die relativen Verschiebungen sind als $\Delta\delta$ (CIS) angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebundenen Kohlenstoffatomen sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5
$\beta\text{-D-Xylp1N}$ (3βp)	δ	86.0	74.4	76.8	69.6	66.4
46	δ	88.4	80.9	77.8	69.6	68.5
	$\Delta\delta$	2.4	6.5	1.0	0.0	2.1
47	δ	88.7	83.0	88.3	79.0	68.1
	$\Delta\delta$	2.7	8.6	11.5	9.4	1.7

Tabelle 33: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe **46** und **47** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O .

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5a}$	$^3J_{4,5b}$	$^2J_{5a,5b}$
$\beta\text{-D-Xylp1N}$ (3βp)	8.7	8.9	9.2	5.4	10.7	-11.4
46	9.0	9.1	9.0	5.5	9.8	-11.4
47	8.2	8.5	-	3.7	-	-9.9

D-Lyxosylamin

Bei den Umsetzungen von D-Lyxosylamin (**4**) mit Pd-en konnten die Komplexe $[\text{Pd}(\text{en})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Lyxp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**49**) und $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Lyxp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**50**) identifiziert werden.^[39] Bei **50** liegt wahrscheinlich ein Gleichgewicht zwischen der $^4\text{C}_1$ - und $^1\text{C}_4$ -Konformation in Lösung, also eine fluktuierende Spezies, vor. Diese wird bei den im Folgenden beschriebenen Umsetzungen mit Pd-tmen genauer untersucht.

Wird **4** mit Pd-en und Iodsäure im molaren Verhältnis von 1:2.4:1.5 umgesetzt, so wird der Komplex $[\text{Pd}(\text{en})(^1\text{C}_4\text{-}\beta\text{-D-Lyxp1N2,3H}_{-2}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^3)]^+$ (**48**) mit einem Anteil von 54 % als Hauptspezies gebildet. Die Kopplungskonstanten (Tabelle 37) zeigen, insbesondere $^3J_{4,5a}$ und $^3J_{4,5b}$ mit Werten zwischen 2 und 3 Hz, dass **4** in der $^1\text{C}_4$ -Konformation vorliegt. Mit Hilfe der Kopplungskonstante $^3J_{1,2} = 5.5$ Hz wiederum wird die β -Konfiguration bestimmt. CIS-Werte können für **48** nicht berechnet werden. Es kommt jedoch nur eine Koordination über N1/O2 oder N1/O3 in Frage. Die Koordination über N1/O2 zeigt keine stabilisierende Wirkung der $^1\text{C}_4$ -Konformation und wurde bereits als fluktuierende Spezies **50** charakterisiert. Die Koordination über N1 und O3 stabilisiert die $^1\text{C}_4$ -Konformation und wird deswegen für **48** angenommen. Die $^1\text{C}_4\text{-}\beta$ -Pyranose wird als tridentater Ligand bei Komplexen mit Cobalt(III) (siehe Kapitel 2.4.1) und Rhenium(I)^[39] beobachtet. Durch Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten kann die Koordination über N1 und O3 der $^1\text{C}_4\text{-}\beta$ -Pyranose untermauert werden. Dieses ungewöhnliche Koordinationsmuster wurde bisher mit Pd-Reagenzien nicht beobachtet. Bei der später beschriebenen Umsetzung mit Pd-chxn in sehr ähnlichem Äquivalentenverhältnis tritt dieses erneut auf. **48**, **49** und **50** liegen im Verhältnis 3.6:1.7:1 vor und es sind nur geringe Mengen des Hydrolyseprodukts D-Lyxose, bzw. deren Komplexe entstanden. Die ^{13}C -NMR-Verschiebungen sind in Tabelle 34 zusammengefasst und Abbildung 33 zeigt die Komplexe.

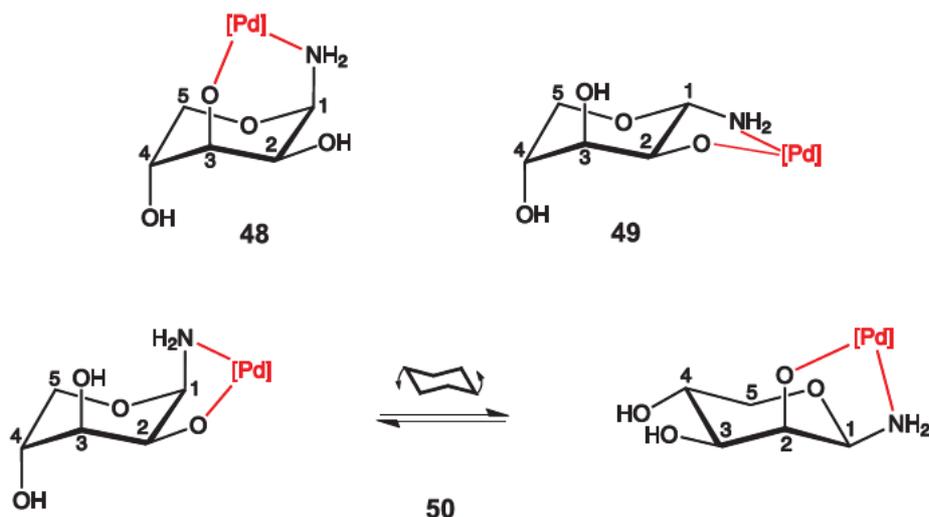


Abbildung 33: Die Produkte der Umsetzungen von D-Lyxosylamin (4) mit Pd-en, 48–50.

Tabelle 34: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe 48–50 im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O . Die relativen Verschiebungen sind als $\Delta\delta$ (CIS) angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebundenen Kohlenstoffatomen sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5
48	δ	83.7	70.6	69.2	71.7	59.4
$^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Lyx}p1\text{N}$ (4 αp)	δ	83.0	70.2	70.9	69.7	65.3
49	δ	84.4	75.8	72.3	69.3	67.9
	$\Delta\delta$	1.4	5.6	1.4	-0.4	2.6
$\beta\text{-D-Lyx}p1\text{N}$ (4 βp)	δ	84.0	71.7	74.5	66.9	66.9
50	δ	87.9	75.1	71.3	67.6	63.6
	$\Delta\delta$	3.9	3.4	-3.2	0.7	-3.3

Wird D-Lyxosylamin (4) mit verschiedenen Palladium-Reagenzien umgesetzt so wird der Komplex der $^1\text{C}_4\text{-}\alpha$ -Pyranose bei Umsetzungen mit bis zu zwei Äquivalenten Palladium(II) als Hauptspezies erhalten. Die $^1\text{C}_4\text{-}\alpha$ -Pyranoseform von 4 liegt im Edukt nur mit einem sehr geringen Anteil vor. In dieser Konformation ist keine Koordination eines zweiten Palladium(II)-Fragments über O3 und O4 möglich, da beide Hydroxygruppen axial angeordnet sind. Als Nebenspezies wird der fluktuierende Komplex der β -Pyranose erhalten, dessen Anteil generell unter 25 % liegt. Eine Dimetallierung ist bei der $^4\text{C}_1\text{-}\beta$ -Pyranose möglich, da hier beide Hydroxygruppen äquatorial angeordnet sind. Durch Erhöhung der Palladiumäquivalente wird versucht eine bisher unbekannt dimetallierte Spezies zu erhalten. Außerdem könnte so auch die Annahme untermauert werden, dass der monometallierte Komplex der β -Pyranose als fluktuierende Spezies vorliegt.

Aufgrund dessen wurden Umsetzungen von 4 mit Pd-tmen und Iodsäure in molaren Verhältnissen von 1:1:1 bis 1:3.3:2.5 durchgeführt und analysiert.

Wird **4** mit Pd-tmen und Salpetersäure im molaren Verhältnis 1:1:1 umgesetzt, wird als Hauptspezies $[\text{Pd}(\text{tmen})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Lyxp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**51**) mit einem Anteil von ca. 63 % erhalten. Als Nebenspezies liegen die wahrscheinlich fluktuierende Spezies $[\text{Pd}(\text{tmen})(\beta\text{-D-Lyxp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**52**) mit einem Anteil von ca. 16 % und D-Lyxose (21 %) vor. Die Kopplungskonstanten von **52** erlauben keine eindeutige Zuordnung zu einer Konformation und Konfiguration. Zum Vergleich sind berechnete und experimentelle Kopplungskonstanten von D-Lyxose, D-Lyxosylamin und **52** in Tabelle 38 gezeigt. Es wird davon ausgegangen, dass eine β -Pyranoseform vorliegt, da der Komplex der α -Pyranose ebenfalls in Lösung beobachtet wird. Eine Fluktuation der α -Pyranose ist nicht möglich, da die Aminogruppe und die benachbarte Hydroxyfunktion in der $^4\text{C}_1$ -Konformation axial angeordnet sind und eine *trans*-Stellung zueinander aufweisen. Die CIS-Werte der Signale von C3 und C5 sind im negativen Bereich und der CIS-Wert von C1 liegt mit 3.1 ppm etwas höher als bei **49** und **51**, was ebenfalls ein Indiz für eine Fluktuation ist.

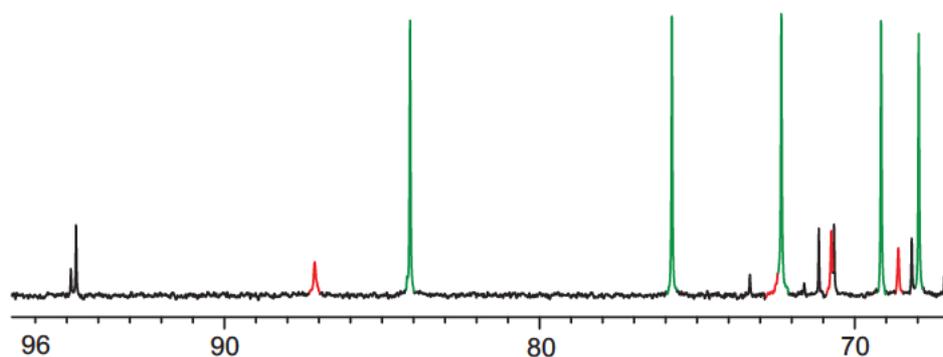


Abbildung 34: Ausschnitt des ^{13}C -NMR-Spektrums (δ/ppm) der Umsetzung von **4** mit Pd-tmen und Iodsäure im Molverhältnis von 1:1:1 nach einer Reaktionszeit von 17 Stunden. Grün: **51**, rot: **52** und schwarz: D-Lyxose.

Bei der Umsetzung von **4** mit Pd-tmen und Iodsäure im molaren Verhältnis 1:2:1.5 liegt **51** wieder als Hauptspezies vor (55 %) und **52** wieder als Nebenspezies (25 %). Außerdem sind Komplexe von D-Lyxose zu beobachten (11 %) und eine Spezies, die nicht identifiziert werden konnte (4 %). Zusätzlich kann ein Komplex nachgewiesen werden, bei dem **4** als azyklische Iminform vorliegt. Dies war bisher weder bei den Aldosen noch bei den einfachen Glycosylaminen möglich. Der Komplex der Schiff-Base $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{D-Lyxa1N2H}_{-1}\text{-}1\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$ (**53**) kann durch die Lage der Kohlenstoffatome C1, C2 und C3 bei 198.6, 88.1 und 88.7 ppm und durch Vergleich mit **75** und **83** (Kapitel 2.2.3) identifiziert werden. Die ^{13}C -NMR-Signale von C4 und C5 können aufgrund der Überlagerung der Signale und des geringen Anteils von **53** (5 %) nicht zugeordnet werden. Die NMR-Verschiebungen der Komplexe **51–53** sind in Tabelle 35 und die Kopplungskonstanten in Tabelle 37 zusammengestellt. Abbildung 35 zeigt die Komplexe **51–53**.

Bei der Umsetzung im molaren Verhältnis 1:2.3:1.7 werden nach einer Reaktionszeit von vier Stunden **51** (63 %), **52** (21 %), **53** (4 %) und die nicht identifizierte Spezies (10 %) beobachtet. Auch bei der Umsetzung im molaren Verhältnis 1:2.4:1.5 sind nach drei Stunden Reaktionszeit

nur geringe Veränderungen in den NMR-Spektren zu sehen. Der Anteil von **51** nimmt ab (47 %) und der Anteil von **52** (31 %) und **53** (9 %) zu. Nach 13 Stunden Reaktionszeit liegen neben **51** und **52** nur noch Komplexe der D-Lyxose (31 %) vor.

Bei weiterer Erhöhung der Äquivalente auf 1:3:2 werden **51** (52 %) und **52** (40 %) beobachtet, wobei ein weiterer Anstieg des Anteils von **52** zu erkennen ist. Bei der Umsetzung im molaren Verhältnis 1:3.3:2.5 liegen **51** (46 %), **52** (45 %) und **53** (5 %) nebeneinander vor. Es ist keine Hydrolyse zu beobachten. Somit stellen zwei monometallierte Komplexe die Hauptspezies dar. Eine dimetallierte Spezies kann auch bei Verwendung von 3.3 Äquivalenten Palladium(II) nicht angereichert werden. Weder die Verschiebung des Gleichgewichts hin zur dimetallierten 4C_1 - β -Pyranoseform, noch zur dimetallierten Iminspezies **53** ist hier zu beobachten.

Der analoge Komplex zu **48**, bei dem die Koordination über N1 und O3 der 1C_4 - β -Pyranose erfolgt, ist bei keiner der Umsetzungen mit Pd-tmen zu beobachten.

Tabelle 35: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe **51–53** im Vergleich zu den unkomplexierten Liganden in D_2O . Die relativen Verschiebungen sind als $\Delta\delta$ (CIS) angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebundenen Kohlenstoffatomen sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5
1C_4 - α -D-Lyxp1N (4ap)	δ	83.0	70.2	70.9	69.7	65.3
51	δ	84.1	75.8	72.3	69.1	68.0
	$\Delta\delta$	1.1	5.6	1.4	-0.6	3.3
β -D-Lyxp1N (4βp)	δ	84.0	71.7	74.5	66.9	66.9
52	δ	87.1	72.4	70.7	68.5	62.5
	$\Delta\delta$	3.1	0.7	-3.8	1.6	-4.4
53	δ	198.6	88.1	88.7	-	-

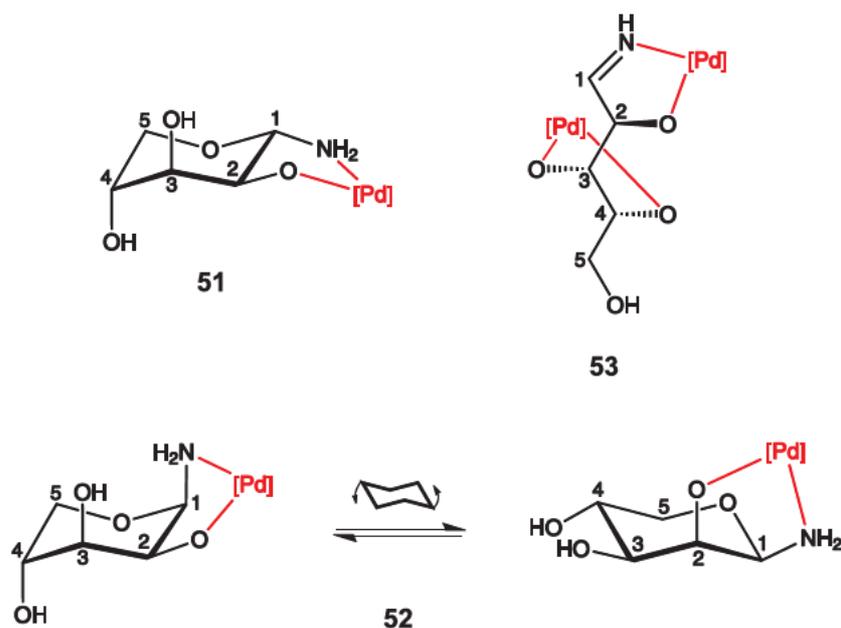


Abbildung 35: Die Produkte der Umsetzung von D-Lyxosylamin (**4**) mit Pd-tmen, **51–53**.

Wird **4** mit Pd-chxn und Iodsäure im molaren Verhältnis von 1:2.7:2 umgesetzt, zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 37) drei Komplexe $[\text{Pd}(\text{chxn})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Lyx}p1\text{N}2\text{H}_1\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**54**), $[\text{Pd}(\text{chxn})(\beta\text{-D-Lyx}p1\text{N}2\text{H}_1\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**55**) und $[\text{Pd}(\text{chxn})(^1\text{C}_4\text{-}\beta\text{-D-Lyx}p1\text{N}3\text{H}_1\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^3)]^+$ (**56**) im Molverhältnis 5.3:2:1. Hier liegt erneut der Komplex der $^1\text{C}_4\text{-}\alpha$ -Pyranose als Hauptspezies vor (64 %). Bei **55** wird aufgrund der unregelmäßigen CIS-Werte und der Kopplungskonstanten davon ausgegangen, dass es sich um eine fluktuierende Spezies handelt. Die Koordination über N1 und O3 der $^1\text{C}_4\text{-}\beta$ -Pyranose kann hier mit einem geringeren Anteil in Form von **56** beobachtet werden. Die Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale der Lyxosylaminanteile sind in Tabelle 36 aufgelistet. Die Kopplungskonstanten sind in Tabelle 37 und der Vergleich derselben in Tabelle 38 zusammengestellt. Abbildung 36 zeigt die Komplexe **54–56**.

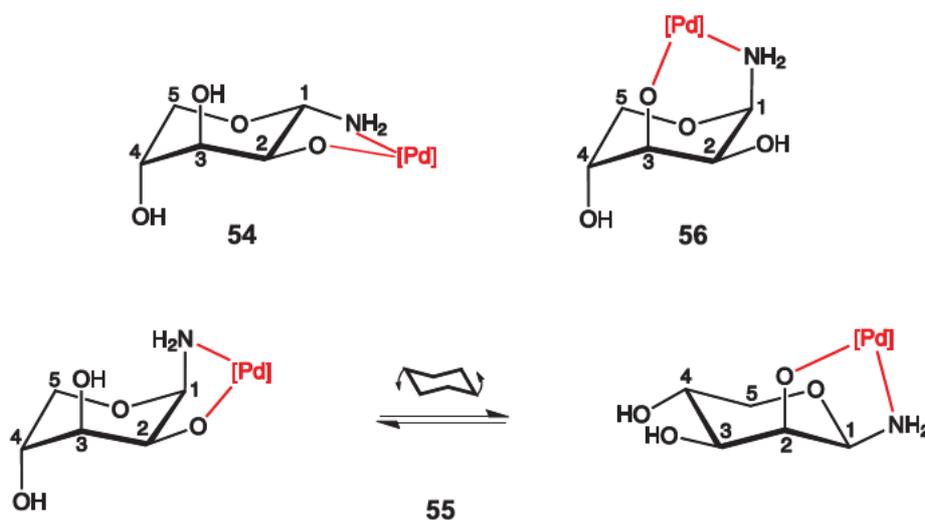


Abbildung 36: Die Produkte der Umsetzung von D-Lyxosylamin (**4**) mit Pd-chxn, **54–56**.

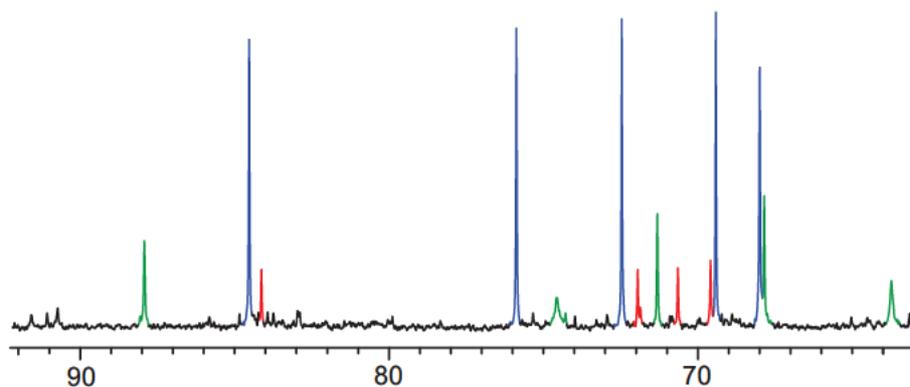


Abbildung 37: Ausschnitt des ^{13}C -NMR-Spektrums (δ/ppm) der Umsetzung von **4** mit Pd-chxn und Iodsäure im Molverhältnis von 1:2.7:2 nach einer Reaktionszeit von sechs Stunden. Blau: **54**, grün: **55**, und rot: **56**.

Ergebnisse

Tabelle 36: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe **54–56** im Vergleich zu den unkomplexierten Liganden in D_2O . Die relativen Verschiebungen sind als $\Delta\delta$ (CIS) angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebundenen Kohlenstoffatomen sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5
56	δ	84.1	70.6	69.5	71.9	59.7
$^1\text{C}_4$ - α -D-Lyx p 1N (4ap)	δ	83.0	70.2	70.9	69.7	65.3
54	δ	84.5	75.8	72.4	69.5	68.0
	$\Delta\delta$	1.4	5.6	1.5	-0.2	3.3
β -D-Lyx p 1N (4βp)	δ	84.0	71.7	74.5	66.9	66.9
55	δ	87.8	74.3	71.2	67.9	63.6
	$\Delta\delta$	3.8	2.6	-3.3	1.0	-3.3

Tabelle 37: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe **48** und **51–56** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O bzw. $\text{DMSO-}d_6$ (*).

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5a}$	$^3J_{4,5b}$	$^2J_{5a,5b}$
β -D-Lyx p 1N (4βp)	0.9	3.4	9.6	5.5	10.6	-11.2
$^1\text{C}_4$ - α -D-Lyx p 1N (4ap)	7.8	3.3	4.7	1.9*	3.2*	-11.6
48	5.5	3.5	3.5	2.7	1.9	-13.5
51	9.4	3.1	3.4	1.6	1.3	-13.1
52	4.1	3.8	6.1	2.8	-	-12.6
53	-	7.3	-	-	-	-
54	9.5	3.0	3.3	1.0	-	-13.3
55	3.4	3.4	-	3.5	6.2	-12.2
56	5.7	4.1	3.8	1.7	-	-13.6

Tabelle 38: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ in Hz) der fluktuierenden Spezies **52** und **55** im Vergleich zu experimentellen und berechneten Werten von **4** und D-Lyxose. ^1H -NMR-Spektren gemessen in D_2O bzw. $\text{DMSO-}d_6$ (*) bei RT. Die Werte der Lyxose sind entnommen aus der Literatur.^[46]

		$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5a}$	$^3J_{4,5b}$
β -D-Lyx p 1N (4βp)	$^4\text{C}_1$	0.9	3.4	9.6	5.5	10.6
free β -D-Lyx (exp.) ^[47]	$^4\text{C}_1$	1.1	2.7	8.5	5.1	9.1
β -D-Lyx (idealisiert)	$^4\text{C}_1$	1.3	3.5	9.6	4.3	10.1
β -D-Lyx (idealisiert)	$^1\text{C}_4$	3.1	3.5	4.3	2.5	0.6
$^1\text{C}_4$ - α -D-Lyx p 1N (4ap)	$^1\text{C}_4$	7.8	3.3	4.7	1.9*	3.2*
free α -D-Lyx (exp.)	$^4\text{C}_1 \leftrightarrow ^1\text{C}_4$	4.9	3.6	7.8	3.8	7.2
52		4.1	3.8	6.1	2.8	-
55		3.4	3.4	-	3.5	6.2

D-Glucosylamin

D-Glucosylamin (**5**) liegt in wässriger Lösung als β -Pyranose vor, die α -Pyranose wird nur in DMSO- d_6 beobachtet.

Wird **5** mit Pd-tmen und Iodsäure im molaren Verhältnis von 1:1:1.5 umgesetzt liegt nur eine Komplexespezies mit einem Anteil von 100 % vor. Es handelt sich um den monometallierten Komplex der β -Pyranose $[\text{Pd}(\text{tmen})(\beta\text{-D-Glcp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**57**).

Bei Erhöhung des Palladium(II)-Anteils auf zwei Äquivalente werden der monometallierte Komplex **57** und der dimetallierte Komplex $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\beta\text{-D-Glcp1N2,3,4H}_{-3}\text{-}1\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$ (**58**) in ungefähr gleichen Anteilen erhalten. Durch weitere Erhöhung des Palladium(II)-Anteils auf drei Äquivalente wird versucht eine vollständige Umsetzung zu **58** zu erreichen. Dies gelingt bei einer kurzen Reaktionszeit von zwei Stunden nicht, das Molverhältnis von **57** zu **58** ist ca. 2:1. Bei Verwendung von zwei Äquivalenten Pd-tmen liegt der Anteil von **58** mit ca. 43 % höher, was auf die längere Reaktionszeit zurückgeführt wird. Bei keiner dieser Umsetzungen ist Hydrolyse zu beobachten.

Die Ermittlung der Konfiguration erfolgt mit Hilfe der Kopplungskonstanten, die in Tabelle 40 zusammengestellt sind. Die Koordination wird durch die erhaltenen CIS-Werte von 2.0 bzw. 2.6 ppm für C1, 6.0 bzw. 8.2 ppm für C2 und 11.3 bzw. 8.8 ppm für C3 und C4 ermittelt (Tabelle 39). Die hier mit Pd-tmen erhaltenen Komplexe entsprechen den bereits charakterisierten Komplexen mit Pd(en). Der Unterschied besteht darin, dass bei den Umsetzungen mit Pd-tmen keine Komplexe mit der α -Pyranose gebildet werden. Die Komplexe sind in Abbildung 38 dargestellt.

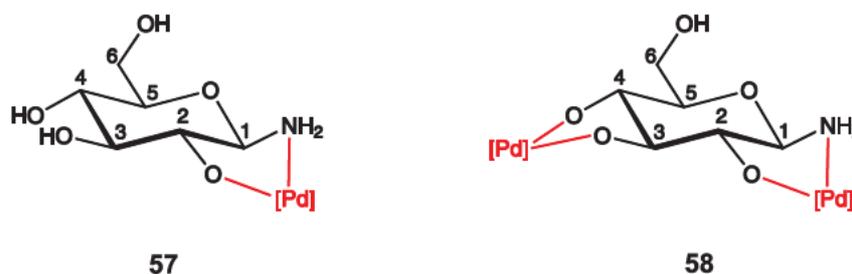


Abbildung 38: $[\text{Pd}(\text{tmen})(\beta\text{-D-Glcp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**57**) und $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\beta\text{-D-Glcp1N2,3,4H}_{-3}\text{-}1\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$ (**58**).

Tabelle 39: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ /ppm) der Komplexe **57** und **58** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O . Die relativen Verschiebungen sind als $\Delta\delta$ (CIS) angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebundenen Kohlenstoffatomen sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
β -D-Glcp1N (5)	δ	85.7	74.9	77.2	70.5	77.5	61.5
57	δ	87.7	80.9	77.6	69.8	79.1	61.3
	$\Delta\delta$	2.0	6.0	0.4	-0.7	1.6	-0.2
58	δ	88.3	83.1	88.5	79.3	79.1	62.7
	$\Delta\delta$	2.6	8.2	11.3	8.8	1.6	1.2

Tabelle 40: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe **57** und **58** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O .

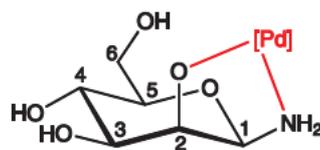
	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6a}$	$^3J_{5,6b}$	$^2J_{6a,6b}$
β -D-Glcp1N (5)	8.8	8.8	9.4	9.6	2.0	5.6	-12.2
57	9.1	9.0	9.5	9.5	2.0	5.6	-12.3
58	9.3	8.9	-	-	2.0	6.7	-12.4

D-Mannosylamin

D-Mannosylamin (**6**) liegt in wässriger Lösung nur in der β -Pyranose-Form vor, eine α -Pyranose kann auch in $\text{DMSO}-d_6$ nicht beobachtet werden.

Wird **6** mit Pd-tmen und Iodsäure im molaren Verhältnis von 1:1:1 umgesetzt liegt neben dem Hydrolyseprodukt D-Mannose nur eine Komplexspezies mit einem Anteil von 85 % erhalten. Es handelt sich um den monometallierten Komplex der β -Pyranose $[\text{Pd}(\text{tmen})(\beta\text{-D-Manp1N2H}_{1-\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2})]^+$ (**59**).

Durch Erhöhung des Pd-tmen-Anteils auf 2.8 Äquivalente wird der Anteil von **59** auf 97 % erhöht, es wird jedoch keine dimetallierte Spezies beobachtet. Auch durch weitere Erhöhung des Pd-tmen-Anteils auf 4 Äquivalente wird kein dimetallierter Komplex identifiziert. Dies liegt zum einen an der schlechten Qualität der NMR-Spektren und zum anderen an der hohen Instabilität der Lösungen. Bei leichter Erwärmung auf ca. 10 °C beginnt die gelbe Lösung sich dunkel zu verfärben, was auf die Reduktion von Palladium(II) zu Palladium(0) hindeutet. Die Konfiguration des Zuckeranteils in **59** wird mit Hilfe der Kopplungskonstanten ermittelt (Tabelle 42). Die Koordination über N1/O2 wird durch die vergleichbar hohen CIS-Werte von 6.0 ppm für C1 und 7.1 ppm für C2 ermittelt. Der hier mit dem Pd(tmen)-Fragment erhaltene Komplex entspricht dem bereits charakterisierten Komplex mit dem Pd(en)-Fragment.^[39] **59** ist in Abbildung 39 dargestellt und die ^{13}C -NMR-Verschiebungen sind in Tabelle 41 zusammengefasst.



59

Abbildung 39: Das Produkt der Umsetzung von D-Mannosylamin (**6**) mit Pd-tmen, der monometallierte Komplex $[\text{Pd}(\text{tmen})(\beta\text{-D-Manp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**59**).

Tabelle 41: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) des Komplexes **59** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O . Die relativen Verschiebungen sind als $\Delta\delta$ (CIS) angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebundenen Kohlenstoffatomen sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
$\beta\text{-D-Manp1N}$ (6)	δ	83.1	71.9	74.5	67.5	77.9	61.8
59	δ	89.1	79.0	72.9	67.6	78.5	61.9
	$\Delta\delta$	6.0	7.1	-1.6	0.1	0.6	0.1

Tabelle 42: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) des Komplexes **59** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O .

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6a}$	$^3J_{5,6b}$	$^2J_{6a,6b}$
$\beta\text{-D-Manp1N}$ (6)	0.9	3.3	9.6	9.7	2.2	6.5	-12.2
59	1.2	3.2	9.7	9.7	2.2	6.6	-12.2

D-Galactosylamin

Es ist abhängig von den Synthesebedingungen ob D-Galactosylamin (**8**) als reine β -Pyranose oder als Gemisch der beiden Anomerenpaare α/β -Pyranose und α/β -Furanose erhalten wird. Bei den folgenden Umsetzungen mit Pd-tmen wurde nur die β -Pyranose-Form (**8 β p**) eingesetzt. In Lösungen von **8** in $\text{DMSO-}d_6$ bilden sich nach einiger Zeit die anderen Isomere aus. Schwarz hat einen Feststoff verwendet, der beide Anomerenpaare enthielt, es wurde jedoch nur der Komplex der β -Pyranose identifiziert.^[39]

Wird **8 β p** mit einem, zwei oder drei Äquivalenten Pd-tmen umgesetzt, liegen ebenfalls der monometallierte und der dimetallierte Komplex der β -Pyranose vor. Erfolgt die Umsetzung im molaren Verhältnis von 1:1:1 so liegt zu 100 % der monometallierte Komplex $[\text{Pd}(\text{tmen})(\beta\text{-D-Galp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**60**) vor. Ein Ausschnitt des ^{13}C -NMR-Spektrums dieser Umsetzung ist in Abbildung 41 zu sehen. Bei einem molaren Verhältnis von 1:2:1.5 wird

60 mit einem Anteil von 93 % und der dimetallierte Komplex $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\beta\text{-D-Galp1N2,3,4H}_3\text{-1}\kappa\text{N}^1,\kappa\text{O}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$ (**61**) zu 7 % erhalten. Dieser geringe Anteil von **61** kann unter anderem darauf zurückgeführt werden, dass statt der benötigten drei Äquivalente Base nur 2.5 Äquivalente zur Verfügung stehen. Außerdem ist es möglich, dass die Reaktionszeit von fünf Stunden zu kurz für die Bildung des dimetallierten Komplexes war. Wird der Pd(tmen)-Anteil auf drei Äquivalente erhöht, liegt **61** nach fünf Stunden zu 100 % vor. Die Ermittlung der Konfiguration des Zuckeranteils in **60** und **61** erfolgt mit Hilfe der Kopplungskonstanten, die in Tabelle 44 zusammengefasst sind. Die Koordination wird durch die CIS-Werte von 1.5 bzw. 1.8 ppm für C1, 5.4 bzw. 10.5 ppm für C2 und 11.3 bzw. 10.1 ppm für C3 und C4 bestätigt. **60** und **61** entsprechen den bereits mit dem Pd(en)-Fragment charakterisierten Komplexen.^[39] Die Komplexe sind in Abbildung 40 gezeigt und die ^{13}C -NMR-Verschiebungen sind in Tabelle 43 aufgelistet.

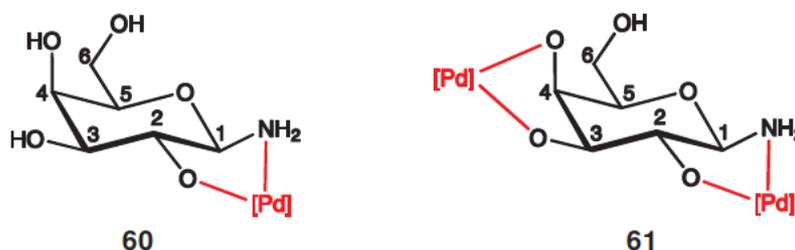


Abbildung 40: $[\text{Pd}(\text{tmen})(\beta\text{-D-Galp1N2H}_3\text{-1}\kappa\text{N}^1,\kappa\text{O}^2)]^+$ (**60**) und $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\beta\text{-D-Galp1N2,3,4H}_3\text{-1}\kappa\text{N}^1,\kappa\text{O}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$ (**61**).

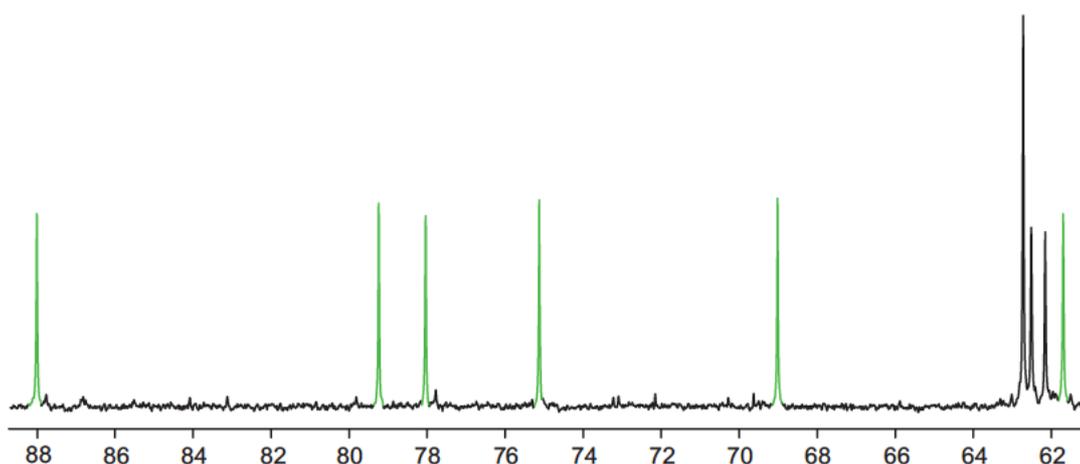


Abbildung 41: Ausschnitt des ^{13}C -NMR-Spektrums (δ/ppm) der Umsetzung von **8** mit Pd-tmen und Iodsäure im Molverhältnis 1:1:1 nach einer Reaktionszeit von fünf Stunden. Grüne Signale: **60**, schwarze Signale: tmen.

Tabelle 43: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe **60** und **61** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O . Die relativen Verschiebungen sind als $\Delta\delta$ (CIS) angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebundenen Kohlenstoffatomen sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
$\beta\text{-D-Galp1N}$ (8)	δ	86.2	72.6	74.1	69.6	76.6	61.8
60	δ	88.0	78.0	75.1	69.0	79.2	61.7
	$\Delta\delta$	1.8	5.4	1.0	-0.6	2.6	-0.1
61	δ	87.7	83.1	85.4	79.7	77.8	61.8
	$\Delta\delta$	1.5	10.5	11.3	10.1	1.2	0.0

Tabelle 44: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe **60** und **61** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O .

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6a}$	$^3J_{5,6b}$	$^2J_{6a,6b}$
$\beta\text{-D-Galp1N}$ (8)	8.7	9.6	3.4	3.5	3.6	7.6	-
60	8.7	9.4	3.1	3.5	1.1	6.3	-
61	9.2	9.1	4.1	3.3	3.4	7.1	-11.9

2.2.3 *N*-Alkyl-D-glycosylamine

In Kapitel 2.1.2 wurde die Synthese und Charakterisierung der *N*-Alkyl-D-glycosylamine beschrieben und festgestellt, dass in wässriger Lösung die gleichen Isomere wie bei den analogen D-Glycosylaminen vorliegen. Die verschiedenen Konformationen und ihre α/β -Anomere stehen für die Komplexbildung zur Verfügung.

Auch bei den Umsetzungen der *N*-Alkyl-D-glycosylamine mit verschiedenen Palladium(II)-Fragmenten findet häufig Hydrolyse statt, sodass reduzierende Glycosen in Lösung vorliegen. Diese bilden entweder ihrerseits Komplexe mit den Pd-Fragmenten oder reduzieren Palladium(II) zu Palladium(0), was an einer Veränderung der gelben Lösung hin zu einer dunkelgrünen bis schwarzen Lösung, oder einem schwarzen Niederschlag erkennbar ist. Um dies weitestgehend zu unterbinden, wurde versucht, durch Zugabe von unterschiedlichen Mengen Iodsäure günstige pH-Werte einzustellen. Zusätzlich wurden die Reaktionen bei 4 °C durchgeführt.

Die CIS-Werte der Signale von C1 der *N*-Methyl-D-glycosylamine liegen mit 2–4 ppm im gleichen Bereich wie die der D-Glycosylamine. Die CIS-Werte der Signale der Ethylaminogruppe-tragenden C1 Kohlenstoffatome liegen bei 1 bis –1.5 ppm und befinden sich somit teilweise im negativen Bereich. Die Komplexierung führt jedoch zusätzlich zu einem CIS des Signals der Alkylgruppe, welche direkt an das Stickstoffatom gebunden ist und im Folgenden mit C_{alkyl} bezeichnet wird. Die CIS-Werte der Signale dieser Methyl- bzw. Methylenkohlenstoffatome liegen bei 2–6 ppm bei monometallierten Komplexen und bei 6–10 ppm bei dimetallierten Komplexen. Dies wird trotz negativer CIS-Werte von C1 als Indiz für eine Koordination an N1 gewertet.

1-Methylamino-1-desoxy-D-arabinose

1-Methylamino-1-desoxy-D-arabinose (**16**) liegt in wässriger Lösung sowohl in der ${}^1C_4\text{-}\alpha$ - als auch in der β -Pyranoseform vor, wobei die ${}^1C_4\text{-}\alpha$ -Pyranose mit einem Anteil von 80 % die Hauptspezies darstellt. Aufgrund der nur geringfügigen Veränderung gegenüber dem Glycosylamin D-Arabinosylamin (**1**), wird davon ausgegangen, dass **16** und **1** ein ähnliches koordinationschemisches Verhalten zeigen.

Bei der Umsetzung von **16** mit den drei Pd-Fragmenten Pd(en), Pd(tmen) oder Pd(chxn) und Iodsäure im molaren Verhältnis von 1:0.8:0.8 wird jeweils eine Hauptspezies $[\text{Pd}(\text{L})({}^1C_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1NMe2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (mit L = en **62**, tmen **63**, chxn **64**) gebildet. Die CIS-Werte liegen hier mit 2–4 ppm für das Kohlenstoffatom C1 und 6 ppm für C2 im üblichen Bereich für D-Glycosylamine und bestätigen die Koordination über N1/O2. Zusätzlich zeigt das Signal der Methylgruppe einen CIS von 5 ppm. Die Konformation und Konfiguration des Komplexes kann mit Hilfe der Kopplungskonstanten ermittelt werden, die hohen Werte der Kopplungen der Protonen H1, H2 und H3 (9 und 10 Hz) lassen auf die ${}^1C_4\text{-}\alpha$ -Pyranoseform schließen. 1-Methylamino-1-desoxy-D-arabinose (**16**) verhält sich also koordinationschemisch

analog zu D-Arabinosylamin (**1**). Die allgemeine Formel der erhaltenen Komplexe ist in Abbildung 42 dargestellt und die ^{13}C -NMR-Verschiebungen sind in Tabelle 45 zusammengestellt.

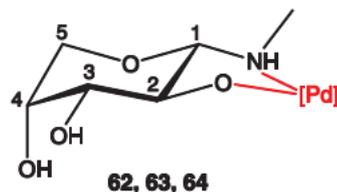


Abbildung 42: Produkte der Umsetzungen von 1-Methylamino-1-desoxy-D-arabinose (**16**) mit Pd-en: **62**, Pd-tmen: **63**, Pd-chxn: **64**.

Tabelle 45: Ausgewählte ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe **62–64** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O . Die relativen Verschiebungen sind als $\Delta\delta$ (CIS) angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebundene Kohlenstoffatome sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	Calkyl
$^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1NMe}$ (16)	δ	92.3	70.9	73.8	69.4	67.8	31.5
62	δ	94.7	77.2	75.3	69.0	70.5	36.9
	$\Delta\delta$	2.4	6.3	1.5	-0.4	2.7	5.4
63	δ	96.3	77.2	75.1	68.8	70.5	37.4
	$\Delta\delta$	4.0	6.3	1.3	-0.6	2.7	5.9
64	δ	94.6	77.1	75.3	69.0	70.5	36.3
	$\Delta\delta$	2.5	6.2	1.5	-0.4	2.7	4.8

1-Ethylamino-1-desoxy-D-arabinose

1-Ethylamino-1-desoxy-D-arabinose (**17**) liegt wie **16** in wässriger Lösung hauptsächlich als $^1\text{C}_4\text{-}\alpha$ -Pyranose vor, die β -Pyranoseform ist eine Nebenspezies. Bei den Umsetzungen von **17** mit den Pd-Fragmenten Pd(en), Pd(tmen) und Pd(chxn) zeigt sich jedoch eine größere Komplexvielfalt.

Wird **17** mit Pd(en) und Iodsäure im molaren Verhältnis 1:1.1:1 umgesetzt, so können im NMR-Spektrum (Abbildung 44) der Lösung die folgenden drei Komplexe identifiziert werden: $[\text{Pd}(\text{en})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1NEt2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**65**), $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1NEt2,3,4H}_{-3}\text{-}1\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$ (**66**) und $[\text{Pd}(\text{en})(\text{D-Araa1NEt2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**67**).

Als Hauptspezies liegt **65** vor, bei dem die Koordination des Palladium(II) über N1/O2 an das $^1\text{C}_4\text{-}\alpha$ -Anomer stattfindet und der somit analog zu dem bereits oben beschriebenen Komplex **62** aufgebaut ist. Das Vorliegen der $^1\text{C}_4\text{-}\alpha$ -Pyranose wird mit Hilfe der Kopplungskonstanten bestimmt. Hier fällt der negative CIS-Wert von C1 (-0.7 ppm) auf, der durch die Veränderung des Alkylrestes an der Aminogruppe auftritt. Das Methylen-Kohlenstoffatom der Ethylgruppe weist einen CIS-Wert von 2.5 ppm auf und für C2 wird ein Wert von 5.9 ppm ermittelt, beides

deutet auf eine Koordination über N1/O2 hin. Die zu kleinen CIS-Werte der anderen Kohlenstoffatome zeigen, dass die Koordination nicht über O2/O3 oder O3/O4 erfolgen kann, somit wird auf die Koordination über N1/O2 geschlossen.

Als Nebenspezies tritt der dimetallierte Komplex **66** auf. Dies zeigen die zusätzlichen CIS-Werte der Signale der Kohlenstoffatome C3 und C4 von 10–11 ppm und die Erhöhung des CIS-Wertes von C2 auf 9.6 ppm. Die Ermittlung der 1C_4 - α -Pyranose-Form erfolgt mit Hilfe der $^3J_{1,2}$ - und $^3J_{2,3}$ -Kopplungskonstanten, die Werte von 8–9 Hz aufweisen.

Ein wie in **67** vorliegender offenkettiger Arabinosylamin-Ligand wird hier zum ersten Mal beobachtet. Die Bildung von Komplexen mit offenkettigen Glycosylaminliganden ist im Rahmen dieser Arbeit erstmalig beobachtet worden und wurde bereits am Beispiel des D-Lyxosylamins erläutert (Kapitel 2.2.2). Der monometallierte Komplex **67** der Iminspezies von **17** wird durch die Lage der ^{13}C -NMR-Signale identifiziert. Das Signal des C1-Atoms liegt bei 186 ppm und das Signal des H1-Atoms bei 7.75 ppm. In diesem Bereich des ^{13}C -NMR-Spektrums liegen prinzipiell Signale von drei verschiedenen funktionellen Gruppen: Carboxyfunktionen, Carbonylgruppen oder Imine. Die Carboxyfunktion kann ausgeschlossen werden, da es sich bei dem Signal bei 186 ppm um eine CH-Gruppe handelt. Das Vorliegen einer Carbonylgruppe kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da das Signal des Carbonyl-Kohlenstoffatoms einer offenkettigen D-Arabinose bei 199 ppm liegt^[48] und durch die Koordination eines Palladium(II) in den Bereich um 210 ppm verschoben werden würde. Daraus kann auf die offenkettige Iminform geschlossen werden, die durch die Koordination des Palladium(II) über N1/O2 stabilisiert und die Zyklisierung so verhindert wird. Die Lage der Kohlenstoffatome C3 und C4 weist darauf hin, dass es sich um den monometallierten Komplex handelt. Die Identifizierung der offenkettigen Iminform wird durch die im Folgenden beschriebene 2D-NMR-basierte Charakterisierung der Komplexe der Lyxosylamin-derivate gestützt. CIS-Werte können für die Nebenspezies **67** nicht berechnet werden, da für den freien Zucker in der Iminform keine ^{13}C -NMR-Daten vorliegen.

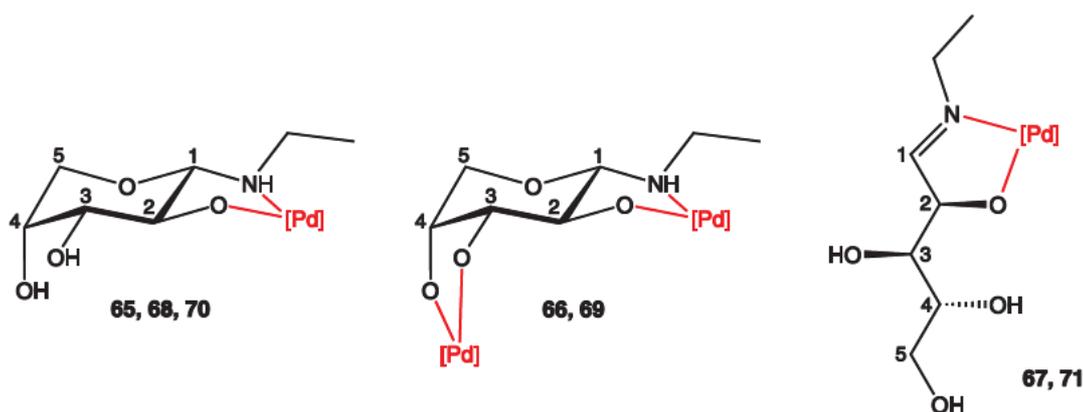


Abbildung 43: Komplexe von **17** mit Pd-en **65**, **66** und **67**; Pd-tmen **68** und **69**; Pd-chxn **70** und **71**.

Ergebnisse

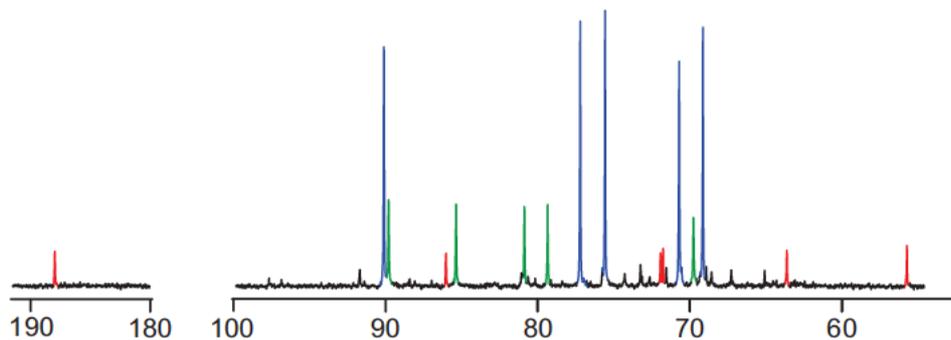


Abbildung 44: Ausschnitte des ^{13}C -NMR-Spektrums (δ/ppm) der Umsetzung von **17** mit Pd-en und Iodsäure im Molverhältnis 1:1.1:1 nach einer Reaktionszeit von drei Stunden. Blau: **65**, grün: **66**, rot: **67**.

Wird **17** mit Pd-tmen und Iodsäure im molaren Verhältnis von 1:1.5:1 umgesetzt, so können zwei Komplexe identifiziert werden. Dabei handelt es sich um einen monometallierten und einen dimetallierten Komplex, in beiden Fällen liegt die $^1\text{C}_4\text{-}\alpha$ -Pyranose-Form von **17** vor. $[\text{Pd}(\text{tmen})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1NEt2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**68**) liegt mit einem Anteil von ca. 30 % in der Lösung vor, $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1NEt2,3,4H}_{-3}\text{-}1\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$ (**69**) ist die Hauptspezies mit einem Anteil von ca. 39 %. Die CIS-Werte von **68** ähneln erwartungsgemäß denen von **65**. Die bei **69** vorliegende Dimetallierung wird durch die Erhöhung der CIS-Werte von C2 und des Alkylkohlenstoffatoms auf 10.7 sowie ca. 10 ppm und die zusätzlich auftretenden CIS-Werte von C3 und C4 (12.7 und 9.6 ppm) bestätigt. Ein analoger Komplex zu der oben beschriebenen offenkettigen Spezies **67** wird hier nicht beobachtet.

Wird **17** mit Pd-chxn und Iodsäure im molaren Verhältnis 1:1:1 umgesetzt, bleiben geringe Mengen von **17** unkomplexiert und zwei Komplexe werden gebildet. Diese sind analog zu den bereits oben beschriebenen Komplexen aufgebaut, $[\text{Pd}(\text{chxn})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1NEt2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**70**) liegt als Hauptspezies vor. Die CIS-Werte von **70** liegen mit -0.7 ppm für C1, 5.9 ppm für C2 und 2.4 ppm für das Alkylkohlenstoffatom im gleichen Bereich wie die der oben beschriebenen Komplexe. Als Nebenspezies tritt der Komplex der offenkettigen Iminform $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{D-Araa1NEt2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**71**) auf, der bereits bei der Umsetzung mit Pd-en mit einem größeren Anteil beobachtet werden konnte. Dies lässt darauf schließen, dass bei einer Erhöhung des Palladium(II)-Anteils die Bildung des dimetallierten Komplexes der $^1\text{C}_4\text{-}\alpha$ -Pyranose favorisiert wird und die Ausbildung der offenkettigen Iminspezies nicht stattfindet. Die ^{13}C -NMR-Verschiebungen sind in Tabelle 46 zusammengestellt und die Veranschaulichung der Koordination wird in Abbildung 43 verdeutlicht.

Demzufolge ist das koordinationschemische Verhalten von **1**, **16** und **17** ähnlich, ein großer Unterschied ist die Ausbildung der Iminform bei der Umsetzung von **17**. Diese wurde bisher bei D-Arabinosylaminen nicht beobachtet.

Tabelle 46: Ausgewählte ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe **65–71** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O . Die relativen Verschiebungen sind als $\Delta\delta$ (CIS) angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebundene Kohlenstoffatome sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C_{alkyl}
$^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1NEt}$ (17)	δ	90.8	71.1	73.8	69.4	67.7	39.9
65	δ	90.1	77.0	75.4	68.9	70.5	42.4
	$\Delta\delta$	-0.7	5.9	1.6	-0.5	2.8	2.5
68	δ	91.2	77.2	75.2	68.6	70.6	41.9
	$\Delta\delta$	0.4	6.1	1.4	-0.8	2.9	2.0
70	δ	90.1	77.0	75.4	68.9	70.4	42.3
	$\Delta\delta$	-0.7	5.9	1.6	-0.5	2.7	2.4
66	δ	89.8	80.7	85.2	79.2	69.6	46.7
	$\Delta\delta$	-1.0	9.6	11.4	9.8	1.9	6.8
69	δ	90.8	81.8	85.1	79.0	69.7	$\approx 49^*$
	$\Delta\delta$	0.0	10.7	12.7	9.6	2.0	$\approx 10^*$
67	δ	186.1	86.0	71.9	71.7	63.4	55.5
71	δ	185.9	86.0	72.0	71.7	63.4	55.3

* Aufgrund von Überlagerungen konnte die Verschiebung nicht eindeutig ermittelt werden.

1-Methylamino-1-desoxy-D-lyxose

1-Methylamino-1-desoxy-D-lyxose (**21**) liegt in wässriger Lösung sowohl in der $^1\text{C}_4\text{-}\alpha$ - als auch in der β -Pyranoseform vor, das Molverhältnis der beiden Isomere beträgt 3:1. Es werden ähnliche Koordinationsmuster wie bei D-Lyxosylamin (**4**) erwartet, da der strukturelle Unterschied klein ist.

Bei den Umsetzungen von **21** mit Pd-en bzw. Pd-chxn und Iodsäure im molaren Verhältnis von 1:1:1 können jeweils die analogen drei Komplexe identifiziert werden. In den Komplexen $[\text{Pd}(\text{en})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Lyxp1NMe2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**72**) und $[\text{Pd}(\text{chxn})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Lyxp1NMe2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**76**) erfolgt die Koordination über N1/O2. Dies wird durch die CIS-Werte von 1.8 bzw. 1.7 ppm für C1, 5.9 bzw. 6.0 ppm für C2 und ca. 5 bzw. 5.4 ppm für das Methylkohlenstoffatom angezeigt. Das Vorliegen der $^1\text{C}_4\text{-}\alpha$ -Pyranose-Form wird durch die Kopplungskonstanten, vor allem durch $^3J_{1,2} = 9$ Hz, bestätigt. Abbildung 46 zeigt Ausschnitte des ^{13}C -NMR-Spektrums der Umsetzung von **21** mit Pd-chxn und Iodsäure im Molverhältnis 1:1:1 nach einer Reaktionszeit von drei Stunden.

Mit den Komplexen $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Lyxp1NMe2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**73**) und $[\text{Pd}(\text{chxn})(\beta\text{-D-Lyxp1NMe2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**77**) liegen, wie es schon bei D-Lyxosylamin (**4**) der Fall war, wahrscheinlich fluktuierende β -Pyranosen vor, die in Lösung abwechselnd in den Sesselkonformationen $^4\text{C}_1$ und $^1\text{C}_4$ vorhanden sind. Als Indiz dafür werden unter anderem die untypischen negativen CIS-Werte der Signale von C2, C3 und C5 gewertet, die im Bereich von -1.1 bis -6.3 ppm liegen. Außerdem liegt der CIS-Wert von C1 etwas höher als bei **72** und **76**. Die Kopplungskonstanten können nicht eindeutig einer Konformation zugeordnet werden, zum

Beispiel weist $^3J_{1,2}$ bei beiden Komplexen einen Wert von 5.0 Hz auf und ist somit zu groß für die 4C_1 - und 1C_4 - β -Pyranose. Auch mit Hilfe der anderen Kopplungskonstanten und durch den Vergleich mit experimentellen und theoretischen Werten (Tabelle 37) ist keine eindeutige Zuordnung möglich. Abbildung 45 zeigt die Komplexe; die ^{13}C -NMR-Daten sind in Tabelle 47 aufgeführt.

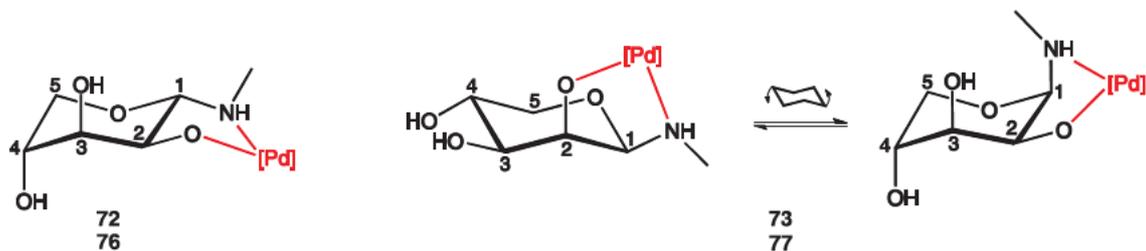


Abbildung 45: Die Komplexe von **21** mit $[\text{Pd}] = \text{Pd-en}$ **72** und **73**, $[\text{Pd}] = \text{Pd-chxn}$ **76** und **77**.

Bei dem dritten identifizierten Komplex liegt **21** als offenkettige Iminspezies vor. Mit ca. 30 % haben hier die monometallierten Komplexe des Imins einen größeren Anteil als es bei **17** der Fall war. Die Komplexe $[\text{Pd}(\text{en})(\text{D-Lyxa1NMe2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**74**) und $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{D-Lyxa1NMe2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**78**) können auch hier durch die Lage der ^{13}C -NMR-Signale charakterisiert werden. Das Signal des C1-Atoms bei 188 ppm ist laut DEPT-Spektrum entweder eine CH- oder eine CH_3 -Gruppe, hier kommt jedoch aufgrund der starken Verschiebung in das Tieffeld nur eine CH-Gruppe in Frage. Das laut HMQC-Spektrum direkt gebundene Wasserstoffatom H1 liegt bei 7.88 ppm und koppelt laut COSY-Spektrum sowohl mit H2, als auch mit den Wasserstoffatomen der Methylgruppe, die an das Stickstoffatom N1 gebunden ist. Das ^{13}C -NMR-Signal dieser Methylaminogruppe liegt bei 49 ppm und wird im DEPT-Spektrum als CH- oder CH_3 -Gruppe sichtbar. Durch den Vergleich der Lage der Kohlenstoffatome C3 und C4 mit der im Folgenden beschriebenen Umsetzung mit Pd-tmen wird deutlich, dass es sich bei **74** und **78** um monometallierte Komplexe handelt, bei denen die Koordination über N1/O2 erfolgt. Die CIS-Werte können nicht berechnet werden, da keine ^{13}C -NMR-Verschiebungen für die freie Iminform vorliegen.

Bei der Umsetzung von **21** mit Pd-tmen und Iodsäure im molaren Verhältnis von 1:1.5:1 kann als Hauptspezies mit einem Anteil von 50 % der dimetallierte Komplex der Iminform $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{D-Lyxa1NMe}_{2,3,4}\text{H}_{-3-1}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2; 2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$ (**75**) identifiziert werden. Der größte Anteil der Nebenspezies mit 35 % stellen Komplexe von D-Lyxose dar, die sich aufgrund des basischen pH-Wertes bei der Reaktion ausbilden. Die Charakterisierung der offenkettigen Spezies erfolgt analog zu den oben beschriebenen Komplexen **74** und **78**. Zusätzlich fällt auf, dass hier die Signale der C1-, C3- und C4-Kohlenstoffatome weiter im Tieffeld liegen als bei **74** und **78**. Die Unterschiede von 14 ppm für C3 und 10 ppm für C4 deuten auf eine zusätzliche Koordination des Palladium(II)-Fragments über O3/O4 hin. Die Verschiebungen der C1-Signale der Komplexe mit dem Pd(tmen)-Fragment sind im mono- und dimetallierten Fall im Vergleich zu **74** und **78** tieffeldverschoben. Die Signale liegen bei 190.5 und 194.1 ppm, weitere Verschiebungen der monometallierten Spezies konnten bei der 1:1:0.8 Umsetzung nicht

zugeordnet werden, da mengenmäßig die Komplexe der Lyxose überwogen. Der in Tabelle 47 errechnete zusätzliche CIS des C1-Signals von 6.3 ppm ist demnach auf den Vergleich von Komplexen mit unterschiedlichen Hilfsliganden zurückzuführen. Dadurch fällt der Wert höher aus als erwartet. Die Differenz der C1-Verschiebungen der Pd(tmen)-Komplexe liegt mit einem Wert von 3.6 ppm etwas höher als bei den anderen Komplexen (zum Beispiel **82** und **83**), kann aber durch die Dimetallierung hervorgerufen werden.

Der Unterschied im Koordinationsverhalten von 1-Methylamino-1-desoxy-D-lyxose (**21**) und D-Lyxosylamin (**4**) liegt darin, dass Komplexe der offenkettigen Iminspezies mit **21** mit größeren Anteilen ausgebildet werden als mit **4**.

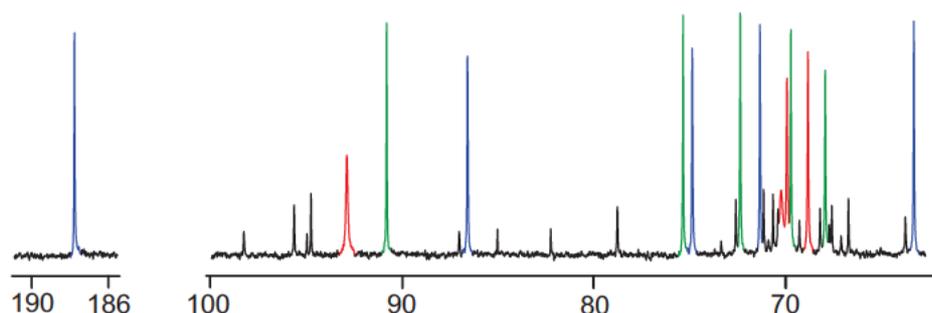


Abbildung 46: Ausschnitte des ^{13}C -NMR-Spektrums (δ/ppm) der Umsetzung von **21** mit Pd-chxn und Iodsäure im Molverhältnis 1:1:1 nach einer Reaktionszeit von drei Stunden. Grün: **76**, rot: **77**, blau: **78**, schwarz: mindestens vier nicht identifizierte Spezies.

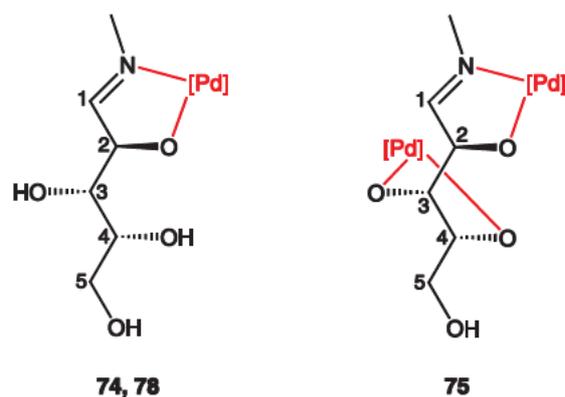


Abbildung 47: Die Produkte der Umsetzungen von **21** mit Pd-Reagenzien: $[\text{Pd}(\text{L})(\text{D-Lyx}1\text{NMe}2\text{H}_{-1-\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2})]^+$ (L = en **74**, chxn **78**) und $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\text{D-Lyx}1\text{NMe}2,3,4\text{H}_{-3-1\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2:2\kappa^2\text{O}^3,4})]^+$ (**75**).

Tabelle 47: Ausgewählte ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe **72–78** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O . Die relativen Verschiebungen sind als $\Delta\delta$ (CIS) angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebundene Kohlenstoffatome sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C_{alkyl}
$^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Lyx}p1\text{NMe}$ (21αp)	δ	89.1	69.3	71.1	69.2	64.7	31.3
72	δ	90.9	75.2	72.2	69.6	67.5	$\approx 36^*$
	$\Delta\delta$	1.8	5.9	1.1	0.4	2.8	$\approx 5^*$
76	δ	90.8	75.3	72.3	69.6	67.9	36.7
	$\Delta\delta$	1.7	6.0	1.2	0.4	3.2	5.4
$\beta\text{-D-Lyx}p1\text{NMe}$ (21βp)	δ	89.7	71.4	74.4	67.2	67.0	31.6
73	δ	92.8	70.4	70.0	68.6	60.9	$\approx 36^*$
	$\Delta\delta$	3.1	-1.0	-4.4	1.4	-6.1	$\approx 5^*$
77	δ	92.9	70.3	70.0	68.7	60.7	36.9
	$\Delta\delta$	3.2	-1.1	-4.4	1.5	-6.3	5.3
74	δ	187.7	86.4	74.5	71.1	63.2	48.7
78	δ	187.8	86.6	74.8	71.3	63.3	48.6
75	δ	194.1	85.6	88.7	81.2	64.9	48.8
	$\Delta\delta$	6.3	-1.0	13.9	9.9	1.6	0.2

*Aufgrund von Überlagerungen konnte die Verschiebung nicht eindeutig ermittelt werden.

1-Ethylamino-1-desoxy-D-lyxose

1-Ethylamino-1-desoxy-D-lyxose (**22**) liegt in wässriger Lösung in der $^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-}$ und β -Pyranose-Form vor, das Molverhältnis der beiden Konformationen beträgt auch hier 3:1. Es werden ähnliche Koordinationsmuster wie bei 1-Methylamino-1-desoxy-D-lyxose (**21**) erwartet.

Bei der Umsetzung von **22** mit Pd-en und Iodsäure im molaren Verhältnis von 1:1:1 werden die zwei monometallierten Komplexe $[\text{Pd}(\text{en})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Lyx}p1\text{NEt}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**79**) und $[\text{Pd}(\text{en})(\text{D-Lyxa}1\text{NEt}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**80**) in ungefähr gleichen Anteilen beobachtet. Bei diesen Bedingungen findet keine Hydrolyse statt und es liegen keine Nebenspezies vor. Die CIS-Werte von **79** liegen im negativen Bereich für C1, diese Tendenz kann auch bei den Alkyllarabino- beobachtet werden. Die CIS-Werte der Signale des Methylenkohlenstoffatoms der Ethylgruppe und des C2 liegen bei 2.8 ppm und 5.9 ppm und somit im gleichen Bereich wie bei den oben beschriebenen Komplexen der Ethylaminoarabino- . Dass es sich bei **80** um eine offenkettige Iminspezies handelt, bei der die Koordination über N1/O2 erfolgt, kann auch hier über 2D-NMR-Spektren ermittelt werden. Die CIS-Werte können nicht berechnet werden, da die Eduktverschiebungen nicht vorliegen.

Wird **22** mit Pd-chxn und Iodsäure im molaren Verhältnis von 1:1.5:1 umgesetzt, so werden die zu **79** und **80** analogen Komplexe $[\text{Pd}(\text{chxn})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Lyx}p1\text{NEt}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**81**) und $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{D-Lyxa}1\text{NEt}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**82**) mit Anteilen von 23 % und 51 % erhalten. Die

^{13}C -NMR-Verschiebungen der Komplexe unterscheiden sich kaum und dementsprechend liegen auch die CIS-Werte von **81** für C1 im negativen Bereich, für C2 bei 5.8 ppm und für die Methylengruppe bei 2.7 ppm. Der dritte beobachtete Komplex bei dieser Umsetzung liegt mit einem Anteil von 26 % vor und stellt den dimetallierten Komplex der offenkettigen Iminform $[\{\text{Pd}(\text{chxn})\}_2(\text{D-Lyxp1NEt}_{2,3,4}\text{H}_3\text{-1}\kappa\text{N}^1,\kappa\text{O}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$ (**83**) dar. Im Vergleich zu **80** und **82** erfahren die Signale der Kohlenstoffatome C3 und C4 einen CIS von 12.8 und 12.5 ppm, was auf die dimetallierte Form hinweist.

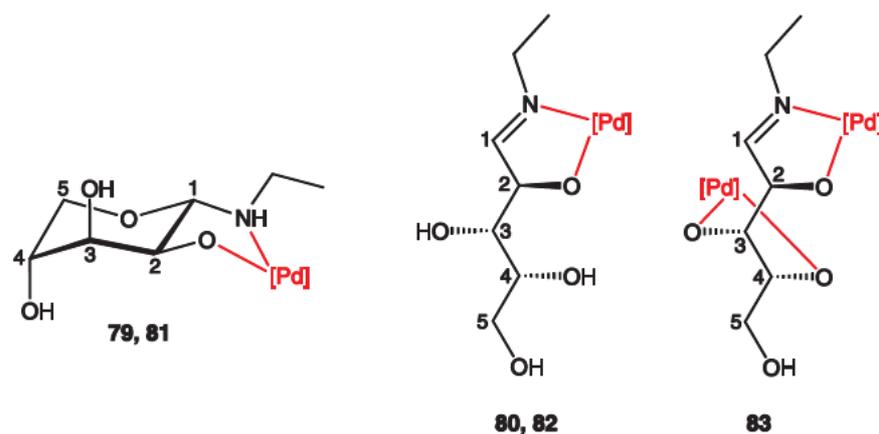


Abbildung 48: Die Komplexe von **22** mit Pd-en **79** und **80** bzw. Pd-chxn **81**, **82** und **83**.

Tabelle 48: Ausgewählte ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe **79–83** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O . Die relativen Verschiebungen sind als $\Delta\delta$ (CIS) angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebundene Kohlenstoffatome sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C _{alkyl}
$^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Lyxp1NEt}$ (22ap)	δ	87.6	69.4	71.1	69.2	64.6	39.7
79	δ	86.3	75.3	72.5	69.8	68.1	42.5
	$\Delta\delta$	-1.3	5.9	1.4	0.6	3.5	2.8
81	δ	86.3	75.2	72.4	69.6	67.9	42.4
	$\Delta\delta$	-1.3	5.8	1.3	0.4	3.3	2.7
80	δ	186.5	86.7	74.8	71.4	63.5	55.9
82	δ	186.2	86.7	74.9	71.4	63.3	55.5
83	δ	187.9	89.2	87.7	83.9	64.6	55.5
	$\Delta\delta$	1.7	2.5	12.8	12.5	1.3	0.0

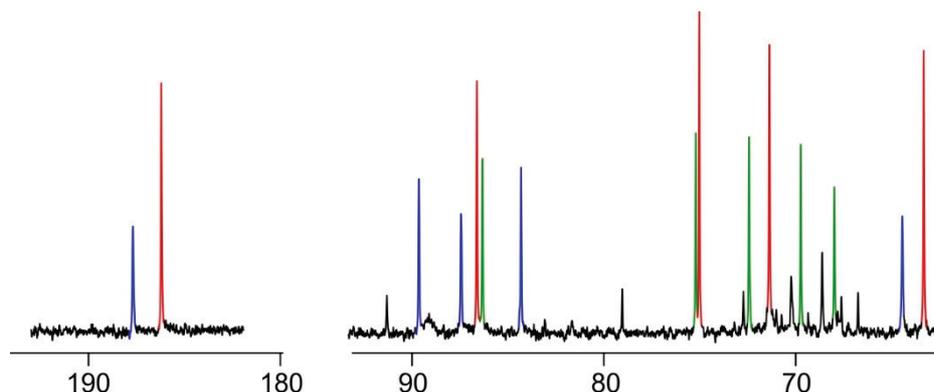


Abbildung 49: Ausschnitt des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums (δ/ppm) der Umsetzung von **22** mit Pd-chxn. Die Signale von **81** sind grün, die Signale von **82** rot und die Signale von **83** blau dargestellt.

1-Alkylamino-1-desoxy-D-glucosen

Die β -Pyranoseform stellt bei den Glucosederivaten eine besonders günstige Konformation dar, weil alle Substituenten in der äquatorialen Position angeordnet sind. Deswegen kann davon ausgegangen werden, dass bei den Umsetzungen von 1-Methylamino-1-desoxy-D-glucose (**25**) und 1-Ethylamino-1-desoxy-D-glucose (**26**) mit Palladium(II) Komplexe gebildet werden, bei denen der Ligand in der β -Pyranose-Form vorliegt.

Wird **25** mit Pd-tmen bzw. Pd-chxn und Iodsäure im molaren Verhältnis von 1:1:1 umgesetzt, kann jeweils ein monometallierter Komplex der β -Pyranose identifiziert werden. Mit Pd-tmen wird $[\text{Pd}(\text{tmen})(\beta\text{-D-Glcp1NMe2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**84**) als Hauptspezies mit einem Anteil von 54 % erhalten. Drei weitere Spezies, die zusammen einen Anteil von 46 % aufweisen, konnten nicht charakterisiert werden. Wird Pd-chxn verwendet, liegt als Hauptspezies $[\text{Pd}(\text{chxn})(\beta\text{-D-Glcp1NMe2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**85**) mit einem Anteil von 86 % vor. Eine Nebenspezies (14 %) konnte nicht charakterisiert werden.

Wird 1-Ethylamino-1-desoxy-D-glucose (**26**) mit Pd-tmen und Iodsäure im molaren Verhältnis von 1:1:1.2 umgesetzt, wird der analoge Komplex $[\text{Pd}(\text{tmen})(\beta\text{-D-Glcp1NEt2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**86**) beobachtet. Dieser liegt mit einem Anteil von 72 % vor, drei nicht identifizierte Nebenspezies weisen zusammen einen Anteil von 23 % auf. Außerdem findet Hydrolyse statt, sodass D-Glucose und deren Komplexe in geringen Mengen in der Lösung vorliegen.

Bei **84**, **85** und **86** wird die Konfiguration des Zuckeranteils mit Hilfe der Kopplungskonstanten ermittelt. Die errechneten CIS-Werte liegen bei **84** und **85** bei 4.1 bzw. 2.7 ppm für C1, 6.6 ppm für C2 und 5.0 bzw. 5.6 ppm für die Methylgruppe. Bei **86** sind die CIS-Werte mit 0.8 ppm für C1, 6.5 ppm für C2 und 2.0 ppm für das Alkylkohlenstoffatom etwas niedriger. Dies folgt dem bereits oben beobachteten Trend, der bei der Verlängerung des Alkylrestes auftritt. Die CIS-Werte zeigen die Koordination des Palladium(II)-Fragments über die Aminogruppe und die

deprotonierte Hydroxyfunktion am C2-Atom an. Die Komplexe von **25** und **26** sind demnach analog zu denen des Glucosylamins (**5**) aufgebaut.

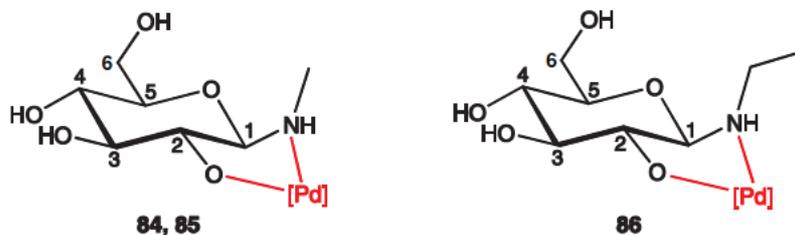


Abbildung 50: Die Komplexe von **25** mit Pd-tmen (**84**), sowie Pd-chxn (**85**) und der Komplex von **26** mit Pd-tmen (**84**).

Tabelle 49: Ausgewählte ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe **84–86** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O . Die relativen Verschiebungen sind als $\Delta\delta$ (CIS) angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebundene Kohlenstoffatome sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C _{alkyl}
β -D-Glcp1NMe (25βp)	δ	91.6	73.6	77.8	70.9	77.7	61.7	31.7
84	δ	95.7	80.2	79.2	70.1	77.6	61.2	37.3
	$\Delta\delta$	4.1	6.6	1.4	-0.8	-0.1	-0.5	5.6
85	δ	94.3	80.2	79.0	69.9	77.9	61.2	36.7
	$\Delta\delta$	2.7	6.6	1.2	-1.0	0.2	-0.5	5.0
β -D-Glcp1NEt (26βp)	δ	89.9	73.7	77.4	70.6	77.5	61.5	40.0
86	δ	90.7	80.2	79.3	69.7	77.7	61.2	42.0
	$\Delta\delta$	0.8	6.5	1.9	-0.9	0.2	-0.3	2.0

2.2.4 2-Acetamido-1-amino-1,2-didesoxy-D-glycosen

Die 2-Acetamido-1-amino-1,2-didesoxy- β -D-glycosen weisen zwei Aminogruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen auf und deshalb wird davon ausgegangen, dass geeignete Metallionen an diese Stickstoffatome koordinieren. Die Aminogruppe an C2 ist acetyliert. Die Koordination der deprotonierten Acetamidofunktion an Palladium(II) konnte auch mit Hilfe von Kristallstrukturanalysen bestätigt werden.^[17] Bei den untersuchten Komplexen wurden die 2-Acetamido-2-desoxy-D-glycosen verwendet. Diese weisen am anomeren Zentrum eine Hydroxygruppe auf und liegen als Gemisch der α - und β -Pyranose in wässriger Lösung vor. Wird am anomeren Zentrum eine Aminogruppe eingeführt, so ist in wässriger Lösung nur die β -Pyranoseform zu beobachten.

2-Acetamido-1-amino-1,2-didesoxy-D-glucose

Bei den Umsetzungen von 2-Acetamido-1-amino-1,2-didesoxy- β -D-glucose (**29**) mit Pd-en und Iodsäure in verschiedenen molaren Verhältnissen werden insgesamt drei Komplexe identifiziert. Die Auswertung der ^{13}C -NMR-Spektren ist aufgrund von Überlagerungen anspruchsvoll und teilweise konnten Nebenspezies nicht identifiziert werden. Zu Beginn der Umsetzungen bildet sich ein Komplex, dessen CIS-Werte anzeigen, dass die Koordination über das Sauerstoffatom (O7) der Acetylgruppe erfolgt. Die Vermutung, dass **29** als einzähniger Ligand fungiert und die Aminogruppe unkomplexiert bleibt, weicht jedoch von den bisherigen Regeln und Erwartungen ab. Deswegen ist auch die Ausbildung eines Chelatsechsrings über N1/O7 denkbar, bei der die Aminogruppe an der Koordination teilnehmen würde. Da es sich hierbei um erste Versuche mit den 2-Acetamido-1-amino-1,2-didesoxy-D-glycosen handelt, kann keine eindeutige Interpretation der CIS-Werte erfolgen. Es kann demnach der Komplex $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Glcp1N2NAc-}\kappa\text{O}^7)(\text{OH})]^+$ oder $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Glcp1N2NAc-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^7)]^{2+}$ vorliegen, beide Möglichkeiten (**87**) sind in Abbildung 52 gezeigt. Dabei handelt es sich um das kinetische Produkt, was am besten bei der Beobachtung des Reaktionsverlaufs bei der Umsetzung im molaren Verhältnis von 1:1:1 zu sehen ist. Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden liegt **87** mit einem Anteil von ca. 23 % vor. Nach weiteren 16 Stunden ist der Anteil auf ca. 6 % gesunken und bei noch längeren Reaktionszeiten zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 51) sehr kleine Signale von **87**.

Stattdessen wird der Komplex $[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Glcp1N2NAc2H}_{-1}\text{-}\kappa^2\text{N}^{1,2})]^+$ (**88**) gebildet, wobei **29** als zweizähniger Chelatligand fungiert. Durch Mutarotation entsteht die α -Pyranoseform von **29**, in welcher die Koordination über die Aminogruppen erfolgt. Die Identifikation der α -Pyranose erfolgt mit Hilfe der Kopplungskonstanten (Tabelle 51). Die für einen Diederwinkel von 180° charakteristischen Werte von 9–10 Hz zeigen das Vorliegen der $^4\text{C}_1$ -Konformation an. Nur die $^3J_{1,2}$ -Kopplungskonstante mit einem Wert von 5.1 Hz unterscheidet sich von den Werten der β -Pyranose und deutet auf einen kleineren Diederwinkel hin. Dieser liegt in der α -Pyranoseform bei ca. 60° und die *Karplus*-Beziehung sagt einen Wert von ca. 3 Hz voraus. Die $^3J_{1,2}$ -Kopplungskonstanten der Glycosylamine weisen bei einer Koordination von

Palladium(II) typischerweise um 1–2 Hz höhere Werte auf. Demnach liegt im Komplex **88** der Ligand in der α -Pyranoseform vor. Aufgrund von fehlenden Edukt-Verschiebungen ist die Berechnung von CIS-Werten nicht möglich. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass die Koordination über N1 und N2 erfolgt, da die α -Pyranoseform durch Zugabe von Base nicht erhalten werden kann. Außerdem ist die charakteristische Verschiebung der Signale der Kohlenstoffatome C3 und C4 in den Bereich um 80 ppm nicht zu beobachten. Die *cis*-ständigen Aminogruppen stellen das bevorzugte Koordinationsmuster von Kohlenhydraten dar. Für eine Koordination des Palladium(II)-Fragments an das Stickstoffatom der Acetamidogruppe und die benachbarte funktionelle Gruppe, eine Alkoholat- oder eine Aminofunktion, scheint eine axial-äquatorial-Orientierung dieser beiden Gruppen notwendig zu sein. Auch bei den 2-Acetamido-2-desoxy-D-glycosen erfolgte die Koordination an die Acetamidogruppe in der α -Pyranoseform.^[39] Im Gegensatz dazu findet bei den Komplexen des D-Glucosylamins (**57** und **58**) die Koordination an die funktionellen Gruppen in der äquatorial-äquatorial-Orientierung statt.

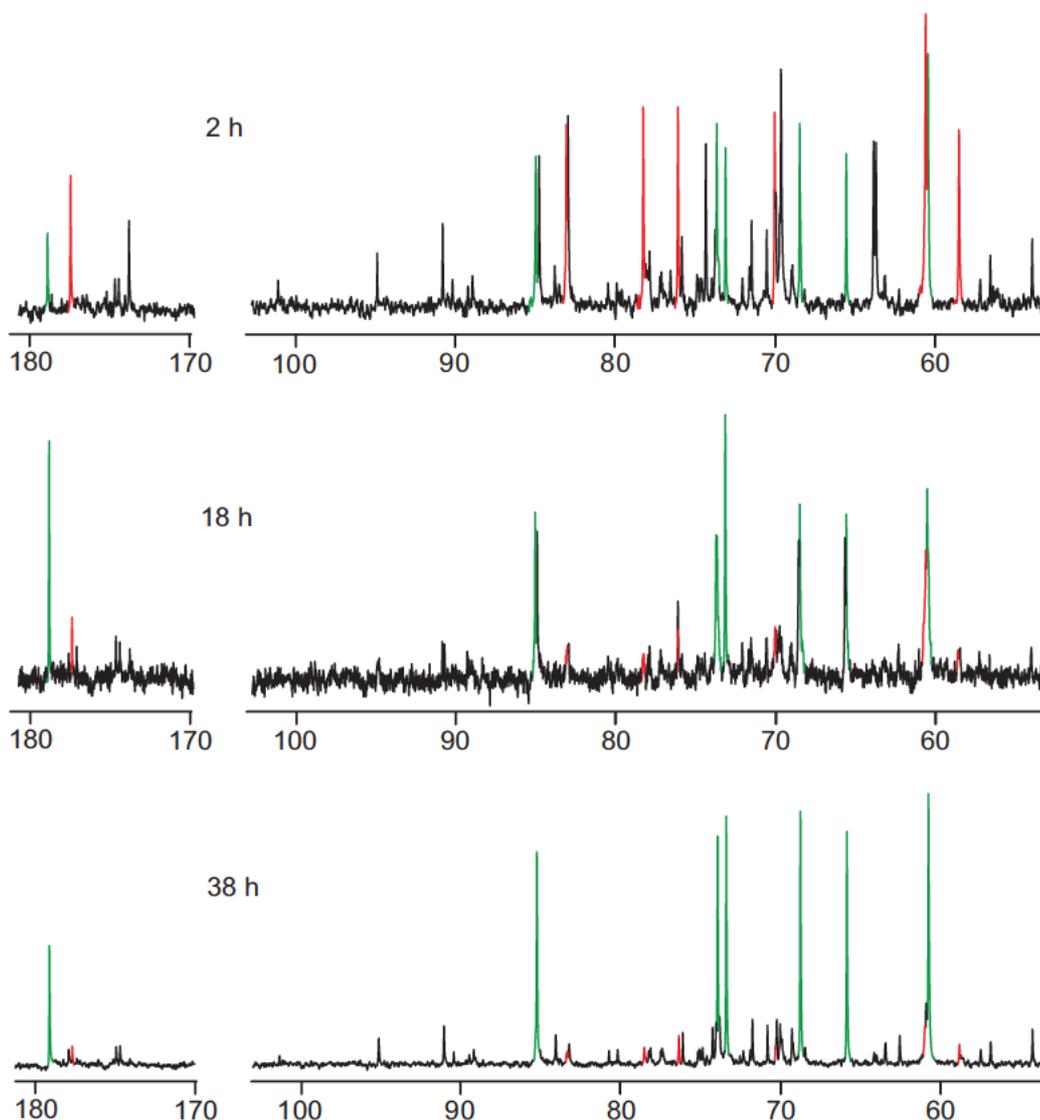


Abbildung 51: Ausschnitte der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (δ/ppm) der Umsetzung von **29** mit Pd-en nach 2, 18 und 38 Stunden. Rote Signale: **87**, grüne Signale: **88**.

Als dritte Komplexspezies wird $[\{Pd(en)\}_2(\alpha\text{-D-Glcp1N2NAc2,3,4H}_3\text{-1}\kappa^2N^{1,2};2\kappa^2O^{3,4})]^+$ (**89**) identifiziert, bei der es sich um die dimetallierte α -Pyranoseform handelt. Dies wird durch die annähernd gleich bleibenden Kopplungskonstanten von **88** und **89** deutlich. Der Vergleich der ^{13}C -NMR-Verschiebungen von **88** und **89** zeigt die Koordination eines zweiten Palladium(II)-Fragments an O3 und O4 an. Die CIS-Werte von C3 und C4 liegen bei 10.1 und 9.5 ppm und somit im erwarteten Bereich.

Erwähnenswert ist die bevorzugte Ausbildung von **89** anstelle von **88** bei einer hohen Basenkonzentration. Wird **29** mit Pd-en und Iodsäure im molaren Verhältnis von 1:0.5:0 umgesetzt, zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum nach fünf Stunden Reaktionszeit vier Spezies. Das Edukt **29** liegt mit einem Anteil von ca. 43 % und der monometallierte Komplex **88** mit ca. 33 % vor. Der dimetallierte Komplex **89** ist ebenfalls mit einem Anteil von 11 % zu beobachten. Abbildung 52 zeigt die Komplexe **87–89**.

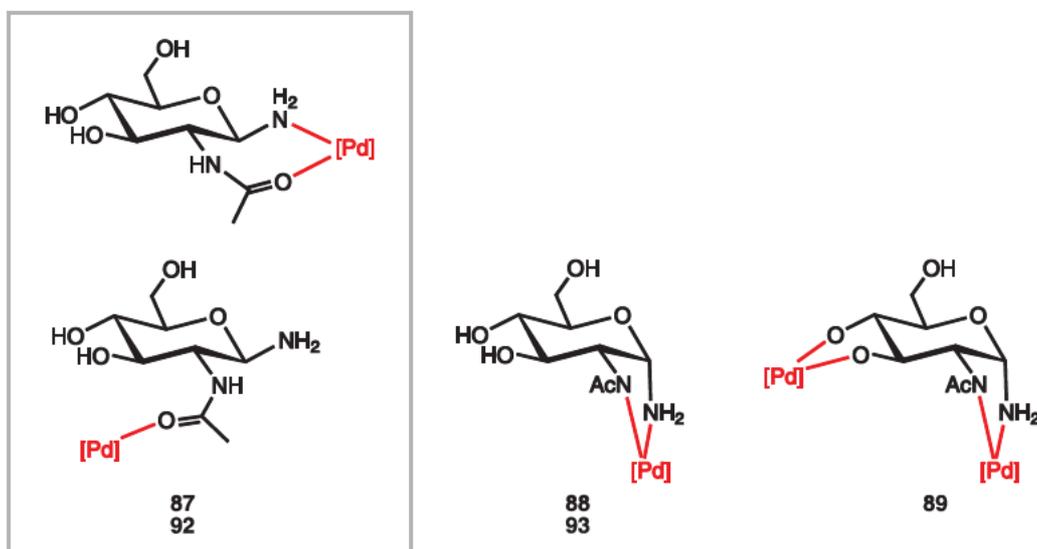


Abbildung 52: Die Komplexe der Pyranoseformen von **29** mit Pd-en (**87–89**) und Pd-chxn (**92, 93**).

Bei den Umsetzungen von **29** mit Pd-tmen entstehen Komplexe, bei denen **29** in der β -Furanoseform vorliegt: $[Pd(tmen)(\beta\text{-D-Glcf1N2NAc3H}_1\text{-}\kappa N^1, \kappa O^3)]^+$ (**90**) und $[\{Pd(tmen)\}_2(\beta\text{-D-Glcf1N2NAc3,5,6H}_3\text{-1}\kappa N^1, \kappa O^3; 2\kappa^2 O^{5,6})]^+$ (**91**). Die Positionen der Signale der C4-Atome bei 83.4 bzw. 85.5 ppm zeigen das Vorliegen der Furanoseform an, welche bisher bei dem Glucosylamin nicht beobachtet wurde. Diese Tatsache und die geringe Tieffeldverschiebung von C2 lassen darauf schließen, dass die Koordination über einen Chelat-Sechsring an N1/O3 in der β -Form ohne Beteiligung der *N*-Acetyl-Gruppe erfolgt. Die beiden Komplexe liegen bei der Umsetzung im molaren Verhältnis von 1:1.5:1 nach einer Reaktionszeit von einer Stunde zu jeweils 50 % vor und es sind keine Nebenspezies zu beobachten. Aufgrund fehlender Edukt-Verschiebungen können keine CIS-Werte berechnet werden, durch den Vergleich der Verschiebungen von **90** und **91** wird jedoch die zusätzliche Verschiebung der Kohlenstoffatome C5 und C6 um 8–9 ppm deutlich (Tabelle 50). Die Kopplungskonstanten der beiden Komplexe sind sehr ähnlich und passen zu der β -Furanoseform (Tabelle 51). Abbildung 53 zeigt die Komplexe **90, 91** und **94**.

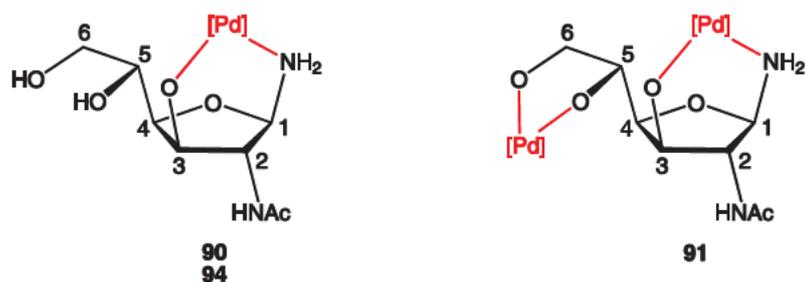


Abbildung 53: Die Komplexe der β -Furanoseform von **29** mit Pd-tmen (**90** und **91**) und Pd-chxn (**94**).

In den ^{13}C -NMR-Spektren anderer Umsetzungen sind drei weitere Pyranosespezies zu beobachten, die nicht genauer identifiziert werden konnten. Außerdem liegt aufgrund der kurzen Reaktionszeiten von nur einer Stunde teilweise noch das Edukt **29** in Lösung vor. Die oben beschriebenen Pyranose-Komplexe werden jedoch nicht beobachtet.

Bei der Umsetzung von **29** mit Pd-chxn und Iodsäure im molaren Verhältnis von 1:2:2.1 zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum drei Komplexspezies und einen sehr geringen Anteil des Edukts **29**. Bei den Komplexen handelt es sich um zwei Pyranosespezies **92** und $[\text{Pd}(\text{chxn})(\alpha\text{-D-Glcp1N2NAc2H}_1\text{-}\kappa^2\text{N}^{1,2})]^+$ (**93**), sowie eine Furanosespezies: $[\text{Pd}(\text{chxn})(\beta\text{-D-Glcf1N2NAc3H}_1\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^3)]^+$ (**94**). Da **92** der analoge Komplex zu **87** ist, liegt hier entweder $[\text{Pd}(\text{chxn})(\beta\text{-D-Glcp1N2NAc-}\kappa\text{O}^2)(\text{OH})]^+$ oder $[\text{Pd}(\text{chxn})(\beta\text{-D-Glcp1N2NAc-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$ vor.

Mit Pd-en werden nur Pyranosespezies, mit Pd-tmen nur Furanosespezies beobachtet, hier liegen nun die analogen Komplexe beider Spezies nebeneinander vor. Die Komplexe **92**, **93** und **94** liegen nach einer Reaktionszeit von einer Stunde ungefähr im Molverhältnis 1:3.5:1.6 vor.

Tabelle 50: Ausgewählte ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe **92–94** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O . Die relativen Verschiebungen sind als $\Delta\delta$ (CIS) angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebundene Kohlenstoffatome sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	CO	CH ₃
$\beta\text{-D-Glcp1N2NAc}$ (29)	δ	84.9	57.0	75.2	70.7	77.5	61.5	175.3	22.9
87	δ	83.7	59.4	76.8	70.7	80.3	61.1	178.1	28.5
	$\Delta\delta$	-1.2	2.4	1.6	0.0	2.8	-0.4	2.8	5.6
92	δ	84.5	59.4	75.0	70.7	79.3	61.1	178.4	28.6
	$\Delta\delta$	-0.4	2.4	-0.2	0.0	1.8	-0.4	3.1	5.7
88	δ	85.7	66.3	73.8	69.2	74.4	61.2	179.5	21.6
89	δ	85.8	69.0	83.9	78.7	76.9	61.4	178.7	21.3
	$\Delta\delta$	-0.1	2.7	10.1	9.5	2.5	0.2	-0.8	-0.3
93	δ	85.8	66.3	74.0	69.2	74.4	61.2	179.3	21.5
90	δ	85.7	64.3	75.8	83.4	71.0	64.3	174.6	22.4
91	δ	85.2	64.1	76.2	85.5	78.9	73.1	174.4	22.4
	$\Delta\delta$	-0.5	0.2	0.4	2.1	7.9	8.8	-0.2	0.0
94	δ	85.5	64.4	74.7	83.8	70.2	64.4	174.5	22.4

Tabelle 51: Kopplungskonstanten (${}^3J_{\text{H,H}}$ und ${}^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe **92** und **94** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O .

	${}^3J_{1,2}$	${}^3J_{2,3}$	${}^3J_{3,4}$	${}^3J_{4,5}$	${}^3J_{5,6a}$	${}^3J_{5,6b}$	${}^2J_{6a,6b}$
$\beta\text{-D-Glcp1N2NAc}$ (29)	9.2	10.0	8.8	-	≈ 1	-	-11.3
87	9.3	9.3	9.4	9.4	-	-	-
92	9.1	9.6	9.0	-	-	-	-
88	5.1	10.2	9.9	9.6	2.2	7.0	-11.6
89	4.7	10.1	9.7	9.6	2.0	6.5	-12.1
93	4.8	10.4	9.9	9.5	-	7.3	-10.2
90	1.4	<1	2.7	9.4	2.2	5.4	-12.0
91	1.4	<1	2.6	8.9	3.2	3.9	-9.9
94	1.2	-	-	-	3.0	6.0	-

2-Acetamido-1-amino-1,2-dideoxy-D-galactose

Bei den Umsetzungen von 2-Acetamido-1-amino-1,2-dideoxy- β -D-galactose (**30**) mit verschiedenen Palladium(II)-Fragmenten wird die Bildung von ähnlichen Komplexen wie bei **29** erwartet. Da sich nur die Stellung der Hydroxyfunktion am C4-Atom ändert, wird davon ausgegangen, dass das koordinative Verhalten ähnlich bleibt. Auch hier liegen viele Spezies nebeneinander in Lösung vor, es kommt zu Signalüberlagerungen und einige Nebenspezies konnten nicht identifiziert werden. Jedoch werden sowohl Komplexe der Pyranose-, als auch der Furanoseformen beobachtet, die analog zu den oben beschriebenen Komplexen von **29** aufgebaut sind.

Bei den Umsetzungen mit Pd-en und Iodsäure werden drei Komplexe beobachtet: $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Galp1N2NAc3H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^3)]^+$ (**95**), **96** und $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Galp1N2NAc3,4H}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$ (**97**). Der Komplex der Furanoseform (**95**) wird anhand der Verschiebung des C4-Signals identifiziert. Bei **96** ist die Identifikation der koordinierenden Stickstoff- und Sauerstoffatome der β -Pyranose schwierig, da fünf Kohlenstoffatome zum Teil ungewöhnliche CIS-Werte aufweisen (Tabelle 52). Die Werte des Carbonyl- und des Methylkohlenstoffatoms deuten darauf hin, dass die Koordination über O7 erfolgt. Deswegen wird vermutet, dass analog zu den oben beschriebenen Komplexen **87** und **92** die Koordination über das Carbonylsauerstoffatom, $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Galp1N2NAc-}\kappa\text{O}^7)(\text{OH})]^+$, oder über einen Chelatsechsring, $[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Galp1N2NAc-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^7)]^{2+}$ (**96**), erfolgt. Dafür ist der CIS-Wert von C2 jedoch ungewöhnlich hoch. Die CIS-Werte von ca. 6 ppm von C3 und C4 sind zu niedrig für eine Koordination an O3/O4, dies wird besonders durch den Vergleich mit den CIS-Werten (ca. 9 ppm) der Komplexe **97**, **100** und **101** deutlich. Auf den erhaltenen Informationen basierend konnte kein Koordinationsmuster formuliert werden, welches alle CIS-Werte erklären würde. Deswegen wird davon ausgegangen, dass für die Interpretation der CIS-Werte der 2-Acetamido-

1,2-dideoxy-D-glycosen umfassendere Untersuchungen notwendig sind. Die beiden in Frage kommenden Komplexe sind in Abbildung 56 im grauen Kasten dargestellt.

Bei der Umsetzung von **30** mit Pd-en und Iodsäure im molaren Verhältnis von 1:3:1 liegen **95**, **96** und **97** nebeneinander im molaren Verhältnis von ca. 1:2:1.6 vor. Ausschnitte des ^{13}C -NMR-Spektrums sind in Abbildung 54 gezeigt. Aufgrund von Überlagerungen im ^1H -NMR-Spektrum konnten jedoch für **97** keine Kopplungskonstanten bestimmt werden, sodass die Identifikation durch den Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten von **97**, **100** und **101** erfolgte. Die beiden zuletzt genannten Komplexe werden bei den Umsetzungen mit Pd-tmen erhalten. Aber auch bei **97** entspricht das Koordinationsmuster nicht den Erwartungen, da die CIS-Werte keine Beteiligung der Aminogruppe anzeigen und diese nach bisherigen Erkenntnissen immer an der Koordination teilnimmt. Da bei der Umsetzung drei Äquivalente Pd-en verwendet wurden, ist es möglich, dass eine zusätzliche Koordination eines Palladium(II)-Fragments über N1 zwar erfolgt, jedoch nicht in Form eines CIS-Wertes sichtbar wird. Es müsste demnach in Folgeuntersuchungen genauer analysiert werden, ob das C1-Signal dieser 1,2-Diaminozucker charakteristischerweise keinen CIS zeigt.

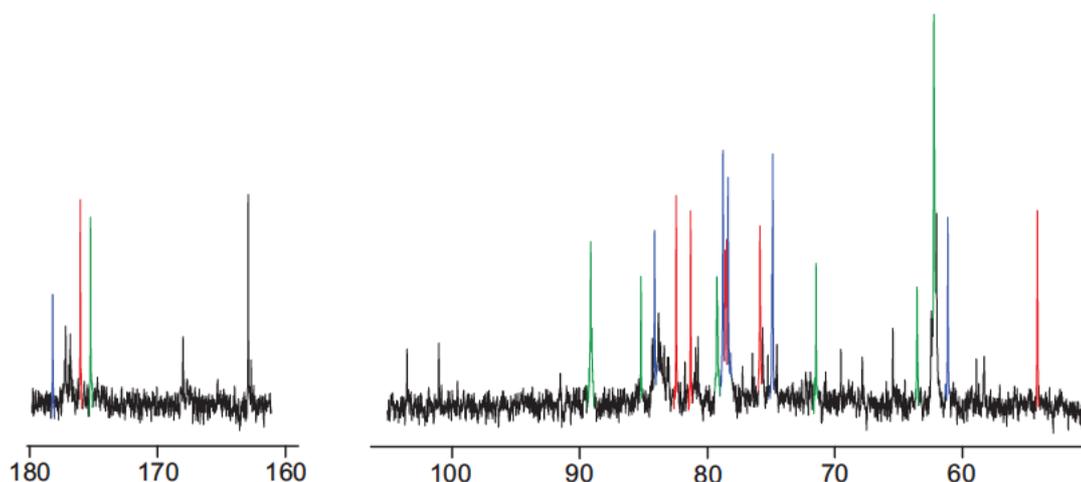


Abbildung 54: Ausschnitte des ^{13}C -NMR-Spektrums (δ/ppm) der Umsetzung von **30** mit Pd-en und Iodsäure im Molverhältnis von 1:3:1. Grün: **95**, blau: **96**, rot: **97**, schwarz: Komplexe des Hydrolyseprodukts und zwei nicht identifizierte Spezies.

Wird **30** mit Pd-tmen und Iodsäure im molaren Verhältnis von 1:2:1 umgesetzt, so zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum nur eine einzige Spezies, bei der es sich um den Komplex $[\text{Pd}(\text{tmen})(\beta\text{-D-Galf1N2NAc3H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^3)]^+$ (**98**) handelt. Wird der Anteil des Pd(tmen)-Fragments auf drei Äquivalente erhöht, so zeigt das NMR-Spektrum (Abbildung 55) neben den Signalen der monometallierten Furanosespezies **98** auch die Signale der dimetallierten Furanosespezies $[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\beta\text{-D-Galf1N2NAc3,5,6H}_{-3}\text{-}1\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^3:2\kappa\text{O}^{5,6})]^+$ (**99**). Durch Vergleich der ^{13}C -NMR-Signale wird die Tieffeldverschiebung der Kohlenstoffatome C5 und C6 um 8.8 bzw. 7.7 ppm sichtbar, welche die Koordination eines zweiten Pd(tmen)-Fragments

an O5/O6 anzeigt (Tabelle 52). Das Verhältnis von **98** und **99** beträgt nach einer Reaktionszeit von einer Stunde ca. 7:1, wobei keine Nebenspezies in Lösung vorliegen. Wird der Palladium(II)-Anteil erneut um ein Äquivalent erhöht und die Reaktionszeit verdoppelt, liegt neben **99** und drei nicht identifizierten Nebenspezies der Komplex $[\text{Pd}(\text{tmen})(\beta\text{-D-Galp1N2NAc3,4H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$ (**100**) vor. Die $^3J_{1,2}$ - und $^3J_{2,3}$ -Kopplungskonstanten mit Werten von 9.7 Hz bzw. 9.8 Hz sind eindeutig der β -Pyranoseform zuzuordnen und die CIS-Werte von C3 und C4 mit 9.3 bzw. 9.9 ppm zeigen die Koordination über O3/O4 an. Da bei dieser Umsetzung nur ein Äquivalent Iodsäure hinzugegeben wurde, stehen sieben Äquivalente Base für die Deprotonierung der Hydroxygruppen zur Verfügung. Unter diesen Umständen erfolgt die Koordination über O3/O4 und **100** liegt zu 34 % in Lösung vor. Es wird jedoch wie bei **97** davon ausgegangen, dass auch die Aminogruppe koordinieren könnte ohne, dass dies durch die CIS-Werte deutlich wird.

Eine weitere Spezies wird bei der Umsetzung im molaren Verhältnis von 1:2:0.3 beobachtet, bei welcher nach einer Stunde Reaktionszeit **99**, **100** und $[\text{Pd}(\text{tmen})(\beta\text{-D-Galp1N2NAc3,4H}_2\text{-}\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$ (**101**) im Molverhältnis 1.3:1.3:1 vorliegen. Die Kopplungskonstanten und ^{13}C -NMR-Verschiebungen von **100** und **101** sind fast identisch und zeigen die β -Pyranoseform an, bei der die Koordination über O3/O4 erfolgt. Ein kleiner Unterschied ist bei dem CIS-Wert des Signals des Kohlenstoffatoms C2 zu erkennen, der jedoch zu gering ist, um auf eine Koordination an N2 oder O7 hinzuweisen. Es könnte sich demnach um zwei Isomere handeln die sich nur geringfügig unterscheiden, ähnlich wie die Acetylisomere.^[17] Ein Acetylisomer kommt hier jedoch nicht in Frage, da N2 nicht koordiniert.

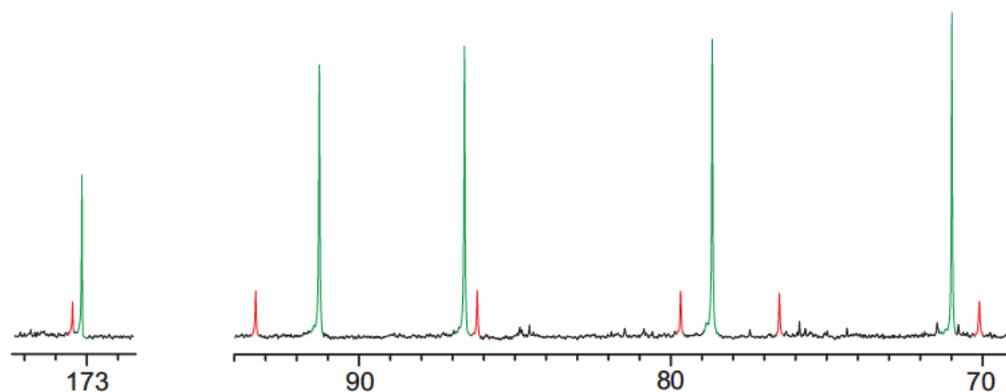


Abbildung 55: Ausschnitt des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums (δ/ppm) der Umsetzung von **30** mit Pd-tmen und Iodsäure im Molverhältnis von 1:3:1. Die Signale von **98** sind grün und die Signale von **99** dargestellt.

Bei der Umsetzung von **30** mit Pd-chxn und Iodsäure im molaren Verhältnis von 1:1:1 entstehen zwei bisher nicht beobachtete Komplexe. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde liegen in Lösung vier Komplexspezies vor, wobei die Spezies mit dem größten Anteil (44 %) nicht identifiziert werden konnte. Bei den anderen Komplexen handelt es sich um

$[\text{Pd}(\text{chxn})(\beta\text{-D-Galp1N2NAc3H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1,\kappa\text{O}^3)]^+$ (**102**), $[\text{Pd}(\text{chxn})(\alpha\text{-D-Galp1N2NAc2H}_{-1}\text{-}\kappa^2\text{N}^{1,2})]^+$ (**103**) und $[\text{Pd}(\text{chxn})(\alpha\text{-D-Galp1N2NAc2H}_{-1}\text{-}\kappa^2\text{N}^{1,2})]^+$ (**104**). Bei Komplex **102** liegt der Zuckerligand in der β -Furanoseform vor und somit stellt **102** den analogen Komplex zu **95** und **98** dar. **103** und **104** zeigen ein Koordinationsmuster, das in den Umsetzungen von **30** mit Pd-en und Pd-tmen nicht beobachtet wurde, welches aber bei Palladium-Komplexen von **29** auftrat. Durch Mutarotation von **30 β p** wird die α -Pyranoseform ausgebildet, bei der die Koordination über beide Stickstoffatome (N1/N2) erfolgt. Aufgrund fehlender Edukt-Verschiebungen können hier keine CIS-Werte berechnet werden. Die geringen Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale von **103** und **104** zueinander deuten darauf hin, dass hier ein Komplex in Form von zwei verschiedenen Acetyl-Isomeren vorliegt. Es wird deswegen vermutet, dass bei **103** eine intramolekulare Wasserstoffbrücke von N3–H zu O7, also der Aminogruppe des Liganden chxn zu dem Carbonylsauerstoffatom, vorliegt. Aufgrund von Signalüberlagerungen, auch in den 2D-NMR-Spektren, konnten nicht alle Signale eindeutig zugeordnet werden, weswegen die Vermutung nicht durch den Vergleich aller Kohlenstoffatome gestützt werden kann. Alle Komplexe sind in Abbildung 56 dargestellt und die ^{13}C -NMR-Verschiebungen, sowie die Kopplungskonstanten sind in Tabelle 52 und Tabelle 53 aufgeführt.

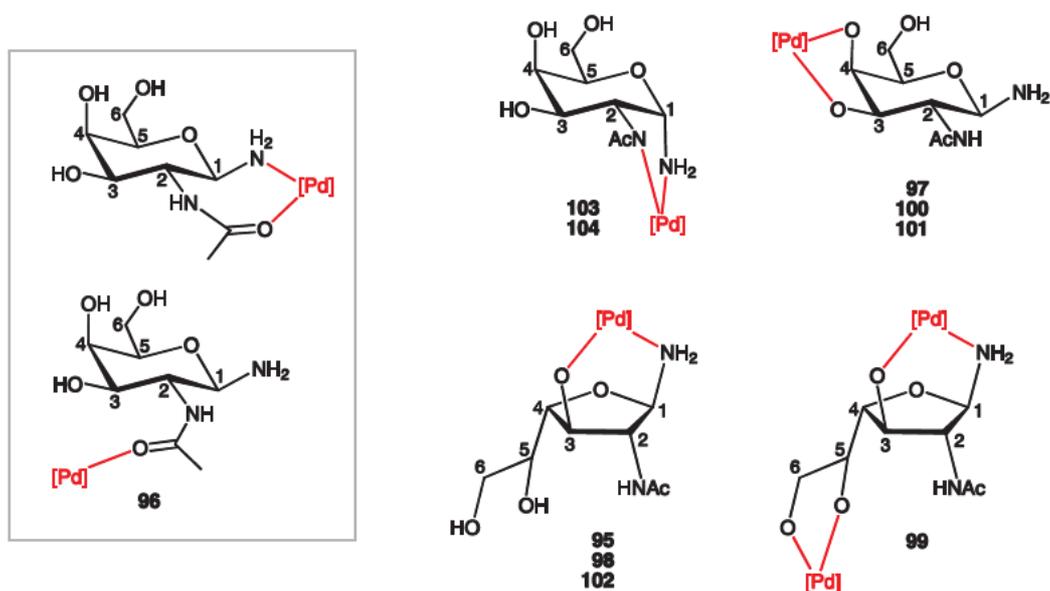


Abbildung 56: Die Komplexe von **30** mit Pd-en (**95-97**), Pd-tmen (**98-101**) und Pd-chxn (**102-104**).

Ergebnisse

Tabelle 52: Ausgewählte ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe **95–104** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O . Die relativen Verschiebungen sind als $\Delta\delta$ (CIS) angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebundene Kohlenstoffatome sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	CO	CH₃
$\beta\text{-D-Galp1N2NAc (30)}$	δ	85.2	53.8	72.3	68.6	76.6	61.8	175.5	23.0
96	δ	84.1	61.2	78.5	74.9	78.8	62.2	178.2	28.1
	$\Delta\delta$	-1.1	7.6	6.2	6.3	2.2	0.4	2.7	5.1
97	δ	82.4	54.1	81.3	78.6	75.9	62.2	176.0	21.9
	$\Delta\delta$	-2.8	0.3	9.0	10.0	-0.7	0.4	0.5	-1.1
103	δ	87.0	71.1	75.6	-	-	≈ 62	177.4	24.2
104	δ	88.2	73.2	77.1	-	-	≈ 62	178.5	22.5
100	δ	82.7	54.7	81.6	78.5	74.7	≈ 61	174.7	22.5
	$\Delta\delta$	-2.5	0.9	9.3	9.9	-1.9	-	-0.8	-0.5
101	δ	84.5	56.4	81.6	78.6	74.6	≈ 61	173.9	21.7
	$\Delta\delta$	-0.7	2.6	9.3	10.0	-2.0	-	-1.6	-1.3
95	δ	85.2	63.6	79.2	89.1	71.5	62.2	175.2	22.2
102	δ	86.0	62.8	77.7	91.4	70.9	61.2	173.1	23.5
98	δ	86.6	62.3	78.7	91.2	71.0	62.5	173.1	22.1
99	δ	86.3	63.5	76.6	93.4	79.8	70.2	173.4	21.9
	$\Delta\delta$	-0.3	1.2	-2.1	2.2	8.8	7.7	0.3	-0.2

Tabelle 53: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe **95–104** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O .

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6a}$	$^3J_{5,6b}$	$^2J_{6a,6b}$
$\beta\text{-D-Galp1N2NAc (30)}$	9.2	11.1	3.3	1.1	7.7	4.5	-
96	9.1	9.1	-	-	-	-	-
100	9.7	9.8	-	-	-	-	-
101	9.5	9.5	3.4	-	-	-	-
103	5.3	-	-	-	-	-	-
104	5.4	-	-	-	-	-	-
95	5.0	-	-	-	-	-	-
98	<1	<1	<1	3.8	5.1	7.1	-11.6
102	<1	-	-	3.7	-	-	-

2-Acetamido-1-amino-1,2-dideoxy-D-mannose

Bei der Umsetzung von **31** mit Pd-chxn und Iodsäure im molaren Verhältnis von 1:1:1 entstehen drei Komplexspezies. Außerdem ist nach einer Reaktionszeit von 45 Minuten noch Edukt vorhanden und es liegt bereits ein geringer Anteil des Hydrolyseprodukts vor. Aufgrund von Signalüberlagerungen ist die Identifikation der Komplexe schwierig. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass zwei Komplexe der β -Pyranoseform, $[\text{Pd}(\text{chxn})(\beta\text{-D-Manp1N2NAc-}\kappa\text{O}^7)(\text{OH})]^+$ (**105**) und $[\text{Pd}(\text{chxn})(\beta\text{-D-Manp1N2NAc2H}_{-1}\text{-}\kappa^2\text{N}^{1,2})]^+$ (**106**), und ein Komplex der β -Furanoseform, $[\text{Pd}(\text{chxn})(\beta\text{-D-Manf1N2NAc3H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1,\kappa\text{O}^3)]^+$ (**107**), vorliegen (Abbildung 57). Das Molverhältnis der Komplexe **105**, **106** und **107** zueinander beträgt ca. 2:3:1.

Analog zu den oben beschriebenen Komplexen von **29** und **30** wird hier **105** anhand der geringfügigen Tieffeldverschiebungen der Signale von C2, der Carbonylgruppe und des Methyl-Kohlenstoffatoms identifiziert. Es könnte sich auch hier um einen Komplex handeln, bei dem die Koordination über einen Chelatsechsring erfolgt: $[\text{Pd}(\text{chxn})(\beta\text{-D-Manp1N2NAc-}\kappa\text{N}^1,\kappa\text{O}^7)]^+$, beide Möglichkeiten sind in Abbildung 57 im grauen Kasten dargestellt. Die relativ großen negativen CIS-Werte von C1 und C3 sind ungewöhnlich und konnten nicht erklärt werden.

106 wird durch die große Tieffeldverschiebung der ^{13}C -NMR-Signale (Tabelle 54) von C1 und C2 identifiziert, welche anzeigen, dass die Koordination über N1/N2 erfolgt. Dies ist in der β -Pyranoseform möglich und die errechneten CIS-Werte sind plausibel. Die $^3J_{1,2}$ -Kopplungskonstante (Tabelle 55) stimmt mit 6.6 Hz nicht mit dem theoretischen Wert der β -Pyranose, bei der der Diederwinkel ca. 60° beträgt, überein. Die Abweichung kann jedoch dadurch erklärt werden, dass bei der Koordination des Palladium(II)-Fragments der Diederwinkel der beiden Protonen verkleinert wird, weil der Winkel der koordinierenden Aminogruppen ebenfalls kleiner wird.

Bei **107** liegt der Zuckerligand in der Furanoseform vor und es gibt zwei verschiedene Möglichkeiten der Koordination. Zum einen kann die Koordination über einen Chelatsechsring an N1 und O3, zum anderen über einen Chelatfünfring an N1 und N2 erfolgen. Für letzteren Fall werden zwei Signalsätze erwartet, da eine Acetyl-Isomerie vorliegen würde. Deswegen wird davon ausgegangen, dass die Koordination bei **107** über N1 und O3 erfolgt.

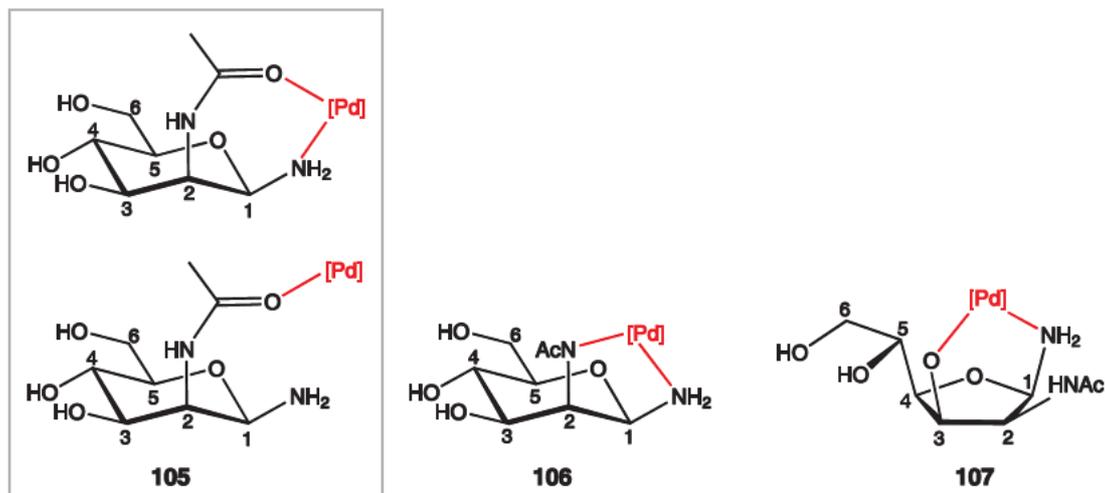


Abbildung 57: $[\text{Pd}(\text{chxn})(\beta\text{-D-Manp1N2NAc-}\kappa\text{O}^7)(\text{OH})]^+$ (**105**), $[\text{Pd}(\text{chxn})(\beta\text{-D-Manp1N2NAc2H}_{-1}\text{-}\kappa^2\text{N}^{1,2})]^+$ (**106**) und $[\text{Pd}(\text{chxn})(\beta\text{-D-Manf1N2NAc3H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^3)]^+$ (**107**).

Tabelle 54: Ausgewählte ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe **105**–**107** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O . Die relativen Verschiebungen sind als $\Delta\delta$ (CIS) angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebundene Kohlenstoffatome sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	CO	CH ₃
$\beta\text{-D-Manp1N2NAc}$ (31)	δ	82.5	54.7	73.5	67.3	78.0	61.1	176.2	22.6
105	δ	79.7	56.7	70.6	-	-	-	179.6*	24.8
	$\Delta\delta$	-2.8	2.0	-2.9	-	-	-	3.4	2.2
106	δ	90.2	70.6	70.7	-	-	-	180.9*	-
	$\Delta\delta$	7.7	15.9	-2.8	-	-	-	4.7	-
107	δ	88.3	67.9	69.1	84.3	-	-	175.6	-

*Werte können vertauscht sein.

Tabelle 55: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe **105**–**107** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O .

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6a}$	$^3J_{5,6b}$	$^2J_{6a,6b}$
$\beta\text{-D-Manp1N2NAc}$ (31)	1.5	4.4	9.8	10.0	2.4	4.8	-12.2
105	5.7	-	-	-	-	-	-
106	6.6	4.0	-	-	-	-	-
107	6.8	3.0	3.0	-	-	-	-

2.3 Synthese der Komplexe der D-Glycosylamine mit Platin(II)

Im folgenden Kapitel werden die Umsetzungen der D-Glycosylamine mit Platin(II) vorgestellt. Die Ergebnisse werden mit den in Kapitel 2.2.2 vorgestellten Palladium(II)-Komplexen verglichen. Platin(II) und Palladium(II) stellen beide d^8 -Metallzentren dar, die bevorzugt quadratisch-planare Komplexe ausbilden.^[23] Aufgrund der ähnlichen Koordinationseigenschaften von Pt^{II} und Pd^{II} wird erwartet, dass die Aminogruppe auch bei den Platin(II)-Komplexen in jedem Fall an der Koordination beteiligt ist.

Die Umsetzungen der D-Glycosylamine werden in Deuteriumoxid durchgeführt. Dabei werden zuerst Natriumhydroxid und Kaliumtetrachloridoplatinat(II), $K_2[PtCl_4]$, in Deuteriumoxid gerührt, wobei sich das Platinat nicht vollständig löst. Anschließend erfolgt die Zugabe des D-Glycosylamins und das Reaktionsgemisch wird für einige Stunden bei 4 °C gerührt. In manchen Fällen löst sich während der Reaktion das Kaliumtetrachloridoplatinat(II) vollständig auf, sodass am Ende eine rostrote klare Lösung erhalten wird; in anderen Fällen wird der Bodensatz abfiltriert. Im Folgenden beziehen sich die Mengenangaben deshalb auf die eingesetzten Mengen und nicht auf die in Lösung befindlichen Äquivalente. Das vollständige Auflösen des $K_2[PtCl_4]$ durch Zugabe von zusätzlichem Deuteriumoxid war nicht praktikabel, da dies zu einer zu geringen Zuckerkonzentration geführt hätte. Die anschließende Auswertung der NMR-Spektren wäre nicht möglich gewesen.

Natriumhydroxid erfüllt bei diesen Umsetzungen zwei Funktionen: Zum einen wird für die Deprotonierung einer Hydroxygruppe des D-Glycosylamins ein Äquivalent Base benötigt, zum anderen wird die Hydrolyse einiger Glycosylamine zur Aldose verlangsamt. Die Lösungen zersetzen sich erwartungsgemäß beim Erwärmen, was durch die Verfärbung der Lösung und den sich bildenden Niederschlag sichtbar wird. Deshalb werden die Reaktionen und die NMR-Messungen bei 4 °C durchgeführt. Die Geschwindigkeit der Zersetzung variiert unter den D-Glycosylaminen.

Bei den Umsetzungen des D-Ribosylamins (**2**) zeigt dieses eine sehr große Anfälligkeit zur Hydrolyse. Die schlechte Qualität der Spektren ist auf die Reduktion des Platin(II) zu Platin(0) zurückzuführen. Die erhaltenen ^{13}C -NMR-Spektren zeigen neben Signalen von D-Ribose und verschiedenen Isomeren von **2** auch Signale von vielen möglichen Komplexen. Die Lösungen waren aber nicht ausreichend stabil, sodass die Messung von 2D-NMR-Spektren und die Charakterisierung der Produkte nicht möglich waren.

Die Charakterisierung der Komplexe mit dem *cis*- $PtCl_2$ -Fragment in Lösung erfolgt mit den gleichen NMR-spektroskopischen Methoden, die bei den Umsetzungen mit Palladium(II) angewendet wurden. Die CIS-Werte von C1 liegen mit 4–6 ppm höher als bei den in Kapitel 2.2.2 untersuchten Palladium(II)-Komplexen, die CIS-Werte von C2 liegen mit 8–9 ppm im gleichen Bereich. Als Ausnahme ist D-Mannosylamin zu nennen, hier ist der CIS-Wert von C1 im Fall des Palladium(II)-Komplexes genauso hoch wie im Komplex mit Platin(II).

Die Zusammensetzungen der erhaltenen Lösungen werden durch Angabe der prozentualen Anteile der einzelnen Edukte und Produkte verdeutlicht. Soweit möglich wurden diese Werte mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestimmt. Aufgrund von Überlagerungen war diese Vorgehensweise in einigen Fällen nicht praktikabel und in diesen Fällen werden die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren verwendet.

In den Abbildungen wird das an ein D-Glycosylamin koordinierende *cis*-PtCl₂-Fragment durch das rote Symbol [Pt] dargestellt.

D-Arabinosylamin

Wird D-Arabinosylamin (**1**) mit K₂[PtCl₄] und Natriumhydroxid im molaren Verhältnis von 1:1.5:1.3 umgesetzt, liegt nach einer Reaktionszeit von drei Stunden das Edukt **1** noch zu 60 % in der Lösung vor. Das Hydrolyseprodukt D-Arabinose und der Komplex $[\{cis\text{-PtCl}_2\}(\text{}^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1N2H-1-}\kappa\text{N}^1,\kappa\text{O}^2)]^-$ (**108**) werden in gleichen Anteilen von ca. 20 % identifiziert. Die Kopplungskonstanten des Komplexes (Tabelle 57) weichen nur geringfügig von den Werten für **1ap** ab und lassen so auf die $^1\text{C}_4\text{-}\alpha$ -Pyranoseform schließen. Die CIS-Werte von 5.4 ppm für das C1-Signal und 8.0 ppm für das C2-Signal zeigen die Koordination über N1/O2 an. Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Verschiebungen sind in Tabelle 56 zusammengestellt und Abbildung 58 zeigt **108**. Bei der Umsetzung von **1** mit K₂[PtCl₄] entsteht demnach die zu den Umsetzungen mit Palladium(II) analoge monometallierte Spezies, eine dimetallierte Spezies wurde nicht beobachtet.

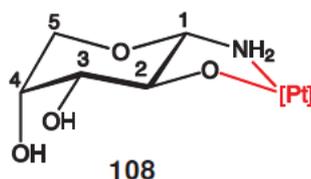


Abbildung 58: Der Komplex $[\{cis\text{-PtCl}_2\}(\text{}^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1N2H-1-}\kappa\text{N}^1,\kappa\text{O}^2)]^-$ (**108**).

Tabelle 56: $^{13}\text{C-NMR}$ -Verschiebungen (δ/ppm) des Komplexes **108** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D₂O.

Die relativen Verschiebungen sind als $\Delta\delta$ (CIS) angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebundene Kohlenstoffatome sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5
$^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1N}$ (1ap)	δ	86.4	72.5	73.5	69.3	67.8
108	δ	91.8	80.5	74.6	68.7	71.0
	$\Delta\delta$	5.4	8.0	1.1	-0.6	3.2

Tabelle 57: Kopplungskonstanten (${}^3J_{\text{H,H}}$ und ${}^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) des Komplexes **108** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O .

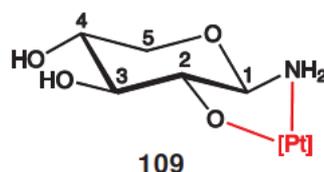
	${}^3J_{1,2}$	${}^3J_{2,3}$	${}^3J_{3,4}$	${}^3J_{4,5a}$	${}^3J_{4,5b}$	${}^2J_{5a,5b}$
${}^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1N}$ (1ap)	8.7	9.6	3.5	2.1	2.5	-13.0
108	8.7	9.5	3.6	1.8	0.8	-13.2

D-Xylosylamin

D-Xylosylamin (**3**) wird mit $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ und Natriumhydroxid im molaren Verhältnis von 1:1.5:1.3 umgesetzt. Der monometallierte Komplex $[\{\text{cis-PtCl}_2\}(\beta\text{-D-Xylp1N2H}_1\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^-$ (**109**) wird dabei mit einem Anteil von ca. 13 % erhalten. Als Hauptspezies mit einem Anteil von 75 % liegt **3** vor, als weitere Nebenspezies D-Xylose (12 %). Der D-Xylosylamin-Anteil von **109** liegt wie das freie D-Xylosylamin als β -Pyranose vor. Dies wird durch die ähnlich großen Werte der Kopplungskonstanten (Tabelle 59) deutlich. Die CIS-Werte von 6.1 ppm für das C1-Signal und 8.8 ppm für das C2-Signal zeigen eine Koordination über die Aminogruppe und die deprotonierte Hydroxyfunktion an C2 an (Tabelle 58).

Durch Veränderung der eingesetzten Äquivalente wird versucht den Anteil des Komplexes in Lösung zu erhöhen. Bei den Umsetzungen mit molaren Verhältnissen von 1:1:0 und 1:2:1.3 ändert sich die Zusammensetzung der erhaltenen Lösungen nicht maßgeblich. Auch eine um zwei Stunden verlängerte Reaktionszeit hat keine Auswirkungen.

Bei der Umsetzung von **3** mit $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ wird die zu den Umsetzungen mit Palladium(II) analoge monometallierte Spezies identifiziert und es wird keine dimetallierte Spezies beobachtet.

**Abbildung 59:** Das Produkt der Umsetzung von D-Xylosylamin (**3**) mit $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, der Komplex $[\{\text{cis-PtCl}_2\}(\beta\text{-D-Xylp1N2H}_1\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^-$ (**109**).**Tabelle 58:** ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) des Komplexes **109** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O . Die relativen Verschiebungen sind als $\Delta\delta$ (CIS) angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebundene Kohlenstoffatome sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5
$\beta\text{-D-Xylp1N}$ (3)	δ	86.0	74.4	76.8	69.6	66.4
109	δ	92.1	83.2	77.3/76.3	69.3	68.8
	$\Delta\delta$	6.1	8.8	0.5/-0.5	-0.3	2.4

Tabelle 59: Kopplungskonstanten ($^3J_{H,H}$ und $^2J_{H,H}$ in Hz) des Komplexes **109** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O .

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5a}$	$^3J_{4,5b}$	$^2J_{5a,5b}$
β -D-Xylp1N (3βp)	8.7	8.9	9.2	5.4	10.7	-11.4
109	9.1	9.2	9.3	4.6	-	-11.4

D-Lyxosylamin

Bei den Umsetzungen von D-Lyxosylamin (**4**) mit $K_2[PtCl_4]$ und Natriumhydroxid wurden 1.3 oder 1.5 Äquivalente $K_2[PtCl_4]$ eingesetzt. Der Anteil von Natriumhydroxid lag zwischen 0 und 1.3 Äquivalenten. Dabei wurden, neben den noch vorliegenden Edukt-Anomeren (**4 α p**, **4 β p**) und dem Hydrolyseprodukt D-Lyxose, zwei Produkte identifiziert. Bei einem Produkt handelt es sich um den bereits mit Palladium(II) beobachteten Komplex des 1C_4 - α -Anomers, bei dem die Koordination über N1/O2 erfolgt: $[\{cis-PtCl_2\}({}^1C_4\text{-}\alpha\text{-D-Lyxp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa N^1, \kappa O^2)]^-$ (**110**). Dieser wird erst nach einer Reaktionszeit von 10 bis 15 Minuten bei 4 °C gebildet und bleibt meist eine Nebenspezies. Die Charakterisierung erfolgt mit Hilfe der Kopplungskonstanten und der CIS-Werte, die mit 4.7 ppm für C1 und 8.6 ppm für C2 im üblichen Bereich liegen.

In den ersten 10 Minuten der Umsetzung wird ein Komplex gebildet, bei dem der Aminozucker nicht als bidentater Chelatligand fungiert. Dabei erfolgt die Koordination von Platin(II) nur an die Aminogruppe der β -Pyranose. $[\{PtCl_3\}(\beta\text{-D-Lyxp1N-}\kappa N^1)]^-$ (**111**) wird bei der Umsetzung von D-Lyxosylamin mit $K_2[PtCl_4]$ und Natriumhydroxid im molaren Verhältnis 1:1.3:0.2 nach 10 Minuten Reaktionszeit bei 4 °C mit einem Anteil von 5 % erhalten. Daneben liegt in der Lösung nur das Edukt **4 β p** vor. Nach 30 Minuten ist der Anteil des Edukts **4 β p** auf 75 % gesunken, das Isomer **4 α p** liegt mit einem Anteil von 3 % vor. Der Anteil von **111** ist auf 18 % angestiegen und **110** wurde bereits in geringen Mengen gebildet (4 %).



Abbildung 60: Die Produkte der Umsetzung von D-Lyxosylamin (**4**) mit $K_2[PtCl_4]$, die Komplexe $[\{cis-PtCl_2\}({}^1C_4\text{-}\alpha\text{-D-Lyxp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa N^1, \kappa O^2)]^-$ (**110**) und $[\{PtCl_3\}(\beta\text{-D-Lyxp1N-}\kappa N^1)]^-$ (**111**).

Wird etwas mehr Natriumhydroxid verwendet (1:1.3:0.4) und nach 15, 30 und 45 Minuten die Reaktionslösung untersucht, so wird deutlich, dass der Anteil von **4 α p** immer bei ca. 4 % liegt. Als Produkt wird bevorzugt **111** gebildet, der nach 45 Minuten einen Anteil von 26 % aufweist. Im Gegensatz dazu liegt **110** nach 45 Minuten nur mit einem Anteil von 9 % vor. Eine mögliche

Erklärung für die Benachteiligung von **110** ist der zu geringe Anteil an zugegebenem Natriumhydroxid. In Kapitel 2.1.1 wurde beschrieben, dass die Mutarotation bei Anwesenheit von einem Äquivalent Natriumhydroxid zu einem molaren Verhältnis von **4 α p** zu **4 β p** von 1:3 führt. Es wird also vermutet, dass bei einem molaren Verhältnis von 1:1.3:0.4 die Mutarotation nicht bevorzugt abläuft. Wird der Anteil des Natriumhydroxids auf 1.3 Äquivalente erhöht, so liegen nach ca. zwei Stunden Reaktionszeit **110** und **111** im Molverhältnis 1:1 vor (jeweils 14 %). Allerdings hat starke Hydrolyse stattgefunden, sodass der Anteil von D-Lyxose bei 60 % liegt. Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 61) zeigt auch **4 α p** mit einem geringen Anteil von 2 %.

Die Charakterisierung von **111** erfolgte aus der Umsetzung im molaren Verhältnis von 1:1.5:0.6, da hier **111** als Hauptspezies vorliegt. **110** hat einen geringen Anteil von 8 %. Die Nebenspezies mit dem größten Anteil (23 %) ist D-Lyxose.

Der Komplex **110** der $^1\text{C}_4$ - α -Pyranose ist bereits aus den Umsetzungen mit den verschiedenen Palladium(II)-Fragmenten bekannt, Komplex **111** der β -Pyranose wurde mit Pd^{II} nicht beobachtet. Mit den Palladium(II)-Fragmenten wurden weitere Komplexe identifiziert (siehe Kapitel 2.2.2), die bei den Umsetzungen mit Pt^{II} nicht beobachtet wurden.

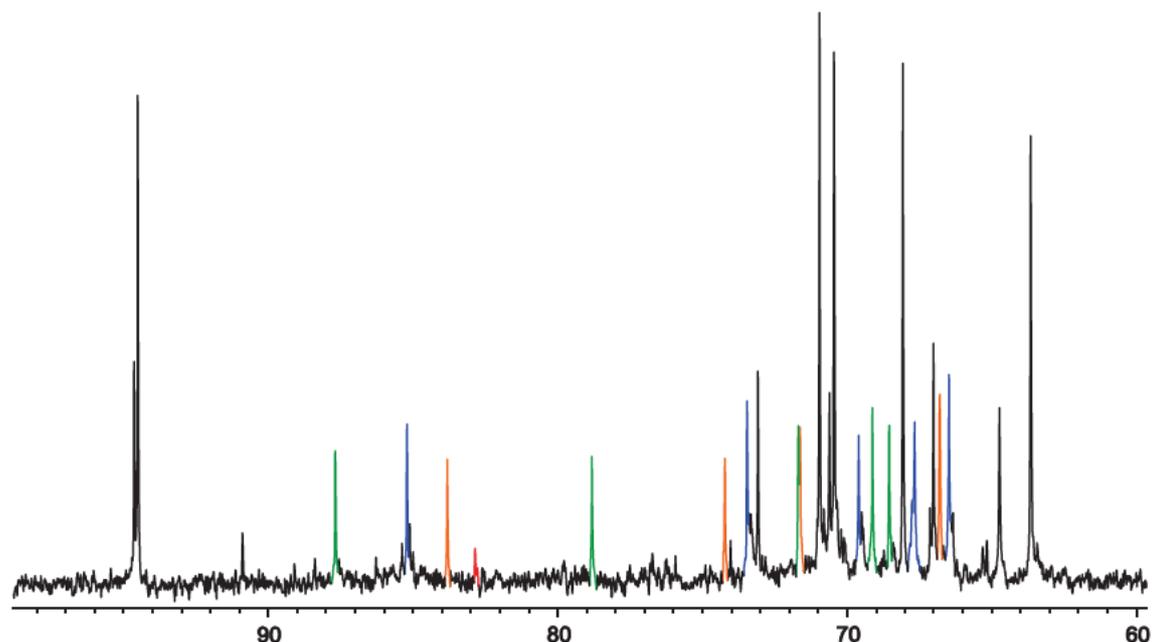


Abbildung 61: Ausschnitt des ^{13}C -NMR-Spektrums (δ/ppm) der Umsetzung von D-Lyxosylamin (**4**) mit $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ und Natriumhydroxid im molaren Verhältnis von 1:1.5:1.3. Dunkelblau: $[\{\text{PtCl}_3\}(\beta\text{-D-Lyxp1N-}\kappa\text{N}^1)]^-$ (**111**), grün: $[\{\text{cis-PtCl}_2\}(\text{}^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Lyxp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^-$ (**110**), orange: $\beta\text{-D-Lyxp1N}$ (**4 β p**), rot: $\alpha\text{-D-Lyxp1N}$ (**4 α p**), schwarz: D-Lyxose.

Tabelle 60: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe **110** und **111** im Vergleich zu den unkomplexierten Liganden in D_2O . Die relativen Verschiebungen sind als $\Delta\delta$ (CIS) angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebundene Kohlenstoffatome sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5
$^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Lyxp1N}$ (4ap)	δ	83.0	70.2	70.9	69.7	65.3
110	δ	87.7	78.8	71.7	69.1	68.6
	$\Delta\delta$	4.7	8.6	0.8	-0.6	3.3
$\beta\text{-D-Lyxp1N}$ (4bp)	δ	84.0	71.7	74.5	66.9	66.9
111	δ	85.2	69.6	73.5	66.5	67.7
	$\Delta\delta$	1.2	-2.1	-1.0	-0.4	0.8

Tabelle 61: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe **110** und **111** im Vergleich zu den unkomplexierten Liganden in D_2O bzw. $\text{DMSO-}d_6$ (*).

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5a}$	$^3J_{4,5b}$	$^2J_{5a,5b}$
$^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Lyxp1N}$ (4ap)	7.8	3.3	4.7	1.9*	3.2*	-11.6
110	9.6	3.0	-	3.2	2.5	-
$\beta\text{-D-Lyxp1N}$ (4bp)	0.9	3.4	9.6	5.5	10.6	-11.2
111	1.0	3.1	9.7	5.5	10.4	-11.3

D-Glucosylamin

Bei den Umsetzungen von D-Glucosylamin (**5**) mit $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ und Natriumhydroxid in molaren Verhältnissen von 1:1:1 bzw. 1:1:2 wird keine Hydrolyse beobachtet. In den erhaltenen Lösungen liegen das Edukt **5bp** als Hauptspezies und die monometallierte Nebenspezies [$\{cis\text{-PtCl}_2\}(\beta\text{-D-Glcp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^-$ (**112**) mit einem Anteil von ca. 12 % vor. Die ähnlichen Kopplungskonstanten (Tabelle 63) von freiem und koordiniertem D-Glucosylamin (**5**) bestätigen die Koordination von **5** in der β -Pyranoseform. Dies entspricht der Voraussage, da in dieser Konformation alle funktionellen Gruppen äquatorial angeordnet sind. Die Koordination von Platin(II) erfolgt über N1/O2, was mit Hilfe der CIS-Werte von 5.8 ppm für C1 und 8.4 ppm für C2 ermittelt (Tabelle 62) wird.

Durch Erhöhung des Platin(II)-Anteils auf 1.5 Äquivalente wird der Anteil von **112** leicht erhöht, welcher nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden mit einem Anteil von ca. 19 % vorliegt. Abbildung 62 zeigt Komplex **112**.

Bei der Umsetzung von **5** mit $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ wird **112** identifiziert, der analog zu Komplex **57** mit dem Pd-tmen-Fragment aufgebaut ist. Die Bildung einer dimetallierten Spezies wird nicht beobachtet.

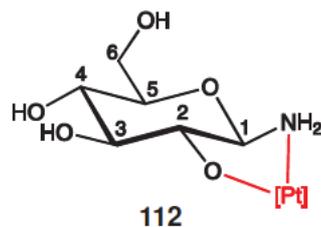


Abbildung 62: Das Produkt der Umsetzung von D-Glucosylamin (**5**) mit $K_2[PtCl_4]$, der Komplex $[\{cis-PtCl_2\}(\beta\text{-D-Glcp1N2H-1-}\kappa N^1, \kappa O^2)]^-$ (**112**).

Tabelle 62: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ /ppm) des Komplexes **112** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O . Die relativen Verschiebungen sind als $\Delta\delta$ (CIS) angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebundene Kohlenstoffatome sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
$\beta\text{-D-Glcp1N}$ (5)	δ	85.7	74.9	77.2	70.5	77.5	61.5
112	δ	91.5	83.3	77.2	69.7	79.6	61.3
	$\Delta\delta$	5.8	8.4	0.0	-0.8	2.1	-0.2

Tabelle 63: Kopplungskonstanten ($^3J_{H,H}$ und $^2J_{H,H}$ in Hz) des Komplexes **112** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O .

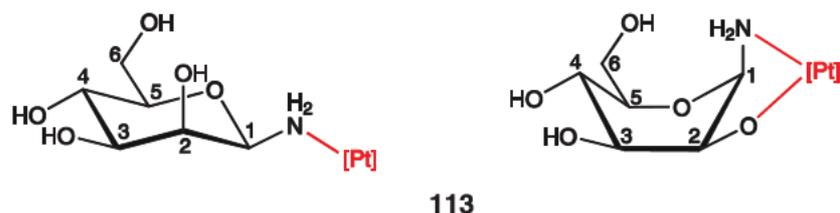
	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6a}$	$^3J_{5,6b}$	$^2J_{6a,6b}$
$\beta\text{-D-Glcp1N}$ (5)	8.8	8.8	9.4	9.6	2.0	5.6	-12.2
112	9.2	9.2	9.6	9.6	2.5	-	-12.1

D-Mannosylamin

Bei den Umsetzungen von D-Mannosylamin (**6**) mit $K_2[PtCl_4]$ und Natriumhydroxid verfärben sich die Lösungen schnell und es bildet sich ein dunkler Niederschlag, bei dem es sich wahrscheinlich um Platin(0) handelt. Werden die Reagenzien im molaren Verhältnis von 1:1.4:1.1 eingesetzt, liegen nach einer halben Stunde noch 88 % des Eduktes **6** vor, aber das Hydrolyseprodukt D-Mannose ist noch nicht vorhanden. Als Nebenspezies mit einem Anteil von 12 % liegt wahrscheinlich ein Komplex von Platin(II) mit **6** vor.

Die Erhöhung der Menge an $K_2[PtCl_4]$ und Natriumhydroxid auf jeweils 1.5 Äquivalente mit gleichzeitiger Verlängerung der Reaktionszeit führt zu einer veränderten Zusammensetzung der erhaltenen Lösung. Das Edukt **6** liegt mit einem geringeren Anteil von 20 % vor, das Hydrolyseprodukt hat einen größeren Anteil (34 %) und der oben erwähnte Komplex liegt zu 38 % vor. Die restlichen 8 % sind auf eine Spezies zurückzuführen, die nicht identifiziert werden konnte.

Aufgrund der schlechten Qualität der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und der Überlagerung der Signale können für den Komplex nur zwei Kopplungskonstanten bestimmt werden. Die Kopplungskonstanten $^3J_{1,2} = 2.0 \text{ Hz}$ und $^3J_{2,3} = 2.4 \text{ Hz}$ haben ähnliche Werte wie die des freien Liganden D-Mannosylamin, der in der β -Pyranose vorliegt. Da das $^{13}\text{C-NMR}$ -Signal von C4 bei 67.0 ppm liegt, handelt es sich nicht um eine Furanose-, sondern um eine Pyranose-Spezies. Die $^1\text{C}_4$ -Konformation kann ausgeschlossen werden, da in diesem Fall die Hydroxymethylgruppe am C5-Atom eine axiale Position einnehmen würde. Werden die CIS-Werte unter der Annahme berechnet, dass der Ligand im Komplex als $^4\text{C}_1$ - β -Pyranose vorliegt, werden die in Tabelle 64 gezeigten CIS-Werte erhalten. Die Werte für die Kohlenstoffatome C2–C6 liegen im Bereich von -2.1 bis -0.4 ppm , im Falle einer Koordination würden sie im Bereich von 8 ppm liegen. Der CIS-Wert von C1 ist mit 1.4 ppm kleiner als die sonst ermittelten CIS-Werte des C1-Signals von **6**. Theoretisch können daher zwei verschiedene Koordinationsprodukte in Betracht gezogen werden. Zum einen kann der Pyranose-Ligand nur über das N1-Atom der Aminogruppe an Platin(II) koordiniert sein. Zum anderen kann der Ligand in einer Bootform vorliegen und eine Koordination über N1/O2 erfolgen. Für letzteren Fall können jedoch keine CIS-Werte ermittelt werden, da die $^{13}\text{C-NMR}$ -Verschiebungen des entsprechenden Edukts nicht vorliegen. Vermutlich handelt es sich also bei Komplex **113** um einen der beiden in Abbildung **63** dargestellten Komplexe. Die entstandenen Komplexe der Umsetzungen von **6** mit Platin(II) und Palladium(II) sind demnach nicht analog zueinander aufgebaut.



113

Abbildung 63: Im Komplex **113** liegt der Ligand **6** entweder als β -Pyranose (links) oder als eine der möglichen Bootformen (rechts ist die $^{1,4}\text{B}$ -Konfiguration dargestellt) vor.

Tabelle 64: $^{13}\text{C-NMR}$ -Verschiebungen (δ/ppm) des Komplexes **113** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O . CIS-Werte ($\Delta\delta$) unter der Annahme, dass der Ligand im Komplex als $^4\text{C}_1$ - β -Pyranose vorliegt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
β -D-Manp1N (6βp)	δ	83.1	71.9	74.5	67.5	77.9	61.8
113	δ	84.5	69.8	73.5	67.0	78.7	61.4
	$\Delta\delta$	1.4	-2.1	-1.0	-0.5	0.8	-0.4

Tabelle 65: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) des Komplexes **113** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O .

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6a}$	$^3J_{5,6b}$	$^2J_{6a,6b}$
β -D-Manp1N (6βp)	0.9	3.3	9.6	9.7	2.2	6.5	-12.2
113	2.0	2.4	-	-	-	-	-

D-Galactosylamin

Wird D-Galactosylamin (**8**) mit $K_2[PtCl_4]$ und Natriumhydroxid im molaren Verhältnis von 1:1.5:1.5 umgesetzt, enthält die Reaktionslösung als Hauptspezies das Edukt **8**. Als Nebenspezies liegen das Hydrolyseprodukt D-Galactose zu 12 % und der Komplex $[{cis-PtCl_2}(\beta-D-Galp1N2H-1-\kappa N^1, \kappa O^2)]^-$ (**114**) zu 23 % vor. Ein Ausschnitt des ^{13}C -NMR-Spektrums ist in Abbildung 65 zu sehen. Mit Hilfe der drei ermittelbaren Kopplungskonstanten kann auf die β -Pyranoseform geschlossen werden (Tabelle 67). Die Koordination der β -Pyranose erfolgt über die Aminogruppe und die deprotonierte Hydroxyfunktion am C2-Atom, was durch die CIS-Werte von 5.5 ppm für das C1 und 8.0 ppm für das C2 deutlich wird (Tabelle 66). Der Komplex **114** ist in Abbildung 64 dargestellt. Auch im Falle des D-Galactosylamins werden bei den Umsetzungen mit Platin(II) und Palladium(II) analoge monometallierte Komplexe beobachtet.

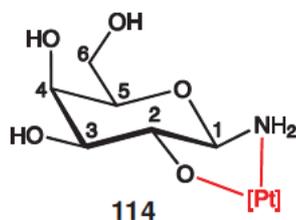


Abbildung 64: Das Produkt der Umsetzung von D-Galactosylamin (**8**) mit $K_2[PtCl_4]$, der Komplex $[{cis-PtCl_2}(\beta-D-Galp1N2H-1-\kappa N^1, \kappa O^2)]^-$ (**114**).

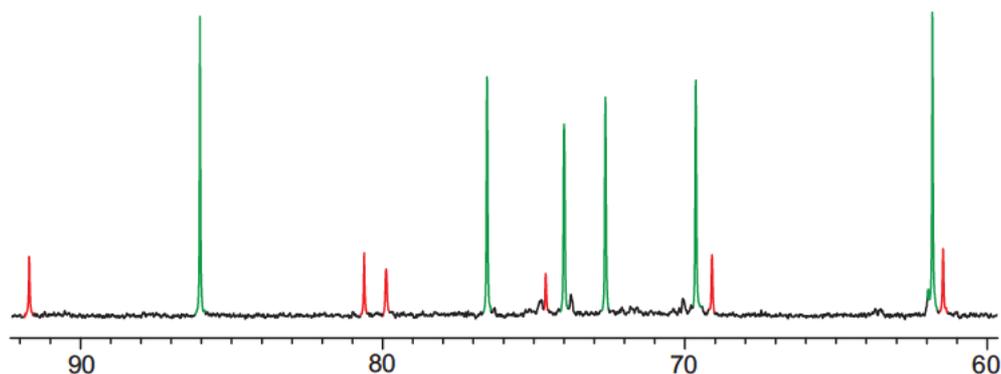


Abbildung 65: Ausschnitt des ^{13}C -NMR-Spektrums (δ /ppm) der Umsetzung von **8** mit $K_2[PtCl_4]$ und Natriumhydroxid im molaren Verhältnis von 1:1.5:1.5 nach drei Stunden. Rote Signale: **114**, grüne Signale: **8**.

Ergebnisse

Tabelle 66: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) des Komplexes **114** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O . Die relativen Verschiebungen sind als $\Delta\delta$ (CIS) angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebundene Kohlenstoffatome sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
$\beta\text{-D-Galp1N}$ (8βp)	δ	86.2	72.6	74.0	69.6	76.6	61.8
114	δ	91.7	80.6	74.6	69.1	79.9	61.4
	$\Delta\delta$	5.5	8.0	0.6	-0.5	3.3	-0.4

Tabelle 67: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) des Komplexes **114** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O .

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6a}$	$^3J_{5,6b}$	$^2J_{6a,6b}$
$\beta\text{-D-Galp1N}$ (8βp)	8.7	9.6	3.4	3.5	3.6	7.6	-
114	9.2	9.2	3.6	-	-	-	-

2.4 Synthese der Komplexe mit Cobalt(III)

2.4.1 D-Glycosylamine

Die Umsetzungen der Glycosylamine mit verschiedenen Cobalt(III)-Sonden werden bei 4 °C und an Luftatmosphäre durchgeführt. Als Base wird Natriumhydroxid verwendet. Es wird Aktivkohle hinzugegeben und diese nach der Reaktion abfiltriert. Die roten Lösungen werden analog zu den Palladium- und Platin-Komplexen mit Hilfe von 1D- und 2D-NMR-Messungen analysiert.

Die Schwierigkeit bei den im Folgenden beschriebenen Umsetzungen liegt darin, die richtigen Reaktionsbedingungen (pH-Wert, Reaktionszeit und Konzentration der Lösung) zu finden, bei denen auswertbare NMR-Spektren erhalten werden. Störend wirken sich hierbei die Hydrolyse der Glycosylamine zu den Aldosen und die Reduktion des Cobalt(III) zu Cobalt(II) aus. Letzteres hat zur Folge, dass die Signale im ^1H -NMR-Spektrum so stark verbreitert sind, dass die Ermittlung der Kopplungskonstanten nicht möglich ist und dass die Qualität der ^{13}C -NMR-Spektren sehr schlecht ist. Es hat sich herausgestellt, dass in manchen Fällen das Rühren der Cobalt(III)-Komplexe in basischem Deuteriumoxid über Nacht in einem offenen Reagenzglas zu einer Verbesserung führt. Es werden die in Abbildung 66 gezeigten Cobalt(III)-Komplexe eingesetzt.

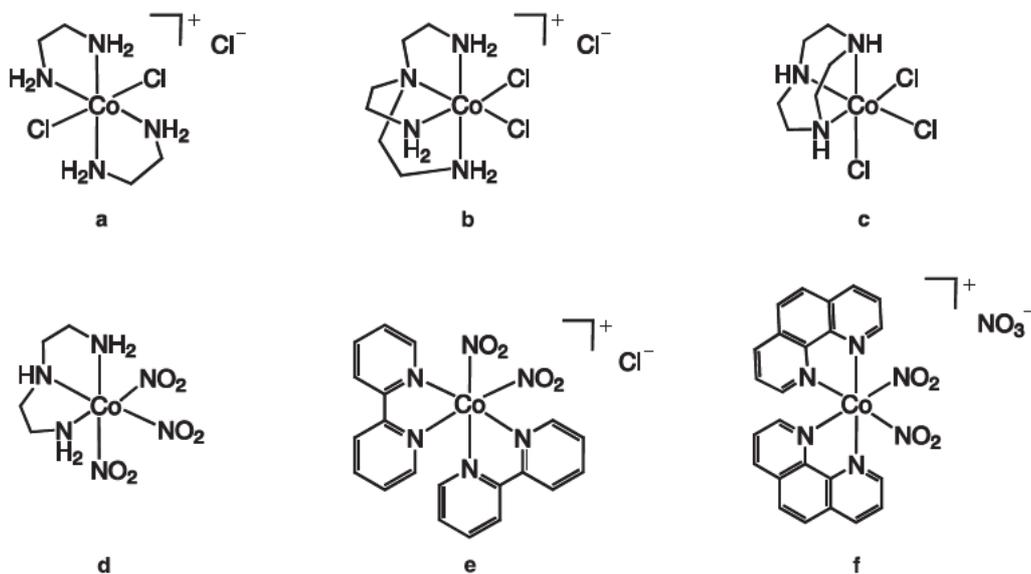


Abbildung 66: Verwendete Cobalt(III)-Sonden. **a:** $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, **b:** $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, **c:** $[\text{Co}(\text{tacn})\text{Cl}_3]$, **d:** $[\text{Co}(\text{fac-dien})(\text{NO}_2)_3]$, **e:** $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$, **f:** $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$.

$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ liegt im Feststoff als grüne *trans*-Chlorido-Verbindung vor, in wässriger Lösung findet die Umlagerung zur violetten *cis*-Verbindung statt. Nur bei letzterer kann ein Glycosylamin als zweizähniger Chelatligand die beiden Chlorido-Liganden ersetzen. $[\text{Co}(\text{tacn})\text{Cl}_3]$ wird *in situ* erzeugt.

In den folgenden Abbildungen werden die Cobalt(III)-Fragmente mit den unterschiedlichen Hilfsliganden durch das rote Symbol $[\text{Co}]$ dargestellt.

D-Arabinosylamin

Bei den Umsetzungen von D-Arabinosylamin (**1**) mit Palladium(II) und Platin(II) wird eine Komplexspezies, bei der **1** in der $^1C_4\text{-}\alpha$ -Pyranose vorliegt, erhalten. Auch mit verschiedenen Cobalt(III)-Sonden wird nur der analoge Komplex der $^1C_4\text{-}\alpha$ -Pyranoseform beobachtet. $[\text{Co}(\text{en})_2(^1C_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1N2H}_{-1}\text{-}\kappa N^1, \kappa O^2)]^{2+}$ (**115**) und $[\text{Co}(\text{tren})(^1C_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1N2H}_{-1}\text{-}\kappa N^1, \kappa O^2)]^{2+}$ (**116**) liegen jeweils als Hauptspezies vor. Die CIS-Werte von 3.1 ppm bzw. 2.1 ppm für C1 und 4.6 ppm bzw. 3.3 ppm für C2 zeigen die Koordination über die Aminogruppe und die Alkoholatfunktion des C2-Atoms an. Für **115** konnten keine Kopplungskonstanten ermittelt werden, weil die Qualität der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zu schlecht war.

Bei der Umsetzung mit $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ zeigt das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum neben der Hauptspezies $[\text{Co}(\text{phen})_2(^1C_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1N2H}_{-1}\text{-}\kappa N^1, \kappa O^2)]^{2+}$ (**117**) mehrere Nebenspezies. Diese konnten aufgrund der schlechten Qualität der NMR-Spektren nicht identifiziert werden. Die drei beobachteten Komplexe sind in Abbildung 67 zusammengefasst.

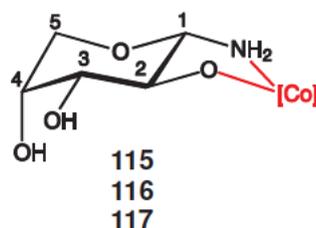


Abbildung 67: Die Produkte der Umsetzungen von D-Arabinosylamin (**1**) mit verschiedenen Cobalt(III)-Sonden. $[\text{Co}] = \text{Co}(\text{en})_2$ **115**, $\text{Co}(\text{tren})$ **116**, $\text{Co}(\text{phen})_2$ **117**.

Tabelle 68: $^{13}\text{C-NMR}$ -Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe **115**–**117** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O . Die relativen Verschiebungen sind als $\Delta\delta$ (CIS) angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebundenen Kohlenstoffatomen sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5
$^1C_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1N}$ (1ap)	δ	86.6	72.6	73.6	69.5	67.9
115	δ	89.5	77.1	75.5	70.8	68.6
	$\Delta\delta$	2.9	4.5	1.9	1.3	0.7
116	δ	88.5	75.8	74.6	68.3	70.3
	$\Delta\delta$	1.9	3.2	1.0	-1.2	2.4
117	δ	88.7	76.1	75.6	68.9	70.8
	$\Delta\delta$	2.1	3.5	2.0	-0.6	2.9

Tabelle 69: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe **116** und **117** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O .

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5a}$	$^3J_{4,5b}$	$^2J_{5a,5b}$
$^1C_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1N}$ (1ap)	8.7	9.6	3.5	2.1	2.5	-13.0
116	8.6	8.9	4.1	1.8	-	-13.0
117	9.5	9.4	3.5	-	-	-

D-Ribosylamin

Bei den Umsetzungen von D-Ribosylamin (**2**) mit verschiedenen Cobalt(III)-Sonden werden häufig nicht auswertbare NMR-Spektren erhalten. Dies ist auf die bei **2** schnell eintretende Hydrolyse zurückzuführen. Anhand der ^{13}C -NMR-Verschiebungen werden die Komplexe $[\text{Co}(\text{en})_2(\beta\text{-D-Ribp1N2H}_1\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$ (**118**) und $[\text{Co}(\text{tacn})(\alpha\text{-D-Ribf1N2,3H}_2\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa^2\text{O}^{2,3})]^+$ (**121**) identifiziert. In beiden Fällen werden Nebenspezies mit sehr geringen Anteilen in Lösung beobachtet, die nicht charakterisiert werden konnten. Bei der Verwendung des Cobalt(III)-Fragments $\text{Co}(\text{tacn})$ fungiert **2** in der α -Furanoseform als dreizähliger Chelatligand. Die Bildung der Furanoseform wird durch die Lage von drei ^{13}C -NMR-Signalen im Bereich von 80–90 ppm angezeigt. Das ^{13}C -NMR-Spektrum ist in Abbildung 68 gezeigt. Der CIS-Wert (Tabelle 70) des C2-Signals des Furanosekomplexes ist im Vergleich zum CIS-Wert der Pyranosekomplexe um ca. 6 ppm erhöht. Die Verschiebung des C2-Signals bei **121** um 12.9 ppm ist auffällig groß, jedoch wurde bereits bei dem analogen Komplex **36** mit Palladium(II) (Kapitel 2.2.2) eine große Verschiebung um 9.9 ppm beobachtet. Der CIS-Wert von C1 ist mit 2.0 ppm kleiner als bei **36** und der CIS-Wert von C3 ist mit 3.5 ppm untypisch klein für eine Koordination des Cobalt(III). Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die nicht koordinierte Furanose **2af** in Lösung in verschiedenen Konformationen, auch nebeneinander, vorliegen kann. Diese können sich leicht ineinander umwandeln und einige Konformere weisen im Vergleich zur NMR-Zeitskala eine kurze Lebenszeit auf. Im Komplex **121** ist die Flexibilität der Furanose aufgrund der tridentaten Koordination stark eingeschränkt. Bei der Berechnung der CIS-Werte werden demnach ^{13}C -NMR-Verschiebungen einer flexiblen Furanose mit denen einer eingeschränkt flexiblen Furanose verglichen, wodurch Fehler entstehen können. Da bei **121** und **36** die CIS-Werte von C2 untypisch hoch sind, wird vermutet, dass diese in Komplexen der α -Furanose generell etwas erhöht sein könnten.

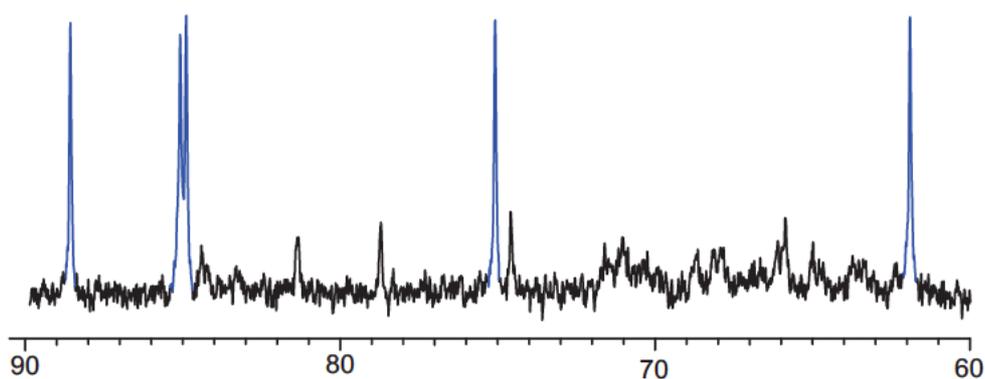


Abbildung 68: Ausschnitt des ^{13}C -NMR-Spektrums (δ/ppm) der Reaktionslösung, die als Hauptspezies $[\text{Co}(\text{tacn})(\alpha\text{-D-Ribf1N2,3H}_2\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa^2\text{O}^{2,3})]^+$ (**121**) aufweist (blaue Signale).

Ergebnisse

Wird **2** mit $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ umgesetzt, werden $[\text{Co}(\text{tren})(\beta\text{-D-Ribp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1,\kappa\text{O}^2)]^{2+}$ (**119**) und $[\text{Co}(\text{tren})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Ribp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1,\kappa\text{O}^2)]^{2+}$ (**120**) erhalten. Das Molverhältnis der beiden Komplexe in Lösung zueinander ist abhängig von der eingesetzten Menge Natriumhydroxid. Wird **2** mit $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ und Natriumhydroxid im molaren Verhältnis von 1:1:3 umgesetzt, wird **119** als einzige Spezies erhalten. Bei einem Verhältnis von 1:1:2 liegen **120** und **119** nach einer Reaktionszeit von einer Stunde im Molverhältnis von 1:2 vor. Ein Ausschnitt dieses ^{13}C -NMR-Spektrums ist in Abbildung 70 gezeigt. Die Spektren des 1:1:1-Ansatzes zeigen hauptsächlich Hydrolyse an. Nach zwei Stunden Reaktionszeit liegt D-Ribose als Hauptspezies mit einem Anteil von ca. 76 % vor.

Aufgrund der großen Anfälligkeit zur Hydrolyse wird zusätzlich eine andere Vorgehensweise angewandt. Dabei wird zuerst eine $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ -Lösung mit pH 7 hergestellt und diese anschließend mit **2** umgesetzt. Bei diesem pH-Wert sind nach fünf Stunden Reaktionszeit keine ^{13}C -NMR-Signale der D-Ribose zu beobachten. **120** und **119** liegen im Molverhältnis 1:1 vor.

In Abbildung 69 sind die Komplexe **118–121** zusammengefasst und in Tabelle 71 sind die Kopplungskonstanten aufgeführt.

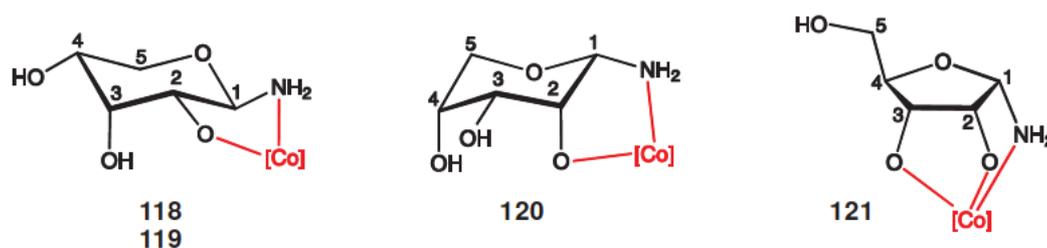


Abbildung 69: Die Produkte der Umsetzungen von D-Ribosylamin (**2**) mit verschiedenen Cobalt(III)-Sonden. $[\text{Co}] = \text{Co}(\text{en})_2$ **118**, $\text{Co}(\text{tren})$ **119** und **120**, $\text{Co}(\text{tacn})$ **121**.

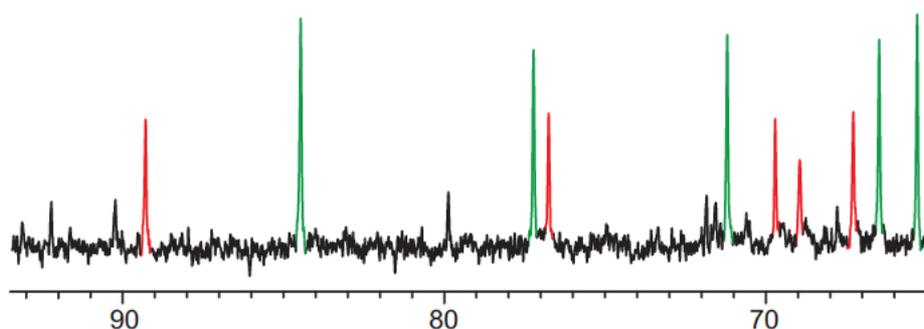


Abbildung 70: Ausschnitt des ^{13}C -NMR-Spektrums (δ/ppm) der Umsetzung von **2** mit $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ und Natriumhydroxid im molaren Verhältnis von 1:1:2 nach einer Stunde. Rote Signale: **120**, grüne Signale: **119**.

Tabelle 70: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe **118–121** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O . Die relativen Verschiebungen sind als $\Delta\delta$ (CIS) angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebundenen Kohlenstoffatomen sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5
β -D-Ribp1N (2βp)	δ	82.4	71.9	71.0	67.4	63.9
118	δ	85.0	77.8	71.0	66.2	65.0
	$\Delta\delta$	2.6	5.9	0	-1.2	1.1
119	δ	84.5	77.3	71.3	66.5	65.3
	$\Delta\delta$	2.1	5.4	0.3	-0.9	1.4
$^1\text{C}_4$ - α -D-Ribp1N (2αp)	δ	83.7	72.3	69.2	68.9	68.2
120	δ	89.3	76.8	69.8	67.3	69.0
	$\Delta\delta$	5.6	4.5	0.6	-1.6	0.8
α -D-Ribf1N (2αf)	δ	86.6	72.2	71.6	81.2	62.0
121	δ	88.6	85.1	75.1	84.9	61.9
	$\Delta\delta$	2.0	12.9	3.5	3.7	-0.1

Tabelle 71: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe **119** und **120** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O .

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5a}$	$^3J_{4,5b}$	$^2J_{5a,5b}$
β -D-Ribp1N (2βp)	8.7	2.9	2.9	5.2	11.0	-11.0
119	9.9	2.4	2.4	5.4	8.9	-11.4
$^1\text{C}_4$ - α -D-Ribp1N (2αp)	1.5	3.3	3.3	2.4	1.2	-12.8
120	1.3	2.9	2.6	3.8	4.1	-11.8

D-Xylosylamin

Bei der Umsetzung von D-Xylosylamin (**3**) mit $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ und Natriumhydroxid wird der Komplex $[\text{Co}(\text{tren})(\beta\text{-D-Xyl1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$ (**122**) gebildet. Neben Komplex **122**, der in Abbildung 71 gezeigt wird, liegt D-Xylose als Nebenspezies vor, wobei das Molverhältnis 1:0.2 beträgt. Der CIS-Wert von C1 liegt bei 2.7 ppm und der von C2 bei 4.6 ppm (Tabelle 72). Die CIS-Werte des analogen Komplexes mit Palladium(II) (**46**) liegen bei ähnlichen Werten, der CIS-Wert von C2 ist bei **46** jedoch um 2 ppm größer. Die Umsetzungen mit anderen Cobalt(III)-Komplexen lieferten keine auswertbaren NMR-Spektren.

Ergebnisse

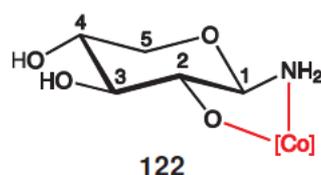


Abbildung 71: Das Produkt der Umsetzung von D-Xylosylamin (**3**) mit $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, der Komplex $[\text{Co}(\text{tren})(\beta\text{-D-Xylp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$ (**122**).

Tabelle 72: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) des Komplexes **122** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O . Die relativen Verschiebungen sind als $\Delta\delta$ (CIS) angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebundenen Kohlenstoffatomen sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5
$\beta\text{-D-Xylp1N}$ (3βp)	δ	86.0	74.4	76.8	69.6	66.4
122	δ	88.7	79.0	77.5	69.5	68.6
	$\Delta\delta$	2.7	4.6	0.7	-0.1	2.2

Tabelle 73: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) des Komplexes **122** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O .

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5a}$	$^3J_{4,5b}$	$^2J_{5a,5b}$
$\beta\text{-D-Xylp1N}$ (3βp)	8.7	8.9	9.2	5.4	10.7	-11.4
122	9.3	8.6	9.2	4.9	11.4	-11.6

D-Lyxosylamin

D-Lyxosylamin (**4**) zeigt eine relativ große Anfälligkeit zur Hydrolyse. Deswegen werden häufig nicht auswertbare NMR-Spektren oder Lösungen des Hydrolyseprodukts D-Lyxose erhalten.

Bei der Umsetzung von **4** mit einer $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ -Lösung (0.2 M) in Deuteriumoxid mit $\text{pH} = 7$ zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum als Hauptspezies das Hydrolyseprodukt D-Lyxose. Daneben sind **4** und zwei Komplexspezies zu erkennen. $[\text{Co}(\text{tren})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Lyxp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$ (**123**) wird anhand der Kopplungskonstanten (Tabelle 75) und der ermittelten CIS-Werte (Tabelle 74) identifiziert. Besonders die große $^3J_{1,2}$ -Kopplungskonstante (≈ 10 Hz) zeigt die $^1\text{C}_4\text{-}\alpha$ -Lyxopyranose an. Die CIS-Werte des C1- und des C2-Signals ähneln den Werten der oben beschriebenen Komplexe mit Palladium(II) und Platin(II).

Bei der zweiten Spezies handelt es sich wahrscheinlich um $[\text{Co}(\text{tren})(\beta\text{-D-Lyxp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$ (**124**). Die Lage der ^{13}C -NMR-Signale weist auf das Vorliegen einer Pyranoseform hin. Die $^3J_{1,2}$ -Kopplungskonstante zeigt mit einem Wert von 1.3 Hz an, dass der Diederwinkel zwischen den beiden Wasserstoffatomen H1 und H2 60° beträgt. Dies ist bei beiden Konformationen der β -Pyranose und bei der $^4\text{C}_1\text{-}\alpha$ -Pyranose der Fall. Letztere lässt jedoch keine Koordination unter Beteiligung der Aminogruppe zu, weswegen das Vorliegen dieser Konformation ausgeschlossen wird. Komplexe beider β -Pyranose-Konformationen wurden mit

Palladium(II) beobachtet. Dabei trat zum einen die fluktuierende Spezies auf, bei der die Koordination über N1 und O2 erfolgt. Zum anderen wurde eine Koordination über N1 und O3 beobachtet, die keine Fluktuation zulässt. Durch Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten und Kopplungskonstanten zeigt sich, dass bei **124** die Koordination über N1 und O2 der $^4\text{C}_1$ - β -Pyranose erfolgt. Eine Fluktuation wird ausgeschlossen, da keine verbreiterten Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum vorliegen und die $^3J_{1,2}$ -Kopplungskonstante eindeutig der $^4\text{C}_1$ - β -Pyranoseform zuzuordnen ist. Das molare Verhältnis der Komplexe **123** und **124** zu D-Lyxose und **4** in Lösung beträgt nach sieben Stunden Reaktionszeit 2:2:5:1.

Bei der Umsetzung von **4** mit dem Co(tacn)-Fragment wird der Komplex $[\text{Co}(\text{tacn})(^1\text{C}_4\text{-}\beta\text{-D-Lyx}\pi\text{1N}2,3\text{H}_2\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa^2\text{O}^{2,3})]^+$ (**125**) als Hauptspezies erhalten. Die ^{13}C -NMR-Verschiebungen und die geringen Werte der Kopplungskonstanten lassen das Vorliegen der $^1\text{C}_4$ - β -Pyranose erkennen. In dieser Konformation kann **4** als tridentater Chelatligand fungieren, wobei die Koordination über N1, O2 und O3 erfolgt. Der Vergleich der NMR-Daten mit den analogen Palladium(II)-Komplexen zeigt, dass das ^{13}C -NMR-Signal des Kohlenstoffatoms C2 um ca. 3 ppm ins Tieffeld verschoben ist. Dies wird durch die zusätzliche Koordination der Alkoholatfunktion am C2 erklärt, die bei den Palladium(II)-Komplexen nicht vorliegt.

Bei der Umsetzung von **4** mit $[\text{Co}(\text{fac-dien})(\text{NO}_2)_3]$ wird die Ausbildung eines zu **125** analogen Komplexes erwartet, jedoch nicht beobachtet. Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 73) zeigt insgesamt vier Furanosespezies, wobei sich die Verschiebungen von jeweils zwei Spezies sehr stark ähneln. Bei diesen zusammengehörenden Signalsätzen handelt es sich jeweils um eine Haupt- und eine Nebenspezies. Furanosespezies werden typischerweise ausgebildet, wenn dies die Koordination als tridentater Chelatligand erlaubt. Im Fall von **4** kann die β -Furanoseform als tridentater Chelatligand fungieren, da hier eine Koordination über N1, O2 und O3 möglich ist. Es können zwei mögliche Komplexe formuliert werden. Der heteroleptische Komplex trägt den Hilfsliganden (dien) und einen Furanoseliganden (**4 β f**). Der homoleptische Komplex weist zwei Furanoseliganden (**4 β f**) auf und es können Isomere gebildet werden. Aufgrund dieser Annahmen wird eine Hauptspezies als $[\text{Co}(\text{fac-dien})(\beta\text{-D-Lyx}\pi\text{1N}2,3\text{H}_2\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa^2\text{O}^{2,3})]^+$ (**126**) identifiziert. Die Komplexe werden in Abbildung 72 gezeigt.

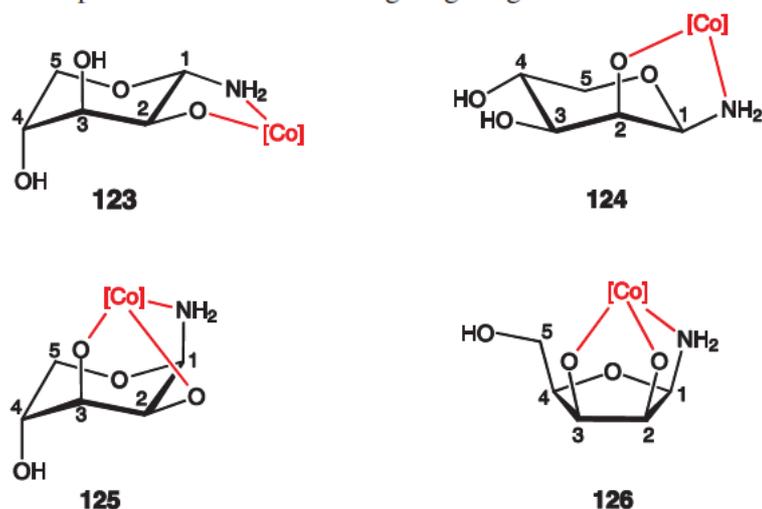


Abbildung 72: Die Produkte der Umsetzungen von **4** mit verschiedenen Cobalt(III)-Fragmenten. [Co] = Co(tren) **123** und **124**, Co(tacn) **125**, Co(dien) **126**.

Ergebnisse

Tabelle 74: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe **123–126** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O . Die relativen Verschiebungen sind als $\Delta\delta$ (CIS) angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebundenen Kohlenstoffatomen sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5
$^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Lyxp1N}$ (4ap)	δ	83.0	70.2	70.9	69.7	65.3
123	δ	84.8	76.9	72.3	69.2	67.3
	$\Delta\delta$	1.8	6.7	2.6	-0.5	2.0
$\beta\text{-D-Lyxp1N}$ (4\beta p)	δ	84.0	71.7	74.5	66.9	66.9
124	δ	89.9	76.9	74.5	67.6	68.4
	$\Delta\delta$	5.9	5.2	0.0	0.7	1.5
125	δ	81.2	73.8	71.7	67.7	58.9
126	δ	82.4	75.5	72.9	86.8	60.0

Tabelle 75: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe **123–126** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O bzw. $\text{DMSO-}d_6$ (*).

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5a}$	$^3J_{4,5b}$	$^2J_{5a,5b}$
$\beta\text{-D-Lyxp1N}$ (4\beta p)	0.9	3.4	9.6	5.5	10.6	-11.2
124	1.3	-	-	-	-	-
125	2.7	3.1	-	2.4	-	-13.4
$^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Lyxp1N}$ (4ap)	7.8	3.3	4.7	1.9*	3.2*	-11.6
123	≈ 10	2.8	3.4	-	-	-
126	4.3	3.6	-	2.1	3.5	-13.1

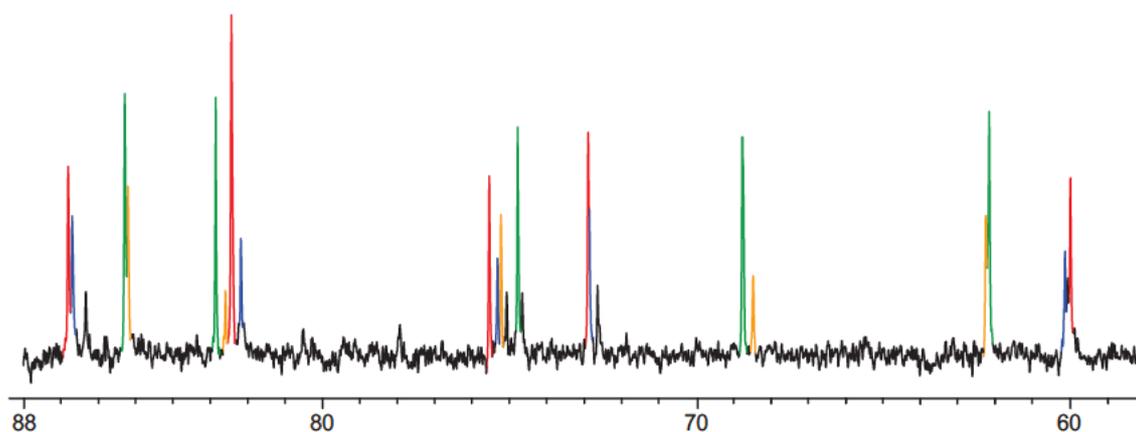


Abbildung 73: Ausschnitt des ^{13}C -NMR-Spektrums (δ/ppm in D_2O) der Umsetzung von **4** mit $[\text{Co}(\text{fac-dien})(\text{NO}_2)_3]$ und Natriumhydroxid im molaren Verhältnis von 1:1:4 nach sechs Stunden Reaktionszeit. Rot: **126**, blau: Isomer von **126**; grün und gelb: zwei zusammen gehörende, nicht identifizierte Isomere.

D-Glucosylamin

Bei den Umsetzungen von D-Glucosylamin (**5**) mit verschiedenen Cobalt(III)-Komplexen wird in allen Fällen der Komplex der β -Pyranose beobachtet. Damit sind die Komplexe von **5** mit Co^{III} analog zu denen mit Pd^{II} und Pt^{II} aufgebaut. Es werden die folgenden vier Komplexe, die in Abbildung 74 graphisch dargestellt sind, identifiziert: $[\text{Co}(\text{tren})(\beta\text{-D-Glcp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$ (**127**), $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\beta\text{-D-Glcp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$ (**128**), $[\text{Co}(\text{phen})_2(\beta\text{-D-Glcp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$ (**129**) und $[\text{Co}(\text{dien})(\beta\text{-D-Glcp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)(\text{NO}_2)]^{2+}$ (**130**).

127 und **130** liegen ohne Nebenspezies in Lösung vor. Bei **130** wäre die Koordination von **5** als tridentater Chelatligand möglich, da der Hilfsligand dien nur drei Koordinationsstellen des Oktaeders besetzt. Es existiert jedoch kein Isomer von D-Glucosylamin (**5**), welches eine tridentate Koordination ermöglicht.

Bei der Umsetzung von **5** mit der $\text{Co}(\text{phen})_2$ -Sonde zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum neben **129** mehrere nicht identifizierte Nebenspezies mit geringen Anteilen. Bei der Verwendung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ wird aufgrund der schlechten Löslichkeit in Wasser etwas Acetonitril- d_3 hinzugefügt. Nach zwei Stunden Reaktionszeit liegt neben **128** noch ein geringer Anteil von **5** in Lösung vor, das molare Verhältnis beträgt 1:0.3.

Die ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Komplexe **127**–**130** sind in Tabelle 76 aufgeführt. Aufgrund von Überlagerungen können die gekennzeichneten Zuordnungen vertauscht sein. Die CIS-Werte von C1 liegen zwischen 1.3 und 2.6 ppm, die von C2 zwischen 3.7 und 4.6 ppm. Damit sind die CIS-Werte von C2 um 2–4 ppm kleiner als bei den analogen Pd^{II} - und Pt^{II} -Komplexen.

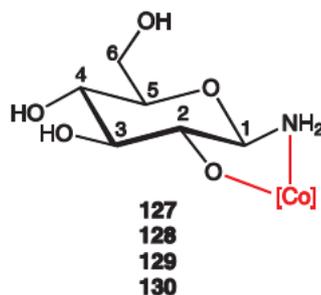


Abbildung 74: Die Komplexe von β -D-Glucopyranosylamin (**5 β p**) mit verschiedenen Cobalt(III)-Fragmenten. [Co] = $\text{Co}(\text{tren})$ **127**, $\text{Co}(\text{bpy})_2$ **128**, $\text{Co}(\text{phen})_2$ **129**, $\text{Co}(\text{dien})$ **130**.

Tabelle 76: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe **127–130** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O . Die relativen Verschiebungen sind als $\Delta\delta$ (CIS) angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebundenen Kohlenstoffatomen sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
$\beta\text{-D-Glcp1N}$ (5)	δ	85.7	74.9	77.2	70.5	77.5	61.5
127	δ	88.3	79.5/79.3	79.5/79.3	70.0	77.6	62.0
	$\Delta\delta$	2.6	4.6/4.4	2.3/2.1	-0.5	0.1	0.5
128	δ	88.2	79.3	78.3	70.3	79.8	61.6
	$\Delta\delta$	2.5	4.4	1.1	-0.2	2.3	0.1
129	δ	87.5	78.6*	79.0*	69.6	77.5*	60.9
	$\Delta\delta$	1.8	3.7	1.8	-0.6	0	-0.6
130	δ	87.0	79.4	77.5	69.7	79.0	61.0
	$\Delta\delta$	1.3	4.5	0.3	-0.8	1.5	-0.5

* Können vertauscht sein.

Tabelle 77: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe **129–132** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O .

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6a}$	$^3J_{5,6b}$	$^2J_{6a,6b}$
$\beta\text{-D-Glcp1N}$ (5)	8.8	8.8	9.4	9.6	2.0	5.6	-12.2
127	9.2	-	-	9.0	-	-	-
128	8.6	9.2	8.2	-	-	-	-13.4
130	9.7	9.1	8.8	9.3	5.6	8.7	-12.8

D-Mannosylamin

Wird D-Mannosylamin (**6**) in einer $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ -Lösung mit pH 7 gelöst, liegt nach einer Reaktionszeit von 63 Stunden der Komplex $[\text{Co}(\text{tren})(\beta\text{-D-Manp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$ (**131**) als Hauptspezies vor. Das molare Verhältnis zu den Nebenspezies D-Mannosylamin und D-Mannose beträgt 1:0.2:0.3. Die Koordination wird durch die vergleichsweise hohen CIS-Werte von 6.3 ppm für das C1-Signal und 5.6 ppm für das C2-Signal deutlich. Auch der analoge Palladium(II)-Komplex (**59**) weist einen vergleichsweise hohen CIS-Wert für das C1-Signal und eine geringe Differenz der beiden CIS-Werte auf.

Bei der Verwendung von Cobalt(III)-Komplexen mit tridentaten Hilfsliganden besteht die Möglichkeit, dass das eingesetzte Glycosylamin als dreizähliger Chelatligand fungiert. Bei D-Mannosylamin (**6**) ist dies nur im Fall der β -Furanoseform möglich. Es wird die Ausbildung der Komplexe $[\text{Co}(\text{tacn})(\beta\text{-D-Manf1N2,3H}_{-2}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa^2\text{O}^{2,3})]^+$ (**132**) und $[\text{Co}(\text{fac-dien})(\beta\text{-D-Manf1N2,3H}_{-2}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa^2\text{O}^{2,3})]^+$ (**133**) beobachtet. **132** und D-Mannosylamin (**6**) liegen nach einer Reaktionszeit von fünf Stunden im Verhältnis 1:0.3 vor. Neben **133** liegen keine Nebenspezies in Lösung vor. CIS-Werte können aufgrund fehlender Edukt-Verschiebungen

nicht berechnet werden. Der analoge Komplex von **6** mit dem $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Fragment weist ähnliche ^{13}C -NMR-Verschiebungen auf.^[39] Abbildung 75 zeigt die Komplexe **131**–**133**.

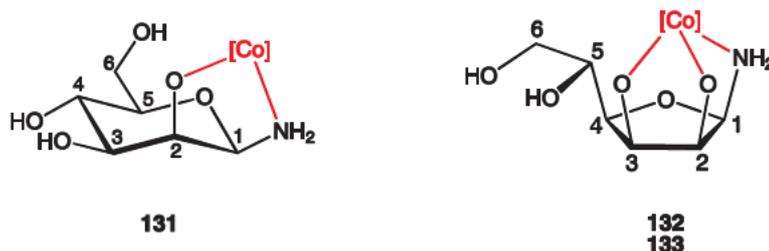


Abbildung 75: Die Komplexe von D-Mannosylamin (**6**) mit verschiedenen Cobalt(III)-Fragmenten. [Co] = Co(tren) **131**, Co(tacn) **132**, Co(dien) **133**.

Tabelle 78: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe **131**–**133** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O . Die relativen Verschiebungen sind als $\Delta\delta$ (CIS) angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebundenen Kohlenstoffatomen sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
β -D-Manp1N (6)	δ	83.1	71.9	74.5	67.5	77.9	61.8
131	δ	89.4	77.5	72.3	67.0	78.1	60.2
	$\Delta\delta$	6.3	5.6	-2.2	-0.5	0.2	-1.6
132	δ	84.8	86.0	71.5	81.3	74.4	63.2
133	δ	85.1	86.9	71.1	84.9	74.5	63.4

Tabelle 79: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe **131**–**133** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D_2O .

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6a}$	$^3J_{5,6b}$	$^2J_{6a,6b}$
β -D-Manp1N (6)	0.9	3.3	9.6	9.7	2.2	6.5	-12.2
131	1.0	3.2	9.6	9.6	-	-	-
133	4.0	-	-	-	-	-	-

D-Galactosylamin

Bei den Umsetzungen von D-Galactosylamin (**8**) mit verschiedenen Cobalt(III)-Sonden wird jeweils der Komplex der β -Pyranose beobachtet. Dies geht aus den Kopplungskonstanten (Tabelle 82) hervor. Die CIS-Werte zeigen, dass die Koordination dabei über die Aminogruppe und die Alkoholatfunktion am C2-Atom erfolgt (Tabelle 81). Der Komplex $[\text{Co}(\text{tren})(\beta\text{-D-Galp1N2H}_1\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$ (**134**) wird bei der Verwendung einer $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ -Lösung mit einem pH-Wert von 7 ohne Nebenspezies erhalten. Aus einer anderen Umsetzung werden nach Überschichtung mit Aceton und Lagerung bei 4 °C rote Kristalle von

[Co(tren)(β -D-Galp1N2H₁- κ N¹, κ O²)]Cl₂ · 3 H₂O (**134**Cl₂ · 3 H₂O) erhalten. Ein Ausschnitt des ¹³C-NMR-Spektrums der in Deuteriumoxid gelösten Kristalle ist in Abbildung 77 zu sehen. Die Kristallstruktur bestätigt die ermittelte Koordination über die Aminogruppe (N1) und die deprotonierte Hydroxyfunktion (O2) an Cobalt(III). Zwei Chloridionen und drei Moleküle Kristallwasser kristallisieren mit dem zweifach positiv geladenen Komplexkation aus. Die ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur in der Raumgruppe *P*2₁ ist in Abbildung 76 mit ausgewählten Bindungslängen und Winkeln dargestellt. Das Cobalt(III)-Zentralatom ist leicht verzerrt oktaedrisch umgeben und es werden intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet, die in Tabelle 80 aufgeführt sind. In der asymmetrischen Einheit liegt eine Formeleinheit vor.

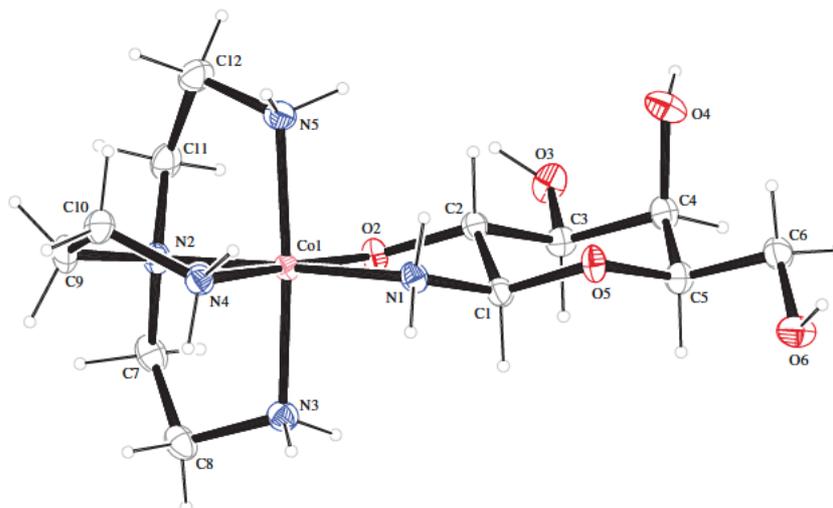


Abbildung 76: ORTEP-Darstellung des Komplexkations von [Co(tren)(β -D-Galp1N2H₁- κ N¹, κ O²)]Cl₂ · 3 H₂O (**134**Cl₂ · 3 H₂O). Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Co1–N1 1.960(2), Co1–O2 1.9310(19), Co1–N2 1.949(2), Co1–N4 1.953(2), Co1–N3 1.958(2), Co1–N5 1.979(2); O2–Co1–N2 95.18(9), O2–Co1–N4 178.84(9), N2–Co1–N4 85.97(9), O2–Co1–N3 87.84(10), N2–Co1–N3 87.52(11), N4–Co1–N3 92.24(10), O2–Co1–N1 86.78(8), N2–Co1–N1 178.03(10), N4–Co1–N1 92.06(9), N3–Co1–N1 92.56(11), O2–Co1–N5 88.34(9), N2–Co1–N5 85.25(11), N4–Co1–N5 91.74(10), N3–Co1–N5 171.49(10), N1–Co1–N5 94.82(11), N1–C1–C2–O2 –54.4(3). Faltungparameter: O5–C1–C2–C3–C4–C5: $Q = 0.595(3)$ Å, $\theta = 2.11^\circ$, $\varphi = 141(7)^\circ$, Konformation ⁴C₁.

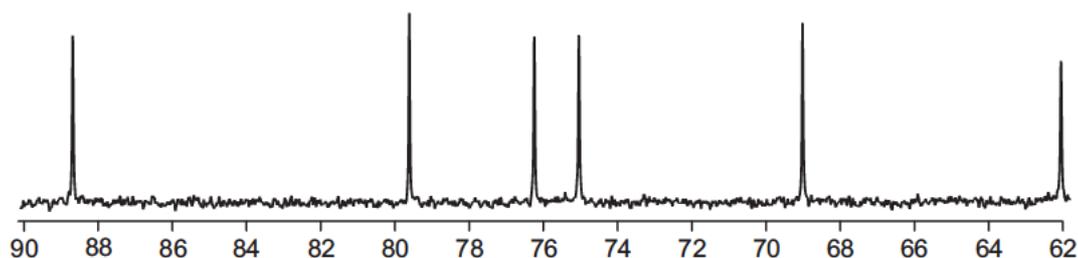


Abbildung 77: Ausschnitt des ¹³C-NMR-Spektrums (δ /ppm in D₂O) der Kristalle von **134**Cl₂ · 3 H₂O.

Tabelle 80: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen $134\text{Cl}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
O3	H83	O90	2.740(3)	0.84	1.97	152.7
O4	H84	O6 ⁱ	2.678(3)	0.84	1.85	167.4
O6	H86	O2 ⁱⁱ	2.765(3)	0.84	1.98	154.5
O91	H912	O4	2.827(4)	0.83(5)	2.01(5)	170(5)
O90	H901	O92 ⁱⁱⁱ	2.762(4)	0.84(5)	1.92(5)	174(4)
O90	H902	O91 ^{iv}	2.808(4)	0.75(4)	2.06(4)	175(4)
N3	H731	O3 ^v	2.984(3)	0.99	2.10	148.0
N5	H752	O92 ⁱⁱⁱ	3.001(3)	0.99	2.14	144.4
N1	H711	C11	3.303(2)	0.99	2.51	137.4
N1	H712	C12 ^{vi}	3.230(3)	0.99	2.27	164.5
N3	H732	C12 ^{vi}	3.363(2)	0.99	2.44	155.1
N4	H741	C11 ^{vi}	3.317(3)	0.99	2.50	139.3
N4	H742	C11	3.262(2)	0.99	2.35	153.0
N5	H751	C11	3.410(3)	0.99	2.58	140.9
O92	H921	C11	3.099(3)	0.83(4)	2.27(4)	176(4)
O92	H922	C12	3.172(3)	0.88(5)	2.35(5)	156(4)
O91	H911	C12 ⁱⁱⁱ	3.259(3)	0.74(6)	2.53(6)	169(5)

Symmetrieschlüssel: (i) $-x, y-0.5, -z$; (ii) $x-1, y, z$; (iii) $-x+1, y-0.5, -z+1$; (iv) $x+1, y, z$; (v) $-x+1, y+0.5, -z$; (vi) $-x+1, y+0.5, -z+1$.

Bei der Umsetzung von **8** mit $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ werden zwei Spezies im Molverhältnis 1:1 erhalten. Einer der beiden Komplexe wird als $[\text{Co}(\text{phen})_2(\beta\text{-D-Galp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$ (**135**) identifiziert. Aufgrund der schlechten Qualität der NMR-Spektren konnte der andere Komplex nicht charakterisiert werden. Bei dieser Reaktion können zwei NMR-spektroskopisch unterscheidbare Isomere, das Λ - und das Δ -Isomer ausgebildet werden. Es wird jedoch nicht davon ausgegangen, dass es sich bei den beiden Komplexspezies um die Λ - und Δ -Isomere von **135** handelt, da die NMR-Verschiebungen Differenzen bis zu 5 ppm aufweisen. Bei den von *Ghaschghaie* beschriebenen Beispielen lagen die ^{13}C -NMR-Signale nah beieinander.^[49]

Bei der Verwendung des *Co(fac-dien)*-Fragments wird der Komplex $[\text{Co}(\text{fac-dien})(\beta\text{-D-Galp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$ (**136**) als Hauptspezies erhalten. Auch hier wird keine Furanoseform gebildet, da kein Isomer von **8** existiert, welches als tridentater Chelatligand fungieren kann.

Die CIS-Werte der C1-Signale der Komplexe **134–136** liegen zwischen 1.4 und 2.5 ppm und die von C2 bei 7.0–7.4 ppm. Abbildung 78 fasst die Komplexe zusammen.

Ergebnisse

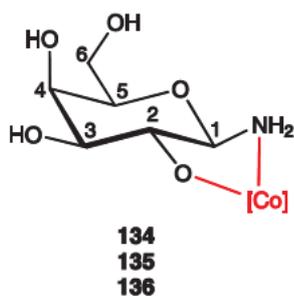


Abbildung 78: Die Komplexe von β -D-Galactopyranosylamin ($8\beta p$) mit verschiedenen Cobalt(III)-Fragmenten. [Co] = Co(tren) **134**, Co(phen)₂ **135**, Co(dien) **136**.

Tabelle 81: ¹³C-NMR-Verschiebungen (δ /ppm) der Komplexe **134–136** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D₂O. Die relativen Verschiebungen sind als $\Delta\delta$ (CIS) angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebundenen Kohlenstoffatomen sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
β -D-Galp1N (8)	δ	86.2	72.6	74.1	69.6	76.6	61.8
134	δ	88.7	79.6	75.1	69.0	76.3	62.0
	$\Delta\delta$	2.5	7.0	1.0	-0.6	-0.3	-0.2
135	δ	88.4	79.7	75.5	69.2	76.2	61.8
	$\Delta\delta$	2.2	7.1	1.4	-0.4	-0.4	0
136	δ	87.6	79.2	74.6	68.6	76.4	61.2
	$\Delta\delta$	1.4	7.4	0.5	-1.0	-0.2	-0.6

Tabelle 82: Kopplungskonstanten (³J_{H,H} und ²J_{H,H} in Hz) der Komplexe **134** und **136** im Vergleich zum unkomplexierten Liganden in D₂O.

	³ J _{1,2}	³ J _{2,3}	³ J _{3,4}	³ J _{4,5}	³ J _{5,6a}	³ J _{5,6b}	² J _{6a,6b}
β -D-Galp1N (8)	8.7	9.6	3.4	3.5	3.6	7.6	-
134	7.7	4.2	-	-	5.9	5.3	-12.8
136	9.3	9.3	-	-	-	-	-

2.4.2 N-Alkyl-glycosylamine

Bei den Umsetzungen von 1-Methylamino-D-lyxose (**21**) bzw. 1-Propylamino-D-lyxose (**23**) mit $[\text{Co}(\text{fac-dien})(\text{NO}_2)_3]$ werden die Komplexe $[\text{Co}(\text{fac-dien})(^1\text{C}_4\text{-}\beta\text{-D-Lyxp1NMe2,3H}_2\text{-}\kappa\text{N}^1,\kappa^2\text{O}^{2,3})]^+$ (**137**) bzw. $[\text{Co}(\text{fac-dien})(^1\text{C}_4\text{-}\beta\text{-D-Lyxp1NPr2,3H}_2\text{-}\kappa\text{N}^1,\kappa^2\text{O}^{2,3})]^+$ (**138**) erhalten. **21** und **23** liegen in der $^1\text{C}_4\text{-}\beta$ -Pyranoseform vor und fungieren als tridentate Chelatliganden, siehe Abbildung 79. Die Kopplungskonstanten (Tabelle 84), besonders die kleinen Werte der $^3J_{4,5a}$ - und $^3J_{4,5b}$ -Kopplungskonstanten, zeigen das Vorliegen der $^1\text{C}_4\text{-}\beta$ -Pyranose an. Bei den Umsetzungen mit Palladium(II) wird ein analoger Komplex beobachtet (Kapitel 2.2.3). Als tridentater Chelatligand kann auch die β -Furanoseform fungieren, wie zum Beispiel bei **126**, was hier nicht beobachtet wird. Die Ausbildung der Furanoseformen ist anscheinend bei Umsetzungen von Alkylaminolyxosen mit dem $\text{Co}(\text{fac-dien})$ -Fragment weniger begünstigt.

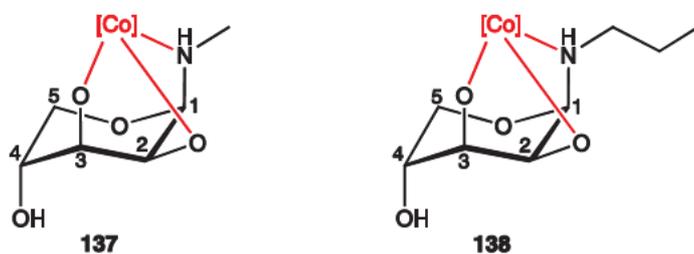


Abbildung 79: Die Komplexe $[\text{Co}(\text{fac-dien})(^1\text{C}_4\text{-}\beta\text{-D-Lyxp1NMe2,3H}_2\text{-}\kappa\text{N}^1,\kappa^2\text{O}^{2,3})]^+$ (**137**) und $[\text{Co}(\text{fac-dien})(^1\text{C}_4\text{-}\beta\text{-D-Lyxp1NPr2,3H}_2\text{-}\kappa\text{N}^1,\kappa^2\text{O}^{2,3})]^+$ (**138**).

Tabelle 83: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ/ppm) der Komplexe **137** und **138** in D_2O .

		C1	C2	C3	C4	C5	C _{alkyl}
137	δ	93.9	75.4	73.3	70.5	56.9	52.2
138	δ	91.8	75.7	73.4	70.5	57.2	51.9

Tabelle 84: Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{H,H}}$ und $^2J_{\text{H,H}}$ in Hz) der Komplexe **137** und **138**. ^1H -NMR-Spektren gemessen in D_2O bei RT.

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5a}$	$^3J_{4,5b}$	$^2J_{5a,5b}$
137	4.4	-	-	2.3	1.8	-12.2
138	4.3	-	-	2.8	1.7	-11.9

2.5 Synthese von Komplexen mit Kupfer(II)

Neben den oben beschriebenen Untersuchungen der Koordinationschemie der Glycosylamine mit Palladium(II)-, Platin(II)- und Cobalt(III)-Fragmenten wurden auch Umsetzungen mit Kupfer(II)- und Nickel(II)-Metallzentren durchgeführt. Dabei wurde versucht, heteroleptische Komplexe der Glycosylamine zu synthetisieren und in Form von Kristallen zu erhalten. Im Fall des Nickel(II) wurde das Ni(tren)-Fragment verwendet. Es wurden jedoch nur violette Öle und braune Lösungen erhalten, sodass keine Charakterisierung möglich war.

Die Umsetzungen der Glycosylamine mit verschiedenen Kupfer(II)-Salzen, wie z. B. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, führten häufig innerhalb weniger Tage zu braunen Lösungen und teilweise zu Kristallstrukturen mit Oxalatliganden. Dies lässt darauf schließen, dass die Reaktionsbedingungen, insbesondere der pH-Wert, zu einer zügigen Hydrolyse der Glycosylamine führten. Um das Kristallwachstum zu begünstigen, wurde 2,2'-Bipyridin (bpy) als zweizähliger Hilfsligand verwendet. In einigen Fällen kristallisierten Komplexe mit dem Komplexkation $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]^{2+}$ und unterschiedlichen Anionen aus.

Jedoch war folgende Reaktion mit D-Glucosylamin (**5**) erfolgreich: wird **5** mit Kupfernitrat und 2,2'-Bipyridin im molaren Verhältnis 1:0.8:0.6, sowie Triethylamin in Acetonitril und Wasser umgesetzt, entsteht eine dunkelblaue Lösung. Diese wird mit Diethylether und Aceton überschichtet und bei 4 °C gelagert, sodass Kristalle in Form von blauen Blöcken wachsen. Es entsteht jedoch nicht der erwartete heteroleptische Komplex mit 2,2'-Bipyridin als Hilfsligand, sondern ein homoleptischer Komplex mit zwei D-Glucosylamin-Liganden. Homoleptische Komplexe werden seltener synthetisiert und untersucht, da mehr Produktisomere möglich sind als bei heteroleptischen Komplexen. Auf der anderen Seite sind die homoleptischen Komplexe neutral, was das Kristallwachstum erleichtern könnte.

Es kristallisiert der neutrale homoleptische Komplex $[\text{Cu}(\beta\text{-D-Glcp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)_2(\text{H}_2\text{O})]$ mit zweieinhalb Kristallwassermolekülen (**139** · 1.5 H₂O) in der Raumgruppe C2. Hierbei liegt Kupfer in der Oxidationsstufe +II vor und wird von zwei Aminogruppen (N1 und N1¹) und den benachbarten Alkoholatfunktionen (O2 und O2¹) annähernd quadratisch planar koordiniert. Die Koordination über N1/O2 der β-Pyranose stellt das charakteristische Koordinationsmuster des D-Glucosylamins (**5**) dar, welches bereits mit Pd^{II}, Pt^{II} und Co^{III} in heteroleptischen Komplexen beobachtet wurde. Ein Kristallwassermolekül (O92) vervollständigt die quadratisch pyramidale Umgebung des Kupfer(II)-Zentrums. In der asymmetrischen Einheit liegt eine halbe Formeleinheit vor und das Cu^{II}-Atom sowie das O92 liegen auf speziellen Lagen, weswegen sie nur halb besetzt sind. Das dritte Kristallwassermolekül (O93) zeigt in der freien Verfeinerung eine Besetzungszahl von 0.258 und wurde daraufhin auf 0.25 festgesetzt. Die Bestimmung der Wasserstoffatome an zwei der drei Kristallwassermoleküle (O92 und O93) war nicht möglich. Die Wasserstoffbrückenbindungen, die unter anderem mit dem dritten Wassermolekül (O91) gebildet werden, sind in Tabelle 85 aufgeführt. In der Elementarzelle liegen zwei Formeleinheiten vor; Abbildung 80 zeigt die ORTEP-Darstellung einer Formeleinheit.

Ergebnisse

Das Kupfer(II)-Zentrum liegt etwas über der quadratischen Ebene, welche durch die N1- und O2-Atome der Liganden aufgespannt wird. Die Cu–N1-Bindungslänge ist etwas größer als im Cobalt(III)-Komplex **134** und die Cu–O2-Bindungslänge geringfügig kleiner.

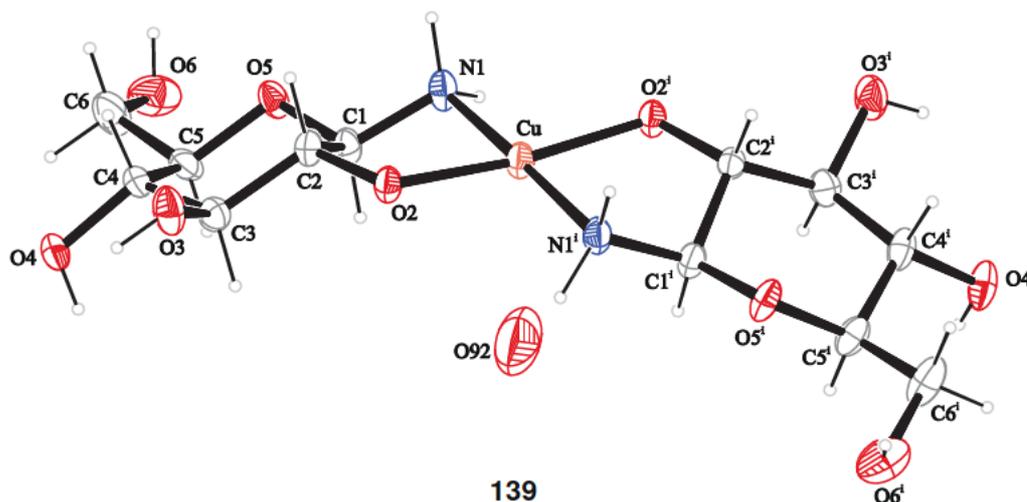


Abbildung 80: ORTEP-Darstellung von $[\text{Cu}(\beta\text{-D-Glcp1N2H}_{-1-\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**139**). Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Cu–N1 2.029(3), Cu–O2 1.926(2), Cu–O92 2.844; N1–Cu–O2 85.66(10), O2–Cu–N1ⁱ 94.50(10), N1–Cu–N1ⁱ 177.7(3), O2–Cu–O2ⁱ 171.9(2). Faltungswinkel: O5–C1–C2–C3–C4–C5: $\varrho = 0.583(4)$ Å, $\theta = 11.56^\circ$, $\varphi = 45(2)^\circ$, Konformation ⁴C₁.

Tabelle 85: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen **139** · 1.5 H₂O. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
O3	H83	O91 ⁱ	2.773(5)	0.84	2.09	138.4
O4	H84	O2 ⁱⁱ	2.676(5)	0.84	1.85	165.5
O91	H911	O4 ⁱⁱ	2.692(4)	0.83(5)	1.88(5)	164(7)
O6	H86	O2 ⁱⁱⁱ	2.666(5)	0.84	1.83	176.6
N1	H711	O91 ^{iv}	3.021(7)	0.99	2.08	159.2
N1	H712	O5 ^v	3.076(4)	0.99	2.22	143.5
N1	H712	O6 ^v	3.302(5)	0.99	2.51	137.3

Symmetrieschlüssel: (i) $x-0.5, y-0.5, z$; (ii) $-x+0.5, y+0.5, -z+1$; (iii) $x, y, z+1$; (iv) $-x+1, y-1, -z+1$; (v) $-x+1, y, -z+2$.

3 Diskussion

3.1 Azyklische Isomere

In der Literatur sind Untersuchungen zur Isomerisierung von Glycosylaminen in wässriger Lösung beschrieben, die mit Hilfe von Drehwertmessungen und vereinzelt NMR-spektroskopisch durchgeführt wurden. Dabei wurde die Isomerisierung, aber auch die zeitgleich stattfindende Hydrolyse, beobachtet. Die Formulierung des Imins als Zwischenstufe bei der Ring-Ring-Tautomerisierung erfolgte aufgrund der Analogie zur Isomerisierung der Aldosen, allerdings konnte bisher lediglich das Diimin nach der zweifachen Aminierung der Galactose NMR-spektroskopisch beobachtet werden.^[11, 13-15] Von substituierten Glycosylaminen ist die offenkettige Schiffsche Base ebenfalls selten in der Literatur beschrieben, zum Beispiel sind die Kristallstrukturen von verschiedenen Hydrazonen und Hydroxylaminen bekannt.^[20] In dieser Arbeit (Kapitel 2.1.1) konnte bei verschiedenen Glycosylaminen die Isomerisierung in basischer wässriger Lösung ohne gleichzeitig stattfindende Hydrolyse beobachtet werden. Deswegen wird davon ausgegangen, dass die Isomerisierung und die Hydrolyse in einem großen pH-Bereich gleichzeitig in Lösung stattfinden. Durch die Zugabe der Base wurde ein pH-Wert eingestellt, bei dem die Hydrolyse sehr langsam abläuft und erst nach Tagen oder Wochen im NMR-Spektrum zu sehen ist. Die Veränderung der Verhältnisse der Isomere ist bei Ribosylamin und Lyxosylamin besonders deutlich, wobei sich im ersten Fall zusätzlich die Furanosen ausbilden. Hier deutet sich schon die größere Isomerenvielfalt der Ribose- und Lyxosederivate an, die auch bei der Komplexbildung beobachtet wird. Bei den *N*-Alkyllyxosylaminen wurden in basischer wässriger Lösung neue Spezies sichtbar, bei denen es sich wahrscheinlich um verschiedene azyklische Isomere handelt. Aufgrund der NMR-Verschiebungen kommen die Iminform und das Enaminol in Frage, die Ketose wird ausgeschlossen.

Auch bei Umsetzungen mit Pd-Fragmenten wurden offenkettige mono- und dimetallierte Komplexe der Iminform erhalten (Kapitel 2.2.3). Diese traten jedoch nur bei Arabinose- und Lyxose-Derivaten auf. Hierbei kann auch das Vorliegen einer Carbonsäure ausgeschlossen werden, da ein direkt an das C1-Atom gebundenes H1-Atom vorhanden ist. Das Signal einer Aldehydfunktion wird in deuteriertem DMF weiter im Tieffeld beobachtet,^[48] woraus geschlossen wird, dass diese hier ebenfalls nicht vorliegt. Außerdem könnten die Amadori-Produkte, das Enaminol und ein Keton, gebildet werden. Die NMR-spektroskopischen Auswertungen deuten jedoch nicht auf diese Spezies hin.

Die Anteile der Komplexe der offenkettigen Iminform in Pd-en, Pd-tmen und Pd-chxn sind bei den Lyxosederivaten deutlich größer als bei den Arabinosederivaten. Da bei den Lyxosederivaten keine dimetallierten Pyranosokomplexe, jedoch dimetallierte Iminkomplexe beobachtet werden, wird vermutet, dass die Koordination des zweiten Pd^{II}-Fragments die Triebkraft zur Ausbildung der Komplexe darstellt.

Durch den NMR-spektroskopischen Nachweis der offenkettigen Iminform, für die auch der Begriff Schiffsche Base Verwendung findet, wird die bisher vermutete Isomerisierung analog zu den Aldosen belegt.

3.2 Komplexe der Pyranosen ohne Konformations- und Konfigurationsänderungen

Schwarz^[39] zeigte, dass bei Aminozuckern die unsubstituierte Aminogruppe der erste Angriffspunkt für eine Koordination von Palladium(II) und Rhenium(I) ist, was zu einer Verminderung der Metallbindungsstellen gegenüber den unsubstituierten Aldosen^[46] führt. In den Glycosylaminen ist aufgrund der Position der Aminogruppe am anomeren Zentrum in erster Linie die Koordination über N1/O2 möglich, wodurch die Anzahl der vorstellbaren Koordinationsmuster noch geringer wird. Hinzu kommt, dass bei der Mehrheit der in dieser Arbeit untersuchten Glycosylamine die Metallierung die in wässriger Lösung vorliegende Konformation und Konfiguration nicht beeinflusst und das koordinierende Isomer vorhergesagt werden kann. Bei den Glycosylaminen **1**, **3**, **5**, **6** und **8** ist die *trans*-diäquatoriale Koordination an die in wässriger Lösung vorliegende Hauptspezies zu beobachten. Das Koordinationsverhalten der verschiedenen Pd-Fragmente Pd(en), Pd(tmen) und Pd(chxn) gegenüber den unsubstituierten Glycosylaminen ist ebenfalls mehrheitlich identisch. Vergleicht man die in dieser Arbeit erhaltenen Komplexe mit den von *Schwarz* mit dem Pd(en)-Fragment charakterisierten, so werden mit den oben genannten Glycosylaminen **1**, **3**, **5**, **6** und **8** die analogen mono- und dimetallierten Komplexe erhalten. Auch mit dem *cis*-PtCl₂-Fragment werden die analogen monometallierten Komplexe dieser Glycosylamine beobachtet. Als Ausnahme sind die dimetallierten Komplexe der α -Pyranosen von Xylosylamin (**3**) und Glucosylamin (**5**) mit Pd-en zu nennen, die *Schwarz* als Nebenspezies identifiziert hat. In dieser Arbeit wurden sie nicht beobachtet, was auf die für die Mutarotation zu geringe Basenkonzentration zurückgeführt wird. Für die Glycosylamine **2** und **4** wird insgesamt eine größere Isomerenvielfalt und abweichendes koordinationschemisches Verhalten beobachtet, was weiter unten besprochen wird.

Die *N*-Alkylglycosylamine liegen in wässriger Lösung als Hauptspezies in der gleichen Konformation und Konfiguration vor wie die unsubstituierten Glycosylamine. Der Unterschied besteht darin, dass bei den Arabinose- und Lyxosederivaten zusätzliche Pyranosen und Furanosen beobachtet werden. Deswegen besteht die Möglichkeit, dass bei den Umsetzungen mit Pd^{II}-Fragmenten neue Komplexe oder Nebenspezies mit größeren Anteilen ausgebildet werden. Das Koordinationsverhalten der *N*-Alkylglycosylamine der Aldosen D-Arabinose, D-Lyxose und D-Glucose unterscheidet sich jedoch nicht wesentlich von dem der unsubstituierten Glycosylamine. Auch hier ändert sich die Konformation und Konfiguration der Arabinose- und Glucosederivate bei der Koordination eines Pd^{II}-Fragments im Wesentlichen nicht und die Lyxosederivate zeigen die bereits erwähnte größere Isomerenvielfalt.

Das Koordinationsverhalten der Cobalt(III)-Fragmente mit zwei freien Bindungsstellen ist gegenüber den unsubstituierten Glycosylaminen ähnlich zu dem der Palladium(II)-Fragmente. Auch hier werden die analogen monometallierten Komplexe der Glycosylamine **1**, **3**, **5**, **6** und **8** beobachtet. Die Röntgenstrukturanalyse des Komplexes **134** mit dem Co(tren)-Fragment bestätigt die NMR-spektroskopisch ermittelte Koordination über die Aminogruppe und die benachbarte Alkoholatfunktion, welche *trans*-diäquatorial orientiert sind. Dabei weist der Torsionswinkel zwischen diesen beiden koordinierenden Gruppen (N1–C1–C2–O2) im Vergleich zur Kristallstruktur des freien Liganden^[10] einen um ca. 14° kleineren Wert auf. Die Bindungswinkel

(X–Co–X mit X = N, O) zeigen mit Werten zwischen 86° und 95°, beziehungsweise 171–178° die annähernd oktaedrische Koordination des Cobalt(III) an. Dabei sind die Winkel zwischen den Donoratomen des tren-Liganden erwartungsgemäß kleiner als die Winkel zwischen den Donoratomen des tren- und des Zucker-Liganden. Die Co-Bindungslängen und -winkel liegen im gleichen Bereich wie bei dem mit Glucamin erhaltenen zweikernigen Komplex.^[39]

Bei den Cobalt(III)-Komplexen mit den bidentaten Hilfsliganden en, bpy und phen handelt es sich um Racemate, die bei der Komplexbildung eines Glycosylaminliganden das Λ- und das Δ-Isomer ausbilden können. Da es sich bei Glycosylaminen um chirale Liganden handelt, sind die beiden Isomere zueinander diastereomer und können NMR-spektroskopisch unterschieden werden. Bei den Umsetzungen mit den Co(en)₂- und Co(bpy)₂-Fragmenten sind Signale zu sehen, die zu dem Isomer mit geringerem Anteil gehören könnten. Aufgrund der notwendigen niedrigen Konzentration des Komplexes ist das Signal/Rausch-Verhältnis sehr schlecht und die Analyse der Nebenspezies nicht möglich. Das Co(phen)₂-Fragment zeigte bereits bei Umsetzungen mit Aldosen eine hohe Selektivität, sodass auch in Lösung nur ein Isomer vorlag.^[49] In den Spektren der Umsetzungen mit Glycosylaminen gibt es ebenso selten Hinweise auf das Vorliegen beider Isomere, was auf die Bevorzugung eines Isomers hinweist.

Der in dieser Arbeit mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse charakterisierte Komplex [Cu(β-D-Glcp1N2H₁-κN¹,κO²)₂(H₂O)] **139** bestätigt ebenfalls das bereits mit Pd^{II}, Pt^{II} und Co^{III} beobachtete koordinationschemische Verhalten des Glucosylamins. Auch hier beeinflusst die Metallierung die in wässriger Lösung vorliegende Konformation und Konfiguration nicht und es findet die erwartete Koordination über N1/O2 statt. Jedoch handelt es sich um den ersten homoleptischen Kupfer(II)-Komplex mit einem unsubstituierten Glycosylamin, der mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde. Mit Kohlenhydraten, wie zum Beispiel Zuckersäuren, sind viele Koordinationsverbindungen mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse charakterisiert worden.^[30] Die Untersuchung von Kupfer(II)-Kohlenhydrat-Komplexen half bei der Aufklärung des Löseprozesses von Cellulose in Cuoxam.^[31a, 31c] Homoleptische Komplexe von unsubstituierten Glycosylaminen sind bisher jedoch nicht literaturbekannt.

3.3 Komplexe der Furanosen

Bei tridentaten Hilfsliganden (tacn, fac-dien) stehen drei Koordinationsstellen für ein tridentat *facial* bindendes Glycosylaminisomer zur Verfügung. Dies zeigt die Wandlungsfähigkeit der Liganden, welche bei den Aldosen mit den genannten Cobalt(III)-Sonden ausführlich untersucht wurde.^[50] Die Voraussetzung für die tridentate *faciale* Bindung ist die *cis-cis*-Anordnung der koordinierenden funktionellen Gruppen, was nur bei der Hälfte der Glycosen möglich ist. Neben Komplexen von geeigneten Pyranose-Formen werden hauptsächlich Furanose-Isomere beobachtet. Die tridentaten Bindungsstellen von Aminozuckern wurden mit dem *fac*-Re^I(CO)₃-Fragment untersucht, wobei mit den Glycosylaminen der *ribo*-, *lyxo*- und *manno*-Konfiguration die erwarteten Pyranose- und Furanose-Komplexe beobachtet wurden. Auch bei den in dieser Arbeit erfolgten Umsetzungen mit

Cobalt(III) werden die erwarteten Komplexe der Glycosylamine **2**, **4** und **6** gebildet. Mit **2** und **6** werden Furanosespezies beobachtet, wobei die bei **2** auch mögliche $^4C_1\text{-}\alpha$ -Pyranoseform bei der Umsetzung mit dem Co(tacn)-Fragment nicht beobachtet wird.

Lyxosylamin (**4**) bildet mit dem Co(tacn)-Fragment eine Pyranosespezies und mit dem Co(dien)-Fragment mindestens vier Furanosespezies aus, was zeigt, dass der Hilfsligand eine Rolle spielt. Auch könnte die unterschiedliche Vorgehensweise von Bedeutung sein, da das Co(dien)-Fragment als Feststoff eingesetzt und das Co(tacn)-Fragment erst *in situ* gebildet wird. Bei den nicht identifizierten Furanosekomplexen kann es sich um Isomere des heteroleptischen Komplexes **126** handeln, die aus der Struktur des dien-Liganden resultieren. Da nicht alle Aminogruppen über Ethylenbrücken verbunden sind, weist der *facial* gebundene dien-Ligand eine „offene“ Seite auf, die zu einem der drei koordinierenden Aminozuckergruppen hin orientiert ist. Daraus ergeben sich drei mögliche Isomere, im NMR-Spektrum sind jedoch nur zwei Signalsätze zu sehen, die zu diesen Isomeren gehören können. Außerdem sind zwei zusätzliche Signalsätze vorhanden, die aufgrund der schlechten Qualität der NMR-Spektren nicht zugeordnet werden können. Ein mögliches Produkt, welches ebenfalls verschiedene Isomere ausbilden könnte, ist ein homoleptischer Komplex des Cobalt(III) mit zwei Lyxosylaminliganden. Für die Identifizierung dieser Spezies sind eine Anreicherung derselben und der Erhalt von besseren NMR-Spektren notwendig. Bei den Umsetzungen der Methylamino- und Ethylamino-Derivate von **4** mit dem Co(dien)-Fragment werden hingegen Komplexe der $^4C_1\text{-}\alpha$ -Pyranoseform ausgebildet. Die Alkylgruppen scheinen demnach eine Bevorzugung der Pyranose zu bewirken, sodass auch kein Furanosekomplex als Nebenspezies gebildet wird.

Bisher wurden nur Furanosekomplexe der Glycosylamine beobachtet, wenn die tridentate Koordination an ein Co^{III} - oder Re^{I} -Fragment möglich war. Die Ausbildung des Palladium(II)-Komplexes des Ribofuranosylamins **36** findet ohne diese Triebkraft statt und ist deswegen unerwartet. Dieser Komplex wird nur mit dem Pd(en)-Fragment beobachtet und tritt nur auf, wenn die Furanoseform bereits im eingesetzten Feststoff enthalten war. Das liegt wahrscheinlich an der fehlenden Triebkraft durch die quadratisch-planare Umgebung des Palladium(II), die keine tridentate Koordination von **2** erlaubt.

3.4 Fluktuation, Konfigurations- und Konformationsänderungen

Bei den Glycosylaminen **2** und **4** beeinflusst die Metallierung die Konformation der Pyranosen auf zwei verschiedene Arten: Zum einen findet aufgrund der Koordination eine Inversion der Pyranose-Konformation und eine Konfigurationsänderung statt, zum anderen ist metallinduzierte konformationelle Fluktuation zu beobachten. Daneben werden bei den Umsetzungen mit Pd^{II} und Co^{III} die bereits von Schwarz charakterisierten mono- und dimetallierten Pyranosekomplexe beobachtet, bei denen es zu keiner Änderung der Konfiguration kommt.

Ribosylamin (**2**) bildet in Pd-tmen den monometallierten Komplex der α -Pyranose aus (**42**), der wahrscheinlich konformationell fluktuiert. Hierbei handelt es sich um eine metallinduzierte Fluktuation, die nicht durch eine Wasserstoffbrücke zwischen O4 und O2 oder eine Dimetallierung

unterbunden wird. Bei dem dimetallierten Komplex der α -Pyranose in Pd-en und Pd-tmen liegt **2** in der 4C_1 - α -Pyranose vor. Fluktuation ist nicht zu beobachten, da diese Konformation durch die Dimetallierung fixiert wird. Bei den Umsetzungen von **2** mit dem Co(tren)-Fragment liegen die Komplexe der β -Pyranose und der 1C_4 - α -Pyranose nebeneinander vor. Das Verhältnis der beiden Komplexe wird durch die Basenkonzentration beeinflusst, wobei die 1C_4 - α -Pyranose bei einer hohen Hydroxidionen-Konzentration nicht gebildet wird. Dieser Komplex der 1C_4 - α -Pyranose wird auch mit Palladium(II)-Fragmenten erhalten, allerdings wird bei der monometallierten Spezies eine Fluktuation beobachtet. Es kann sein, dass der Cobalt(III)-Komplex der 1C_4 - α -Pyranoseform durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen den beiden axialen Substituenten O2 und O4 stabilisiert und so die Fluktuation verhindert wird. Dabei ist jedoch nicht klar, aus welchem Grund die Wasserstoffbrückenbindung bei dem analogen Palladium(II)-Komplex nicht gebildet wird. Der Effekt dieser Wasserstoffbrückenbindung wurde mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse bei dem analogen Pd(chxn)-Komplex von Ribose gefunden.^[45c] In unkoordinierter Form liegt **2** in Lösung als 4C_1 - β - und 1C_4 - α -Pyranose vor, wobei es keine Hinweise auf eine Fluktuation gibt. Bei Ribosylamin (**2**) wird also durch Variation der Metall-Fragmente, der molaren Verhältnisse und des Ausgangsstoffes eine große Anzahl von Isomeren aus der Ligandenbibliothek koordiniert und eine größere Komplexvielfalt sichtbar.

Lyxosylamin (**4**) zeigt eine größere Tendenz zur metallinduzierten Veränderung der Konformation und Konfiguration der Lösung. Bei den Umsetzungen mit Pd^{II} und Co^{III} wird in den meisten Fällen der Komplex der 1C_4 - α -Pyranose als Hauptspezies erhalten, der im eingesetzten Feststoff nur in sehr geringem Anteil vorliegt. Fluktuierende Spezies, Komplexe der β -Pyranose, werden mit allen drei Palladium(II)-Reagenzien ausgebildet. Auch mit dem Co(tren)-Fragment wird ein Komplex der β -Pyranose beobachtet, allerdings scheint hier keine Fluktuation vorzuliegen. Dies kann nicht durch eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen O4 und O2 erklärt werden, da diese hier wegen der äquatorialen Stellung des O4 nicht gebildet werden kann. Aufgrund der sehr ähnlichen Verschiebungen der Kohlenstoffatome C3 und C4 kann auch eine Dimetallierung als Ursache für die Fixierung der 4C_1 -Konformation ausgeschlossen werden. Auf der anderen Seite liegt **4** in wässriger Lösung ebenfalls in der 4C_1 -Konformation vor und es ist keine Fluktuation zu erkennen. Die Fluktuation könnte demnach durch eine Komplexierung von Pd^{II} induziert werden, durch Co^{III} jedoch nicht.

3.5 Sonderstellung des Lyxosylamins

Die besondere Stellung des Lyxosylamins (**4**) zeigte sich bereits bei den Arbeiten von Schwarz, da **4** hauptsächlich Komplexe der 1C_4 - α -Pyranose ausbildet. Diese Form lässt sich in einer Lösung des unkoordinierten Liganden durch Zugabe von Base höchstens mit einem Anteil von 25 % anreichern. Bei den Umsetzungen mit Pd^{II} stellen die Komplexe der 1C_4 - α -Pyranose jedoch größtenteils die Hauptspezies dar: meist liegt der Anteil über 50 %. Die Bevorzugung dieser Konformation kann nicht mit Hilfe von Wasserstoffbrückenbindungen oder einer möglichen Dimetallierung begründet

werden. Der Komplex der β -Pyranose mit Pd-en wurde ebenfalls von *Schwarz* beobachtet, wobei hier eine metallinduzierte konformationelle Fluktuation vorliegt. Die analogen, ebenfalls fluktuierenden Komplexe werden mit Pd-tmen sowie Pd-chxn erhalten. Es wurde davon ausgegangen, dass durch eine Erhöhung der Palladium(II)-Äquivalente und daraus resultierender Dimetallierung der Komplex der β -Pyranose angereichert werden kann. Der Anteil des α -Pyranose-Komplexes, bei dem keine Dimetallierung möglich ist, bleibt jedoch annähernd gleich. Auch bei dem Komplex der β -Pyranose wird keine Dimetallierung beobachtet, welche die Fluktuation unterbinden würde. Bei den Umsetzungen des Lyxosylamins wird also die monometallierte Form bevorzugt.

Die Ausbildung von Komplexen (**48** und **56**) der 1C_4 - β -Pyranose von **4** sind ebenfalls unerwartet und werden bei den Umsetzungen mit Pd-en und Pd-chxn in einem bestimmten molaren Verhältnis zum ersten Mal beobachtet. Ein Komplex dieses Isomers ist bisher nur mit dem $Re^I(CO)_3$ -Fragment bekannt, wobei **4** facial-tridentat koordiniert ($\kappa N^1, \kappa O^{2,3}$) und dies die Stabilität des Komplexes erklärt. Durch die in **48** und **56** vorliegende *syn*-diaxiale Koordination des Pd^{II} über N1 und O3 über einen Chelatsechsring wird das Konformer fixiert, weswegen keine Fluktuation stattfinden kann. Dieses Koordinationsmuster ($\kappa N^1, \kappa O^3$) wird nur bei unsubstituiertem Lyxosylamin beobachtet. Die Abwesenheit des analogen Komplexes mit Pd-tmen kann nicht dadurch erklärt werden, dass der tmen-Ligand die Ausbildung einer stabilisierenden Wasserstoffbrückenbindung verhindert.

Die Palladium(II)-Komplexe der azyklischen Isomere, der Iminformen, waren ebenfalls nicht vorhersagbar. Hier wird die Triebkraft in der stattfindenden Dimetallierung gesehen. Dennoch erklärt dies nicht warum die offenkettigen Komplexe in so großen Anteilen gebildet werden. Nur bei den Arabinose-Derivaten sind ebenfalls offenkettige Spezies, allerdings in geringen Anteilen, zu beobachten, bei den anderen Aldosen nicht.

Auch mit dem *cis*-PtCl₂-Fragment werden unerwartete Komplexe beobachtet. Es wird hauptsächlich ein Komplex der β -Pyranose gebildet, wobei die Koordination nur an die Aminogruppe erfolgt und **4** nicht als Chelatligand fungiert. Als Nebenspezies tritt der Komplex der 1C_4 - α -Pyranose auf, der bei den Umsetzungen mit Pd^{II} die Hauptspezies darstellt. Für die Isomerisierung von **4** ist eine gewisse Basenkonzentration von Vorteil, die bei den erfolgten Umsetzungen mit Pt^{II} nicht vorliegt. Auch für die Deprotonierung der Hydroxyfunktion am C2-Atom ist ein Äquivalent Base notwendig. Deswegen wird davon ausgegangen, dass die zügig eintretende Hydrolyse einen Großteil der vorliegenden Basenäquivalente verbraucht und so die Isomerisierung zur 1C_4 - α -Pyranose erschwert ist und die Deprotonierung nicht stattfinden kann.

Bei den Umsetzungen mit Co^{III} zeigt sich, dass keine Vorhersage über das tridentat bindende Isomer von **4** getroffen werden kann. Mit dem Co(tacn)-Fragment wird eine Pyranosespezies und mit dem Co(dien)-Fragment werden mehrere Furanosespezies erhalten. Auch werden einige Furanosespezies erhalten, die nicht identifiziert werden konnten.

3.6 1-Amino-2-acetamido-glycosen

Die 2-Acetamido-1-amino-1,2-didesoxy-D-glycosen zeigen ähnliches Koordinationsverhalten mit Pd^{II}-Fragmenten wie die von *Schwarz* untersuchten 2-Acetamido-2-desoxy-D-glycosen. Für die Glucose- und Galactose-Derivate werden die analogen mono- und dimetallierten Komplexe der α -Pyranosen beobachtet, bei denen die Acetamidogruppe an der Koordination beteiligt ist. Die Voraussetzung für die Koordination über die Acetamidogruppe ist offensichtlich, dass die Acetamido- und Aminogruppe *cis*-ständig zueinander angeordnet sind. Bei dem Mannose-Derivat ist dies in der β -Pyranoseform der Fall. Auch die analogen Furanosespezies, bei denen die Koordination über einen Chelatsechsring ohne Beteiligung der Acetamidogruppe vorliegt, werden in Pd-en, Pd-tmen und Pd-chxn identifiziert. Zu Beginn der Umsetzungen werden kinetische Produkte beobachtet, deren Anteile im Laufe der Reaktion geringer werden, bis sie schließlich fast nicht mehr im ¹³C-NMR-Spektrum zu sehen sind. Aufgrund der CIS-Werte der kinetischen Produkte kommen zwei Koordinationsmuster in Frage, bei denen die Koordination in beiden Fällen über das Sauerstoffatom (O7) der Acetylgruppe erfolgt. Der Verbleib der unkomplexierten Aminogruppe über einen so langen Reaktionszeitraum weicht jedoch von den bisherigen Regeln und Erwartungen ab, dass die Aminogruppe als Koordinationsstartpunkt dient. Als zweite Möglichkeit ist die Koordination über O7 und N1 denkbar, wobei aufgrund des Chelatsechsrings keine sichtbaren CIS-Werte erwartet werden. Die Detektion ist demnach NMR-spektroskopisch nicht möglich, das Vorliegen jedoch aufgrund der Beteiligung der Aminogruppe wahrscheinlicher. 2-Acetamido-1-amino-1,2-didesoxy-D-glucose ist in wässriger basischer Lösung stabiler als D-Glucosylamin, auch nach mehreren Tagen sind keine Anzeichen von Hydrolyse zu sehen. Dies wird als Indiz für die geringere Reaktivität der 2-Acetamido-1-amino-1,2-didesoxy-D-glycosen unter diesen Bedingungen im Vergleich zu den beschriebenen Glycosylaminen gewertet. Es wird demnach vermutet, dass aus diesem Grund die Reaktionen insgesamt langsamer verlaufen und die kinetischen Produkte über einen vergleichsweise langen Zeitraum von mehr als 10 Stunden im NMR-Spektrum zu sehen sind.

Die von *Schwarz* beschriebenen Acetylisomere der Komplexe der 2-Acetamido-2-desoxy-D-glycosen konnten bei den 1-Amino-Derivaten nicht beobachtet werden. Dies kann teilweise an der schlechten Qualität und der großen Anzahl an Komplexen in Lösung liegen. Oder die Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert aus nicht offensichtlichen Gründen im Fall der 2-Acetamido-2-desoxy-D-glycosen ein Isomer so wirksam, dass nur dieses vorliegt. Bei den Komplexen **103** und **104** deutet die Lage der ¹³C-NMR-Signale zueinander das Vorliegen der Acetylisomerie an, aufgrund von Überlagerungen kann diese Vermutung jedoch nicht durch die Verschiebungen aller Kohlenstoffatome gestützt werden.

Insgesamt zeigen die 2-Acetamido-2-desoxy-D-glycosen koordinationschemisch vielseitiges Verhalten, es liegen oft viele Komplexe nebeneinander vor, von denen einige nicht angereichert und deswegen nicht identifiziert werden konnten.

3.7 CIS-Werte

Für Glycosylaminkomplexe mit Palladium(II) gilt, dass die CIS-Werte für aminosubstituierte Kohlenstoffatome geringer sind als die für hydroxysubstituierte Kohlenstoffatome. Das anomere Kohlenstoffatom weist ebenfalls einen niedrigeren CIS-Wert auf als die anderen C-Atome. Daraus ergab sich bei den Arbeiten von *Schwarz* die Beobachtung, dass die CIS-Werte von C1 der unsubstituierten Glycopyranosylamine Werte von etwa 1–3 ppm aufweisen. Die Signale der hydroxysubstituierten Kohlenstoffatome C3 und C4 zeigen typischerweise CIS-Werte im Bereich von 10 ppm. CIS-Werte von C2 liegen dazwischen und nehmen üblicherweise Werte von 5 bis 8 ppm an. In dimetallierten Komplexen steigt der CIS-Wert von C2 im Vergleich zum monometallierten Komplex um 1–2 ppm.

Bei dem Palladium(II)-Komplex des Ribofuranosylamins (**36**) liegt der CIS-Wert des C1-Signals bei 5.6 ppm und der CIS-Wert von C2 bei 9.9 ppm. Da es sich um den einzigen bekannten Palladium(II)-Komplex eines Glycofuranosylamins handelt, kann keine Aussage bezüglich der Übertragbarkeit getroffen werden.

Bei den Platin(II)-Komplexen **108–114** werden für die Signale der Glycosylamine höhere CIS-Werte als bei den analogen Palladium(II)-Komplexen beobachtet. Die CIS-Werte der C2-Signale liegen bei 8–9 ppm und sind somit um 2–3 ppm größer. Die CIS-Werte der C1-Signale liegen im Bereich von 4–6 ppm und weisen somit um 3–4 ppm höhere Werte auf. Hier sind die CIS-Werte der Signale des Kohlenstoffatoms also vergleichsweise groß und somit ist eine Koordination deutlich zu erkennen. Als Ausnahme ist D-Mannosylamin zu nennen, hier ist der CIS-Wert von C1 im Fall des Palladium(II)-Komplexes genauso hoch wie im Komplex mit Platin(II).

Bei den Cobalt(III)-Komplexen der Glycosylamine werden CIS-Werte beobachtet, die denen der Palladium(II)-Komplexe sehr ähnlich sind. Die CIS-Werte des C1-Signals liegen im gleichen Bereich, die Werte des C2-Signals sind bis zu 2 ppm niedriger. Hierbei stellen die Komplexe von **8** eine Ausnahme dar, da die CIS-Werte der C2-Signale um 2 ppm erhöht sind. Bei dem Cobalt(III)-Komplex des Ribofuranosylamins (**121**) liegt der CIS-Wert des C1-Signals bei 2.0 ppm, der CIS-Wert von C2 bei 12.9 ppm und der CIS-Wert von C3 bei 3.5 ppm. Die CIS-Werte von C1 und C2 unterscheiden sich deutlich von den Werten des Palladium(II)-Komplexes **36** und der CIS-Wert des C3 ist untypisch niedrig. Deswegen kann auch hier keine allgemein gültige Aussage für CIS-Werte von Glycofuranosylkomplexen getroffen werden.

Für die C1-Signale der Alkylaminoglycosen werden bei der Koordination von Palladium(II) niedrigere CIS-Werte beobachtet und zusätzlich wird ein CIS des Signals des direkt gebundenen Kohlenstoffatoms der Alkylgruppe (C_{alkyl}) detektiert. Die Signale der Methylamino-tragenden C1-Atome weisen CIS-Werte von 1–2 ppm auf, die Signale der Ethylamino-tragenden C1-Atome zeigen CIS-Werte von 0 ppm bis –2 ppm. Die CIS-Werte der Signale der Methylgruppen liegen bei 5–6 ppm, die von Methylenkohlenstoffatomen der Ethylgruppen bei 2–3 ppm. Bei dimetallierten Komplexen sind die CIS-Werte auf 6–10 ppm erhöht. Die negativen CIS-Werte von C1 sind unerwartet. Dennoch wird im Rahmen dieser Arbeit von einer Koordination der Alkylaminogruppe

Diskussion

ausgegangen, wenn ein CIS der Signale der Alkylgruppen beobachtet wird. Die CIS-Werte von C2 liegen bei 5.8–6.6 ppm für monometallierte Komplexe und bei 9.7–10.7 ppm für dimetallierte Komplexe. Die Signale von C3 und C4 erfahren Verschiebungen von 9.6–12.7 ppm. Die CIS-Werte von C2, C3 und C4 liegen somit im gleichen Bereich wie die der Palladium(II)-Komplexe der unsubstituierten Glycosylamine.

Für die Palladium(II)-Komplexe der Acetamidoglycosen können keine CIS-Werte für die C1- und C2-Signale berechnet werden, da keine Eduktverschiebungen vorliegen. Die CIS-Werte für C3–C6 der dimetallierten Komplexe werden durch den Vergleich der Verschiebungen der dimetallierten mit den monometallierten Komplexen berechnet. Hierbei liegen die CIS-Werte von C3 und C4 bei 9.0–10.1 ppm und die CIS-Werte für C5 und C6 bei 7.7–8.8 ppm. Sie liegen demnach im gleichen Bereich wie die Werte der Glycosylamine.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Koordinationschemie von Glycosylaminen gegenüber den Übergangsmetallen Palladium, Platin, Cobalt und Kupfer untersucht. Dafür wurden zunächst bekannte und neue Synthesen von unsubstituierten und substituierten Glycosylaminen durchgeführt und optimiert. Mit diesen dargestellten Liganden wurden neue Komplexe mit den oben genannten Metallen synthetisiert und charakterisiert. Dabei lag der Schwerpunkt auf der Untersuchung der Gleichgewichte in Lösung mit Hilfe von 1D- und 2D-NMR-Experimenten. Als Einkristalle erhaltene Verbindungen und Komplexe wurden außerdem durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert.

Zu Beginn dieser Arbeit wurden die Synthesen der verschiedenen Glycosylamine vorgestellt, von denen einige bereits bekannt waren und optimiert wurden. Es wurde die Darstellung von unsubstituierten Glycosylaminen [D-Arabinosylamin (**1**), D-Ribosylamin (**2**), D-Xylosylamin (**3**), D-Lyxosylamin (**4**), D-Glucosylamin (**5**), D-Mannosylamin (**6**), L-Mannosylamin (**7**) und D-Galactosylamin (**8**)] beschrieben, wobei für die Beobachtung des Reaktionsfortschritts die Synthese der Kondensationsprodukte [1-(¹C₄-α-D-Arabinopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-¹C₄-α-D-arabinopyranose (**9**), 1-(β-D-Ribopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-β-D-ribopyranose (**10**), 1-(β-D-Xylopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-β-D-xylopyranose (**11**), 1-(¹C₄-α-D-Lyxopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-¹C₄-α-D-lyxopyranose (**12**), 1-(β-D-Glucopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-β-D-glucopyranose (**13**), 1-(β-D-Mannopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-β-D-mannopyranose (**14**), 1-(β-D-Galactopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-β-D-galactopyranose (**15**)] hilfreich war. Die Untersuchungen zur Isomerisierung von Glycosylaminen in wässriger Lösung zeigten, dass diese ohne gleichzeitig stattfindende Hydrolyse beobachtet werden kann. Dies spricht für die Formulierung des Imins als Zwischenstufe bei der Ring-Ring-Tautomerisierung, analog zur Tautomerie der Aldosen.

Außerdem wurden die Synthesen der Alkylaminoglycosylamine [1-Methylamino-1-desoxy-D-arabinose (**16**), 1-Ethylamino-1-desoxy-D-arabinose (**17**), 1-Propylamino-1-desoxy-D-arabinose (**18**), 1-Methylamino-1-desoxy-β-D-xylopyranosid (**19**), 1-Ethylamino-1-desoxy-β-D-xylopyranosid (**20**), 1-Methylamino-1-desoxy-D-lyxose (**21**), 1-Ethylamino-1-desoxy-D-lyxose (**22**), 1-Propylamino-1-desoxy-D-lyxose (**23**), 1-(*tert*-Butylamino)-1-desoxy-D-lyxose (**24**), 1-Methylamino-1-desoxy-D-glucose (**25**), 1-Ethylamino-1-desoxy-D-glucose (**26**), 1-Propylamino-1-desoxy-D-glucose (**27**), 1-(*tert*-Butylamino)-1-desoxy-D-glucose (**28**)] und der 2-Acetamido-1-amino-1,2-didesoxy-D-glycosen [2-Acetamido-1-amino-1,2-didesoxy-β-D-glucose (**29**), 2-Acetamido-1-amino-1,2-didesoxy-β-D-galactose (**30**) und 2-Acetamido-1-amino-1,2-didesoxy-β-D-mannose (**31**)] erläutert.

Daran anschließend wurden die Ergebnisse der Umsetzungen von (1*S*,2*S*)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol und der synthetisierten Glycosylamine mit den Palladiumreagenzien Pd-en, Pd-tmen und Pd-chxn sowie Iodsäure in verschiedenen Stöchiometrien beschrieben. Dabei war die Aminogruppe wie erwartet immer an der Koordination beteiligt, was hauptsächlich zur Ausbildung der 1,2-Koordination über Chelatfünfringe führte. Bei den meisten unsubstituierten Glycosylaminen

(**1**, **3**, **5**, **6**, **8**) wird aufgrund dessen keine Änderung der Konformation und Konfiguration beobachtet. In zwei Fällen (**2** und **4**) zeigen sich jedoch deutliche Unterschiede, die durch eine Inversion der Pyranose-Konformation und Konfigurationsänderung, sowie durch das Auftreten von metallinduzierter konformationeller Fluktuation deutlich werden. Mit **2** wird in Pd-en der Komplex der α -Furanose (**36**) gebildet, wobei dies der erste beobachtete Komplex einer Furanoseform eines unsubstituierten Glycosylamins mit Palladium(II) ist. Fluktuierende Spezies von **2** werden nur in Pd-tmen, von **4** zusätzlich in Pd-en und Pd-chxn beobachtet. Auffällig ist die Koordination über Chelatsechsringe bei $[\text{Pd}(\text{en})(^1\text{C}_4\text{-}\beta\text{-D-Lyx}p1\text{N}2,3\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^3)]^+$ (**48**) und $[\text{Pd}(\text{chxn})(^1\text{C}_4\text{-}\beta\text{-D-Lyx}p1\text{N}3\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^3)]^+$ (**56**), die bisher nur auftrat, wenn der Ligand in seinem Koordinationsverhalten beschränkt war. Ebenfalls außergewöhnlich ist die Bildung eines Komplexes **53** mit der offenkettigen Iminform. Die azyklischen Isomere liegen weder bei den Glycosylaminen noch bei den Aldosen in wässriger Lösung vor und eine Koordination dieses Isomers mit Palladium(II) wurde in beiden Fällen noch nicht beobachtet.

Das Koordinationsverhalten der *N*-Alkylglycosylamine unterscheidet sich nicht wesentlich von dem der unsubstituierten Glycosylamine. Die Alkylgruppe verhindert oder beeinflusst nicht die 1,2-Koordination über Chelatfünfringe an die Pyranoseformen. Es konnten jedoch zum ersten Mal Komplexe von offenkettigen Iminformen von *N*-Alkylglycosylaminen beobachtet werden, wobei die größten Anteile in Lösung mit den Lyxosederivaten erhalten wurden.

Die Umsetzungen der 2-Acetamido-1-amino-1,2-didesoxy-D-glycosen mit den Palladiumreagenzien zeigten eine große Komplexvielfalt. Dabei war die Acetamidogruppe in einigen Fällen an der Koordination beteiligt und es lag eine Komplexierung über beide Stickstoffatome über Chelatfünfringe vor. In anderen Fällen lagen Komplexe der Furanosespezies vor, bei denen die Koordination über einen Chelatsechsring ohne Beteiligung der Acetamidogruppe erfolgt.

Durch die Verwendung von Kaliumtetrachloridoplatinat(II) konnten Komplexe der unsubstituierten Glycosylamine (**1–8**) mit dem *cis*-PtCl₂-Fragment dargestellt und identifiziert werden. Die erhaltenen monometallierten Produkte zeigten die erwartete Analogie zu den Palladium(II)-Komplexen, denn auch hier war die Aminogruppe immer an der Koordination beteiligt.

Mit Hilfe von verschiedenen zwei-, drei- und vierzähligen Hilfsliganden wurden die Synthesen von neuen Cobalt-Glycosylamin-Komplexen realisiert. Die erhaltenen monometallierten Produkte wiesen immer eine Beteiligung der Aminogruppe an der Koordination auf. Dies zeigt auch die Kristallstruktur des ersten Cobalt-Glycosylamin-Komplexes $[\text{Co}(\text{tren})(\beta\text{-D-Galp}1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]\text{Cl}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**134Cl₂ · 3 H₂O**), der mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde. Die Glycosylamine **2** und **4** zeigen auch bei den Umsetzungen mit Cobalt(III) eine größere Komplexvielfalt und verschiedene monometallierte Produkte liegen nebeneinander in Lösung vor. Bei Cobalt(III)-Fragmenten mit tridentaten Hilfsliganden (tacn und dien) wurden facial-tridentat bindende Glycosylamine benötigt. Aufgrund dessen wurden die Liganden D-Ribosylamin (**2**), D-Lyxosylamin (**4**), D-Mannosylamin (**6**), 1-Methylamino-D-lyxose (**21**) und 1-Propylamino-D-lyxose (**23**) umgesetzt. Im Fall von **4** wurden die beiden möglichen Isomere, eine Pyranose- und eine Furanoseform, koordiniert; bei **21** und **23** wurde nur die komplexierte Pyranose beobachtet.

Zusammenfassung

Im letzten Teil der Arbeit werden die Umsetzungen der Glycosylamine mit Kupfer(II)-Salzen beschrieben. Dabei war die Synthese eines homoleptischen Glycosylamin-Komplexes mit Kupfer(II) erfolgreich. Der neutrale Komplex $[\text{Cu}(\beta\text{-D-Glcp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**139** · 1.5 H₂O) konnte röntgenographisch charakterisiert werden, wobei auch hier die typische Koordination unter Beteiligung der Aminogruppe gefunden wurde. Dies stellt die erste Kristallstruktur eines homoleptischen Kupfer-Glycosylamin-Komplexes dar.

Bei den unsubstituierten und substituierten Glycosylaminen war die Aminogruppe immer an der Koordination von Palladium, Platin, Cobalt und Kupfer beteiligt. Daraus resultiert ein vorhersagbares Koordinationsverhalten der meisten Glycosylamine. Lyxosylamin (**4**) stellt hier aufgrund der beobachteten großen Komplexvielfalt, einschließlich azyklischer Iminformen, die Ausnahme dar.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechnik und Anmerkungen

Die Chemikalien wurden in hoher Qualität bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die Darstellung der Palladium(II)-Reagenzien erfolgte teilweise unter Stickstoffatmosphäre, wofür Stickstoff aus der Hausleitung ohne vorhergehende Trocknung verwendet wurde. Die Aminozucker werden mit den Palladium(II)-Reagenzien in geschlossenen Reagenzgläsern bei 4 °C im Kühlschrank umgesetzt. Die Darstellung der Cobalt(III)-Komplexe wurde in offenen Reagenzgläsern mit Deuteriumoxid als Lösungsmittel durchgeführt. Die anschließende Filtration erfolgte mit einem Spritzenfilter.

Zur Kristallisation wurde die Reaktionslösung in Reagenzgläsern überschichtet oder das Fällungsmittel in einem zusätzlichen kleineren Reagenzglas in das größere gestellt. Die Lagerung der geschlossenen Gefäße erfolgte bei 4 °C.

5.2 Analytische Methoden

NMR-Untersuchungen

Die Aufnahme der NMR-Spektren (Kernmagnetische Resonanzspektren) erfolgte an verschiedenen Geräten der Firma Jeol: ECP 270 (^1H : 270 MHz, ^{13}C : 68 MHz), ECX 400 und ECP 400 (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 101 MHz), ECP 500 (^1H : 500 MHz, ^{13}C : 125 MHz). Die Dateinamen der zur Auswertung verwendeten Spektren werden im Folgenden angegeben, wie zum Beispiel: 03LIN1/2011. Dabei stehen die Buchstaben für das Spektrometer (ECP 270: LL, ECP 400: LIN und ECX 400: L). Die erste Zahl zeigt die Kalenderwoche an, in der die Messung durchgeführt wurde und die Jahreszahl ist am Ende, abgetrennt durch einen Schrägstrich, zu finden.

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden Protonen-Breitband-entkoppelt gemessen und die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Erfolgte die Aufnahme der Spektren bei 4 °C, so wird dies vermerkt. Die Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe von ^1H , ^1H -COSY-, ^1H , ^{13}C -HMQC-, ^1H , ^{13}C -HMBC- und DEPT135-Experimenten. Hierbei erfolgte die Auswertung der Spektren mit dem Programm MestReNova der Firma Mestrelab Research.^[51]

Als interner sekundärer Standard für die Referenzierung der chemischen Verschiebung (δ in ppm) dienten, soweit möglich, die Restprotonensignale der deuterierten Lösungsmittel (^1H -NMR: D_2O 4.79 ppm, $\text{DMSO-}d_6$ 2.50 ppm; ^{13}C -NMR: $\text{DMSO-}d_6$ 39.52 ppm).^[52] Für die Referenzierung der ^{13}C -NMR-Spektren in D_2O wurde nach den Messungen der 2D-NMR-Experimente ein Tropfen Methanol hinzugefügt und dieser nach einer erneuten Messung bei 49.5 ppm referenziert.

Die durch die Spin-Spin-Kopplung hervorgerufenen Aufspaltungen der Signale der ^1H -NMR-Spektren werden durch folgende Abkürzungen beschrieben: s (Singulett), d (Duplett), dd (Duplett vom Duplett), t (Triplett), m (Multiplett) und sp (überlagertes Signal). Die Auswertung der $J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (angegeben in Hz) erfolgte unter Zuhilfenahme der *Karplus-Beziehung*.^[37a]

Die $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten der geminalen Kopplung der Methylenwasserstoffe (H5 und H6) werden mit negativen Werten beschrieben.

Die CIS-Werte (*coordination induced shift*) werden aus der Differenz der ^{13}C -NMR-Verschiebungen erhalten: $\Delta\delta(\text{C}) = \delta_{\text{Produkt}}(\text{C}) - \delta_{\text{Edukt}}(\text{C})$. Hierbei stammen alle Werte aus eigenen Messungen, bei denen der Zucker jeweils in der gleichen Konformation, im gleichen Anomer und im selben Lösungsmittel vorliegt.

Kristallstrukturbestimmung

Die Kristallauswahl erfolgte am Mikroskop Leica MZ6 mit Polarisationsseinheit. Die Messungen wurden auf dem Einkristalldiffraktometer *Nonius Kappa CCD* und *Bruker D8venture* durchgeführt. Die Strukturlösung und Strukturverfeinerung erfolgte mit den Programmen SHELXS-97, SIR97, und SHELXLE.^[53] Die Ergebnisse der Strukturverfeinerung wurden mit PLATON^[40b] analysiert. Die Abbildungen wurden mit ORTEP^[54] erstellt, in diesen entsprechen die Ellipsoide einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Im Anhang sind detaillierte Informationen zu jeder Kristallstrukturbestimmung dieser Arbeit in tabellarischer Form zusammengestellt.

Die dort angegebenen Gütewerte werden durch die Gleichungen 1–4 definiert:

$$(1) \quad R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o \rangle^2|}{\sum F_o^2}$$

$$(2) \quad R(F)_{\text{obs}} = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

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

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

Der Wichtungsfaktor w wird durch die Gleichungen 5 und 6 definiert:

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

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

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 Gleichung 7:

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

Massenspektrometrie

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte an einem Spektrometer des Typs JEOL JMS-700.

Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden mit einem Elementar Vario EL A (C, H, N) durchgeführt.

5.3 Reagenzien

Aceton	p.a. $\geq 99.8 \%$	Sigma Aldrich
Acetonitril	$\geq 99.8 \%$	VWR
Acetonitril- d_3	99.8 %D, HDO + D ₂ O < 0.05%	Euriso-top
<i>N</i> -Acetyl-D-galactosamin	-	Glycon
<i>N</i> -Acetyl-D-glucosamin	-	Glycon
<i>N</i> -Acetyl-D-mannosamin	-	Glycon
Aktivkohle, gekörnt, ca. 2.5 mm	reinst	Merck
Ammoniak in Methanol, 7 mol/L	-	Acros
Ammoniumcarbammat	$\geq 99.5 \%$	Fluka
Ammoniumnitrat	99 %	Merck
D-Arabinose	-	Institute of Chemistry Slovak Academy of Sciences
D-Arabinose	$\geq 99.0 \%$	Fluka
<i>tert</i> -Butylamin	$\geq 97.0 \%$	Fluka
Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat	98 %	Aldrich
(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-1,2-Diaminocyclohexan	99 %	ABCR
Deuteriumoxid	$\geq 99.9 \%$ D	Euriso-Top
Diethylether	p.a. $\geq 99.5 \%$	VWR
Dimethylsulfoxid- d_6	99.8 %D, H ₂ O < 0.02%	Euriso-top
Ethan-1,2-diamin	p.a. $\geq 99.5 \%$	Fluka

Experimenteller Teil

Ethanol, absolut	> 99.5 %	Sigma-Aldrich
Ethylamin, 70 % in Wasser	-	Fluka
D-Galactose	≥ 99.5 %	Sigma Aldrich
D-Glucose	≥ 99.0 %	Merck
Iodsäure	≥ 99.5 %	Fluka
Kaliumchlorid	p. a. ≥ 99.5 %	Fluka
Kaliumtetrachloridoplatinat(II)	99.9 %	ABCR
D-Lyxose	≥ 99.0 %	Acros
Methanol	≥ 99.0 %	Sigma Aldrich
Methylamin, 33 % in Ethanol	-	Acros
D-Mannose	99 %	ABCR
L-Mannose	≥ 99.0 %	Glycon
Molsieb 3 Å	-	Acros
Natriumdeuteroxid	40 wt% in D ₂ O, 99.5 atom% D	Aldrich
Natriumhydroxid	≥ 98.0 %	Fluka
Natronlauge, 2 M	-	VWR
Palladium(II)-chlorid	≥ 99.5 %	Alfa Aesar
<i>n</i> -Propylamin	≥ 98.0 %	Sigma-Aldrich
D-Ribose	≥ 99.5 %	Acros
Silber(I)-oxid	≥ 99.0 %	Fluka
Salzsäure, 37 %	chemisch rein	Brenntag
Salpetersäure, 65 %	technisch	Brenntag
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethan-1,2-diamin	≥ 99.5 %	Sigma Aldrich
Tris(2-aminoethyl)amin	≈ 95 %	Fluka
Wasser	entionisiert	Hausanlage
D-Xylose	≥ 98.0 %	Fluka

5.4 Synthese der Ausgangsverbindungen

5.4.1 Dichlorido-ethan-1,2-diamin-palladium(II), [Pd(en)Cl₂]

Literatur: A. Gutbier, M. Woernle, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, 39, 2716–2720.

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

Durchführung: In 10 mL destilliertem Wasser und 2 mL 37 %-iger Salzsäure wird Palladium(II)-chlorid (2.0 g, 11 mmol, 1.0 Äq) gelöst. Zusätzlich wird eine Lösung aus Ethan-1,2-diamin (2.4 mL, 36 mmol, 3.2 Äq) und 6.5 mL Wasser hergestellt. Zwei Drittel dieser Lösung werden sehr langsam zu der zuvor hergestellten Palladium(II)-Lösung getropft, wobei ein rosa Niederschlag ausfällt. Das verbleibende Drittel der Ethan-1,2-diamin-Lösung wird bei 45 °C langsam zugetropft, wobei eine klare Lösung entsteht. Der pH-Wert der nun gelben Lösung wird mit Salzsäure auf pH 2 eingestellt und das Produkt fällt währenddessen als oranger Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen. Das Filtrat wird erneut durch Zugabe von Salzsäure auf pH 2 eingestellt, wodurch erneut oranger Feststoff ausfällt. Dieser wird ebenfalls abfiltriert, gewaschen und die vereinigten Feststoffe werden im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.1 g (8.7 mmol), 77 % der Theorie.

Analytik:

EA: C₂H₈Cl₂N₂Pd (237.42 g/mol)

ber.: C 10.12 %, H 3.40 %, N 11.80 %

gef.: C 10.27 %, H 3.29 %, N 11.94 %.

5.4.2 Dihydroxido-ethan-1,2-diamin-palladium(II)-Lösung, [Pd(en)(OH)₂]

Literatur: R. Ahlrichs, M. Ballauff, K. Eichkorn, O. Hanemann, G. Kettenbach, P. Klüfers, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 835–844.

Reagenzien: Dichlorido-ethan-1,2-diamin-palladium(II) [Pd(en)Cl₂], Silber(I)-oxid, Deuteriumoxid.

Durchführung: [Pd(en)Cl₂] (1.0 g, 4.3 mmol, 1.0 Äq) wird unter Schutzgas und Lichtausschluss mit Silber(I)-oxid (1.2 g, 5.1 mmol, 1.2 Äq) in 12.7 mL Deuteriumoxid suspendiert und 30 min bei 40 °C gerührt. Die Suspension wird unter Schutzgas über eine Schlenkfritte filtriert. Es werden

12.7 mL einer gelben, 0.34 M wässrigen Dihydroxido-ethan-1,2-diamin-palladium(II)-Lösung (Pd-en) erhalten.

Analytik:

[Pd(en)(OH)₂]

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 03LIN1/2011): δ/ppm = 2.59 (CH₂).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 03LIN2/2011): δ/ppm = 46.4 (CH₂).

5.4.3 [Pd(en)(OH)(NH₃)]⁺ und [Pd(en)(NH₃)₂]²⁺

Literatur: T. G. Appleton, A. J. Bailey, D. R. Bedgood, J. R. Hall, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 217–226.

Reagenzien: Dihydroxido-ethan-1,2-diamin-palladium(II)-Lösung [Pd(en)(OH)₂], Ammoniumnitrat (NH₄NO₃).

Durchführung: [Pd(en)(OH)₂] wird mit NH₄NO₃ für 1 h bei 4 °C gerührt. Bei 1 Äq NH₄NO₃ hat die gelbe Lösung einen pH-Wert von 12, bei 2 Äq pH 9. Die Lösung ist bei Raumtemperatur stabil.

	Pd-en	NH ₄ NO ₃	h	Komplex	%
1:1	1.0 mL	36 mg	1	[Pd(en)(OH) ₂]	10
	0.45 mmol	0.45 mmol		[Pd(en)(OH)(NH ₃)] ⁺	80
				[Pd(en)(NH ₃) ₂] ²⁺	10
1:1.2	1.55 mL	45 mg	1	[Pd(en)(OH) ₂]	2
	0.47 mmol	0.56 mmol		[Pd(en)(OH)(NH ₃)] ⁺	68
				[Pd(en)(NH ₃) ₂] ²⁺	30
1:2	3.0 mL ^a	144 mg	1	[Pd(en)(OH) ₂]	0
	0.9 mmol	1.8 mmol		[Pd(en)(OH)(NH ₃)] ⁺	46
				[Pd(en)(NH ₃) ₂] ²⁺	54

^aVolumen vor der Zugabe von NH₄NO₃ reduziert auf 2 mL.

Analytik:

[Pd(en)(OH)₂]

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 03LIN1/2011): δ/ppm = 2.59.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 03LIN2/2011): δ/ppm = 46.4.

[Pd(en)(OH)(NH₃)]⁺

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 27LIN13/2012): δ/ppm = 3.34, 2.66.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 27LIN14/2012): δ/ppm = 47.0, 46.1.



^1H -NMR (400 MHz, D_2O , 27LIN13/2012): $\delta/\text{ppm} = 2.75$.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 27LIN14/2012): $\delta/\text{ppm} = 46.8$.

5.4.4 Dichlorido-*N,N,N',N'*-tetramethylethan-1,2-diamin-palladium(II), [Pd(tmen)Cl₂]

Literatur: T. Allscher, Y. Arendt, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* **2010**, *345*, 2381–2389.

Reagenzien: Palladium(II)-chlorid, *N,N,N',N'*-Tetramethylethan-1,2-diamin, 37 %-ige Salzsäure, destilliertes Wasser.

Durchführung: Palladium(II)-chlorid (5.01 g, 28.3 mmol, 1.00 Äq) wird in 85 mL Wasser und 5 mL konzentrierter Salzsäure innerhalb einer Stunde gelöst. Anschließend wird eine Lösung von *N,N,N',N'*-Tetramethylethan-1,2-diamin (8.41 mL, 6.52 g, 56.1 mmol, 1.98 Äq) in 100 mL Wasser unter Rühren tropfenweise hinzugegeben. Nach einer halben Stunde wird der entstandene orange Niederschlag abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 7.86 g (26.8 mmol), 94.6 % der Theorie.

Analytik:

EA: $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Pd}$ (293.54 g/mol)

ber.: C 24.55 %, H 5.49 %, N 9.54 %

gef.: C 24.49 %, H 5.39 %, N 9.55 %.

5.4.5 Dihydroxido-*N,N,N',N'*-tetramethylethan-1,2-diamin- palladium(II)-Lösung, [Pd(tmen)(OH)₂]

Literatur: T. Allscher, Y. Arendt, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* **2010**, *345*, 2381–2389.

Reagenzien: Dichlorido-*N,N,N',N'*-tetramethylethan-1,2-diamin-palladium(II) [Pd(tmen)Cl₂], Silber(I)-oxid, Deuteriumoxid.

Durchführung: [Pd(tmen)Cl₂] (3.30 g, 11.3 mmol, 1.00 Äq) wird unter Schutzgas und Lichtausschluss mit Silber(I)-oxid (2.58 g, 11.1 mmol, 1.02 Äq) in 25 mL Deuteriumoxid suspendiert und 30 min bei 40 °C gerührt. Die Suspension wird unter Schutzgas über eine

Schlenkfritte filtriert. Es werden 25 mL einer gelben, 0.45 M wässrigen Dihydroxido-*N,N,N',N'*-tetramethylethan-1,2-diamin-palladium(II)-Lösung (Pd-tmen) erhalten.

Analytik:

[Pd(tmen)(OH)₂]

¹H-NMR (270 MHz, D₂O, 44LL1/2011): δ/ppm = 2.68 (CH₂), 2.57 (CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (68 MHz, D₂O, 44LL2/2011): δ/ppm = 62.1 (CH₂), 50.2 (CH₃).

5.4.6 [Pd(tmen)(OH)(NH₃)] und [Pd(tmen)(NH₃)₂]

Literatur: T. G. Appleton, A. J. Bailey, D. R. Bedgood, J. R. Hall, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 217–226.

Reagenzien: Dihydroxido-*N,N,N',N'*-tetramethylethan-1,2-diamin-palladium(II)-Lösung

[Pd(tmen)(OH)₂], Ammoniumnitrat (NH₄NO₃).

Durchführung: [Pd(tmen)(OH)₂] wird mit NH₄NO₃ bei 4 °C gerührt. Die gelbe Lösung ist bei Raumtemperatur stabil.

	Pd-en	NH ₄ NO ₃	h	Komplex	%
1:0.5	0.8 mL	10 mg	0.1	[Pd(tmen)(OH) ₂]	50
	0.24 mmol	0.12 mmol		[Pd(tmen)(OH)(NH ₃)] ⁺	50
				[Pd(tmen)(NH ₃) ₂] ²⁺	0
1:1	1.0 mL	36 mg	2.3	[Pd(tmen)(OH) ₂]	15
	0.45 mmol	0.45 mmol		[Pd(tmen)(OH)(NH ₃)] ⁺	80
				[Pd(tmen)(NH ₃) ₂] ²⁺	5
1:1.3	3.0 mL	144 mg	1	[Pd(tmen)(OH) ₂]	0
	0.9 mmol	1.8 mmol		[Pd(tmen)(OH)(NH ₃)] ⁺	50
				[Pd(tmen)(NH ₃) ₂] ²⁺	50
1:2	4.8 mL	346 mg	2.5	[Pd(tmen)(OH) ₂]	0
	2.16 mmol	4.32 mmol		[Pd(tmen)(OH)(NH ₃)] ⁺	0
				[Pd(tmen)(NH ₃) ₂] ²⁺	100

Analytik:

[Pd(tmen)(OH)₂]

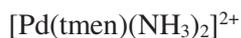
¹H-NMR (270 MHz, D₂O, 44LL1/2011): δ/ppm = 2.68 (CH₂), 2.57 (CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (68 MHz, D₂O, 44LL2/2011): δ/ppm = 62.1 (CH₂), 50.2 (CH₃).

[Pd(tmen)(OH)(NH₃)]⁺

¹H-NMR (270 MHz, D₂O, 20LL3/2012): δ/ppm = 2.82 (CH₂), 2.68 (CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (68 MHz, D₂O, 20LL3/2012): δ/ppm = 62.8 (CH₂), 61.9 (CH₂), 50.8 (CH₃), 49.9 (CH₃).



^1H -NMR (270 MHz, D_2O , 26LL1/2012): $\delta/\text{ppm} = 2.93$ (CH_2), 2.77 (CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (68 MHz, D_2O , 26LIN2/2012): $\delta/\text{ppm} = 62.8$ (CH_2), 50.5 (CH_3).

5.4.7 (1*R*,2*R*)-1,2-Diaminocyclohexan-dichlorido-palladium(II), [Pd(chxn)Cl₂]

Literatur: T. Allscher, Y. Arendt, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* **2010**, 345, 2381–2389.

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

Durchführung: Palladium(II)-chlorid (2.5 g, 14 mmol, 1.0 Äq) wird in 25 mL Wasser bei 45 °C suspendiert und unter Zugabe von Kaliumchlorid (2.1 g, 28 mmol, 2.0 Äq) gelöst. Außerdem wird eine Lösung von (1*R*,2*R*)-1,2-Diaminocyclohexan (1.6 g, 14 mmol, 1.0 Äq) in 42 mL Wasser und 2.5 mL konzentrierter Salzsäure hergestellt. Letztere wird langsam zur braunen Palladium(II) Lösung getropft und das Gemisch wird eine Stunde bei 45 °C gerührt. Anschließend wird der pH-Wert mit verdünnter Natronlauge auf pH 6.5 eingestellt und eine Stunde mit dem pH-Meter überwacht. Steigt der pH-Wert auf einen Wert über 7, wird verdünnte Salzsäure hinzugegeben. Nach 3 h Rühren wird der gelbe Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.84 g (13.2 mmol), 93.4 % der Theorie.

Analytik:

EA: $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Pd}$ (291.51 g/mol)

ber.: C 24.72 %, H 4.84 %, N 9.61 %

gef.: C 24.69 %, H 4.76 %, N 9.62 %.

5.4.8 (1*R*,2*R*)-1,2-Diaminocyclohexan-dihydroxido-palladium(II)- Lösung, [Pd(chxn)(OH)₂]

Literatur: T. Allscher, Y. Arendt, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* **2010**, 345, 2381–2389.

Reagenzien: (1*R*,2*R*)-1,2-Diaminocyclohexan-dichlorido-palladium(II) [Pd(chxn)Cl₂], Silber(I)-oxid, Deuteriumoxid.

Durchführung: [Pd(chxn)Cl₂] (2.0 g, 6.9 mmol, 1.0 Äq) und Silber(I)-oxid (1.68 g, 7.25 mmol, 1.06 Äq) werden unter Schutzgas und Lichtausschluss in 24 mL Deuteriumoxid 3 h bei 40 °C gerührt. Die Suspension wird unter Schutzgas über eine Schlenkfritte filtriert. Es wird eine gelbe, 0.3 M (1*R*,2*R*)-1,2-Diaminocyclohexan-dihydroxido-palladium(II)-Lösung (Pd-chxn) erhalten.

Analytik:

[Pd(chxn)(OH)₂]

¹H-NMR (270 MHz, D₂O, 02LL5/2011): δ/ppm = 2.37, 1.95, 1.60, 1.11.

¹³C{¹H}-NMR (68 MHz, D₂O, 02LL6/2011): δ/ppm = 60.4 (α-C), 33.2 (β-C), 23.8 (γ-C).

5.4.9 *trans*-[Co(en)₂Cl₂]Cl

Literatur: J. C. Bailar, C. L. Rollinson, *Inorg. Synth.* **1946**, 2, 222–225.

Reagenzien: Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat (CoCl₂ · 6 H₂O), Ethan-1,2-diamin, 37 %-ige Salzsäure, destilliertes Wasser, Diethylether, Ethanol.

Durchführung: Durch langsames Zutropfen von Ethan-1,2-diamin (15.1 mL, 226 mmol, 1.60 Äq) in 135 mL Wasser wird die Lösung des Liganden hergestellt. Eine Metallsalzlösung wird durch das Lösen von Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat (33.7 g, 142 mmol, 1.00 Äq) in 100 mL Wasser angesetzt. Anschließend werden 120 mL der Lösung A über einen Tropftrichter zu Lösung B gegeben, die in einem Rundkolben auf 0 °C gekühlt wird. Die braune Lösung wird zwei Tage an der Luft stehen gelassen und währenddessen wird mit einem Waschflaschenaufsatz 14 h Luft hindurch gezogen. Anschließend werden 140 mL (1.7 mol, 12 Äq) konzentrierte Salzsäure zugegeben und die Lösung in einer großen Kristallisierschale auf 70 °C erhitzt, bis sich auf der Oberfläche eine dünne, grüne Kristallschicht gebildet hat. Die Lösung wird über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Anschließend werden die grünen Kristalle abfiltriert, mit Ethanol und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 22.2 g (77.8 mmol), 55.1 % der Theorie.

Analytik:

[Co(en)₂Cl₂]Cl

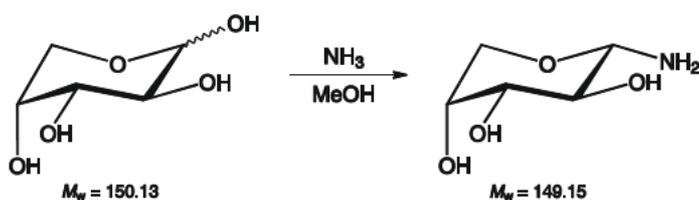
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 04LIN10/2011): δ/ppm = 46.5–44.4.

5.5 Synthese der Aminosucker

5.5.1 Synthese der D- und L-Glycosylamine

Literatur: G. Rajsekhar, C. P. Rao, P. Guionneau, *Carbohydr. Res.* **2003**, 338, 801–805; Y. Zhu, Q. Pan, C. Thibaudeau, S. Zhao, I. Carmichael, A. S. Serianni, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 466–479.

5.5.1.1 D-Arabinosylamin (1)



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

Durchführung: D-Arabinose (1.0 g, 6.7 mmol, 1.0 Äq) und Ammoniak in Methanol (15.0 mL, 7 M, 105 mmol, 15.8 Äq) werden in einem Schlenkkolben auf 50 °C erhitzt und für 4 h gerührt, wobei sich ein geringer Ammoniakdruck aufbaut. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung für mehrere Monate bei 4 °C gelagert. Der entstehende farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Methanol (2 × 10 mL) und Diethylether (2 × 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Als Produkt wird ¹C₄-α-D-Arabinopyranosylamin erhalten.

Ausbeute: 764 mg (5.13 mmol), 77.0 % der Theorie.

Analytik:

¹C₄-α-D-Arabinopyranosylamin (**1ap**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 27LIN1/2011): δ/ppm = 3.93 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 8.7 Hz), 3.90 (m, 1H, H4), 3.79 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 2.1 Hz, ²J_{5a,5b} = -13.0 Hz), 3.62 (dd, 1H, H5b, ³J_{4,5b} = 2.5 Hz), 3.60 (dd, 1H, H3, ³J_{3,4} = 3.5 Hz), 3.36 (dd, 1H, H2, ³J_{2,3} = 9.6 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 27LIN2/2011): δ/ppm = 86.6 (C1), 73.6 (C3), 72.6 (C2), 69.5 (C4), 67.9 (C5).

¹H-NMR (270 MHz, DMSO-*d*₆, 10LL7/2012): δ/ppm = 3.71 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 7.3 Hz), 3.60 (m, H4, H5), 3.32 (m, H3, H5), 3.17 (t, 1H, H2, ³J_{2,3} = 7.6 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆, 13LIN2/2012): δ/ppm = 86.6 (C1), 73.1 (C3), 72.2 (C2), 68.0 (C4), 65.6 (C5).

β -D-Arabinopyranosylamin (**1 β p**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , 13LIN1/2012): δ/ppm = 4.20 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 0.8 Hz), 3.70 (sp, 1H, H4), 3.67 (sp, 1H, H3, $^3J_{2,3} \approx ^3J_{3,4} \approx 4.0$ Hz), 3.38 (d, 1H, H2), 3.38 (dd, 1H, H5a, $^3J_{4,5a}$ = 1.1 Hz, $^2J_{5a,5b}$ = -11.8 Hz), 3.34 (sp, 1H, H5b).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO- d_6 , 13LIN2/2012): δ/ppm = 80.4 (C1), 71.4 (C2), 70.8 (C3), 64.1 (C4), 63.7 (C5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D $_2$ O, 27LIN24/2013): δ/ppm = 81.0 (C1), 71.6 (C2), 71.5 (C3), 65.2 (C4), 64.3 (C5).

α -D-Arabinofuranosylamin (**1 α f**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , 13LIN1/2012): δ/ppm = 4.38 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 3.9 Hz), 3.69 (sp, 1H, H3), 3.73 (sp, 1H, H2), 3.47 (dd, 1H, H4, $^3J_{3,4}$ = 4.9 Hz, $^3J_{4,5}$ = 2.8 Hz), 3.44–3.35 (sp, 2H, H5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO- d_6 , 13LIN2/2012): δ/ppm = 90.8 (C1), 83.6 (C4), 82.7 (C3), 77.4 (C2), 62.2 (C5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D $_2$ O, 27LIN24/2013): δ/ppm = 90.9 (C1), 85.6 (C4), 83.8 (C3), 79.8 (C2), 62.6 (C5).

β -D-Arabinofuranosylamin (**1 β f**)

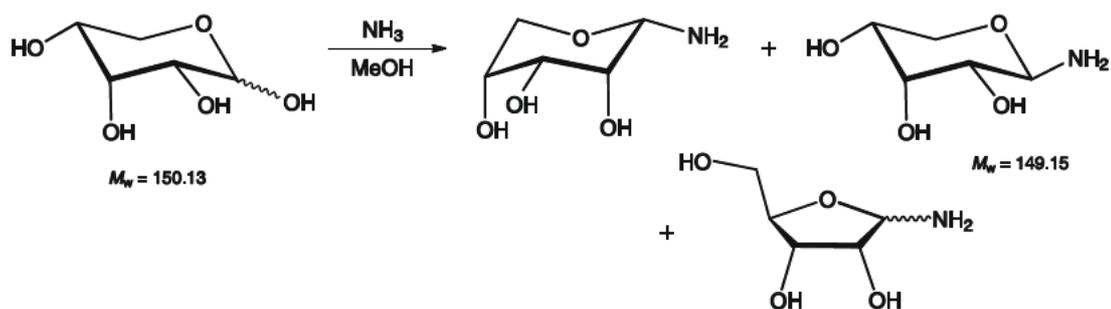
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , 13LIN1/2012): δ/ppm = 4.64 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 3.5 Hz), 3.68 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4} \approx 3.8$ Hz), 3.54 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ = 7.6 Hz), 3.54 (sp, 1H, H4), 3.44–3.35 (sp, 2H, H5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO- d_6 , 13LIN2/2012): δ/ppm = 86.6 (C1), 81.5 (C2), 76.7 (C3), 76.6 (C4), 62.3 (C5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D $_2$ O, 27LIN24/2013): δ/ppm = 88.4 (C1), 82.0 (C4), 77.8 (C3), 76.9 (C2), 63.0 (C5).

EA: C $_5$ H $_{11}$ NO $_4$ (149.15 g/mol)
 ber.: C 40.27 %, H 7.43 %, N 9.39 %
 gef.: C 40.10 %, H 7.49 %, N 9.32 %.

5.5.1.2 D-Ribosylamin (**2**)



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

Durchführung: D-Ribose (2.0 g, 13 mmol, 1.0 Äq) und Ammoniak in Methanol (10 mL, 7 N, 70 mmol, 5 Äq) werden in einem Schlenkrohr auf 50 °C erhitzt und 5 h gerührt, wobei sich ein geringer Ammoniakdruck aufbaut. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung für sechs Wochen bei 4 °C gelagert. Der entstehende farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Methanol (2 × 10 mL) und Diethylether (2 × 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es werden die vier unten aufgeführten Isomere des D-Ribosylamins als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.54 g (10.4 mmol), 77.8 % der Theorie.

Analytik:

β-D-Ribopyranosylamin (**2βp**) - 58 %

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 02LIN19/2012): δ/ppm = 4.24 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 8.7 Hz), 4.10 (t, 1H, H3, ³J_{2,3} = 2.9 Hz, ³J_{3,4} = 2.9 Hz), 3.80 (ddd, 1H, H4, ³J_{4,5a} = 5.2 Hz, ³J_{4,5b} = 11.0 Hz), 3.67 (ddd, 1H, H5a, ²J_{5a,5b} = -11.0 Hz), 3.57 (t, 1H, H5b), 3.32 (dd, 1H, H2).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 02LIN20/2012): δ/ppm = 82.4 (C1), 71.9 (C2), 71.0 (C3), 67.4 (C4), 63.9 (C5).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆, 06LIN15/2012): δ/ppm = 82.4 (C1), 72.3 (C2), 70.2 (C3), 67.7 (C4), 63.8 (C5).

¹C₄-α-D-Ribopyranosylamin (**2αp**) - 38 %

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 02LIN19/2012): δ/ppm = 4.17 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 1.5 Hz), 3.90 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 2.4 Hz, ²J_{5a,5b} = -12.8 Hz), 3.85 (ddd, 1H, H4), 3.77 (dd, 1H, H2, ³J_{2,3} = 3.3 Hz), 3.76 (t, 1H, H3, ³J_{3,4} = 3.3 Hz), 3.59 (dd, 1H, H5b, ³J_{4,5b} = 1.2 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 02LIN20/2012): δ/ppm = 83.7 (C1), 72.3 (C2), 69.2 (C3), 68.9 (C4), 68.2 (C5).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆, 06LIN15/2012): δ/ppm = 83.6 (C1), 72.1 (C2), 69.4 (C3), 68.6 (C4), 66.2 (C5).

β-D-Ribofuranosylamin (**2βf**) - 1 %

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 02LIN19/2012): δ/ppm = 4.60 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 5.3 Hz), 4.07 (dd, 1H, H2, ³J_{2,3} = 0.6 Hz), 3.87 (m, 1H, H4), 3.78 (sp, 1H, H3), 3.74–3.68 (sp, 1H, H5a), 3.62–3.58 (sp, 1H, H5b).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 02LIN20/2012): δ/ppm = 89.6 (C1), 83.0 (C4), 75.8 (C3), 71.1 (C2), 62.4 (C5).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆, 06LIN15/2012): δ/ppm = 90.1 (C1), 82.7 (C4), 75.6 (C3), 70.8 (C2), 62.4 (C5).

α -D-Ribofuranosylamin (**2 α f**) - 3 %

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 02LIN19/2012): δ/ppm = 4.86 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 3.1 Hz), 4.16 (t, 1H, H3, $^3J_{2,3}$ = 4.5 Hz), 4.01 (dd, 1H, H2), 3.93 (ddd, 1H, H4, $^3J_{3,4}$ = 4.5 Hz), 3.76–3.71 (sp, 1H, H5a, $^3J_{4,5a}$ = 2.7 Hz), 3.62–3.58 (sp, 1H, H5b).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 02LIN20/2012): δ/ppm = 86.6 (C1), 81.2 (C4), 72.2 (C2), 71.6 (C3), 62.0 (C5).

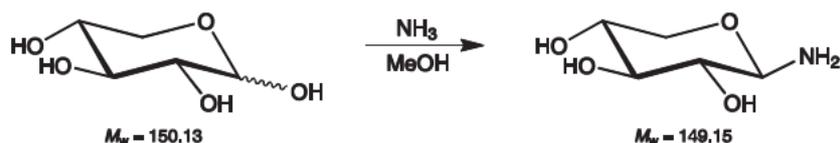
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 06LIN15/2012): δ/ppm = 86.1 (C1), 81.4 (C4), 71.5 (C2), 71.3 (C3), 62.0 (C5).

EA: $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_4$ (149.15 g/mol)

ber.: C 40.27 %, H 7.43 %, N 9.39 %

gef.: C 40.16 %, H 7.57 %, N 9.21 %.

5.5.1.3 D-Xylosylamin (**3**)



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

Durchführung: D-Xylose (1.0 g, 6.7 mmol, 1.0 Äq) und Ammoniak in Methanol (22 mL, 7 M, 0.15 mmol, 23 Äq) werden in einem Schlenkcolben 9 h bei 50 °C erhitzt, wobei sich ein geringer Ammoniakdruck aufbaut. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung für drei Monate bei 4 °C gelagert. Der entstehende farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Methanol (2×10 mL) und Diethylether (2×10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Als Produkt wird β -D-Xylopyranosylamin erhalten.

Ausbeute: 0.67 g (4.5 mmol), 67 % der Theorie.

Analytik:

β -D-Xylopyranosylamin (**3 β p**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 05LIN32/2011): δ/ppm = 4.02 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 8.7 Hz), 3.87 (dd, 1H, H5a, $^3J_{4,5a}$ = 5.4 Hz, $^2J_{5a,5b}$ = -11.4 Hz), 3.63–3.55 (m, 1H, H4), 3.40 (t, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ = 9.2 Hz), 3.28 (dd, 1H, H5b, $^3J_{4,5b}$ = 10.7 Hz), 3.13 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ = 8.9 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 05LIN33/2011): δ/ppm = 86.0 (C1), 76.8 (C3), 74.4 (C2), 69.6 (C4), 66.4 (C5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 11L2/2012): δ/ppm = 87.1 (C1), 77.3 (C3), 75.0 (C2), 70.0 (C4), 66.8 (C5).

α -D-Xylopyranosylamin (**3ap**)

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, DMSO- d_6 , 11L1/2012): δ/ppm = 4.28 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 1.6 Hz), 3.56 (sp, 3H, H3, H5), 3.24 (sp, 2H, H2, H4).

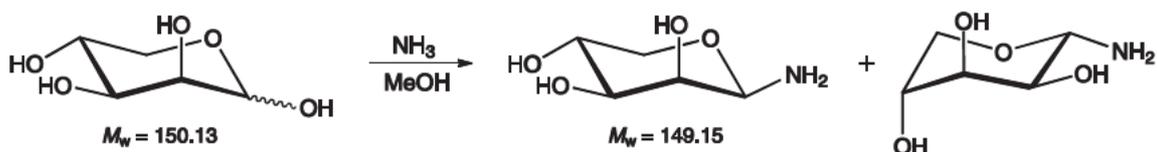
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO- d_6 , 11L2/2012): δ/ppm = 80.8 (C1), 70.2 (C3), 69.9 (C4), 68.8 (C2), 64.1 (C5).

EA: C₅H₁₁NO₄ (149.15 g/mol)

ber.: C 40.27 %, H 7.43 %, N 9.39 %

gef.: C 40.17 %, H 7.21 %, N 9.31 %.

5.5.1.4 D-Lyxosylamin (**4**)



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

Durchführung: D-Lyxose (1.0 g, 6.7 mmol, 1.0 Äq) und Ammoniak in Methanol (25 mL, 7 M, 0.18 mmol, 26 Äq) werden in einem Schlenkcolben auf 50 °C erhitzt und 3 h gerührt, wobei sich ein geringer Ammoniakdruck aufbaut. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung für zwei Wochen bei 4 °C gelagert. Der entstehende farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Methanol (2×10 mL) und Diethylether (2×10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Als Produkt wird ein Gemisch aus β -D-Lyxopyranosylamin und sehr wenig $^1\text{C}_4$ - α -D-Lyxopyranosylamin erhalten.

Ausbeute: 823 mg (5.52 mmol), 82.9 % der Theorie.

Analytik:

β -D-Lyxopyranosylamin (**4 β p**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D₂O, 05LIN3/2011): δ/ppm = 4.22 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 0.9 Hz), 3.83 (dd, 1H, H5a, $^3J_{4,5a}$ = 5.5 Hz, $^2J_{5a,5b}$ = -11.2 Hz), 3.80 (d, 1H, H2), 3.75 (ddd, 1H, H4), 3.51 (dd, 1H, H3, $^3J_{2,3}$ = 3.4 Hz, $^3J_{3,4}$ = 9.6 Hz), 3.15 (dd, 1H, H5b, $^3J_{4,5b}$ = 10.6 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D₂O, 05LIN4/2011): δ/ppm = 84.0 (C1), 74.5 (C3), 71.7 (C2), 66.9 (C5), 66.9 (C4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO- d_6 , 05LIN11/2011): δ/ppm = 84.1 (C1), 74.6 (C3), 71.0 (C2), 66.6 (C5), 66.4 (C4).

¹C₄-α-D-Lyxopyranosylamin (**4ap**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 11LIN5/2012): δ/ppm = 4.32 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 7.8 Hz), 3.95 (ddd, 1H, H3, ³J_{3,4} = 4.7 Hz), 3.80 (sp, 1H, H4), 3.78 (sp, 1H, H5a), 3.67 (dd, 1H, H5b, ²J_{5a,5b} = -11.6 Hz), 3.59 (dd, 1H, H2, ³J_{2,3} = 3.3 Hz).

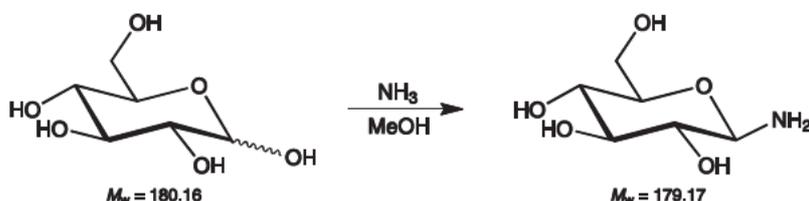
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 11LIN6/2012): δ/ppm = 83.0 (C1), 70.9 (C3), 70.2 (C2), 69.7 (C4), 65.3 (C5).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 05LIN11/2011): δ/ppm = 4.06 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 7.5 Hz), 3.60 (ddd, 1H, H3, ³J_{2,3} = 3.1 Hz, ³J_{3,4} = 4.3 Hz), 3.58 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 1.9 Hz, ²J_{5a,5b} = -11.5 Hz), 3.43 (ddd, 1H, H4), 3.40 (dd, 1H, H5b, ³J_{4,5b} = 3.2 Hz), 3.30 (dd, 1H, H2).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆, 05LIN12/2011): δ/ppm = 82.9 (C1), 70.6 (C3), 70.1 (C2), 69.2 (C4), 64.7 (C5).

EA: C₅H₁₁NO₄ (149.15 g/mol)
 ber.: C 40.27 %, H 7.43 %, N 9.39 %
 gef.: C 40.07 %, H 7.65 %, N 9.20 %.

5.5.1.5 D-Glucosylamin (5)



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

Durchführung: D-Glucose (4.0 g, 22 mmol, 1.0 Äq) und Ammoniak in Methanol (21 mL, 7 M, 0.15 mmol, 7 Äq) werden in einem Schlenkkolben auf 50 °C erhitzt und 14 h gerührt, wobei sich ein geringer Ammoniakdruck aufbaut. Die Lösung wird für vier Monate bei 4 °C gelagert. Der entstehende farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Methanol (2 × 10 mL) und Diethylether (2 × 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Als Produkt wird β-D-Glucopyranosylamin erhalten.

Ausbeute: 2.01 g (11.2 mmol), 50.6 % der Theorie.

Analytik:

β -D-Glucopyranosylamin (5 β p**)**

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 48LIN7/2011): δ/ppm = 4.04 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 8.8 Hz), 3.83 (dt, 1H, H6a, $^3J_{5,6a}$ = 2.0 Hz, $^2J_{6a,6b}$ = -12.2 Hz), 3.64 (dd, 1H, H6b, $^3J_{5,6b}$ = 5.6 Hz), 3.40 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ = 9.4 Hz), 3.37 (sp, 1H, H5), 3.32 (sp, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ = 9.6 Hz), 3.10 (t, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ = 8.8 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 48LIN8/2011): δ/ppm = 85.7 (C1), 77.5 (C5), 77.2 (C3), 74.9 (C2), 70.5 (C4), 61.5 (C6).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 13LIN4/2011): δ/ppm = 3.74 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 8.5 Hz), 3.64 (ddd, 1H, H6a, $^3J_{5,6a}$ = 1.9 Hz, $^2J_{6a,6b}$ = -11.6 Hz), 3.38 (dt, 1H, H6b, $^3J_{5,6b}$ = 5.8 Hz), 3.19–2.94 (sp, 3H, H3, H4, H5), 2.78 (td, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ = 8.7 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 13LIN5/2011): δ/ppm = 86.2 (C1), 77.8 (C5), 77.3 (C3), 75.2 (C2), 70.6 (C4), 61.4 (C6).

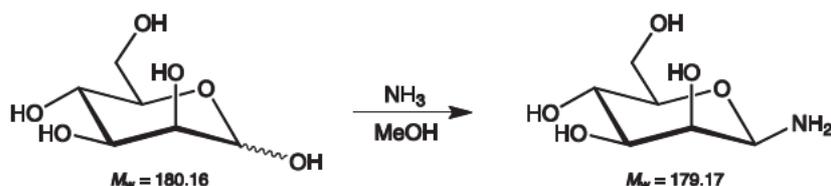
α -D-Glucopyranosylamin (5 α p**)**

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 27LIN15/2013): δ/ppm = 4.72 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 3.4 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 27LIN16/2013): δ/ppm = 81.9 (C1), 63.7 (C6).

EA: $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_5$ (179.17 g/mol)
 ber.: C 40.22 %, H 7.31 %, N 7.82 %
 gef.: C 40.01 %, H 7.31 %, N 7.82 %.

5.5.1.6 D-Mannosylamin (6**)**



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

Durchführung: D-Mannose (2.0 g, 11 mmol, 1.0 Äq) und Ammoniak in Methanol (10 mL, 7 M, 70 mmol, 6.3 Äq) werden in einem Schlenkcolben auf 50 °C erhitzt und 6 h gerührt, wobei sich ein geringer Ammoniakdruck aufbaut. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung für zehn Wochen bei 4 °C gelagert. Der entstehende farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Methanol (2 × 10 mL) und Diethylether (2 × 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Als Produkt wird β -D-Mannopyranosylamin erhalten.

Wird der Feststoff in $\text{DMSO-}d_6$ gelöst und mehrere Wochen gerührt, bildet sich eine neue Hauptspezies, deren NMR-spektroskopische Daten unten angegeben sind.

Ausbeute: 1.26 g (7.02 mmol), 63.3 % der Theorie.

Analytik:

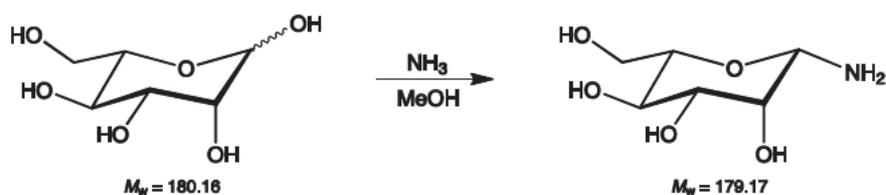
β -D-Mannopyranosylamin (**6 β p**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 01LIN12/2012): δ/ppm = 4.33 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 0.9 Hz), 3.88 (dd, 1H, H6a, $^3J_{5,6a}$ = 2.2 Hz, $^2J_{6a,6b}$ = -12.2 Hz), 3.86 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ = 3.3 Hz), 3.67 (dd, 1H, H6b, $^3J_{5,6b}$ = 6.5 Hz), 3.63 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ = 9.6 Hz), 3.51 (dd, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ = 9.7 Hz), 3.36 (ddd, 1H, H5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 01LIN13/2012): δ/ppm = 83.1 (C1), 77.9 (C5), 74.5 (C3), 71.9 (C2), 67.5 (C4), 61.8 (C6).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 06LIN4/2013): δ/ppm = 83.4 (C1), 78.1 (C5), 74.8 (C3), 71.6 (C2), 67.3 (C4), 61.7 (C6).

5.5.1.7 L-Mannosylamin (7)



Reagenzien: L-Mannose, Ammoniak in Methanol (7 M), Methanol, Diethylether.

Durchführung: L-Mannose (1.0 g, 5.6 mmol, 1.0 Äq) und Ammoniak in Methanol (4.0 mL, 7 M, 28 mmol, 5.0 Äq) werden in einem Schlenkkolben auf 50 °C erhitzt und 4.5 h gerührt, wobei sich ein geringer Ammoniakdruck aufbaut. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung für acht Wochen bei 4 °C gelagert. Der entstehende farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Methanol (2 × 10 mL) und Diethylether (2 × 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Als Produkt wird β -L-Mannopyranosylamin erhalten.

Ausbeute: 353 mg (1.97 mmol), 35.2 % der Theorie.

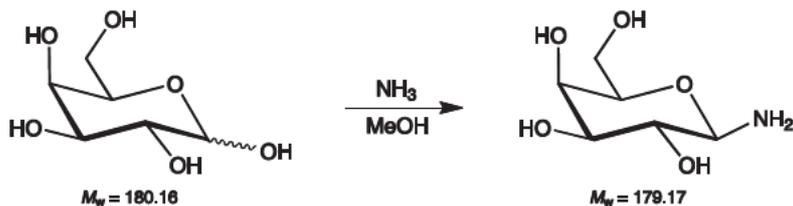
Analytik:

β -L-Mannopyranosylamin (**7 β p**)

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, D_2O , 01LIN7/2012): δ/ppm = 4.28 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 1.0 Hz), 3.84 (dd, 1H, H6a, $^3J_{5,6a}$ = 2.3 Hz, $^2J_{6a,6b}$ = -12.2 Hz), 3.81 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ = 3.5 Hz), 3.63 (dd, 1H, H6b, $^3J_{5,6b}$ = 6.1 Hz), 3.58 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ = 9.1 Hz), 3.47 (t, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ = 9.7 Hz), 3.32 (m, 1H, H5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (68 MHz, D_2O , 01LIN8/2012): δ/ppm = 83.1 (C1), 77.9 (C5), 74.5 (C3), 71.9 (C2), 67.5 (C4), 61.8 (C6).

5.5.1.8 D-Galactosylamin (8)



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

Durchführung: D-Galactose (2.0 g, 11 mmol, 1.0 Äq) und Ammoniak in Methanol (80 mL, 7 M, 0.56 mol, 50 Äq) werden in einem Schlenkcolben auf 50 °C erhitzt und 8 h gerührt, wobei sich ein geringer Ammoniakdruck aufbaut. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung für drei Monate bei 4 °C gelagert. Der entstehende farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Methanol (2 × 10 mL) und Diethylether (2 × 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Als Produkt wird β-D-Galactopyranosylamin erhalten.

Ausbeute: 1.5 g (8.5 mmol), 76 % der Theorie.

Analytik:

β-D-Galactopyranosylamin (**8βp**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 39L1/2011): δ/ppm = 3.99 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 8.7 Hz), 3.89 (d, 1H, H4, ³J_{4,5} = 3.5 Hz), 3.69 (m, 2H, H6), 3.62 (dd, 1H, H5, ³J_{5,6a} = 3.6 Hz, ³J_{5,6b} = 7.6 Hz), 3.59 (dd, 1H, H3, ³J_{3,4} = 3.4 Hz), 3.35 (dd, 1H, H2, ³J_{2,3} = 9.6 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 39L2/2011): δ/ppm = 86.2 (C1), 76.6 (C5), 74.1 (C3), 72.6 (C2), 69.6 (C4), 61.8 (C6).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆, 09L2/2012): δ/ppm = 87.1 (C1), 76.0 (C5), 74.0 (C3), 72.5 (C2), 68.6 (C4), 60.7 (C6).

α-D-Galactopyranosylamin (**8αp**)

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 09L1/2012): δ/ppm = 3.76 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 4.0 Hz), 3.45 (sp, 2H, H6).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆, 09L2/2012): δ/ppm = 82.0 (C1), 69.6 (C3, C5), 68.7 (C4), 68.4 (C2), 60.6 (C6).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 39L2/2012): δ/ppm = 81.9 (C1), 70.4 (C3/C5), 69.8 (C3/C5), 69.5 (C4), 68.4 (C2), 61.7 (C6).

β-D-Galactofuranosylamin (**8βf**)

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 09L1/2012): δ/ppm = 4.37 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 4.7 Hz), 3.86 (sp, 1H, H3), 3.63 (sp, 1H, H4), 3.51 (sp, 1H, H2), 3.32 (sp, 2H, H6), 3.20 (dd, 1H, H5).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆, 09L2/2012): δ/ppm = 90.6 (C1), 82.2 (C4), 81.1 (C2), 77.1 (C3), 71.0 (C5), 62.8 (C6).

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 39L1/2012): $\delta/\text{ppm} = 4.56$ (d, 1H, H1, $^3J_{1,2} = 5.0$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 39L2/2012): $\delta/\text{ppm} = 89.3$ (C1), 82.4 (C4), 80.8 (C2), 77.9 (C3), 71.5 (C5), 63.3 (C6).

α -D-Galactofuranosylamin (**8af**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 09L1/2012): $\delta/\text{ppm} = 4.63$ (d, 1H, H1, $^3J_{1,2} = 3.9$ Hz), 3.86 (sp, 1H, H3), 3.73 (dd, 1H, H4, $^3J_{3,4} = 6.1$ Hz, $^3J_{4,5} = 2.5$ Hz), 3.56 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 3.3$ Hz), 3.45 (sp, 1H, H5), 3.35 (sp, 2H, H6).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 09L2/2012): $\delta/\text{ppm} = 85.8$ (C1), 80.8 (C4), 76.5 (C2), 76.4 (C3), 71.2 (C5), 62.8 (C6).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 39L1/2012): $\delta/\text{ppm} = 4.58$ (d, 1H, H1, $^3J_{1,2} = 3.5$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 39L2/2012): $\delta/\text{ppm} = 86.6$ (C1), 80.6 (C4), 76.7 (C2), 76.0 (C3), 72.0 (C5), 63.3 (C6).

EA: $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_5$ (179.17 g/mol)

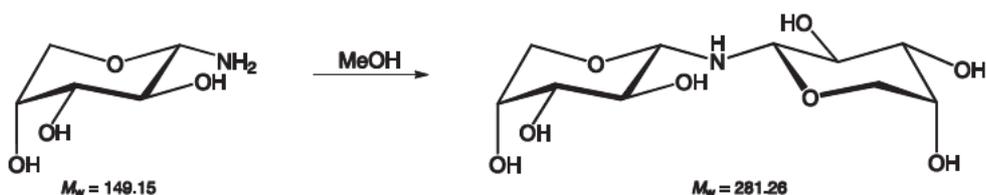
ber.: C 40.22 %, H 7.31 %, N 7.82 %

gef.: C 40.04 %, H 7.22 %, N 7.75 %.

5.5.2 Synthese der Kondensationsprodukte

Literatur: K. Linek, J. Alföldi, J. Defaye, *Carbohydr. Res.* **1993**, *247*, 329–335.

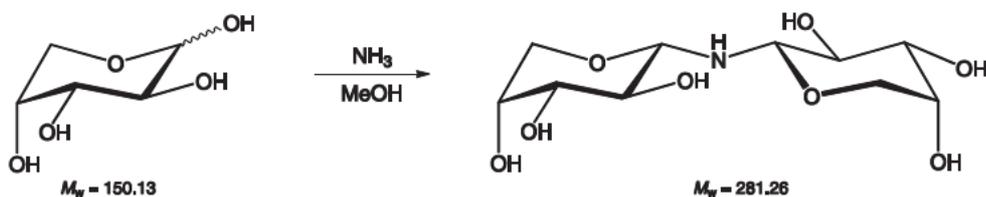
5.5.2.1 1-(¹C₄-α-D-Arabinopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-¹C₄-α-D-arabinopyranose (9)



Reagenzien: D-Arabinosylamin (1), Methanol.

Durchführung:

D-Arabinosylamin (50 mg, 0.34 mmol) wird in 4 mL Methanol suspendiert und für 7 h bei 50 °C gerührt. Dabei bildet sich eine klare Lösung. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und es wird ein farbloser Feststoff erhalten, der D-Arabinose, D-Arabinosylamin und das Kondensationsprodukt enthält.



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

Durchführung:

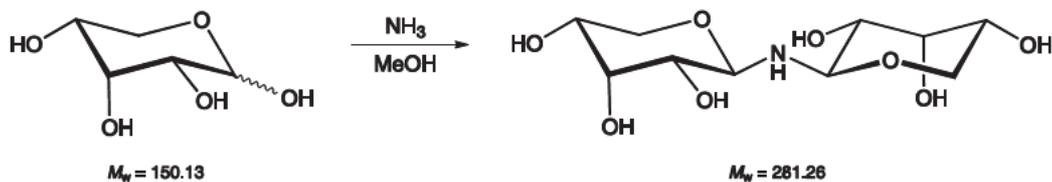
D-Arabinose (2.0 g, 11 mmol, 1.0 Äq) wird in methanolischer Ammoniaklösung (60 mL, 7 M, 0.42 mol, 38 Äq) suspendiert und für 3 h bei 50 °C gerührt. Dabei bildet sich eine klare Lösung. Anschließend wird das Schlenkrohr im Kühlschrank gelagert und nach 11 Wochen fällt das reine Kondensationsprodukt in Form von farblosen Kristallen aus. Diese werden abfiltriert, mit kaltem Methanol (2 × 10 mL) und Diethylether (2 × 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Analytik:

1-(¹C₄-α-D-Arabinopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-¹C₄-α-D-arabinopyranose (9)

¹H-NMR (270 MHz, D₂O, 29LL12/2011): δ/ppm = 4.12 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 8.5 Hz), 3.99 (sp, 1H, H4, ³J_{3,4} = 1.2 Hz), 3.86 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 2.5 Hz, ²J_{5a,5b} = -12.6 Hz), 3.71–3.61 (sp, 2H, H3, H5b), 3.50 (t, 1H, H2, ³J_{2,3} = 9.0 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (68 MHz, D₂O, 29LL13/2011): δ/ppm = 88.2 (C1), 73.7 (C3), 71.0 (C2), 69.3 (C4), 67.6 (C5).

5.5.2.2 1-(β -D-Ribopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy- β -D-ribose (10)

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

Durchführung: Eine Suspension von D-Ribose (2.0 g, 13 mmol, 1.0 Äq) in methanolischer Ammoniaklösung (25 mL, 7 M, 1.1 mol, 86 Äq) wird in einem Schlenkcolben 2 h bei 50 °C erhitzt. Dabei bildet sich eine klare Lösung. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden ca. 10 mL Methanol im Vakuum entfernt. Das Reaktionsgemisch wird für zwei Monate bei 4 °C gelagert. Der entstehende farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Methanol (2 × 10 mL) und Diethylether (2 × 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Als Produkt wird das Kondensationsprodukt von β -D-Ribopyranosylamin erhalten.

Ausbeute: 0.43 g (1.5 mmol), 24 % der Theorie.

Analytik:

1-(β -D-Ribopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy- β -D-ribose (**10**)

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, D_2O , 30LL5/2011): $\delta/\text{ppm} = 4.45$ (d, 1H, H1, $^3J_{1,2} = 8.4$ Hz), 4.15 (t, 1H, H3, $^3J_{2,3} = ^3J_{3,4} = 2.9$ Hz), 3.83 (ddd, 1H, H4), 3.74 (dd, 1H, H5a, $^3J_{4,5a} = 4.8$ Hz, $^2J_{5a,5b} = -11.0$ Hz), 3.60 (t, 1H, H5b, $^3J_{4,5b} = 10.5$ Hz), 3.47 (dd, 1H, H2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (68 MHz, D_2O , 30LL6/2011): $\delta/\text{ppm} = 84.2$ (C1), 70.6 (C2), 70.4 (C3), 67.5 (C4), 63.8 (C5).

MS (FAB⁺): Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{NO}_8$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 282.12, gef. 282.0.

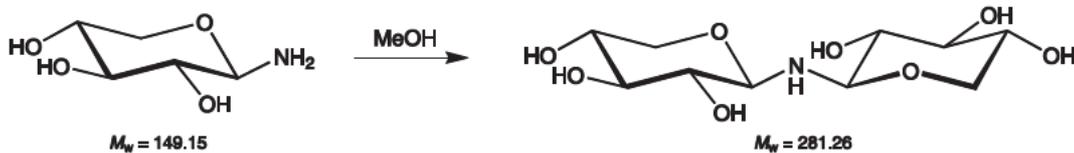
EA: $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_8$ (181.26 g/mol)

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_8 \cdot 0.1 \text{H}_2\text{O}$

ber.: C 42.43 %, H 6.84 %, N 4.95 %

gef.: C 42.44 %, H 6.84 %, N 5.05 %.

5.5.2.3 1-(β-D-Xylopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-β-D-xylopyranose (11)



Reagenzien: D-Xylosylamin (3), Methanol.

Durchführung: Eine Suspension von D-Xylosylamin (50 mg, 0.34 mmol) in 4 mL Methanol wird für 6 h bei 50 °C gerührt, wobei sich eine klare Lösung bildet. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum entfernt. Es wird ein farbloser Feststoff, bestehend aus D-Xylose, D-Xylosylamin und dem Kondensationsprodukt, erhalten.

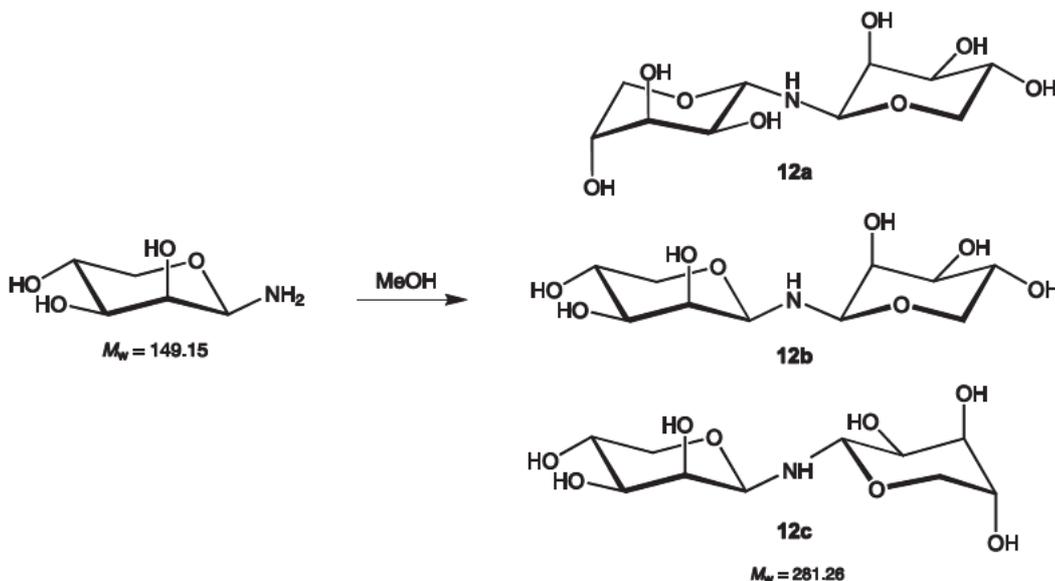
Analytik:

1-(β-D-Xylopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-β-D-xylopyranose (11)

¹H-NMR (270 MHz, D₂O, 41LL10/2012): δ/ppm = 4.16 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 8.8 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (68 MHz, D₂O, 41LL11/2012): δ/ppm = 88.0 (C1), 77.3 (C3), 73.0 (C2), 70.0 (C4), 66.7 (C5).

5.5.2.4 1-(D-Lyxopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-D-lyxopyranose (12)



Reagenzien: D-Lyxosylamin (4), Methanol.

Durchführung: Eine Suspension von D-Lyxosylamin (50 mg, 0.34 mmol) in 4 mL Methanol wird für 4 h bei 50 °C gerührt, wobei sich eine klare Lösung bildet. Das Lösungsmittel wird anschließend

im Vakuum entfernt. Es werden drei Kondensationsprodukte erhalten. **12a** wird durch die Kondensation von D-Lyxosylamin in der $^1C_4\text{-}\alpha$ -Pyranoseform erhalten. In **12b** liegen die Zuckereinheiten beide in der β -Pyranose vor und in **12c** findet eine Kombination einer $^1C_4\text{-}\alpha$ -Pyranose mit einer β -Pyranose statt.

Analytik:

1-($^1C_4\text{-}\alpha$ -D-Lyxopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy- $^1C_4\text{-}\alpha$ -D-lyxopyranose (**12a**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 31LIN15/2012): δ/ppm = 4.45 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 7.1 Hz), 3.93 (1H, H3, $^3J_{3,4}$ = 4.7 Hz), 3.68 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ = 3.5 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 31LIN16/2012): δ/ppm = 84.6 (C1), 71.1 (C3), 69.3 (C2), 64.8 (C5).

β -Fragment 1 (**12b/12c**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 31LIN15/2012): δ/ppm = 4.38 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 1.0 Hz), 3.86 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ = 3.3 Hz), 3.53 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ = 5.9 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 31LIN16/2012): δ/ppm = 86.5 (C1), 74.2 (C3), 71.8 (C2), 66.5 (C5).

β -Fragment 2 (**12b/12c**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 31LIN15/2012): δ/ppm = 4.35 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 1.1 Hz), 3.89 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ = 3.3 Hz).

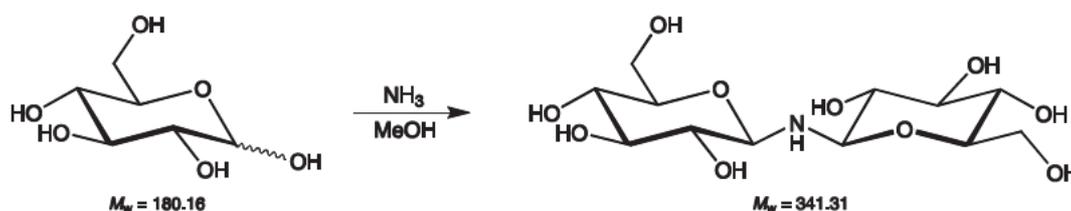
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 31LIN16/2012): δ/ppm = 88.5 (C1), 71.8 (C2), 66.3 (C5).

$^1C_4\text{-}\alpha$ -Fragment (**12b**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 31LIN15/2012): δ/ppm = 4.36 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 8.5 Hz), 3.98 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ = 3.4 Hz), 3.63 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ = 3.3 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 31LIN16/2012): δ/ppm = 87.1 (C1), 70.8 (C3), 69.0 (C2), 65.6 (C5).

5.5.2.5 1-(β -D-Glucopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy- β -D-glucopyranose (13**)**



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

Durchführung: Eine Suspension von D-Glucose (1.0 g, 5.6 mmol, 1.0 Äq.) in methanolischer Ammoniaklösung (7 M, 4.0 mL, 28 mmol, 5.0 Äq.) wird für 14 h bei 50 °C gerührt. Dabei wird der Druck regelmäßig ausgeglichen und es bildet sich eine klare Lösung. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum entfernt. Es wird ein farbloser Feststoff erhalten, in dem D-Glucose, D-Glucosylamin und das Kondensationsprodukt enthalten sind.

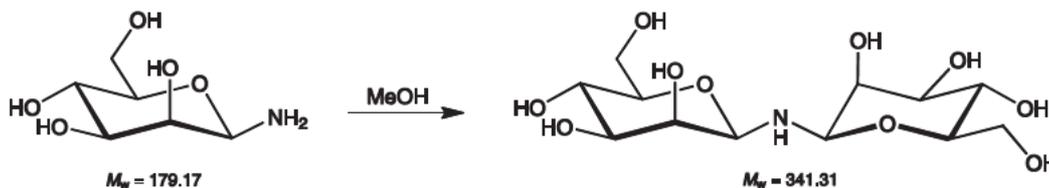
Analytik:

1-(β-D-Glucopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-β-D-glucopyranose (**13**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ/ppm = 4.23 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 8.9 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O): δ/ppm = 87.6 (C1), 77.4 (C3, C5), 73.4 (C2), 70.3 (C4), 61.5 (C6).

5.5.2.6 1-(β-D-Mannopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-β-D-mannopyranose (14)



Reagenzien: D-Mannosylamin (**6**), Methanol.

Durchführung: Eine Suspension von D-Mannosylamin (40 mg, 0.22 mmol) in 5 mL Methanol wird für 10 h bei 50 °C erhitzt, wobei sich eine klare Lösung bildet. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum entfernt. Es wird ein farbloser Feststoff, bestehend aus D-Mannosylamin und geringen Mengen des Kondensationsprodukts, erhalten.

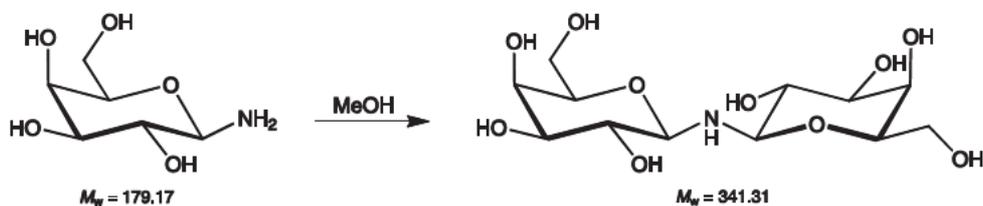
Analytik:

1-(β-D-Mannopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-β-D-mannopyranose (**14**)

¹H-NMR (500 MHz, D₂O): δ/ppm = 4.64 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 2.0 Hz), 3.91 (d, 1H, H2, ³J_{2,3} = 3.2 Hz), 3.76 (dd, 1H, H3, ³J_{3,4} = 9.3 Hz), 3.70 (dd, 1H, H6a, ³J_{5,6a} = 6.0 Hz, ²J_{6a,6b} = -11.8 Hz), 3.67 (1H, H6b, ³J_{5,6b} = 6.3 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, D₂O): δ/ppm = 85.7 (C1), 77.7 (C5), 74.3 (C3), 72.2 (C2), 67.5 (C4), 61.7 (C6).

5.5.2.7 1-(β-D-Galactopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-β-D-galactopyranose (15)



Reagenzien: D-Galactosylamin (**8**), Methanol.

Durchführung: Eine Suspension von D-Galactosylamin (50 mg, 0.28 mmol) in 5 mL Methanol wird für 10 h bei 50 °C erhitzt, wobei sich eine klare Lösung bildet. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum entfernt. Es wird ein farbloser Feststoff, bestehend aus D-Galactosylamin und dem Kondensationsprodukt im Verhältnis 1.5:1, erhalten.

Analytik:

1-(β-D-Galactopyranos-1-yl-amino)-1-desoxy-β-D-galactopyranose (**15**)

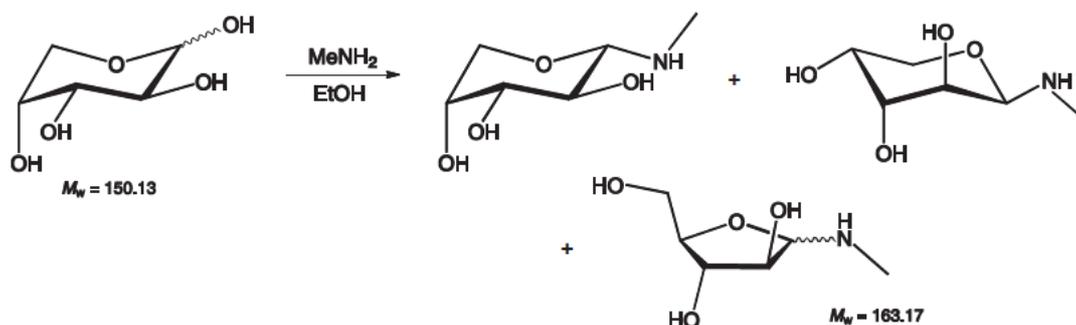
¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 43L12/2012): δ/ppm = 4.22 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 8.8 Hz), 3.95 (d, 1H, H4), 3.47 (t, 1H, H2, ³J_{2,3} = 9.3 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 43L13/2012): δ/ppm = 88.3 (C1), 76.5 (C5), 74.2 (C3), 71.2 (C2), 69.6 (C4), 61.9 (C6).

5.5.3 Synthese der *N*-alkylierten Glycosylamine

Literatur: M. Avalos, R. Babiano, M. J. Carretero, P. Cintas, F. J. Higes, J. Jiménez, J. C. Palacios, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 615-628.

5.5.3.1 1-Methylamino-1-desoxy-D-arabinose (**16**)



Reagenzien: D-Arabinose, Methylamin (33 % in Ethanol), Ethanol, Diethylether.

Durchführung: D-Arabinose (2.0 g, 13 mmol, 1.0 Äq) wird getrocknet und anschließend unter Stickstoffatmosphäre mit Methylamin (5.0 mL, 37 mmol, 2.8 Äq.) für 6 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wird die Lösung bei 4 °C gelagert und der entstehende farblose Niederschlag wird nach zwei Wochen abfiltriert, mit Ethanol (1 × 20 mL) und Diethylether (2 × 20 mL) gewaschen, sowie im Vakuum getrocknet. Der farblose Feststoff setzt sich aus den vier unten aufgeführten Anomeren zusammen, deren Anteil in Prozent angegeben ist.

Ausbeute: 1.2 g (7.5 mmol), 56 % der Theorie.

Analytik:

1-Methylamino-1-desoxy-¹C₄-α-D-arabinopyranosid (**16αp**) - 81 %

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 37LIN3/2013): δ/ppm = 3.99–3.91 (sp, 1H, H4), 3.86 (dd, 1H, H5a, ²J_{5a,5b} = –13.0 Hz, ³J_{4,5a} = 2.3 Hz) 3.82 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 8.6 Hz), 3.65 (dd, 1H, H3, ³J_{2,3} = 9.5 Hz, ³J_{3,4} = 3.5 Hz), 3.63 (dd, 1H, H5b, ³J_{4,5b} = 1.3 Hz), 3.46 (dd, 1H, H2), 2.42 (s, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 37LIN4/2013): δ/ppm = 92.3 (C1), 73.8 (C3), 70.9 (C2), 69.4 (C4), 67.8 (C5), 31.5 (CH₃).

1-Methylamino-1-desoxy-β-D-arabinopyranosid (**16βp**) - 13 %

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 37LIN3/2013): δ/ppm = 5.23 (sp, 1H, H5a), 4.34 (dd, 1H, H1, ³J_{1,2} = 2.6 Hz), 4.03–3.96 (sp, 1H, H4), 3.94–3.91 (sp, 1H, H3), 3.80 (dd, 1H, H2, ³J_{2,3} = 6.2 Hz), 3.63–3.64 (sp, 1H, H5b), 2.39 (s, 3H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 37LIN4/2013): δ/ppm = 87.1 (C1), 70.3 (C3), 70.3 (C2), 66.2 (C4), 63.0 (C5), 31.7 (CH₃).

1-Methylamino-1-desoxy- α -D-arabinofuranosid (**16 α f**) - 5 %

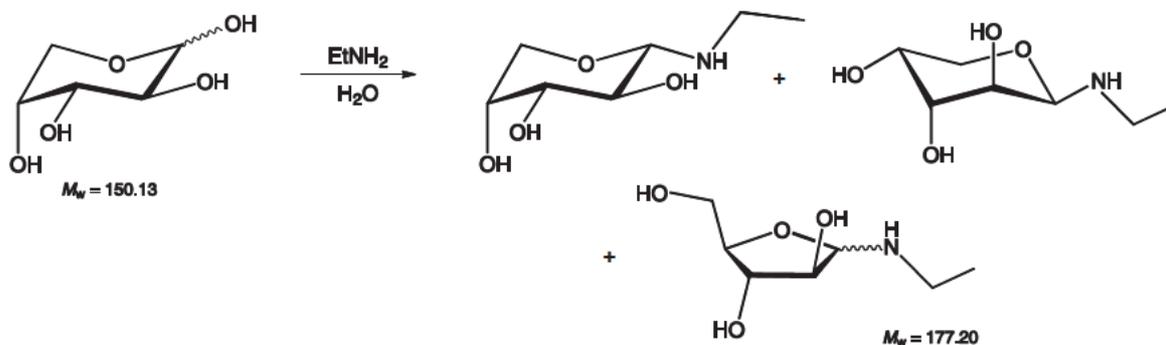
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 37LIN3/2013): δ/ppm = 4.48 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 5.2 Hz), 3.98 (sp, 1H, H3), 3.92 (d, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ = 5.1 Hz), 3.75–3.77 (sp, 1H, H5a), 3.63–3.66 (sp, 1H, H5b), 2.39 (s, 1H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 37LIN4/2013): δ/ppm = 95.1 (C1), 81.9 (C4), 79.9 (C2), 75.9 (C3), 61.8 (C5), 31.1 (CH_3).

1-Methylamino-1-desoxy- β -D-arabinofuranosid (**16 β f**) - 1 %

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 37LIN4/2013): δ/ppm = 92.8 (C1), 83.0 (C4), 77.2 (C2), 76.3 (C3), 62.5 (C5), 32.3 (CH_3).

5.5.3.2 1-Ethylamino-1-desoxy-D-arabinose (**17**)



Reagenzien: D-Arabinose, Ethylamin (70 % in Wasser), Diethylether.

Durchführung: D-Arabinose (2.0 g, 13 mmol, 1.0 Äq.) und Ethylamin (10 mL, 0.11 mol, 7.9 Äq.) werden für 17 h bei RT gerührt. Im Vakuum wird die Lösung eingeeengt, der Rückstand mit ca. 30 mL Diethylether versetzt und anschließend bei 4 °C gelagert. Nach einer Woche wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit Diethylether (2 \times 20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der farblose Feststoff setzt sich aus den vier unten aufgeführten Anomeren zusammen, deren Anteil in Prozent angegeben ist.

Ausbeute: 0.90 mg (4.7 mmol), 35 % der Theorie.

Analytik:

1-Ethylamino-1-desoxy- $^1\text{C}_4$ - α -D-arabinopyranosid (**17 α p**) - 86 %

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 37LIN11/2013): δ/ppm = 3.97–3.91 (sp, 1H, H4), 3.88 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 8.6 Hz), 3.82 (dd, 1H, H5a, $^2J_{5a,5b}$ = -12.9 Hz, $^3J_{4,5a}$ = 2.2 Hz), 3.62 (dd, 1H, H3, $^3J_{2,3}$ = 9.4 Hz, $^3J_{3,4}$ = 3.6 Hz), 3.61 (dd, 1H, H5b, $^3J_{4,5b}$ = 1.0 Hz), 3.49–3.38 (m, 1H, H2), 2.94–2.76 (m, 1H, CH_2), 2.74–2.54 (m, 1H, CH_2), 1.06 (t, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 37LIN12/2013): δ/ppm = 90.8 (C1), 73.8 (C3), 71.1 (C2), 69.4 (C4), 67.7 (C5), 39.9 (CH_2), 14.5 (CH_3).

1-Ethylamino-1-desoxy- β -D-arabinopyranosid (**17 β p**) - 9 %

^1H -NMR (400 MHz, D_2O , 37LIN11/2013): δ/ppm = 5.21 (d, 1H, H5a), 4.41 (dd, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 2.3 Hz), 4.02–3.94 (sp, 1H, H4), 3.77 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ = 8.5 Hz), 3.60–3.61 (sp, 1H, H5b), 2.94–2.76 (m, 1H, CH_2), 2.74–2.54 (m, 1H, CH_2), 1.06 (t, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 37LIN12/2013): δ/ppm = 85.1 (C1), 70.7 (C2), 70.5 (C3), 65.7 (C4), 63.0 (C5), 35.8 (CH_2), 14.2 (CH_3).

1-Ethylamino-1-desoxy- α -D-arabinofuranosid (**17 α f**) - 4 %

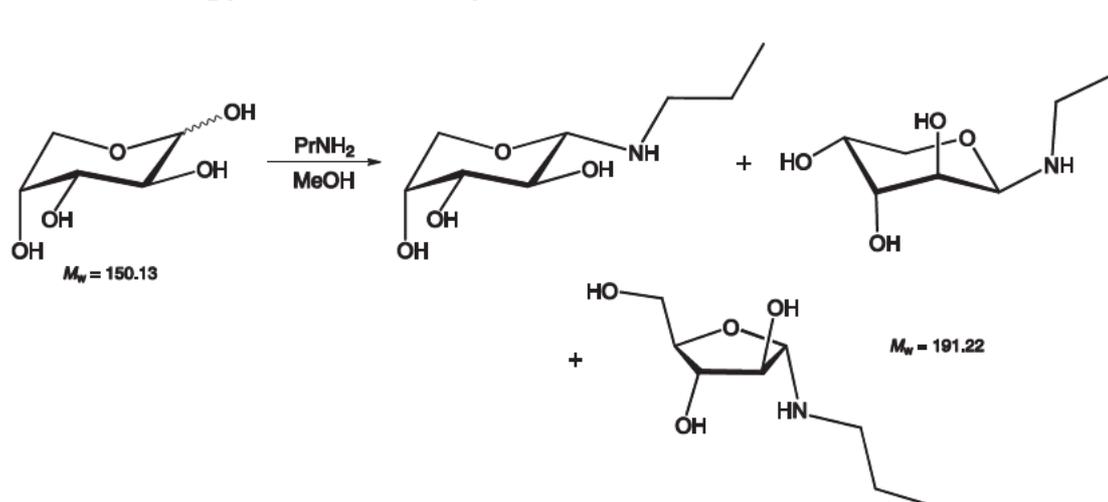
^1H -NMR (400 MHz, D_2O , 37LIN11/2013): δ/ppm = 4.53 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 5.1 Hz), 3.96 (sp, 1H, H3), 3.90 (sp, 1H, H2), 3.74 (sp, 1H, H5a), 3.63–3.64 (sp, 1H, H5b), 2.94–2.76 (m, 1H, CH_2), 2.74–2.54 (m, 1H, CH_2), 1.16 (t, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 37LIN12/2013): δ/ppm = 93.7 (C1), 81.9 (C4), 80.3 (C2), 76.0 (C3), 61.8 (C5), 39.7 (CH_2), 16.7 (CH_3).

1-Ethylamino-1-desoxy- β -D-arabinofuranosid (**17 β f**) - 1 %

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 37LIN12/2013): δ/ppm = 91.2 (C1), 83.2 (C4), 77.4 (C2), 76.4 (C3), 62.5 (C5), 40.7 (CH_2), 14.8 (CH_3).

5.5.3.3 1-Propylamino-1-desoxy-D-arabinose (**18**)



Reagenzien: D-Arabinose, *n*-Propylamin, Methanol, Diethylether.

Durchführung: D-Arabinose (1.0 g, 6.7 mmol, 1.0 Äq.) wird in 3 mL Methanol aufgeschlämmt und anschließend mit *n*-Propylamin (1.6 mL, 20 mmol, 3.0 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 3 h im Eisbad gerührt. Um das optimale Lösungsmittelvolumen zu erhalten, wird im Abstand von einer Stunde jeweils 1 mL Methanol hinzugegeben bis eine Lösung vorliegt. Diese wird im

Vakuum eingengt, der gelartige Rückstand wird mit ca. 30 mL Diethylether kurz gerührt und anschließend bei 4 °C gelagert. Nach einer Woche wird der entstehende Niederschlag abfiltriert, mit Diethylether (2 × 20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der farblose Feststoff setzt sich aus den drei unten aufgeführten Anomeren zusammen, deren Anteil in Prozent angegeben ist.

Ausbeute: 0.98 g (5.1 mmol), 77 % der Theorie.

Analytik:

1-Propylamino-1-desoxy-¹C₄-α-D-arabinopyranosid (**18αp**) - 85 %

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 37LIN15/2013): δ/ppm = 3.90–3.93 (sp, 1H, H4), 3.87 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 8.5 Hz), 3.82 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 2.3 Hz, ²J_{5a,5b} = -13.0 Hz), 3.60 (dd, 1H, H3, ³J_{2,3} = 9.4 Hz, ³J_{3,4} = 3.6 Hz), 3.59 (dd, 1H, H5b, ³J_{4,5b} = 1.2 Hz), 3.46–3.39 (m, 1H, H2), 2.78–2.72 (sp, 1H, CH₂), 2.61–2.54 (sp, 1H, CH₂), 1.46 (sp, 2H, CH₂), 0.86 (t, 3H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 37LIN16/2013): δ/ppm = 91.1 (C1), 73.8 (C3), 71.1 (C2), 69.3 (C4), 67.7 (C5), 47.5 (CH₂), 22.8 (CH₂), 11.6 (CH₃).

1-Propylamino-1-desoxy-β-D-arabinopyranosid (**18βp**) - 10 %

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 37LIN15/2013): δ/ppm = 5.21 (sp, 1H, H5a), 4.40 (dd, 1H, H1, ³J_{1,2} = 2.2 Hz), 3.74–3.77 (dd, 1H, H2), 2.78–2.72 (sp, 1H, CH₂), 2.61–2.54 (sp, 1H, CH₂), 1.46 (sp, 2H, CH₂), 0.86 (t, 3H, CH₃).

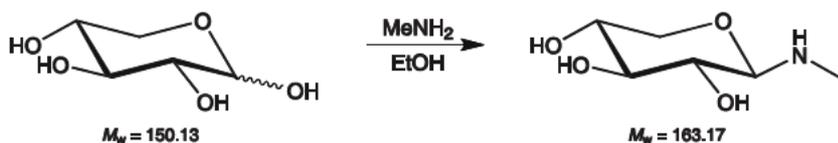
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 37LIN16/2013): δ/ppm = 85.4 (C1), 70.7 (C2), 70.5 (C3), 65.7 (C4), 63.0 (C5), 43.0 (CH₂), 25.0 (CH₂), 11.2 (CH₃).

1-Propylamino-1-desoxy-α-D-arabinofuranosid (**18αf**) - 5 %

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 37LIN15/2013): δ/ppm = 4.40 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 5.0 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 37LIN16/2013): δ/ppm = 94.1 (C1), 81.9 (C4), 80.2 (C2), 76.1 (C3), 61.8 (C5), 47.4 (CH₂), 22.7 (CH₂), 11.6 (CH₃).

5.5.3.4 1-Methylamino-1-desoxy-D-xylose (19)



Reagenzien: D-Xylose, Methylamin (33 % in Ethanol), Diethylether.

Durchführung: D-Xylose (2.0 g, 13 mmol, 1.0 Äq.) wird getrocknet und anschließend unter Stickstoffatmosphäre mit Methylamin (4.5 mL, 0.10 mol, 5.0 Äq.) für 5 h bei 0 °C gerührt. Nach Zugabe von ca. 4 mL Diethylether und Lagerung bei 4 °C bildet sich ein farbloser Niederschlag.

Dieser wird nach mehreren Wochen abfiltriert, mit Diethylether (2 × 20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 768 mg (4.71 mmol), 35 % der Theorie.

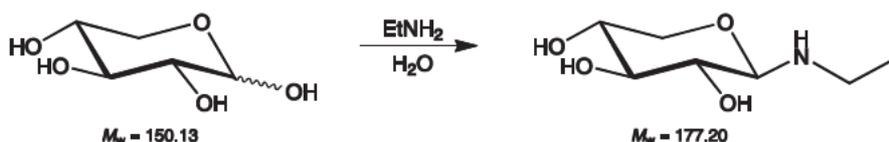
Analytik:

1-Methylamino-1-desoxy-β-D-xylopyranosid (**19βp**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 37LIN13/2013): δ/ppm = 3.88 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 5.5 Hz, ²J_{5a,5b} = -11.5 Hz), 3.84 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 8.9 Hz), 3.55 (dd, 1H, H4), 3.38 (t, 1H, H3, ³J_{3,4} = 9.1 Hz), 3.24 (t, 1H, H5b, ³J_{4,5b} = 11.0 Hz), 3.15 (t, 1H, H2, ³J_{2,3} = 9.0 Hz), 2.39 (s, 3H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 37LIN14/2013): δ/ppm = 92.3 (C1), 77.5 (C3), 73.3 (C2), 70.2 (C4), 66.9 (C5), 31.5 (CH₃).

5.5.3.5 1-Ethylamino-1-desoxy-D-xylose (20)



Reagenzien: D-Xylose, Ethylamin (70 % in Wasser), Diethylether.

Durchführung: D-Xylose (2.0 g, 13 mmol, 1.0 Äq.) und Ethylamin (2.0 mL, 21 mmol, 1.6 Äq.) werden für 6 h im Eisbad gerührt. Die Lösung wird im Vakuum eingeeengt, der Rückstand mit ca. 30 mL Diethylether versetzt und bei 4 °C gelagert. Nach mehreren Wochen wird der hellorange Niederschlag abfiltriert, mit Diethylether (2 × 20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.9 g (10 mmol), 78 % der Theorie.

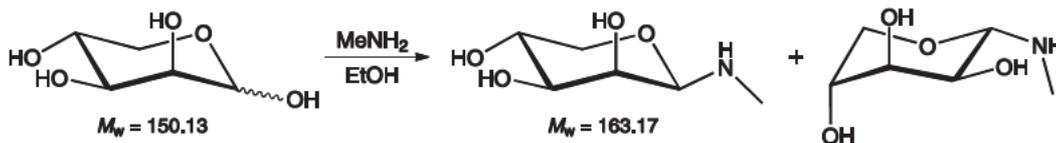
Analytik:

1-Ethylamino-1-desoxy-β-D-xylopyranosid (**20βp**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 37LIN29/2013): δ/ppm = 3.91 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 8.8 Hz), 3.85 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 5.4 Hz, ²J_{5a,5b} = -11.4 Hz), 3.53 (dd, 1H, H4), 3.37 (t, 1H, H3, ³J_{3,4} = 9.1 Hz), 3.23 (t, 1H, H5b, ³J_{4,5b} = 11.0 Hz), 3.13 (t, 1H, H2, ³J_{2,3} = 9.0 Hz), 2.89–2.77 (sp, 1H, CH₂), 2.73–2.54 (sp, 1H, CH₂), 1.03 (t, 3H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 37LIN30/2013): δ/ppm = 90.8 (C1), 77.5 (C3), 73.5 (C2), 70.1 (C4), 66.8 (C5), 39.9 (CH₂), 14.5 (CH₃).

5.5.3.6 1-Methylamino-1-desoxy-D-lyxose (21)



Reagenzien: D-Lyxose, Methylamin (33 % in Ethanol), Isopropanol, Diethylether.

Durchführung: D-Lyxose (1.0 g, 6.7 mmol, 1.0 Äq.) wird getrocknet und anschließend mit Methylamin (7.0 mL, 52 mmol, 7.8 Äq.) unter Stickstoffatmosphäre für 5 h im Eisbad gerührt. Durch Zugabe von 3 mL Isopropanol und Lagerung bei 4 °C fällt nach mehreren Tagen ein farbloser Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert, mit kaltem Isopropanol (1 × 20 mL) und Diethylether (2 × 20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Durch Umkristallisation aus Methanol werden farblose Kristalle erhalten.

Ausbeute: 640 mg (3.92 mmol), 58.9 % der Theorie.

Analytik:

1-Methylamino-1-desoxy- α -D-lyxopyranosid (**21 α p**) - 27 %

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 37LIN5/2013): δ/ppm = 4.19 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 6.8 Hz), 3.89–3.93 (sp, 1H, H3), 3.86–3.77 (sp, 2H, H5a, H4), 3.70 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ = 2.5 Hz), 3.60 (dd, 1H, H5b, $^3J_{4,5b}$ = 4.7 Hz, $^2J_{5a,5b}$ = -13.3 Hz), 2.39 (s, 3H, CH_3).

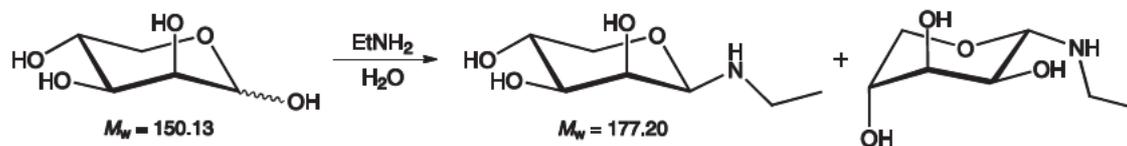
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 37LIN6/2013): δ/ppm = 89.1 (C1), 71.1 (C3), 69.3 (C2), 69.2 (C4), 64.7 (C5), 31.3 (CH_3).

1-Methylamino-1-desoxy- β -D-lyxopyranosid (**21 β p**) - 73 %

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 37LIN5/2013): δ/ppm = 4.07 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 0.8 Hz), 3.91 (dd, 1H, H5a, $^3J_{4,5a}$ = 5.4 Hz, $^2J_{5a,5b}$ = -11.2 Hz), 3.85 (d, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ = 1.9 Hz), 3.77 (dd, 1H, H4), 3.56 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ = 9.6 Hz), 3.18 (t, 1H, H5b, $^3J_{4,5b}$ = 10.9 Hz), 2.42 (s, 3H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 37LIN6/2013): δ/ppm = 89.7 (C1), 74.4 (C3), 71.4 (C2), 67.2 (C4), 67.0 (C5), 31.6 (CH_3).

5.5.3.7 1-Ethylamino-1-desoxy-D-lyxose (22)



Reagenzien: D-Lyxose, Ethylamin (70 % in Wasser), Isopropanol, Diethylether.

Durchführung: D-Lyxose (1.0 g, 6.7 mmol, 1.0 Äq.) und Ethylamin (4.0 mL, 42 mmol, 6.3 Äq.) werden für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Durch Zugabe von 4 mL Isopropanol und Lagerung bei 4 °C fällt nach mehreren Tagen ein farbloser Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert, mit kaltem Isopropanol (1 × 20 mL) und Diethylether (2 × 20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Feststoff setzt sich aus den zwei unten aufgeführten Anomeren zusammen, deren Anteil in Prozent angegeben ist.

Ausbeute: 649 mg (3.66 mmol), 55.0 % der Theorie.

Analytik:

1-Ethylamino-1-desoxy- α -D-lyxopyranosid (**22 α p**) - 24 %

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 37LIN1/2013): δ/ppm = 4.26 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 6.7 Hz), 3.90–3.87 (sp, 1H, H3), 3.80–3.71 (sp, 2H, H5a, H4), 3.66 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ = 2.8 Hz), 3.57 (dd, 1H, H5b, $^3J_{4,5b}$ = 4.8 Hz, $^2J_{5a,5b}$ = -13.6 Hz), 2.94–2.74 (sp, 1H, CH_2), 2.72–2.54 (sp, 1H, CH_2), 1.04 (t, 3H, CH_3).

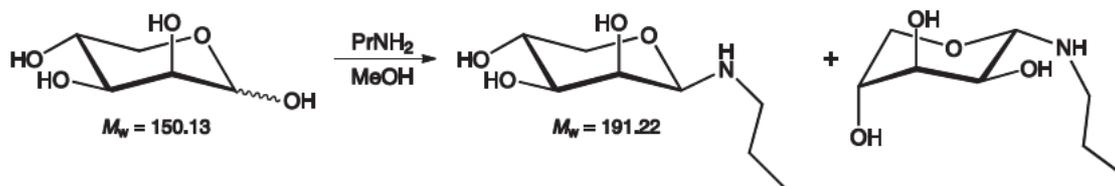
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 37LIN2/2013): δ/ppm = 87.6 (C1), 71.1 (C3), 69.4 (C2), 69.2 (C4), 64.6 (C5), 39.7 (CH_2), 14.3 (CH_3).

1-Ethylamino-1-desoxy- β -D-lyxopyranosid (**22 β p**) - 76 %

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 37LIN1/2013): δ/ppm = 4.14 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 0.7 Hz), 3.86 (dd, 1H, H5a, $^3J_{4,5a}$ = 5.6 Hz, $^2J_{5a,5b}$ = -11.2 Hz), 3.81 (d, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ = 2.9 Hz), 3.71 (dd, 1H, H4), 3.53 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ = 9.6 Hz), 3.14 (t, 1H, H5b, $^3J_{4,5b}$ = 10.9 Hz), 2.94–2.74 (sp, 1H, CH_2), 2.72–2.54 (sp, 1H, CH_2), 1.04 (t, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 37LIN2/2013): δ/ppm = 87.8 (C1), 74.5 (C3), 71.6 (C2), 67.2 (C4), 67.1 (C5), 39.6 (CH_2), 14.2 (CH_3).

5.5.3.8 1-Propylamino-1-desoxy-D-lyxose (23)



Reagenzien: D-Lyxose, *n*-Propylamin, Methanol, Diethylether.

Durchführung: D-Lyxose (1.0 g, 6.7 mmol, 1.0 Äq.) wird in 2 mL Methanol aufgeschlämmt und mit *n*-Propylamin (2.2 mL, 27 mmol, 4.0 Äq.) für 3 h im Eisbad gerührt. Währenddessen fällt ein farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Diethylether (2 × 20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Der Feststoff setzt sich aus den zwei unten aufgeführten Anomeren zusammen, deren Anteil in Prozent angegeben ist.

Ausbeute: 975 mg (5.10 mmol), 76.6 % der Theorie.

Analytik:

1-Propylamino-1-desoxy-¹C₄-α-D-lyxopyranosid (**23αp**) - 25 %

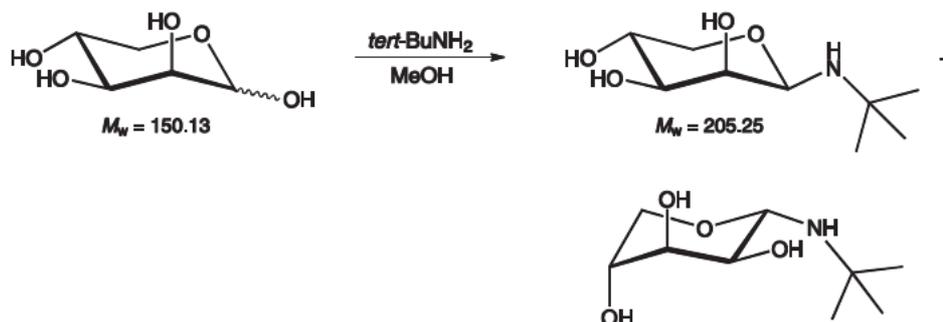
¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 37LIN31/2013): δ/ppm = 4.26 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 6.8 Hz), 3.91–3.86 (sp, 1H, H3), 3.83–3.75 (sp, 2H, H5a, H4, ³J_{3,4} = 3.7 Hz), 3.67 (dd, 1H, H2, ³J_{2,3} = 2.2 Hz), 3.59 (dd, 1H, H5b, ³J_{4,5b} = 4.7 Hz, ²J_{5a,5b} = -13.5 Hz), 2.79–2.68 (sp, 1H, CH₂), 2.61–2.50 (sp, 1H, CH₂), 1.46 (sp, 2H, CH₂), 0.87 (t, 3H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 37LIN32/2013): δ/ppm = 87.9 (C1), 71.1 (C3), 69.4 (C2), 69.3 (C4), 64.7 (C5), 47.3 (CH₂), 22.8 (CH₂), 11.7 (CH₃).

1-Propylamino-1-desoxy-β-D-lyxopyranosid (**23βp**) - 75 %

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 37LIN31/2013): δ/ppm = 4.15 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 1.0 Hz), 3.88 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 5.7 Hz, ²J_{5a,5b} = -11.5 Hz), 3.84 (d, 1H, H2, ³J_{2,3} = 2.7 Hz), 3.75 (dd, 1H, H4), 3.54 (dd, 1H, H3, ³J_{3,4} = 9.5 Hz), 3.16 (t, 1H, H5b, ³J_{4,5b} = 10.9 Hz), 2.79–2.68 (sp, 1H, CH₂), 2.61–2.50 (sp, 1H, CH₂), 1.46 (sp, 2H, CH₂), 0.85 (t, 3H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 37LIN32/2013): δ/ppm = 88.2 (C1), 74.5 (C3), 71.6 (C2), 67.2 (C4), 67.0 (C5), 47.1 (CH₂), 22.7 (CH₂), 11.6 (CH₃).

5.5.3.9 1-(*tert*-Butylamino)-1-desoxy-D-lyxose (**24**)

Reagenzien: D-Lyxose, *tert*-Butylamin, Methanol, Diethylether.

Durchführung: D-Lyxose (1.0 g, 6.7 mmol, 1.0 Äq.) wird in 2 mL Methanol aufgeschlämmt und mit *tert*-Butylamin (4.2 mL, 40 mmol, 6.0 Äq.) für 3 h im Eisbad gerührt. Dabei bildet sich eine klare Lösung. Diese wird im Vakuum eingeeengt und der Rückstand mit ca. 30 mL Diethylether kurz gerührt. Während der Lagerung bei 4 °C fällt nach mehreren Tagen ein farbloser Feststoff aus, welcher abfiltriert, mit Diethylether (2 × 20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Der Feststoff setzt sich aus den zwei unten aufgeführten Anomeren zusammen, deren Anteil in Prozent angegeben ist.

Ausbeute: 1.1 g (4.9 mmol), 74 % der Theorie.

Analytik:

1-(*tert*-Butylamino)-1-desoxy-¹C₄-α-D-lyxopyranosid (**24_{αp}**) - 35 %

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 37LIN7/2013): δ/ppm = 4.40 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 7.5 Hz), 3.95–3.89 (sp, 1H, H3), 3.74–3.65 (sp, 2H, H5a, H4, ³J_{4,5b} = 4.6 Hz), 1.14 (s, 9H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 40L5/2013): δ/ppm = 84.2 (C1), 71.1 (C3), 69.8 (C2), 69.5 (C4), 64.8 (C5), 47.7 (C_{quaternär}), 29.8 (CH₃).

1-(*tert*-Butylamino)-1-desoxy-β-D-lyxopyranosid (**24_{βp}**) - 65 %

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 37LIN7/2013): δ/ppm = 4.30 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 0.8 Hz), 3.88 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 5.5 Hz, ²J_{5a,5b} = -11.3 Hz), 3.55 (dd, 1H, H3, ³J_{3,4} = 9.6 Hz, ³J_{2,3} = 3.5 Hz), 3.15 (t, 1H, H5b, ³J_{4,5b} = 10.5 Hz), 1.11 (s, 9H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 40L5/2013): δ/ppm = 85.2 (C1), 74.7 (C3), 71.2 (C2), 67.1 (C4), 66.5 (C5), 47.7 (C_{quaternär}), 29.8 (CH₃).

5.5.3.10 1-Methylamino-1-desoxy-D-glucose (25)



Reagenzien: D-Glucose, Methylamin (33 % in Ethanol), Isopropanol, Diethylether.

Durchführung: D-Glucose (1.0 g, 5.6 mmol, 1.0 Äq.) wird getrocknet und unter Stickstoffatmosphäre mit Methylamin (5.0 mL, 37 mmol, 6.7 Äq.) für 5 h bei 4 °C gerührt. Bei der Lagerung bei 4 °C fällt nach einer Woche ein farbloser Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert, mit kaltem Isopropanol (1 × 20 mL) und Diethylether (2 × 20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.5 g (2.6 mmol), 46 % der Theorie.

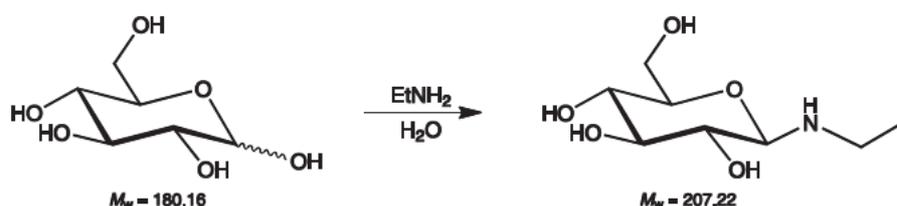
Analytik:

1-Methylamino-1-desoxy- β -D-glucopyranosid (**25 β p**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 32L5/2013): δ/ppm = 3.91 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 8.9 Hz), 3.90 (dd, 1H, H6a, $^3J_{5,6a}$ = 2.1 Hz, $^2J_{6a,6b}$ = -12.3 Hz), 3.70 (dd, 1H, H6b, $^3J_{5,6b}$ = 5.5 Hz), 3.47 (t, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ = 9.0 Hz), 3.38 (dd, 1H, H5), 3.35 (t, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ = 9.8 Hz), 3.19 (t, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ = 9.0 Hz), 2.43 (s, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 32L6/2013): δ/ppm = 91.6 (C1), 77.8 (C3), 77.7 (C5), 73.6 (C2), 70.9 (C4), 61.7 (C6), 31.7 (CH_3).

5.5.3.11 1-Ethylamino-1-desoxy-D-glucose (26)



Reagenzien: D-Glucose, Ethylamin (70 % in Wasser), Diethylether.

Durchführung: D-Glucose (1.0 g, 5.6 mmol, 1.0 Äq.) wird mit Ethylamin (5.0 mL, 53 mmol, 9.5 Äq.) für 20 h bei RT gerührt. Die Lösung wird im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit ca. 30 mL Diethylether versetzt und bei 4 °C gelagert. Nach mehreren Tagen fällt ein farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Diethylether (2 × 20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 0.5 g (2.4 mmol), 56 % der Theorie.

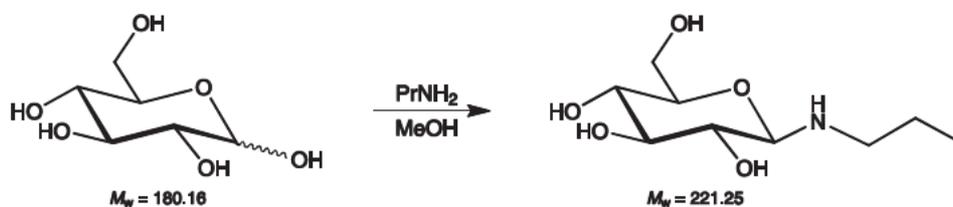
Analytik:

1-Ethylamino-1-desoxy- β -D-glucopyranosid (**26 β p**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 37LIN9/2013): δ/ppm = 3.97 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 8.8 Hz), 3.86 (dd, 1H, H6a, $^3J_{5,6a}$ = 1.9 Hz), 3.67 (dd, 1H, H6b, $^3J_{5,6b}$ = 5.0 Hz, $^2J_{6a,6b}$ = -12.1 Hz), 3.44 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ = 8.8 Hz), 3.36–3.33 (m, 1H, H5), 3.32 (t, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ = 9.7 Hz), 3.15 (t, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ = 9.0 Hz), 2.95–2.81 (m, 1H, CH_2), 2.77–2.59 (m, 1H, CH_2), 1.05 (t, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 37LIN10/2013): δ/ppm = 89.9 (C1), 77.5 (C5), 77.4 (C3), 73.7 (C2), 70.6 (C4), 61.5 (C6), 40.0 (CH_2), 14.5 (CH_3).

5.5.3.12 1-Propylamino-1-desoxy-D-glucose (27)



Reagenzien: D-Glucose, *n*-Propylamin, Methanol, Diethylether.

Durchführung: D-Glucose (1.0 g, 5.6 mmol, 1.0 Äq.) wird in 2 mL Methanol aufgeschlämmt und mit *n*-Propylamin (2.7 mL, 33 mmol, 5.9 Äq.) für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei entsteht eine klare Lösung. Diese wird im Vakuum eingengt, der Rückstand mit ca. 30 mL Diethylether vermischt und bei 4 °C gelagert. Nach einer Woche bildet sich ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert, mit Diethylether (2 × 20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

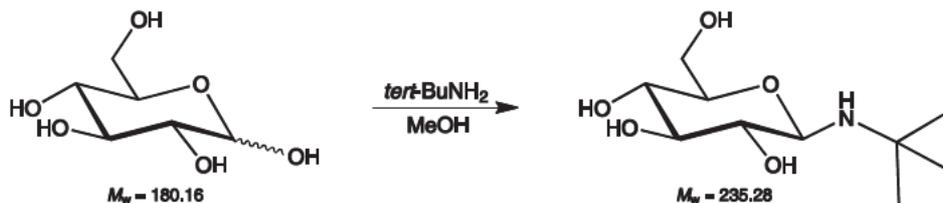
Ausbeute: 1.1 g (4.8 mmol), 86 % der Theorie.

Analytik:

1-Propylamino-1-desoxy- β -D-glucopyranosid (**27 β p**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 37LIN33/2013): δ/ppm = 3.97 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 8.8 Hz), 3.86 (dd, 1H, H6a, $^2J_{6a,6b}$ = -12.4 Hz), 3.68 (dd, 1H, H6b, $^3J_{5,6b}$ = 5.3 Hz), 3.44 (t, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ = 9.0 Hz), 3.37 (sp, 1H, H5, H4, $^3J_{5,6a}$ = 1.9 Hz), 3.33 (t, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ = 9.7 Hz), 3.16 (t, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ = 9.0 Hz), 2.83–2.76 (m, 1H, CH_2), 2.67–2.57 (m, 1H, CH_2), 1.46 (m, 2H, CH_2), 0.87 (t, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 37LIN34/2013): δ/ppm = 90.2 (C1), 77.5 (C3), 77.4 (C5), 73.7 (C2), 70.6 (C4), 61.5 (C6), 47.6 (CH_2), 22.9 (CH_2), 11.6 (CH_3).

5.5.3.13 1-(*tert*-Butylamino)-1-desoxy-D-glucose (28)

Reagenzien: D-Glucose, *tert*-Butylamin, Methanol, Diethylether.

Durchführung: D-Glucose (1.0 g, 5.6 mmol, 1.0 Äq.) wird in 4 mL Methanol aufgeschlämmt und mit *tert*-Butylamin (4.2 mL, 40 mmol, 7.2 Äq.) für 3 h im Eisbad gerührt. Währenddessen wird schrittweise Methanol (1 mL) hinzugegeben bis eine klare Lösung vorliegt, die eine weitere Stunde gerührt wird. Die Lösung wird im Vakuum eingengt, der Rückstand mit ca. 30 mL Diethylether vermischt und bei 4 °C gelagert. Nach einer Woche bildet sich ein kristalliner Feststoff, der abfiltriert, mit Diethylether (2 × 20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 0.28 g (1.2 mmol), 22 % der Theorie.

Analytik:

1-(*tert*-Butylamino)-1-desoxy-β-D-glucopyranosid (**28βp**)

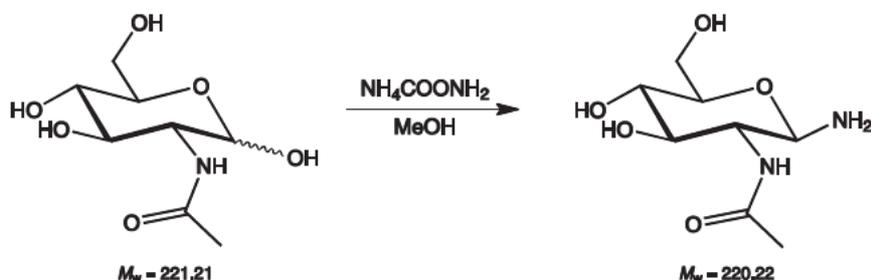
¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 38L5/2013): δ/ppm = 4.12 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 8.8 Hz), 3.84 (dd, 1H, H6a, ³J_{5,6a} = 2.0 Hz, ²J_{6a,6b} = -12.3 Hz), 3.66 (dd, 1H, H6b, ³J_{5,6b} = 5.5 Hz), 3.47 (t, 1H, H3, ³J_{3,4} = 8.8 Hz), 3.40–3.29 (sp, 2H, H4, H5, ³J_{4,5} = 9.6 Hz), 3.08 (t, 1H, H2, ³J_{2,3} = 8.9 Hz), 1.11 (s, 9H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 38L6/2013): δ/ppm = 86.6 (C1), 77.6 (C3), 76.9 (C5), 73.8 (C2), 70.7 (C4), 61.7 (C6), 51.0 (C_{quaternär}), 29.5 (CH₃).

5.5.4 Synthese der 2-Acetamino-1-amino-1,2-dideoxy- β -D-glycosen

Literatur: L. M. Likhoshesterov, O. S. Novikova, V. N. Shibaev, *Dok. Chem.* **2002**, *383*, 89–92.

5.5.4.1 2-Acetamino-1-amino-1,2-dideoxy- β -D-glucose (29)



Reagenzien: 2-Acetamido-2-desoxy-D-glucose, Ammoniumcarbamate, destilliertes Wasser, Methanol, Diethylether.

Durchführung: Zu einer Suspension von Ammoniumcarbamate (1.4 g, 18 mmol, 4.0 Äq) in 12.4 mL Methanol und 0.21 mL Wasser wird 2-Acetamido-2-desoxy-D-glucose (1.0 g, 4.5 mmol, 1.0 Äq) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 48 h bei 37 °C in einem geschlossenen Schlenkolben gerührt, wobei sich leichter Überdruck aufbaut. Die Lösung wird für 10 Tage bei 4 °C gelagert. Der erhaltene weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Methanol (2 × 10 mL) und Diethylether (2 × 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ungefähr ein halbes Gramm dieses Feststoffes wird in 40 mL Methanol suspendiert und kurz auf 50 °C erwärmt, wobei sich eine klare Lösung bildet. Anschließend wird das Lösungsmittelvolumen im Vakuum auf 10 mL reduziert. Dann werden erneut 10 mL Methanol hinzugegeben, die Lösung wird kurz auf 50 °C erwärmt und anschließend wird das Lösungsmittel vollständig entfernt. Der entstandene farblose Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.84 g (3.8 mmol), 84 % der Theorie.

Analytik:

2-Acetamido-1-amino-1,2-dideoxy- β -D-glucose (29 β p)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 27LIN5/2011): δ/ppm = 4.10 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 9.2 Hz), 3.84 (dd, 1H, H6a, $^3J_{5,6a} \approx 1$ Hz, $^2J_{6a,6b}$ = -11.3 Hz), 3.66 (dd, 1H, H6b), 3.57 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ = 10.0 Hz), 3.47 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ = 8.8 Hz), 3.38–3.36 (m, 2H, H4, H5), 2.00 (s, 3H, CH_3).

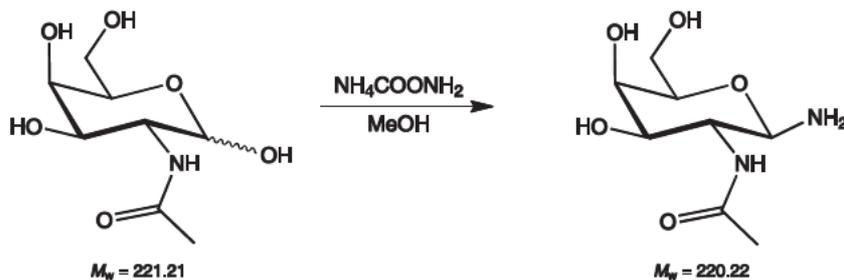
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 27LIN6/2011): δ/ppm = 175.3 (CO), 84.9 (C1), 77.5 (C5), 75.2 (C3), 70.7 (C4), 61.5 (C6), 57.0 (C2), 22.9 (CH_3).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 27LIN15/2011): δ/ppm = 7.68 (d, 1H, NH, $^3J_{\text{NH},2}$ = 8.6 Hz), 4.89 (s, 1H, OH-4), 4.82 (s, 1H, OH-3), 4.43 (s, 1H, NH_2), 4.10 (s, 1H, OH-6), 3.82 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 8.6 Hz), 3.65 (dd, 1H, H6a, $^3J_{5,6a} \approx 1$ Hz, $^2J_{6a,6b}$ = -11.6 Hz), 3.40 (dd, 1H, H6b,

$^3J_{5,6b} = 3.1$ Hz), 3.29 (t, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 8.8$ Hz), 3.23 (sp, 1H, H3), 3.02 (m, 2H, H4, H5), 1.81 (s, 3H, CH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆, 27LIN16/2011): $\delta/\text{ppm} = 169.9$ (CO), 85.6 (C1), 77.6 (C5), 74.9 (C3), 71.1 (C4), 61.4 (C6), 56.8 (C2), 23.1 (CH₃).

5.5.4.2 2-Acetamino-1-amino-1,2-dideoxy- β -D-galactose (30)



Reagenzien: 2-Acetamido-2-desoxy-D-galactose, Ammoniumcarbamat, destilliertes Wasser, Methanol, Diethylether.

Durchführung: Ammoniumcarbamat (1.4 g, 18 mmol, 4.0 Äq) wird in 12.4 mL Methanol und 0.21 mL Wasser suspendiert und 2-Acetamido-2-desoxy-D-galactose (1.0 g, 4.5 mmol, 1.0 Äq) wird hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 48 h bei 37 °C gerührt, wobei sich ein leichter Ammoniakdruck aufbauen sollte. Nach 18 h und 26 h werden jeweils 7 mL Methanol zugegeben, um verdampftes Methanol zu ersetzen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Suspension für 10 Tage bei 4 °C gelagert. Der erhaltene weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Methanol (2 × 10 mL) und Diethylether (2 × 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ungefähr ein halbes Gramm dieses Feststoffes wird in 40 mL Methanol suspendiert und kurz auf 50 °C erwärmt, wobei sich eine klare Lösung bildet. Anschließend wird das Lösungsmittelvolumen im Vakuum auf 10 mL reduziert. Dann werden erneut 10 mL Methanol hinzugegeben, die Lösung wird kurz auf 50 °C erwärmt und anschließend wird das Lösungsmittel vollständig entfernt. Der entstandene farblose Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

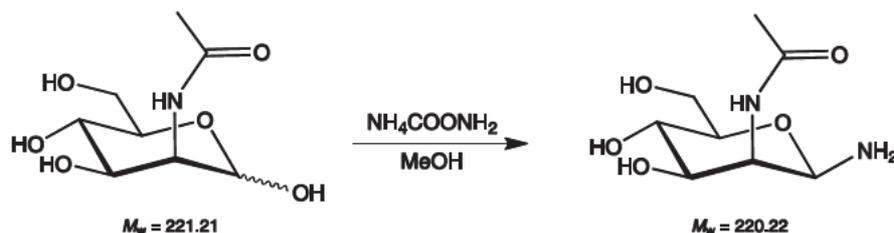
Ausbeute: 0.76 g (3.5 mmol), 77 % der Theorie.

Analytik:

2-Acetamido-1-amino-1,2-dideoxy- β -D-galactose (**30 β p**)

^1H -NMR (400 MHz, D₂O, 31LIN7/2012): $\delta/\text{ppm} = 4.05$ (d, 1H, H1, $^3J_{1,2} = 9.2$ Hz), 3.91 (dd, 1H, H4), 3.78 (t, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 11.1$ Hz), 3.71–3.67 (m, 2H, H6), 3.68 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4} = 3.3$ Hz), 3.62 (ddd, 1H, H5, $^3J_{4,5} = 1.1$ Hz, $^3J_{5,6a} = 7.7$ Hz, $^3J_{5,6b} = 4.5$ Hz), 2.02 (s, 3H, CH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D₂O, 31LIN8/2012): $\delta/\text{ppm} = 175.5$ (CO), 85.2 (C1), 76.6 (C5), 72.3 (C3), 68.6 (C4), 61.8 (C6), 53.8 (C2), 23.0 (CH₃).

5.5.4.3 2-Acetamino-1-amino-1,2-dideoxy- β -D-mannose (31)

Reagenzien: 2-Acetamido-2-desoxy-D-mannose, Ammoniumcarbamate, destilliertes Wasser, Methanol, Diethylether.

Durchführung: Ammoniumcarbamate (4.4 g, 56 mmol, 4.5 Äq) wird in 19 mL Methanol und 0.3 mL Wasser suspendiert und 2-Acetamido-2-desoxy-D-mannose (2.8 g, 13 mmol, 1.0 Äq) wird hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 48 h bei 37 °C gerührt, wobei sich ein leichter Ammoniakdruck aufbauen sollte. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Suspension mit 2-Propanol überschichtet und bei 4 °C gelagert. Der erhaltene weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Methanol (2 × 10 mL) und Diethylether (2 × 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ungefähr ein halbes Gramm dieses Feststoffes wird in 40 mL Methanol suspendiert und kurz auf 50 °C erwärmt, wobei sich eine klare Lösung bildet. Anschließend wird das Lösungsmittelvolumen im Vakuum auf 10 mL reduziert. Dann werden erneut 10 mL Methanol hinzugegeben, die Lösung wird kurz auf 50 °C erwärmt und anschließend wird das Lösungsmittel vollständig entfernt. Der entstandene farblose Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.4 g (6.3 mmol), 50 % der Theorie.

Analytik:

2-Acetamido-1-amino-1,2-dideoxy- β -D-mannose (**31 β p**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 50LIN18/2013): $\delta/\text{ppm} = 4.60$ (d, 1H, H1, $^3J_{1,2} = 1.5$ Hz), 4.37 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 4.4$ Hz), 3.85 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4} = 9.8$ Hz), 3.46 (t, 1H, H4, $^3J_{4,5} = 10.0$ Hz), 3.36 (ddd, 1H, H5, $^3J_{5,6a} = 2.4$ Hz, $^3J_{5,6b} = 4.8$ Hz), 3.86 (dd, 1H, H6a, $^2J_{6a,6b} = -12.2$ Hz), 3.74 (dd, 1H, H6b), 2.07 (s, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 50LIN19/2013): $\delta/\text{ppm} = 176.3$ (CO), 84.0 (C1), 77.8 (C5), 72.9 (C3), 67.4 (C4), 61.2 (C6), 54.5 (C2), 22.5 (CH_3).

5.6 Synthese der Komplexe mit Palladium(II)

5.6.1 (1*S*,2*S*)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol

Reagenzien: (1*S*,2*S*)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol, [Pd(chxn)(OH)₂]-Lösung, 1 M Salzsäure, Kaliumtetrafluoroborat.

Durchführung: (1*S*,2*S*)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol (68 mg, 0.41 mmol, 1.0 Äq) wird in 1 M Salzsäure (0.4 mL, 0.4 mmol, 1 Äq) für 10 min gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wird in einer 0.27 M Lösung von Pd-chxn (1.5 mL, 0.41 mmol, 1.0 Äq) für 21 h bei 4 °C gerührt. Anschließend wird die Lösung mit Aceton überschichtet und bei 4 °C gelagert und nach mehreren Wochen fallen Kristalle von **32** in Form von gelben Stäbchen aus.

Ausbeute: < 5 %

Analytik:

[Pd(chxn)(1*S*,2*S*-1-Ph-Glyc2N1H₋₁-κO¹,κN²)]⁺ (**32**) - 87 %

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 22LIN2/2011): δ/ppm = 142.6, 129.4, 128.9, 127.6 (Ph), 81.8 (C1), 66.3 (C2), 61.9 (C3).

Röntgenstrukturanalyse: [Pd(chxn)(1*S*,2*S*-1-Ph-Glyc2N1H₋₁-κO¹,κN²)]Cl · 3 H₂O (**32**Cl · 3 H₂O),
Raumgruppe *P* 2₁2₁2₁

[Pd(chxn)(1*S*,2*S*-1-Ph-Glyc2N3H₋₁-κN²,κO³)]⁺ (**33**)

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 22LIN2/2011): δ/ppm = 142.2, 129.5, 129.0, 127.3 (Ph), 73.1 (C1), 70.0 (C3), 66.3 (C2).

5.6.2 D-Glycosylamine

Allgemeine Durchführung: In einer 0.45 M, 0.39 M oder 0.33 M Palladium(II)-Fragment-Lösung in Deuteriumoxid (Pd-en, Pd-tmen, Pd-chxn) wird eine Säure (Salpeter- oder Iodsäure) gelöst. Ist das Volumen der Palladium(II)-Lösung so groß, dass eine Auswertung mittels NMR-Spektroskopie aufgrund der zu geringen Konzentration des Zuckers nicht möglich wäre, wird die Lösung auf ein Volumen von ca. 0.5 mL eingeeengt und danach die Säure zugegeben. Anschließend wird das D-Glycosylamin hinzugefügt. Die gelbe Lösung wird (teilweise unter Stickstoffatmosphäre) bei 4 °C gerührt und anschließend bei -25 °C gelagert.

Im Folgenden sind die Mengenangaben für die verwendeten Reagenzien in Tabellen zusammengefasst, um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten. In der ersten Spalte der Tabellen sind die Äquivalente aufgeführt, daneben folgen die Einwaagen der Reagenzien, die Länge der Reaktionszeit und schließlich die Produkte der Reaktion. Die prozentualen Anteile der verschiedenen Komplexe und Zucker verdeutlichen die Zusammensetzung der erhaltenen Lösung.

5.6.2.1 D-Arabinosylamin

Umsetzungen mit Pd-tmen

Reagenzien: D-Arabinosylamin, [Pd(tmen)(OH)₂]-Lösung, Iodsäure (HIO₃).

	¹ C ₄ -α-D-Arap1N	Pd-tmen	HIO ₃	h	Komplex	%
1:1:1.5	50 mg	0.74 mL	88 mg	6	34	94
	0.34 mmol	0.34 mmol	0.50 mmol		D-Arabinose	6
1:2:1.5	50 mg	1.48 mL	88 mg	6	34	47
	0.34 mmol	0.67 mmol	0.50 mmol		35	53

Analytik:

[Pd(tmen)(¹C₄-α-D-Arap1N2H₋₁-κN¹,κO²)]⁺ (**34**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 47LIN16/2011): δ/ppm = 3.87 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 1.8 Hz, ²J_{5a,5b} = -13.0 Hz), 3.71 (m, 1H, H4), 3.63 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 9.2 Hz), 3.58 (dd, 1H, H5b, ³J_{4,5b} = 1.1 Hz), 3.51 (dd, 1H, H3, ³J_{3,4} = 3.1 Hz), 3.37 (dd, 1H, H2, ³J_{2,3} = 9.0 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 47LIN17/2011): δ/ppm = 88.2 (C1), 77.9 (C2), 75.1 (C3), 70.3 (C5), 68.6 (C4).

[{Pd(tmen)}₂(¹C₄-α-D-Arap1N2,3,4H₋₃-1κN¹,κO²:2κ²O^{3,4})]⁺ (**35**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 51LIN5/2011): δ/ppm = 4.18 (dd, 1H, H2, ³J_{2,3} = 9.0 Hz), 3.60 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 1.4 Hz, ²J_{5a,5b} = -12.9 Hz), 3.51 (m, 1H, H4), 3.46 (dd, 1H, H5b, ³J_{4,5b} = 1.3 Hz), 3.45 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 9.2 Hz), 2.75 (sp, 1H, H3).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 51LIN6/2011): δ/ppm = 87.8 (C1), 84.9 (C3), 82.8 (C2), 78.7 (C4), 69.5 (C5).

5.6.2.2 D-Ribosylamin

Umsetzungen mit Pd-en

Reagenzien: D-Ribosylamin, [Pd(en)(OH)₂]-Lösung, Iodsäure (HIO₃).

	α/β -D-Ribp/f1N	Pd-en	HIO ₃	h	Komplex	%
1:1.3:0.7	35 mg	1.05 mL	29 mg	3	37	57
	0.24 mmol	0.32 mmol	0.17 mmol		38	43
1:2:0.7	35 mg	1.57 mL	29 mg	3	36	4
	0.24 mmol	0.47 mmol	0.17 mmol		38	75
					39	12
					Zwei n.i. Spezies	4/5
1:2:1	50 mg	2.24 mL ^a	59 mg	3	36	7
	0.34 mmol	0.67 mmol	0.34 mmol		37	3
					38	59
					39	14
					Komplexe von D-Ribose	5
					Zwei n.i. Spezies	5/7
1:2:1.5	35 mg	1.05 mL	62 mg	3	36	10
	0.24 mmol	0.47 mmol	0.35 mmol		37	42
		0.45 M			38	37
					Zwei n.i. Spezies	8/3

^a) vor Zugabe auf 1 mL eingengt.

Analytik:

[Pd(en)(α -D-Ribf1N2H₁- κ N¹, κ O²)]⁺ (**36**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 19LIN5/2012): δ /ppm = 4.50 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 6.1 Hz), 3.69 (sp, 1H, H4), 3.56 (dd, 1H, H2, ³J_{2,3} = 0.8 Hz), 3.32 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 5.1 Hz), 3.22 (dd, 1H, H5b, ³J_{4,5b} = 7.6 Hz, ²J_{5a,5b} = -11.2 Hz), 3.0 (dd, 1H, H3, ³J_{3,4} = 4.9 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 19LIN6/2012): δ /ppm = 92.2 (C1), 82.9 (C4), 82.1 (C2), 74.6 (C3), 62.7 (C5).

[Pd(en)(β -D-Ribp1N2H₁- κ N¹, κ O²)]⁺ (**37**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 45L13/2012, 4 °C): δ /ppm = 4.19 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 9.2 Hz), 4.0 (sp, 1H, H3, ³J_{3,4} = 2.6 Hz), 3.76 (ddd, 1H, H4, ³J_{4,5a} = 5.4 Hz, ³J_{4,5b} = 11.0 Hz), 3.56 (d, 1H, H5a, ²J_{5a,5b} = -11.1 Hz), 3.45 (dd, 1H, H5b), 3.17 (sp, 1H, H2).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 45L14/2012, 4 °C): δ /ppm = 84.3 (C1), 78.6 (C2), 72.1 (C3), 66.6 (C4), 64.7 (C5).

[{Pd(en)}₂(β -D-Ribp1N2,3,4H₃-1 κ N¹, κ O²:2 κ ²O^{3,4})]⁺ (**38**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 45L13/2012, 4 °C): δ /ppm = 4.16 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 9.5 Hz), 3.95 (sp, 1H, H5b, ³J_{4,5b} = 10.6 Hz, ²J_{5a,5b} = -11.1 Hz), 3.76 (dd, 1H, H3, ³J_{2,3} \approx 2.3 Hz, ³J_{3,4} \approx 2.3 Hz), 3.23 (d, 1H, H4, ³J_{4,5a} = 5.2 Hz), 3.03 (sp, 1H, H2), 2.80 (sp, 1H, H5a).

Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 45L14/2012, 4 °C): δ/ppm = 84.4 (C1), 83.2 (C3), 78.3 (C2), 76.7 (C4), 68.1 (C5).

$[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\alpha\text{-D-Ribp1N2H}_{-1-1}\kappa\text{N}^1,\kappa\text{O}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$ (**39**)

^1H -NMR (400 MHz, D_2O , 19LIN5/2012): δ/ppm = 4.31 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 5.0 Hz), 4.26 (t, 1H, H5a, $^3J_{4,5a}$ = 10.9 Hz, $^2J_{5a,5b}$ = -10.9 Hz), 3.72 (t, 1H, H3, $^3J_{2,3}$ = 3.1 Hz, $^3J_{3,4}$ = 3.1 Hz), 3.41 (dd, 1H, H5b, $^3J_{4,5b}$ = 5.6 Hz), 2.93 (sp, 1H, H2), 2.93–2.89 (sp, 1H, H4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 19LIN6/2012): δ/ppm = 85.0 (C1), 82.0 (C3), 76.0 (C4), 70.9 (C2), 60.6 (C5).

Umsetzungen mit Pd-tmen

Reagenzien: D-Ribosylamin, $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{OH})_2]$ -Lösung, Iodsäure (HIO_3).

	D-Rib1N	Pd-tmen	HIO_3	h	Komplex	%
1:1:0.5	50 mg ^c	0.74 mL ^a	30 mg	2	40	42
	0.34 mmol	0.34 mmol	0.17 mmol		41	4
					43	8
					42	23
					D-Ribp1N	12
			Komplexe von D-Ribose	11		
1:1:1	150 mg ^b	2.28 mL	177 mg	2	40	28
	1.0 mmol	1.0 mmol	1.0 mmol		42	29
					D-Ribose	43
1:1:1	60 mg ^b	0.90 mL	71 mg	7.5	40	33
	0.40 mmol	0.40 mmol	0.40 mmol		42	24
					D-Ribose	43
1:1:1.4	50 mg ^c	0.74 mL	83 mg	6	40	45
	0.34 mmol	0.34 mmol	0.5 mmol		42	35
					D-Ribose	20
1:2:0.7	70 mg ^b	2.13 mL ^a	58 mg	1	40	66
	0.47 mmol	0.94 mmol	0.33 mmol		43	7
					42	11
					D-Ribp1N	16
1:2:1	50 mg ^c	1.49 mL ^a	59 mg	2	41	63
	0.34 mmol	0.67 mmol	0.34 mmol		43	37
1:2:1.4	60 mg ^c	1.78 mL	100 mg	4	40	46
	0.40 mmol	0.80 mmol	0.60 mmol		41	22
					43	32

^{a)} vor Zugabe auf 1 mL eingengt, ^{b)} Edukt α/β -D-Ribp/1N-Gemisch, ^{c)} Edukt reines β -D-Ribp1N.

Analytik:

[Pd(tmen)(β -D-Ribp1N2H₋₁- κ N¹, κ O²)]⁺ (**40**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 50LIN7/2011): δ /ppm = 4.15 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 9.3 Hz), 4.06 (dd, 1H, H3, ³J_{3,4} = 2.4 Hz), 3.74 (ddd, 1H, H4, ³J_{4,5a} = 5.4 Hz), 3.64 (sp, 1H, H5a), 3.56 (t, 1H, H5b, ³J_{4,5b} = 10.9 Hz, ²J_{5a,5b} = -10.9 Hz), 3.29 (dd, 1H, H2, ³J_{2,3} = 2.6 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 50LIN8/2011): δ /ppm = 84.0 (C1), 78.6 (C2), 72.0 (C3), 66.7 (C4), 64.8 (C5).

[{Pd(tmen)}₂(β -D-Ribp1N2,3,4H₋₃-1 κ N¹, κ O²:2 κ ²O^{3,4})]⁺ (**41**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 51LIN19/2011): δ /ppm = 4.62 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 10.8 Hz, ²J_{5a,5b} = -10.8 Hz), 4.10 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 9.3 Hz), 4.01 (sp, 1H, H3, ³J_{3,4} = 2.8 Hz), 3.63 (dd, 1H, H5b, ³J_{4,5b} = 5.8 Hz), 3.25 (dd, 1H, H2, ³J_{2,3} = 2.7 Hz), 3.03 (sp, 1H, H4).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 51LIN20/2011): δ /ppm = 84.0 (C1), 82.6 (C3), 78.6 (C2), 76.9 (C4), 68.1 (C5).

[Pd(tmen)(α -D-Ribp1N2H₋₁- κ N¹, κ O²)]⁺ (**42**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 50LIN7/2011): δ /ppm = 4.47 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 3.0 Hz), 3.85 (sp, 1H, H3 oder H4), 3.76 (sp, 1H, H3 oder H4), 3.55 (sp, 1H, H2), 2.82 (d, 2H, H5, ²J_{5a,5b} = -10.3 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 50LIN8/2011): δ /ppm = 87.5 (C1), 76.7 (C2), 68.5/8 (C3, C4), 62.7 (C5).

[{Pd(tmen)}₂(α -D-Ribp1N2H₋₁-1 κ N¹, κ O²:2 κ ²O^{3,4})]⁺ (**43**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 51LIN19/2011): δ /ppm = 4.86 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 10.8 Hz, ²J_{5a,5b} = -11.5 Hz), 4.55 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 5.3 Hz), 3.86 (dd, 1H, H3, ³J_{2,3} = 3.0 Hz, ³J_{3,4} = 3.0 Hz), 3.62 (dd, 1H, H5b, ³J_{4,5b} = 5.8 Hz), 3.05 (sp, 1H, H4), 2.89 (sp, 1H, H2).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 51LIN20/2011): δ /ppm = 85.0 (C1), 81.0 (C3), 76.3 (C4), 70.0 (C2), 60.8 (C5).

Umsetzung mit Pd-chxn

Reagenzien: D-Ribosylamin, [Pd(chxn)(OH)₂]-Lösung, Iodsäure (HIO₃).

	D-Rib1N	Pd-chxn	HIO ₃	h	Komplex	%
1:2:1	50 mg ^b	1.49 mL ^a	59 mg	2	44	25
	0.34 mmol	0.67 mmol	0.34 mmol		45	55
					mind. drei n.i. Spezies	20

^{a)} vor Zugabe auf 0.5 mL eingengt, ^{b)} Edukt α/β -D-Ribp/f1N-Gemisch.

Analytik:

[Pd(chxn)(β -D-Ribp1N2H₁- κ N¹, κ O²)]⁺ (**44**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 51LIN3/2013, 4 °C): δ /ppm = 3.94 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 9.0 Hz), 3.79 (sp, 1H, H3), 3.54–3.28 (sp, 3H, H4, H5), 3.05 (sp, 1H, H2).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 51LIN4/2013, 4 °C): δ /ppm = 84.2 (C1), 78.6 (C2), 72.1 (C3), 66.7 (C4), 64.8 (C5).

[{Pd(chxn)}₂(β -D-Ribp1N2,3,4H₃-1 κ N¹, κ O²:2 κ ²O^{3,4})]⁺ (**45**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 51LIN3/2013, 4 °C): δ /ppm = 3.97 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 9.4 Hz), 3.92 (t, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 11.3 Hz, ²J_{5a,5b} = -11.2 Hz), 3.79 (m, 1H, H3), 3.37 (dd, 1H, H5b, ³J_{4,5b} = 5.6 Hz), 3.05 (dd, 1H, H2, ³J_{2,3} = 2.6 Hz), 2.91 (sp, 1H, H4).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 51LIN4/2013, 4 °C): δ /ppm = 84.4 (C1), 83.3 (C3), 78.4 (C2), 76.5 (C4), 67.6 (C5).

5.6.2.3 D-Xylosylamin

Umsetzungen mit Pd-tmen

Reagenzien: D-Xylosylamin, [Pd(tmen)(OH)₂]-Lösung, Iodsäure (HIO₃).

	β -D-Xylp1N	Pd-tmen	HIO ₃	h	Komplex	%
1:1:1.5	50 mg	0.74 mL	88 mg	6	46	89
	0.34 mmol	0.34 mmol	0.50 mmol		D-Xylose	5
					β -D-Xylp1N	6
1:2:1.5	50 mg	1.48 mL	88 mg	6	46	54
	0.34 mmol	0.67 mmol	0.50 mmol		47	46
1:3:1.5	50 mg	3.35 mL ^a	89 mg	2	46	36
	0.34 mmol	1.01 mmol	0.50 mmol		47	64

^a) vor Zugabe auf 0.5 mL eingengt.

Analytik:

[Pd(tmen)(β -D-Xylp1N2H₁- κ N¹, κ O²)]⁺ (**46**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 48LIN1/2011): δ /ppm = 3.87 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 5.5 Hz, ²J_{5a,5b} = -11.4 Hz), 3.83 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 9.0 Hz), 3.48 (ddd, 1H, H4), 3.30 (t, 1H, H3, ³J_{3,4} = 9.0 Hz), 3.27 (dd, 1H, H5b, ³J_{4,5b} = 9.8 Hz), 3.20 (t, 1H, H2, ³J_{2,3} = 9.1 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 48LIN2/2011): δ /ppm = 88.4 (C1), 80.9 (C2), 77.8 (C3), 69.6 (C4), 68.5 (C5).

$[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\beta\text{-D-Xylp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$ (**47**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 50LIN1/2011): δ/ppm = 3.64 (dd, 1H, H5a, $^3J_{4,5a}$ = 3.7 Hz, $^2J_{5a,5b}$ = -9.9 Hz), 3.57 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 8.2 Hz), 3.18 (sp, 1H, H4), 3.16 (sp, H1, H3), 3.14 (dd, 1H, H5b), 3.13 (t, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ = 8.5 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, D_2O , 50LIN2/2011): δ/ppm = 88.7 (C1), 88.3 (C3), 83.0 (C2), 79.0 (C4), 68.1 (C5).

5.6.2.4 D-Lyxosylamin

Umsetzung mit Pd-en

Reagenzien: D-Lyxosylamin, $[\text{Pd}(\text{en})(\text{OH})_2]$ -Lösung, Iodsäure (HIO_3).

	D-Lyx1N	Pd-en	HIO_3	h	Komplex	%
1:2.4:1.5	55 mg	3.0 mL ^a	97 mg	4	48	54
	0.37 mmol	0.9 mmol	0.55 mmol		49	26
					50	15
					Komplexe von D-Lyxose	5

^{a)} vor Zugabe auf 0.5 mL eingengt.

Analytik:

$[\text{Pd}(\text{en})(^1\text{C}_4\text{-}\beta\text{-D-Lyxp1N2,3H}_{-2}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^3)]^+$ (**48**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 10LIN1/2013, 4 °C): δ/ppm = 6.98 (dd, 1H, H5a, $^3J_{4,5a}$ = 2.7 Hz, $^2J_{5a,5b}$ = -13.5 Hz), 3.99 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 5.5 Hz), 3.46 (m, 2H, H5b, H4, $^3J_{4,5b}$ = 1.9 Hz), 3.40–3.32 (sp, H2), 2.80 (dd, 1H, H3, $^3J_{2,3}$ = $^3J_{3,4}$ = 3.5 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, D_2O , 10LIN2/2013, 4 °C): δ/ppm = 83.7 (C1), 71.7 (C4), 70.6 (C2), 69.2 (C3), 59.4 (C5).

$[\text{Pd}(\text{en})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Lyxp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**49**)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, D_2O , 10LIN2/2013, 4 °C): δ/ppm = 84.4 (C1), 75.8 (C2), 72.3 (C3), 69.3 (C4), 67.9 (C5).

$[\text{Pd}(\text{en})(\beta\text{-D-Lyxp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**50**)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, D_2O , 10LIN2/2013, 4 °C): δ/ppm = 87.9 (C1), 75.1 (C2), 71.3 (C3), 67.6 (C4), 63.6 (C5).

Experimenteller Teil

Umsetzungen mit Pd-tmen

Reagenzien: D-Lyxosylamin, [Pd(tmen)(OH)₂]-Lösung, Iodsäure (HIO₃), konzentrierte Salpetersäure (HNO₃).

	D-Lyx1N	Pd-tmen	HIO ₃	h	Komplex	%
1:1:1	50 mg	0.74 mL	0.023 mL	17	51	63
	0.34 mmol	0.34 mmol	0.34 mmol		52	16
			HNO ₃		D-Lyxose	21
1:2:1.5	50 mg	1.48 mL	88 mg	6	51	55
	0.34 mmol	0.67 mmol	0.50 mmol		52	25
					Komplexe von D-Lyxose	11
					eine n.i. Spezies	4
				53	5	
1:2.3:1.7	40 mg	2.0 mL ^a	80 mg	4	51	63
	0.27 mmol	0.6 mmol	0.46 mmol		52	21
					Komplexe von D-Lyxose	2
					eine n.i. Spezies	10
				53	4	
1:2.4:1.5	100 mg	3.72 mL	177 mg	3	51	47
	0.67 mmol	1.64 mmol	1.01 mmol		52	31
					Komplexe von D-Lyxose	2
				eine n.i. Spezies	11	
				53	9	
				13	51	46
				52	23	
				Komplexe von D-Lyxose	31	
1:2.9:2	50 mg	2.22 mL	118 mg	12	51	32
	0.34 mmol	0.98 mmol	0.67 mmol		52	24
					Komplexe von D-Lyxose	20
					β-D-Lyxp1N	18
				53	6	
1:3:2	50 mg	2.22 mL	50 mg	12	51	52
	0.34 mmol	1.01 mmol	0.34 mmol		52	40
					D-Lyxose	3
					eine n.i. Spezies	5
1:3.3:2.5	60 mg	4.47 mL ^a	180 mg	2	51	46
	0.40 mmol	1.34 mmol	1.0 mmol		52	45
					eine n.i. Spezies	4
					53	5

^{a)} vor Zugabe auf 0.5 mL eingengt.

Analytik:

[Pd(tmen)(¹C₄-α-D-Lyx_p1N2H₋₁-κN¹,κO²)]⁺ (**51**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 45LIN3/2011): δ/ppm = 4.03 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 9.4 Hz), 4.00 (dd, 1H, H3, ³J_{3,4} = 3.4 Hz), 3.84 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 1.6 Hz, ²J_{5a,5b} = -13.1 Hz), 3.72 (dt, 1H, H5b, ³J_{4,5b} = 1.3 Hz), 3.58 (m, 1H, H4), 3.42 (dd, 1H, H2, ³J_{2,3} = 3.1 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 45LIN4/2011): δ/ppm = 84.1 (C1), 75.8 (C2), 72.3 (C3), 69.1 (C4), 68.0 (C5).

[Pd(tmen)(β-D-Lyx_p1N2H₋₁-κN¹,κO²)]⁺ (**52**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 49LIN1/2011): δ/ppm = 4.56 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 4.1 Hz), 4.07 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 2.8 Hz, ²J_{5a,5b} = -12.6 Hz), 3.90 (dd, 1H, H4), 3.73 (dd, 1H, H3, ³J_{3,4} = 6.1 Hz), 3.49 (t, 1H, H2, ³J_{2,3} = 3.8 Hz), 3.43–3.40 (sp, 1H, H5b).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 49LIN2/2011): δ/ppm = 87.1 (C1), 72.4 (C2), 70.7 (C3), 68.5 (C4), 62.5 (C5).

[{Pd(tmen)}₂(D-Lyxa1N2H₋₁-1κN¹,κO²:2κ²O^{3,4})]⁺ (**53**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 10LIN3/2013): δ/ppm = 8.40 (s, 1H, H1), 4.43 (d, 1H, H2, ³J_{2,3} = 7.3 Hz), 3.02 (d, 1H, H3, ³J_{2,3} = 7.8 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 10LIN4/2013): δ/ppm = 198.6 (C1), 88.7 (C3), 88.1 (C2).

Umsetzung mit Pd-chxn

Reagenzien: D-Lyxosylamin, [Pd(chxn)(OH)₂]-Lösung, Iodsäure (HIO₃).

	D-Lyx1N	Pd-chxn	HIO ₃	h	Komplex	%
1:2.7:2	50 mg	3.0 mL ^a	118 mg	6	54	64
	0.34 mmol	0.9 mmol	0.67 mmol		55	24
					56	12

^{a)} vor Zugabe auf 0.5 mL eingengt.

Analytik:

[Pd(chxn)(¹C₄-α-D-Lyx_p1N2H₋₁-κN¹,κO²)]⁺ (**54**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 16LIN8/2013, 4 °C): δ/ppm = 4.06 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 9.5 Hz), 3.99 (t, 1H, H3, ³J_{3,4} = 3.3 Hz), 3.83 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 1.0 Hz, ²J_{5a,5b} = -13.3 Hz), 3.70 (dt, 1H, H5b), 3.58 (m, 1H, H4), 3.41 (dd, 1H, H2, ³J_{2,3} = 3.0 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 16LIN9/2013, 4 °C): δ/ppm = 84.5 (C1), 75.8 (C2), 72.4 (C3), 69.5 (C4), 68.0 (C5).

[Pd(chxn)(β-D-Lyx_p1N2H₋₁-κN¹,κO²)]⁺ (**55**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 16LIN8/2013, 4 °C): δ/ppm = 4.52 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 3.4 Hz), 4.03 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 3.5 Hz, ²J_{5a,5b} = -12.2 Hz), 3.88 (ddd, 1H, H4), 3.76 (dd, 1H, H3), 3.65 (t, 1H, H2, ³J_{2,3} = 3.4 Hz), 3.35 (dd, 1H, H5b, ³J_{4,5b} = 6.2 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 16LIN9/2013, 4 °C): δ/ppm = 87.8 (C1), 74.3 (C2), 71.2 (C3), 67.9 (C4), 63.6 (C5).

$[\text{Pd}(\text{chxn})(^1\text{C}_4\text{-}\beta\text{-D-Lyxp1N3H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^3)]^+$ (**56**)

^1H -NMR (400 MHz, D_2O , 16LIN8/2013, 4 °C): δ/ppm = 7.30 (dd, 1H, H5a, $^3J_{4,5a}$ = 1.7 Hz, $^2J_{5a,5b}$ = -13.6 Hz), 4.20 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 5.7 Hz), 3.69 (sp, 2H, H4, H5b), 3.55 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ = 4.1 Hz), 2.99 (t, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ = 3.8 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 16LIN9/2013, 4 °C): δ/ppm = 84.1 (C1), 71.9 (C4), 70.6 (C2), 69.5 (C3), 59.7 (C5).

5.6.2.5 D-Glucosylamin

Umsetzungen mit Pd-tmen

Reagenzien: D-Glucosylamin, $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{OH})_2]$ -Lösung, Iodsäure (HIO_3).

	$\beta\text{-D-Glcp1N}$	Pd-tmen	HIO_3	h	Komplex	%
1:1:1.5	50 mg 0.28 mmol	0.62 mL 0.28 mmol	74 mg 0.42 mmol	6	57	100
1:2:1.5	50 mg 0.28 mmol	1.24 mL 0.56 mmol	74 mg 0.42 mmol	6	57 58	57 43
1:3:1.5	50 mg 0.28 mmol	1.85 mL ^a 0.84 mmol	74 mg 0.42 mmol	2	57 58	65 35

^{a)} vor Zugabe auf 0.5 mL eingeeengt.

Analytik:

$[\text{Pd}(\text{tmen})(\beta\text{-D-Glcp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**57**)

^1H -NMR (400 MHz, D_2O , 48LIN9/2011): δ/ppm = 3.88 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 9.1 Hz), 3.82 (dd, 1H, H6a, $^3J_{5,6a}$ = 2.0 Hz, $^2J_{6a,6b}$ = -12.3 Hz), 3.67 (dd, 1H, H6b, $^3J_{5,6b}$ = 5.6 Hz), 3.41 (ddd, 1H, H5, $^3J_{4,5}$ = 9.5 Hz), 3.36 (t, 1H, H3, $^3J_{2,3}$ = 9.0 Hz), 3.25 (d, 1H, H4, $^3J_{3,4}$ = 9.5 Hz), 3.19 (t, 1H, H2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 48LIN10/2011): δ/ppm = 87.7 (C1), 80.9 (C2), 79.1 (C5), 77.6 (C3), 69.9 (C4), 61.3 (C6).

$[\{\text{Pd}(\text{tmen})\}_2(\beta\text{-D-Glcp1N2H}_{-1}\text{-}1\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$ (**58**)

^1H -NMR (400 MHz, D_2O , 50LIN13/2011): δ/ppm = 3.74 (dd, 1H, H6a, $^3J_{5,6a}$ = 2.0 Hz, $^2J_{6a,6b}$ = -12.4 Hz), 3.62 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 9.3 Hz), 3.51 (dd, 1H, H6b, $^3J_{5,6b}$ = 6.7 Hz), 3.32 (sp, 1H, H5), 3.29 (sp, 1H, H3), 3.10 (t, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ = 8.9 Hz), 2.90 (sp, 1H, H4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 50LIN14/2011): δ/ppm = 88.5 (C3), 88.3 (C1), 83.1 (C2), 79.3 (C4), 79.1 (C5), 62.7 (C6).

5.6.2.6 D-Mannosylamin

Umsetzungen mit Pd-tmen

Reagenzien: D-Mannosylamin, [Pd(tmen)(OH)₂]-Lösung, Iodsäure (HIO₃).

	β-D-Manp1N	Pd-tmen	HIO ₃	h	Komplex	%
1:1:1	59 mg	0.73 mL	58 mg	2	59	85
	0.33 mmol	0.33 mmol	0.33 mmol		D-Mannose	15
1:2.8:1.5	43 mg	1.48 mL	63 mg	3	59	97
	0.24 mmol	0.67 mmol	0.36 mmol		D-Mannose	3

Analytik:

[Pd(tmen)(β-D-Manp1N2H₁-κN¹,κO²)]⁺ (**59**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 46LIN1/2011): δ/ppm = 4.43 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 1.2 Hz), 3.97 (dd, 1H, H6a, ³J_{5,6a} = 2.2 Hz, ²J_{6a,6b} = -12.2 Hz), 3.91 (dd, 1H, H2, ³J_{2,3} = 3.2 Hz), 3.86 (dd, 1H, H6b, ³J_{5,6b} = 6.6 Hz), 3.68 (t, 1H, H4, ³J_{3,4} = ³J_{4,5} = 9.7 Hz), 3.51 (dd, 1H, H3), 3.36 (dd, 1H, H5).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 46LIN2/2011): δ/ppm = 89.1 (C1), 79.0 (C2), 78.5 (C5), 72.9 (C3), 67.6 (C4), 61.9 (C6).

5.6.2.7 D-Galactosylamin

Umsetzungen mit Pd-tmen

Reagenzien: D-Galactosylamin, [Pd(tmen)(OH)₂]-Lösung, Iodsäure (HIO₃).

	β-D-Galp1N	Pd-tmen	HIO ₃	h	Komplex	%
1:1:1	53 mg	0.65 mL	52 mg	5	60	100
	0.30 mmol	0.30 mmol	0.30 mmol			
1:2:1.5	50 mg	1.24 mL	73 mg	5	60	93
	0.28 mmol	0.56 mmol	0.42 mmol		61	7
1:3:1.5	50 mg	1.90 mL ^d	73 mg	5	61	100
	0.28 mmol	0.84 mmol	0.42 mmol			

^d) nach der Reaktion eingengt.

Analytik:

[Pd(tmen)(β-D-Galp1N2H₁-κN¹,κO²)]⁺ (**60**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 47LIN1/2011): δ/ppm = 3.71 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 8.7 Hz), 3.70 (sp, 2H, H6), 3.68 (dd, 1H, H4, ³J_{4,5} = 3.5 Hz), 3.63 (dd, 1H, H5, ³J_{5,6a} = 6.3 Hz, ³J_{5,6b} = 1.1 Hz), 3.48 (dd, 1H, H3, ³J_{3,4} = 3.1 Hz), 3.36 (t, 1H, H2, ³J_{2,3} = 9.4 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 47LIN2/2011): δ/ppm = 88.0 (C1), 79.2 (C5), 78.0 (C2), 75.1 (C3), 69.0 (C4), 61.7 (C6).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 22L1/2012): δ/ppm = 4.34 (t, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ = 9.1 Hz), 3.71 (dd, 1H, H6a, $^3J_{5,6a}$ = 7.1 Hz, $^2J_{6a,6b}$ = -11.9 Hz), 3.64 (dd, 1H, H6b, $^3J_{5,6b}$ = 3.4 Hz), 3.56 (sp, 1H, H4), 3.55 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 9.2 Hz), 3.48 (ddd, 1H, H5, $^3J_{4,5}$ = 3.3 Hz), 2.71 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ = 4.1 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, D_2O , 22L2/2012): δ/ppm = 87.7 (C1), 85.4 (C3), 83.1 (C2), 79.7 (C4), 77.8 (C5), 61.8 (C6).

5.6.3 N-Alkyl-glycosylamine

Allgemeine Durchführung: Die 0.45 M, 0.39 M oder 0.33 M Palladium(II)-Fragment-Lösungen in Deuteriumoxid (Pd-en, Pd-tmen, Pd-chxn) werden eingefroren und im Vakuum auf ca. 0.5 mL Lösungsmittelvolumen eingengt. Dies führt später zu einer höheren Konzentration des Zuckers in der Lösung und erleichtert so die Auswertung mittels NMR-Spektroskopie.

In der Palladium(II)-Fragment-Lösung wird Iodsäure gelöst und für wenige Minuten gerührt. Anschließend wird das N-Alkyl-glycosylamin hinzugefügt, die gelbe Lösung bei 4 °C gerührt und danach bei -25 °C gelagert.

Im Folgenden sind die Mengenangaben für die verwendeten Reagenzien in Tabellen zusammengefasst um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten. In der ersten Spalte der Tabellen sind die Äquivalente aufgeführt, daneben folgen die Einwaagen der Reagenzien, die Länge der Reaktionszeit und schließlich die Produkte der Reaktion. Die prozentualen Anteile der verschiedenen Komplexe und Zucker verdeutlichen die Zusammensetzung der erhaltenen Lösungen.

5.6.3.1 1-Methylamino-1-desoxy-D-arabinose

Umsetzung mit Pd(en)

Reagenzien: 1-Methylamino-D-arabinose (**16**), $[\text{Pd}(\text{en})(\text{OH})_2]$ -Lösung, Iodsäure.

	D-Ara1NMe	Pd-en	HIO_3	h	Komplex	%
1:0.8:0.8	60 mg	1.04 mL	55 mg	3	62	83
	0.37 mmol	0.31 mmol	0.31 mmol		16	6
					D-Arabinose	11

Analytik:



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 36LIN7/2013, 4 °C): δ/ppm = 3.70 (dd, 1H, H5a, $^3J_{4,5a}$ = 2.0 Hz, $^2J_{5a,5b}$ = -12.8 Hz), 3.54 (d, 1H, H4), 3.42 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 8.9 Hz), 3.43–3.38 (sp, 1H, H5b), 3.31 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ = 3.5 Hz, $^3J_{2,3}$ = 9.7 Hz), 3.13 (t, 1H, H2), 2.44 (s, 3H, CH_3).

Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 36LIN8/2013, 4 °C): $\delta/\text{ppm} = 94.7$ (C1), 77.2 (C2), 75.3 (C3), 70.5 (C5), 69.0 (C4), 36.9 (CH_3).

Umsetzung mit Pd-tmen

Reagenzien: 1-Methylamino-D-arabinose (**16**), $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{OH})_2]$ -Lösung, Iodsäure.

	D-Ara1NMe	Pd-tmen	HIO_3	h	Komplex	%
1:0.8:0.8	60 mg	1.04 mL	55 mg	3	63	44
	0.37 mmol	0.31 mmol	0.31 mmol		16	9
					D-Arabinose	19
					zwei n.i. Spezies	28

Analytik:

$[\text{Pd}(\text{tmen})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1NMe2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**63**)

^1H -NMR (400 MHz, D_2O , 36LIN9/2013, 4 °C): $\delta/\text{ppm} = 3.72$ (dd, 1H, H5a, $^3J_{4,5a} = 2.0$ Hz, $^2J_{5a,5b} = -12.8$ Hz), 3.53 (sp, 1H, H4), 3.39 (dd, 1H, H5b, $^3J_{4,5b} = 1.3$ Hz), 3.30 (dd, 1H, H3, $^3J_{2,3} = 9.8$ Hz, $^3J_{3,4} = 2.8$ Hz), 3.30–3.20 (sp, 1H, H2), 3.24 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2} = 9.2$ Hz), 2.45 (sp, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 36LIN10/2013, 4 °C): $\delta/\text{ppm} = 96.3$ (C1), 77.2 (C2), 75.1 (C3), 70.5 (C5), 68.8 (C4), 37.4 (CH_3).

Umsetzung mit Pd-chxn

Reagenzien: 1-Methylamino-D-arabinose (**16**), $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{OH})_2]$ -Lösung, Iodsäure.

	D-Ara1NMe	Pd-chxn	HIO_3	h	Komplex	%
1:0.8:0.8	60 mg	0.69 mL	55 mg	3	64	65
	0.37 mmol	0.31 mmol	0.31 mmol		16	10
					D-Arabinose	10
					zwei n.i. Spezies	15

Analytik:

$[\text{Pd}(\text{chxn})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1NMe2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**64**)

^1H -NMR (400 MHz, D_2O , 41LIN1/2013): $\delta/\text{ppm} = 3.89$ (dd, 1H, H5a, $^3J_{4,5a} = 2.0$ Hz, $^2J_{5a,5b} = -12.8$ Hz), 3.72 (d, 1H, H4), 3.60 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2} = 8.9$ Hz), 3.60–3.55 (sp, 1H, H5b, $^3J_{4,5b} = 1.0$ Hz), 3.49 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4} = 3.6$ Hz, $^3J_{2,3} = 9.7$ Hz), 3.31 (t, 1H, H2), 2.49 (s, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 37LIN28/2013): $\delta/\text{ppm} = 94.6$ (C1), 77.1 (C2), 75.3 (C3), 70.5 (C5), 69.0 (C4), 36.3 (CH_3).

5.6.3.2 1-Ethylamino-1-desoxy-D-arabinose

Umsetzung mit Pd-en

Reagenzien: 1-Ethylamino-D-arabinose (**17**), [Pd(en)(OH)₂]-Lösung, Iodsäure.

	D-Ara1NEt	Pd-en	HIO ₃	h	Komplex	%
1:1.1:1	60 mg	1.13 mL	60 mg	3	65	66
	0.34 mmol	0.37 mmol	0.34 mmol		66	26
					67	8

Analytik:

[Pd(en)(¹C₄-α-D-Arap1NEt2H₁-κN¹,κO²)]⁺ (**65**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 42LIN5/2013, 4 °C): δ/ppm = 3.69 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 1.7 Hz), 3.54 (sp, 1H, H4), 3.47 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 8.8 Hz), 3.41 (dd, 1H, H5b, ³J_{4,5b} = 0.9 Hz, ²J_{5a,5b} = -13.0 Hz), 3.30 (dd, 1H, H3, ³J_{3,4} = 2.0 Hz), 3.20 (t, 1H, H2, ³J_{2,3} = 9.3 Hz), 2.69 (dq, 1H, CH₂), 2.32 (dd, 1H, CH₂), 1.16 (t, 3H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 42LIN6/2013, 4 °C): δ/ppm = 90.0 (C1), 77.0 (C2), 75.4 (C3), 70.5 (C5), 68.9 (C4), 42.4 (CH₂), 12.9 (CH₃).

[{Pd(en)}₂(¹C₄-α-D-Arap1NEt2,3,4H₃-1κN¹,κO²:2κ²O^{3,4})]⁺ (**66**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 42LIN5/2013, 4 °C): δ/ppm = 3.78 (t, 1H, H2, ³J_{2,3} = 9.0 Hz), 3.35 (sp, 1H, H4), 3.33 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} ≈ 8–9 Hz), 2.63 (dd, 1H, H3, ³J_{3,4} = 4.0 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 42LIN6/2013, 4 °C): δ/ppm = 89.8 (C1), 85.2 (C3), 80.7 (C2), 79.2 (C4), 69.6 (C5), 46.7 (CH₂), 11.5 (CH₃).

[Pd(en)(D-Araα1NEt2H₁-κN¹,κO²)]⁺ (**67**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 42LIN5/2013, 4 °C): δ/ppm = 7.75 (s, 1H, H1), 4.58 (sp, 1H, H2), 3.61 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 1.9 Hz, ²J_{5a,5b} = -11.0 Hz), 3.54 (sp, 2H, H3, H4), 3.49 (sp, 1H, H5b), 3.17 (sp, 2H, CH₂).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 42LIN6/2013, 4 °C): δ/ppm = 186.0 (C1), 86.0 (C2), 71.9 (C3), 71.7 (C4), 63.4 (C5), 55.5 (CH₂), 15.0 (CH₃).

Umsetzung mit Pd-tmen

Reagenzien: 1-Ethylamino-D-arabinose (**17**), [Pd(tmen)(OH)₂]-Lösung, Iodsäure.

	D-Ara1NEt	Pd-tmen	HIO ₃	h	Komplex	%
1:1.5:1	60 mg	1.13 mL	60 mg	3	68	30
	0.34 mmol	0.51 mmol	0.34 mmol		69	39
					Komplexe von D-Arabinose	13
					D-Arabinose	2
					drei n.i. Spezies	16

Analytik:

[Pd(tmen)(¹C₄-α-D-Arap1NEt2H₁-κN¹,κO²)]⁺ (**68**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 38L19/2013): δ/ppm = 3.90 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 1.7 Hz, ²J_{5a,5b} = -13.0 Hz), 3.72 (m, 1H, H4), 3.63 (dd, 1H, H5b, ³J_{4,5b} = 0.9 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 38L20/2013): δ/ppm = 91.2 (C1), 77.2 (C2), 75.2 (C3), 70.6 (C5), 68.6 (C4), 41.9 (CH₂), 13.6 (CH₃).

[{Pd(tmen)}₂(¹C₄-α-D-Arap1NEt2,3,4H₃-1κN¹,κO²:2κ²O^{3,4})]⁺ (**69**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 38L19/2013): δ/ppm = 3.36 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 9.2 Hz), 4.25 (t, 1H, H2, ³J_{2,3} = 8.9 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 38L20/2013): δ/ppm = 90.8 (C1), 85.1 (C3), 81.8 (C2), 79.0 (C4), 69.7 (C5), 49.5–48.5 (CH₂), 13.5 (CH₃).

Umsetzung mit Pd-chxn

Reagenzien: 1-Ethylamino-D-arabinose (**17**), [Pd(chxn)(OH)₂]-Lösung, Iodsäure.

	D-Ara1NEt	Pd-chxn	HIO ₃	h	Komplex	%
1:1:1	60 mg	0.75 mL	60 mg	3	70	74
	0.34 mmol	0.34 mmol	0.34 mmol		71	7
					17	11
					D-Arabinose	8

Analytik:

[Pd(chxn)(¹C₄-α-D-Arap1NEt2H₁-κN¹,κO²)]⁺ (**70**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 42LIN7/2013, 4 °C): δ/ppm = 3.69 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 1.0 Hz), 3.54 (sp, 1H, H4), 3.48 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 8.7 Hz), 3.42 (dd, 1H, H5b, ³J_{4,5b} = 1.4 Hz, ²J_{5a,5b} = -13.0 Hz), 3.32 (dd, 1H, H3, ³J_{3,4} = 3.5 Hz), 3.21 (t, 1H, H2, ³J_{2,3} = 9.2 Hz), 2.72 (q, 1H, CH₂), 2.37 (q, 1H, CH₂), 1.19 (t, 3H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 42LIN8/2013, 4 °C): δ/ppm = 90.1 (C1), 77.0 (C2), 75.4 (C3), 70.4 (C5), 68.9 (C4), 42.3 (CH₂), 13.0 (CH₃).

[Pd(chxn)(D-Araa1NEt2H₁-κN¹,κO²)]⁺ (**71**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 42LIN7/2013, 4 °C): δ/ppm = 7.76 (s, 1H, H1), 3.61 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 2.0 Hz, ²J_{5a,5b} = -10.8 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 42LIN8/2013, 4 °C): δ/ppm = 185.9 (C1), 86.0 (C2), 72.0 (C3), 71.7 (C4), 63.4 (C5), 55.3 (CH₂), 14.9 (CH₃).

5.6.3.3 1-Methylamino-1-desoxy-D-lyxose

Umsetzung mit Pd-en

Reagenzien: 1-Methylamino-D-lyxose (**21**), [Pd(en)(OH)₂]-Lösung, Iodsäure.

	D-Lyx1NMe	Pd-en	HIO ₃	h	Komplex	%
1:1:1	60 mg	1.23 mL	65 mg	3	72	8
	0.37 mmol	0.37 mmol	0.37 mmol		73	32
					74	33
					mind. vier n.i. Spezies	27

Analytik:

[Pd(en)(¹C₄-α-D-Lyxp1NMe2H₁-κN¹,κO²)]⁺ (**72**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 44LIN2/2013, RT): δ/ppm = 3.99 (t, 1H, H3, ³J_{3,4} = 3.3 Hz), 3.93 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 9.8 Hz), 3.62 (sp, 1H, H4), 3.43 (dd, 1H, H2), 2.14–2.30 (CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 36LIN2/2013, 4 °C): δ/ppm = 90.9 (C1), 75.2 (C2), 72.2 (C3), 69.6 (C4), 67.5 (C5), ~36 (CH₃).

[Pd(en)(β-D-Lyxp1NMe2H₁-κN¹,κO²)]⁺ (**73**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 44LIN2/2013, RT): δ/ppm = 4.44 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 4.9 Hz), 3.96 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 2.2 Hz), 3.90 (sp, 1H, H4), 3.85 (sp, 1H, H3), 3.60 (sp, 1H, H2), 3.49 (dd, 1H, H5b, ²J_{5a,5b} = -12.9 Hz, ³J_{4,5b} = 3.0 Hz), 2.14–2.30 (CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 36LIN2/2013, 4 °C): δ/ppm = 92.8 (C1), 70.4 (C2), 70.0 (C3), 68.6 (C4), 60.9 (C5), ~36 (CH₃).

[Pd(en)(D-Lyxa1NMe2H₁-κN¹,κO²)]⁺ (**74**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 44LIN2/2013, RT): δ/ppm = 8.08 (t, 1H, H1, ³J_{1,2} = 1.2 Hz), 4.58 (m, 1H, H2), 3.83–3.79 (sp, 1H, H4), 3.75 (dd, 1H, H3), 3.65 (sp, 1H, H5), 3.25 (t, 1H, CH₃).

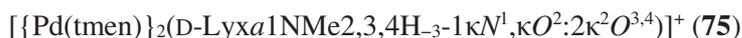
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 36LIN2/2013, 4 °C): δ/ppm = 187.7 (C1), 86.4 (C2), 74.5 (C3), 71.1 (C4), 63.2 (C5), 48.7 (CH₃).

Umsetzung mit Pd-tmen

Reagenzien: 1-Methylamino-D-lyxose (**21**), [Pd(tmen)(OH)₂]-Lösung, Iodsäure.

	D-Lyx1NMe	Pd-tmen	HIO ₃	h	Komplex	%
1:1.5:1	55 mg	1.12 mL	60 mg	3	75	50
	0.34 mmol	0.50 mmol	0.34 mmol		Komplexe von D-Lyxose drei n.i. Spezies	35 15

Analytik:



¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 36LIN3/2013, 4 °C): δ/ppm = 8.07 (t, 1H, H1, ³J_{1,2} = 1.2 Hz), 4.27 (d, 1H, H2, ³J_{2,3} = 7.6 Hz), 3.03 (sp, 1H, H3), 2.92 (sp, 1H, H4), 3.59–3.45 (sp, 1H, H5a), 3.41–3.25 (sp, 1H, H5b), 3.09 (t, 1H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 36LIN4/2013, 4 °C): δ/ppm = 194.1 (C1), 88.7 (C3), 85.6 (C2), 81.2 (C4), 64.9 (C5), 48.8 (CH₃).

Umsetzung mit Pd-chxn

Reagenzien: 1-Methylamino-D-lyxose (**21**), [Pd(chxn)(OH)₂]-Lösung, Iodsäure.

	D-Lyx1NMe	Pd-chxn	HIO ₃	h	Komplex	%
1:1:1	55 mg	0.75 mL	59 mg	3	76	29
	0.34 mmol	0.34 mmol	0.34 mmol		77	29
					78	29
					vier n.i. Spezies	13

Analytik:



¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 44LIN1/2013): δ/ppm = 4.01 (t, 1H, H3, ³J_{3,4} = 3.0 Hz), 3.97 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 1.6 Hz, ²J_{5a,5b} = -13.0 Hz), 3.95 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 9.4 Hz), 3.86–3.80 (sp, 1H, H5b, ³J_{4,5b} = 1.0 Hz), 3.64 (sp, 1H, H4), 3.43 (dd, 1H, H2, ³J_{2,3} = 3.0 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 36LIN6/2013, 4 °C): δ/ppm = 90.8 (C1), 75.3 (C2), 72.3 (C3), 69.6 (C4), 67.9 (C5), 36.7 (CH₃).



¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 44LIN1/2013): δ/ppm = 4.46 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 5.0 Hz), 3.97 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 1.6 Hz, ²J_{5a,5b} = -13.0 Hz), 3.92 (sp, 1H, H4, ³J_{3,4} = 4.8 Hz), 3.87–3.85 (sp, 1H, H3), 3.76 (sp, 1H, H5b, ³J_{4,5b} = 2.4 Hz), 3.60 (t, 1H, H2, ³J_{2,3} = 3.5 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 36LIN6/2013, 4 °C): δ/ppm = 92.9 (C1), 70.3 (C2), 70.0 (C3), 68.7 (C4), 60.7 (C5), 36.9 (CH₃).

[Pd(chxn)(D-Lyx α 1NMe2H $_{-1-\kappa N^1, \kappa O^2}$)]⁺ (**78**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 44LIN1/2013): δ /ppm = 8.08 (s, 1H, H1), 4.59 (d, 1H, H2, ³J_{2,3} = 5.4 Hz), 3.77 (sp, 1H, H3/H4), 3.24 (s, 1H, H3/H4).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 36LIN6/2013, 4 °C): δ /ppm = 187.8 (C1), 86.6 (C2), 74.8 (C3), 71.3 (C4), 63.3 (C5), 48.6 (CH₃).

5.6.3.4 1-Ethylamino-1-desoxy-D-lyxose

Umsetzung mit Pd-en

Reagenzien: 1-Ethylamino-D-lyxose (**22**), [Pd(en)(OH)₂]-Lösung, Iodsäure.

	D-Lyx1NEt	Pd-en	HIO ₃	h	Komplex	%
1:1:1	60 mg	1.13 mL	60 mg	3	79	57
	0.34 mmol	0.34 mmol	0.34 mmol		80	43

Analytik:

[Pd(en)(¹C₄- α -D-Lyx p 1NEt2H $_{-1-\kappa N^1, \kappa O^2}$)]⁺ (**79**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 35LIN10/2013, 4 °C): δ /ppm = 3.80 (sp, 1H, H3), 3.81 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 8.8 Hz), 3.63 (sp, 1H, H5a), 3.50 (sp, 1H, H5b), 3.40 (sp, 1H, H4), 3.27 (dd, 1H, H2, ³J_{2,3} = 2.5 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 32LIN15/2013, 4 °C): δ /ppm = 86.3 (C1), 75.3 (C2), 72.5 (C3), 69.8 (C4), 68.1 (C5), 42.5 (CH₂), 13.2 (CH₃).

[Pd(en)(D-Lyx α 1NEt2H $_{-1-\kappa N^1, \kappa O^2}$)]⁺ (**80**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 35LIN10/2013, 4 °C): δ /ppm = 7.90 (s, 1H, H1), 4.38 (d, 1H, H2, ³J_{2,3} = 4.7 Hz), 3.61 (sp, 1H, H4), 3.57 (sp, 1H, H3), 3.46 (sp, 2H, H5), 3.20 (q, 2H, CH₂), 1.00 (t, 3H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 32LIN15/2013, 4 °C): δ /ppm = 186.5 (C1), 86.7 (C2), 74.8 (C3), 71.4 (C4), 63.5 (C5), 55.9 (CH₂), 15.2 (CH₃).

Umsetzung mit Pd-chxn

Reagenzien: 1-Ethylamino-D-lyxose (**22**), [Pd(chxn)(OH)₂]-Lösung, Iodsäure.

	D-Lyx1NEt	Pd-chxn	HIO ₃	h	Komplex	%
1:1.5:1	60 mg	1.13 mL	60 mg	3	81	23
	0.34 mmol	0.51 mmol	0.34 mmol		82	51
					83	26

Analytik:

$[\text{Pd}(\text{chxn})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Lyx}p1\text{NEt}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**81**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 38L17/2013): $\delta/\text{ppm} = 4.00$ (d, 1H, H1, $^3J_{1,2} = 9.1$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, D_2O , 38L18/2013): $\delta/\text{ppm} = 86.3$ (C1), 75.2 (C2), 72.4 (C3), 69.6 (C4), 67.9 (C5), 42.4 (CH_2), 13.2 (CH_3).

$[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{D-Lyxa}1\text{NEt}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**82**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 38L17/2013): $\delta/\text{ppm} = 8.07$ (s, 1H, H1), 4.57 (d, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 6.0$ Hz), 3.80 (dd, 1H, H4), 3.77 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4} = 2.3$ Hz), 3.65 (dd, 2H, H5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, D_2O , 38L18/2013): $\delta/\text{ppm} = 186.2$ (C1), 86.7 (C2), 74.9 (C3), 71.4 (C4), 63.3 (C5), 55.5 (CH_2), 14.9 (CH_3).

$[\{\text{Pd}(\text{chxn})\}_2(\text{D-Lyxa}1\text{NEt}2,3,4\text{H}_{-3}\text{-}1\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2:2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$ (**83**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 38L17/2013): $\delta/\text{ppm} = 8.13$ (s, 1H, H1), 4.46 (d, 1H, H3, $^3J_{3,4} < 1$ Hz), 3.34 (d, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 7.4$ Hz), 3.48 (sp, 2H, H5), 3.28 (dt, 1H, H4, $^3J_{4,5b} = 7.5$ Hz, $^3J_{4,5a} = 5.2$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, D_2O , 38L18/2013): $\delta/\text{ppm} = 187.9$ (C1), 89.2 (C2), 87.7 (C3), 83.9 (C4), 64.6 (C5), 55.5 (CH_2), 15.0 (CH_3).

5.6.3.5 1-Methylamino-1-desoxy-D-glucose

Umsetzung mit Pd-tmen

Reagenzien: 1-Methylamino-D-glucose (**25**), $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{OH})_2]\text{-Lösung}$, Iodsäure.

	D-Glc1NMe	Pd-tmen	HIO_3	h	Komplex	%
1:1:1	60 mg	1.04 mL	55 mg	3	84	54
	0.31 mmol	0.31 mmol	0.31 mmol		Drei n.i. Spezies	46

Analytik:

$[\text{Pd}(\text{tmen})(\beta\text{-D-Glcp}1\text{NMe}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^+$ (**84**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 34LIN1/2013, 4 °C): $\delta/\text{ppm} = 3.63$ (dd, 1H, H6a, $^3J_{5,6a} = 2.3$ Hz), 3.50 (dd, 1H, H6b, $^3J_{5,6b} = 5.0$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -12.4$ Hz), 3.43 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2} = 9.3$ Hz), 3.24–3.14 (sp, 1H, H3), 3.19–3.07 (sp, 1H, H5), 3.17–2.98 (sp, 1H, H4), 3.11–3.00 (sp, 1H, H2), 2.40 (sp, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, D_2O , 34LIN2/2013, 4 °C): $\delta/\text{ppm} = 95.7$ (C1), 80.2 (C2), 79.2 (C3), 77.6 (C5), 70.1 (C4), 61.2 (C6), 37.3 (CH_3).

Umsetzung mit Pd-chxn

Reagenzien: 1-Methylamino-D-glucose (**25**), [Pd(chxn)(OH)₂]-Lösung, Iodsäure.

	D-Glc1NMe	Pd-chxn	HIO ₃	h	Komplex	%
1:1:1	60 mg	0.69 mL	55 mg	3	85	86
	0.31 mmol	0.31 mmol	0.31 mmol		n.i. Spezies	14

Analytik:

[Pd(chxn)(β-D-Glcp1NMe2H₋₁-κN¹,κO²)]⁺ (**85**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 34LIN7/2013, 4 °C): δ/ppm = 3.67 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 9.0 Hz), 3.66 (sp, 1H, H6a, ³J_{5,6a} = 2.3 Hz), 3.51 (dd, 1H, H6b, ³J_{5,6b} = 5.2 Hz, ²J_{6a,6b} = -12.3 Hz), 3.24–3.19 (sp, 1H, H3), 3.18–3.10 (sp, 1H, H5, ³J_{4,5} = 9.8 Hz), 3.13–3.06 (sp, 1H, H4, ³J_{3,4} = 9.1 Hz), 2.97 (t, 1H, H2, ³J_{2,3} = 9.0 Hz), 2.29 (s, 3H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 34LIN8/2013, 4 °C): δ/ppm = 94.3 (C1), 80.2 (C2), 79.0 (C3), 77.9 (C5), 69.9 (C4), 61.2 (C6), 36.7 (CH₃).

5.6.3.6 1-Ethylamino-1-desoxy-D-glucose

Umsetzung mit Pd-tmen

Reagenzien: 1-Ethylamino-D-glucose (**26**), [Pd(tmen)(OH)₂]-Lösung, Iodsäure.

	D-Glc1NEt	Pd-tmen	HIO ₃	h	Komplex	%
1:1:1.2	60 mg	0.97 mL	60 mg	3	86	72
	0.29 mmol	0.29 mmol	0.34 mmol		Komplexe von D-Glucose	3
					D-Glucose	2
					drei n.i. Spezies	23

Analytik:

[Pd(tmen)(β-D-Glcp1NEt2H₋₁-κN¹,κO²)]⁺ (**86**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 38LIN16/2013): δ/ppm = 3.81 (dd, 1H, H6a, ³J_{5,6a} = 2.0 Hz), 3.74 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 8.6 Hz), 3.68 (dd, 1H, H6b, ³J_{5,6b} = 5.3 Hz, ²J_{6a,6b} = -12.4 Hz), 3.40–3.36 (m, 1H, H4), 3.35 (t, 1H, H2, ³J_{2,3} = 8.5 Hz), 3.36–3.27 (sp, 1H, H5), 3.31 (t, 1H, H3, ³J_{3,4} = 8.9 Hz), 2.71–2.61 (sp, 1H, CH₂), 2.94–2.86 (sp, 1H, CH₂), 1.50 (t, 3H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 38LIN17/2013): δ/ppm = 90.7 (C1), 80.2 (C2), 79.3 (C3), 77.7 (C5), 69.7 (C4), 61.2 (C6), 42.0 (CH₂), 13.6 (CH₃).

5.6.4 2-Acetamido-1-amino-1,2-dideoxy- β -D-glycosen

5.6.4.1 2-Acetamido-1-amino-1,2-dideoxy- β -D-glucose

Umsetzungen mit Pd-en

Reagenzien: 2-Acetamido-1-amino-1,2-dideoxy- β -D-glucose, [Pd(en)(OH)₂]-Lösung, Iodsäure (HIO₃), Deuteriumoxid.

	β -D-Glcp1N2NAc	Pd-en	HIO ₃	h	Komplex	%
1:0.5:0	70 mg	0.53 mL	-	5	88	33
	0.32 mmol	0.16 mmol	-		89	11
					β -D-Glcp1N2NAc	43
					nicht identifizierte Spezies	13
1:1:0	53 mg	0.80 mL	-	5	88	28
	0.24 mmol	0.24 mmol	-		89	38
					β -D-Glcp1N2NAc	11
					nicht identifizierte Spezies	22
1:1.5:0	53 mg	0.80 mL	-	3.5	88	40
	0.24 mmol	0.36 mmol	-		89	40
					Komplexe von D-Glcp2NAc	10
1:2:0	35 mg	1.10 mL	-	5	87	11
	0.16 mmol	0.33 mmol	-		89	68
					nicht identifizierte Spezies	21
1:1:1	52 mg	0.80 mL	42 mg	2	87	23
	0.24 mmol	0.24 mmol	0.24 mmol		88	23
					β -D-Glcp1N2NAc	21
					D-Glcp2NAc und Komplexe	16
					nicht identifizierte Spezies	17
				18	87	6
					88	46
					β -D-Glcp1N2NAc	3
					D-Glcp2NAc und Komplexe	11
					nicht identifizierte Spezies	35
				38	87	3
				88	76	
				β -D-Glcp1N2NAc	5	
				D-Glcp2NAc und Komplexe	16	

Analytik:

[Pd(en)(β -D-Glcp1N2NAc- κ O⁷)(OH)]⁺ oder [Pd(en)(β -D-Glcp1N2NAc- κ N¹, κ O⁷)]²⁺ (**87**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 8L1/2013): δ /ppm = 4.33 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 9.3 Hz), 4.34 (t, 1H, H3, ³J_{3,4} = 9.4 Hz), 3.73–3.58 (sp, 2H, H6), 3.49 (sp, 1H, H5), 3.49 (t, 1H, H2, ³J_{2,3} = 9.3 Hz), 3.31 (t, 1H, H4, ³J_{4,5} = 9.4 Hz).

Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 8L2/2013): δ/ppm = 178.1 (CO), 83.7 (C1), 80.3 (C5), 76.8 (C3), 70.7 (C4), 61.1 (C6), 59.4 (C2), 28.5 (CH_3).

$[\text{Pd}(\text{en})(\alpha\text{-D-Glcp1N2NAc2H}_{-1}\text{-}\kappa^2\text{N}^{1,2})]^+$ (**88**)

^1H -NMR (500 MHz, D_2O , 8L1/2013): δ/ppm = 4.76 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 5.1 Hz), 4.12 (t, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ = 9.9 Hz), 3.83 (dd, 1H, H6a, $^3J_{5,6a}$ = 2.2 Hz), 3.82–3.78 (sp, 1H, H5), 3.76 (dd, 1H, H6b, $^3J_{5,6b}$ = 7.0 Hz, $^2J_{6a,6b}$ = -11.6 Hz) 3.50 (t, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ = 9.6 Hz), 3.39 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ = 10.2 Hz), 2.01 (s, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, D_2O , 8L2/2013): δ/ppm = 179.5 (CO), 85.7 (C1), 74.4 (C5), 73.8 (C3), 69.2 (C4), 66.3 (C2), 61.2 (C6), 21.6 (CH_3).

$[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\alpha\text{-D-Glcp1N2NAc2,3,4H}_{-3}\text{-}1\kappa^2\text{N}^{1,2};2\kappa^2\text{O}^{3,4})]^+$ (**89**)

^1H -NMR (400 MHz, D_2O , 29LIN1/2011): δ/ppm = 4.50 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 4.7 Hz), 3.92 (t, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ = 9.7 Hz), 3.74 (dd, 1H, H6a, $^2J_{6a,6b}$ = -12.1 Hz), 3.61 (ddd, 1H, H5, $^3J_{5,6a}$ = 2.0 Hz), 3.52 (dd, 1H, H6b, $^3J_{5,6b}$ = 6.5 Hz), 2.37 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ = 10.1 Hz), 2.95 (t, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ = 9.6 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 29LIN2/2011): δ/ppm = 178.7 (CO), 85.8 (C1), 83.9 (C3), 78.7 (C4), 76.9 (C5), 69.0 (C2), 61.4 (C6), 21.3 (CH_3).

Experimenteller Teil

Umsetzungen mit Pd-tmen

Reagenzien: 2-Acetamido-1-amino-1,2-dideoxy- β -D-glucose, [Pd(tmen)(OH)₂]-Lösung, Iodsäure (HIO₃).

	β -D-Glcp1N2NAc	Pd-tmen	HIO ₃	h	Komplex	%
1:1:1	150 mg	1.51 mL	120 mg	1	90	12
	0.68 mmol	0.68 mmol	0.68 mmol		β -D-Glcp2NAc	15
					β -D-Glcp1N2NAc	10
					drei n. i. Spezies (Pyranosen)	63
1:1.5:1	60 mg	0.91 mL	48 mg	1	90	50
	0.27 mmol	0.41 mmol	0.27 mmol		91	50
1:2:1.5				1	90	45
					91	33
					β -D-Glcp2NAc	22
1:2:2	45 mg	0.93 mL	72 mg	1	90	29
	0.20 mmol	0.41 mmol	0.41 mmol		β -D-Glcp2NAc	3
					β -D-Glcp1N2NAc	12
					eine n. i. Spezies (Pyranose)	56
1:2.1:2	60 mg	1.9 mL	96 mg	1	90	100
	0.27 mmol	0.57 mmol	0.55 mmol			
1:4:3	30 mg	1.24 mL	72 mg	1	90	66
	0.14 mmol	0.55 mmol	0.41 mmol		β -D-Glcp2NAc	34
1:4.4:3	50 mg	2.22 mL	118 mg	1	90	85
	0.23 mmol	1.0 mmol	0.67 mmol		91	15

Analytik:

[Pd(tmen)(β -D-Glcp1N2NAc3H₋₁- κ N¹, κ O³)]⁺ (**90**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 26L6/2012): δ /ppm = 4.82 (dd, 1H, H5, ³J_{5,6a} = 2.2 Hz, ³J_{5,6b} = 5.4 Hz), 4.30 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 1.4 Hz), 3.81 (dd, 1H, H6a, ²J_{6a,6b} = -12.0 Hz), 3.74 (dd, 1H, H4, ³J_{4,5} = 9.4 Hz), 3.64 (ddd, 1H, H6b), 3.53 (d, 1H, H2, ³J_{2,3} < 1 Hz), 3.25 (d, 1H, H3, ³J_{3,4} = 2.7 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 26L7/2012): δ /ppm = 174.6 (CO), 85.7 (C1), 83.4 (C4), 75.8 (C3), 71.0 (C5), 64.3 (C6), 64.3 (C2), 22.4 (CH₃).

[{Pd(tmen)}₂(β -D-Glcp1N2NAc3,5,6H₋₃-1 κ N¹, κ O³:2 κ ²O^{5,6})]⁺ (**91**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 26L6/2012): δ /ppm = 4.28 (dd, 1H, H5, ³J_{5,6a} = 3.2 Hz, ³J_{5,6b} = 3.9 Hz), 4.23 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 1.4 Hz), 4.16 (dd, 1H, H4, ³J_{4,5} = 8.9 Hz), 3.50 (dd, 1H, H2, ³J_{2,3} < 1 Hz), 3.36 (dd, 1H, H6a, ²J_{6a,6b} = -9.9 Hz), 3.19 (dd, 1H, H3, ³J_{3,4} = 2.6 Hz), 3.11 (dd, 1H, H6b).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 26L7/2012): δ /ppm = 174.4 (CO), 85.5 (C4), 85.2 (C1), 78.9 (C5), 76.2 (C3), 73.1 (C6), 64.1 (C2), 22.4 (CH₃).

n.i. Spezies aus dem 1:2:2-Ansatz

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 36L2/2012): δ /ppm = 180.6, 86.1, 79.4, 71.9, 70.8, 61, 59.8, 23.4 (CH₃).

Experimenteller Teil

n.i. Spezies aus dem 1:1:1-Ansatz

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 30L4/2012): δ/ppm = 174.9 (CO), 86.1 (C1), 78.0, 73.8, 69.7, 55.2, 55.1.

n.i. Spezies aus dem 1:1:1-Ansatz

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 30L4/2012): δ/ppm = 174.7 (CO), 82.2 (C1), 74.0, 73.4, 62.5, 57.0.

Umsetzungen mit Pd-chxn

Reagenzien: 2-Acetamido-1-amino-1,2-didesoxy- β -D-glucose, $[\text{Pd}(\text{chxn})(\text{OH})_2]$ -Lösung, Iodsäure (HIO_3).

	β -D-Glcp1N2NAc	Pd-chxn	HIO_3	h	Komplex	%
1:2:2.1	60 mg	1.27 mL	96 mg	1	92	16
	0.27 mmol	0.57 mmol	0.54 mmol		93	55
					94	26
					β -D-Glcp1N2NAc	3

Analytik:

$[\text{Pd}(\text{chxn})(\beta\text{-D-Glcp1N2NAc-}\kappa\text{O}^7)(\text{OH})]^+$ oder $[\text{Pd}(\text{chxn})(\beta\text{-D-Glcp1N2NAc-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^7)]^{2+}$ (**92**)

^1H -NMR (400 MHz, D_2O , 14L1/2013): δ/ppm = 4.47 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 9.1 Hz), 4.40 (t, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ = 9.0 Hz), 3.49 (sp, 1H, H5), 3.48 (t, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ = 9.6 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 14L2/2013): δ/ppm = 178.4 (CO), 84.5 (C1), 79.3 (C5), 75.0 (C3), 70.7 (C4), 61.1 (C6), 59.4 (C2), 28.6 (CH_3).

$[\text{Pd}(\text{chxn})(\alpha\text{-D-Glcp1N2NAc2H}_{-1}\text{-}\kappa^2\text{N}^{1,2})]^+$ (**93**)

^1H -NMR (500 MHz, D_2O , 14L1/2013): δ/ppm = 4.75 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 4.8 Hz), 4.13 (t, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ = 9.9 Hz), 3.76 (dd, 1H, H6b, $^3J_{5,6b}$ = 7.3 Hz, $^2J_{6a,6b}$ = -10.2 Hz), 3.50 (t, 1H, H4, $^3J_{4,5}$ = 9.5 Hz), 3.38 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ = 10.4 Hz), 1.99 (s, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, D_2O , 14L2/2013): δ/ppm = 179.3 (CO), 85.8 (C1), 74.4 (C5), 74.0 (C3), 69.2 (C4), 66.3 (C2), 61.2 (C6), 21.5 (CH_3).

$[\text{Pd}(\text{chxn})(\beta\text{-D-Glcp1N2NAc3H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^3)]^+$ (**94**)

^1H -NMR (400 MHz, D_2O , 14L1/2013): δ/ppm = 4.88 (dd, 1H, H5, $^3J_{5,6a}$ = 3.0 Hz, $^3J_{5,6b}$ = 6.0 Hz), 4.29 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 1.2 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 14L2/2013): δ/ppm = 174.5 (CO), 85.5 (C1), 83.8 (C4), 74.7 (C3), 70.2 (C5), 64.6 (C6), 64.4 (C2), 22.4 (CH_3).

5.6.4.2 2-Acetamido-1-amino-1,2-dideoxy- β -D-galactose

Umsetzungen mit Pd-en

Reagenzien: 2-Acetamido-1-amino-1,2-dideoxy- β -D-galactose, [Pd(en)(OH)₂]-Lösung, Iodsäure (HIO₃).

	β -D-Galp1N2NAc	Pd-en	HIO ₃	h	Komplex	%
1:2:1	70 mg	2.12 mL	56 mg	1	95	30
	0.32 mmol	0.64 mmol	0.32 mmol		eine n. i. Spezies	30
					sechs n. i. Spezies	40
1:2:1.5	61 mg	1.82 mL	75 mg	2	95	8
	0.28 mmol	0.55 mmol	0.43 mmol		96	38
					β -D-Galp1N2NAc	33
					Komplexe von Gal2NAc	5
					drei n. i. Spezies	16
1:3:1	50 mg	2.27 mL	40 mg	1	95	17
	0.23 mmol	0.68 mmol	0.23 mmol		96	32
					97	27
					Komplexe von Gal2NAc	10
					zwei n. i. Spezies	14

Analytik:

[Pd(en)(β -D-Galp1N2NAc3H₋₁- κ N¹, κ O³)]⁺ (**95**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 49LIN9/2013): δ /ppm = 4.50 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 5.0 Hz), 3.86 (sp, 1H, H2), 3.68–3.36 (sp, H6), 3.36 (sp, 1H, H3).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 49LIN9/2013): δ /ppm = 175.2 (CO), 89.1 (C4), 85.2 (C1), 79.2 (C3), 71.5 (C5), 63.6 (C2), 62.2 (C6), 22.2 (CH₃).

[Pd(en)(β -D-Galp1N2NAc- κ O⁷)(OH)]⁺ oder [Pd(en)(β -D-Galp1N2NAc- κ N¹, κ O⁷)]²⁺ (**96**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 49LIN9/2013): δ /ppm = 4.05 (t, 1H, H2, ³J_{1,2} = ³J_{2,3} = 9.1 Hz), 3.68–3.36 (sp, H4, H6), 3.57 (sp, H5), 3.55 (sp, H3), 3.37 (sp, 1H, H1), 2.87 (s, 3H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 49LIN9/2013): δ /ppm = 178.2 (CO), 84.1 (C1), 78.8 (C5), 78.5 (C3), 74.9 (C4), 62.2 (C6), 61.2 (C2), 28.1 (CH₃).

[Pd(en)(β -D-Galp1N2NAc3,4H₋₂- κ ²O^{3,4})]⁺ (**97**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 46L1/2012): δ /ppm = 4.29 (sp, 2H, H1, H2), 3.68–3.36 (sp, H6), 3.68–3.52 (sp, H4, H5), 2.83 (sp, H3).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 46L2/2012): δ /ppm = 176.0 (CO), 82.4 (C1), 81.3 (C3), 78.6 (C4), 75.9 (C5), 62.2 (C6), 54.1 (C2), 21.9 (CH₃).

Experimenteller Teil

Umsetzungen mit Pd-tmen

Reagenzien: 2-Acetamido-1-amino-1,2-dideoxy- β -D-galactose, [Pd(tmen)(OH)₂]-Lösung, Iodsäure (HIO₃).

	β -D-Galp1N2NAc	Pd-tmen	HIO ₃	h	Komplex	%
1:2:0.3	70 mg	2.12 mL	15 mg	1	99	35
	0.32 mmol	0.63 mmol	0.09 mmol		100	34
					101	28
					Komplex von Gal2NAc	3
1:2:1	70 mg	1.44 mL	56 mg	1	98	100
	0.32 mmol	0.64 mmol	0.32 mmol			
1:3:1	70 mg	2.16 mL	56 mg	1	98	88
	0.32 mmol	0.95 mmol	0.32 mmol		99	12
1:4:1	50 mg	2.75 mL	40 mg	2	99	44
	0.23 mmol	0.91 mmol	0.23 mmol		100	34
					drei n. i. Spezies	22

Analytik:

[Pd(tmen)(β -D-Galp1N2NAc3H₋₁- κ N¹, κ O³)]⁺ (**98**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 46L1/2012): δ /ppm = 4.68 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} < 1 Hz), 4.67 (d, 1H, H4, ³J_{4,5} = 3.8 Hz), 3.84–3.81 (sp, 1H, H5), 3.70 (dd, 1H, H6a, ³J_{5,6a} = 5.1 Hz, ²J_{6a,6b} = -11.6 Hz), 3.68 (s, 1H, H2, ³J_{2,3} < 1 Hz), 3.62 (dd, 1H, H6b, ³J_{5,6b} = 7.1 Hz), 3.41 (d, 1H, H3, ³J_{3,4} < 1 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 46L2/2012): δ /ppm = 173.1 (CO), 91.2 (C4), 86.6 (C1), 78.7 (C3), 71.0 (C5), 62.5 (C6), 62.3 (C2), 22.1 (CH₃).

[{Pd(tmen)}₂(β -D-Galp1N2NAc3,5,6H₋₃-1 κ N¹, κ O³:2 κ O^{5,6})]⁺ (**99**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 49LIN14/2013): δ /ppm = 5.12 (s, 1H, H3), 4.51 (m, 1H, H4), 4.42 (s, 1H, H1), 3.30 (s, 1H, H2), 3.13 (dd, 1H, H6a), 2.93 (m, 1H, H5), 2.76 (sp, 1H, H6b).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 49LIN15/2013): δ /ppm = 173.4 (CO), 93.4 (C4), 86.3 (C1), 79.8 (C5), 76.6 (C3), 70.2 (C6), 63.5 (C2), 21.9 (CH₃).

[Pd(tmen)(β -D-Galp1N2NAc3,4H₋₂- κ ²O^{3,4})]⁺ (**100**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 49LIN14/2013): δ /ppm = 4.60 (t, 1H, H2, ³J_{2,3} = 9.8 Hz), 4.21 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 9.7 Hz), 3.51 (sp, H4), 3.25 (sp, H5), 2.70 (sp, H3), 2.51–2.21 (sp, H6).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 49LIN15/2013): δ /ppm = 174.7 (CO), 82.7 (C1), 81.6 (C3), 78.5 (C4), 74.7 (C5), 62.8–60.8 (sp, C6), 54.7 (C2), 22.5 (CH₃).

[Pd(tmen)(β -D-Galp1N2NAc3,4H₋₂- κ ²O^{3,4})]⁺ (**101**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 38L15/2013): δ /ppm = 4.36 (t, 1H, H2, ³J_{2,3} = 9.5 Hz), 3.58 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 9.5 Hz), 3.46 (m, H4), 3.21 (sp, H5), 2.59 (dd, 1H, H3, ³J_{3,4} = 3.4 Hz), 2.51–2.21 (sp, H6).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 38L16/2013): δ /ppm = 173.9 (CO), 84.5 (C1), 81.6 (C3), 78.6 (C4), 74.6 (C5), 62.0–60.5 (C6), 56.4 (C2), 21.7 (CH₃).

Umsetzungen mit Pd-chxn

Reagenzien: 2-Acetamido-1-amino-1,2-dideoxy- β -D-galactose, [Pd(chxn)(OH)₂]-Lösung, Iodsäure (HIO₃).

	β -D-Galp1N2NAc	Pd-chxn	HIO ₃	h	Komplex	%
1:1:1	60 mg	0.61 mL	48 mg	1	102	35
	0.27 mmol	0.27 mmol	0.27 mmol		103	8
					104	10
					β -D-Galp1N2NAc	3
					n. i. Pyranose-Spezies	44

Analytik:

[Pd(chxn)(β -D-Galp1N2NAc3H₋₁- κ N¹, κ O³)]⁺ (**102**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 29L6/2013): δ /ppm = 4.47 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} < 1 Hz), 4.30 (d, 1H, H4, ³J_{4,5} = 3.7 Hz), 3.88 (sp, H2), 3.58 (sp, 1H, H5), 3.58–3.40 (sp, 2H, H6), 3.54 (sp, 1H, H2), 3.35 (s, 1H, H3).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 29L4/2013): δ /ppm = 173.1 (CO), 91.4 (C4), 86.0 (C1), 77.7 (C3), 70.9 (C5), 62.8 (C2), 61.2 (C6), 23.5 (CH₃).

[Pd(chxn)(α -D-Galp1N2NAc2H₋₁- κ ²N^{1,2})]⁺ (**103**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 29L6/2013): δ /ppm = 4.52 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 5.3 Hz), 4.43 (sp, H3), 4.26 (sp, H2), 3.58–3.40 (sp, 2H, H6).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 29L4/2013): δ /ppm = 177.4 (CO), 87.0 (C1), 75.6 (C3), 71.1 (C2), 62.6–61.2 (C6), 24.2 (CH₃).

[Pd(chxn)(α -D-Galp1N2NAc2H₋₁- κ ²N^{1,2})]⁺ (**104**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 29L6/2013): δ /ppm = 4.64 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 5.4 Hz), 4.43 (sp, H3), 3.84 (sp, H2), 3.58–3.40 (sp, 2H, H6).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 29L4/2013): δ /ppm = 178.5 (CO), 88.2 (C1), 77.1 (C3), 73.2 (C2), 62.6–61.2 (C6), 22.5 (CH₃).

5.6.4.3 2-Acetamido-1-amino-1,2-dideoxy- β -D-mannose

Umsetzung mit Pd-chxn

Reagenzien: 2-Acetamido-1-amino-1,2-dideoxy- β -D-mannose, [Pd(chxn)(OH)₂]-Lösung, Iodsäure (HIO₃).

	β -D-Manp1N2NAc	Pd-chxn	HIO ₃	min	Komplex	%
1:1:1	40 mg	0.42 mL	32 mg	45	105	22
	0.18 mmol	0.19 mmol	0.18 mmol		106	31
					107	11
					β -D-Manp1N2NAc	29
					β -D-Manp2NAc	7

Analytik:

[Pd(chxn)(β -D-Manp1N2NAc- κ O⁷)(OH)]⁺ oder [Pd(chxn)(β -D-Manp1N2NAc- κ N¹, κ O⁷)]²⁺ (**105**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 12L6/2014): δ /ppm = 4.53 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 5.7 Hz), 4.04 (sp, H2), 3.64 (sp, H4), 3.46 (sp, H3).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 12L7/2014): δ /ppm = 179.6 (CO), 79.7 (C1), 70.6 (C3), 56.7 (C2), 24.8 (CH₃).

[Pd(chxn)(β -D-Manp1N2NAc2H₋₁- κ ²N^{1,2})]⁺ (**106**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 12L7/2014): δ /ppm = 4.75 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 6.6 Hz), 4.16 (sp, H3), 3.92 (dd, 1H, H2, ³J_{2,3} = 4.0 Hz), 3.77 (sp, H4).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 12L7/2014): δ /ppm = 180.9 (CO), 90.2 (C1), 70.7 (C3), 70.6 (C2).

[Pd(chxn)(β -D-Manf1N2NAc3H₋₁- κ N¹, κ O³)]⁺ (**107**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 12L7/2014): δ /ppm = 4.98 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 6.8 Hz), 4.35 (t, 1H, H3, ³J_{2,3} = ³J_{3,4} = 3.0 Hz), 4.06 (sp, H2), 3.74 (sp, H4).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 12L7/2014): δ /ppm = 175.6 (CO), 88.3 (C1), 84.3 (C4), 69.1 (C3), 67.9 (C2).

5.7 Komplexe der D-Glycosylamine mit Platin(II)

Allgemeine Durchführung: Natriumhydroxid (NaOH) wird in 1 mL Deuteriumoxid gelöst, anschließend wird Kaliumtetrachloridoplatinat(II) ($K_2[PtCl_4]$) hinzugefügt und wenige Minuten bei 4 °C gerührt. Dies führt jedoch bei größeren Mengen nicht zur gewünschten Lösung. Es bleibt ein Bodensatz von $K_2[PtCl_4]$ zurück, der sich teilweise während der Reaktion auflöst. Nach Zugabe des jeweiligen D-Glycosylamins wird das Reaktionsgemisch für wenige Stunden bei 4 °C gerührt. Es wird eine rostrote klare Lösung erhalten, die bei 4 °C nur wenige Stunden stabil ist und deswegen bei -25 °C gelagert wird.

Auch hier sind die Mengenangaben für die verwendeten Reagenzien in Tabellen zusammengefasst. In der ersten Spalte der Tabellen sind die Äquivalente aufgeführt, dann folgen die Einwaagen der Reagenzien und schließlich die Produkte der Reaktion. Die prozentualen Anteile der verschiedenen Produkte und Edukte verdeutlichen die Zusammensetzung der erhaltenen Lösung.

5.7.1 D-Arabinosylamin

Reagenzien: D-Arabinosylamin, Kaliumtetrachloridoplatinat(II) ($K_2[PtCl_4]$), Natriumhydroxid (NaOH), Deuteriumoxid.

	$^1C_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1N}$	$K_2[PtCl_4]$	NaOH	h	Komplex	%
1:1.5:1.3	40 mg	167 mg	14 mg	3	108	21
	0.27 mmol	0.40 mmol	0.35 mmol		D-Arabinose	19
					$^1C_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1N}$	60

Analytik:

$[{\text{cis-PtCl}_2}\{^1C_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1N}2H_{-1}\text{-}\kappa N^1, \kappa O^2\}]^-$ (**108**)

1H -NMR (400 MHz, D_2O , 04LIN14/2012): δ /ppm = 3.94 (dd, 1H, H5a, $^3J_{4,5a} = 1.8$ Hz, $^2J_{5a,5b} = -13.2$ Hz), 3.87 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2} = 8.7$ Hz), 3.76 (d, 1H, H5b, $^3J_{4,5b} = 0.8$ Hz), 3.72–3.70 (sp, 1H, H4), 3.65 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4} = 3.6$ Hz), 3.34 (t, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 9.5$ Hz).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 04LIN15/2012): δ /ppm = 91.9 (C1), 80.5 (C2), 74.6 (C3), 71.0 (C5), 68.7 (C4).

5.7.2 D-Xylosylamin

Reagenzien: D-Xylosylamin, Kaliumtetrachloridoplatinat(II) ($K_2[PtCl_4]$), Natriumhydroxid (NaOH), Deuteriumoxid.

	β -D-Xylo1N	$K_2[PtCl_4]$	NaOH	h	Komplex	%
1:1:0	40 mg	111 mg	-	3	109	16
	0.27 mmol	0.27 mmol	-		D-Xylose	12
					β -D-Xylo1N	72
1:1.5:1.3	40 mg	167 mg	14 mg	3	109	13
	0.27 mmol	0.40 mmol	0.35 mmol		D-Xylose	12
					β -D-Xylo1N	75
1:2:1.3	60 mg	334 mg	21 mg	5	109	16
	0.40 mmol	0.81 mmol	0.52 mmol		D-Xylose	15
					β -D-Xylo1N	69

Analytik:

$[{\text{cis-PtCl}_2}\{\beta\text{-D-Xylo1N}_2\text{H}_{-1-\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2}\}]^-$ (**109**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 04LIN20/2012): δ/ppm = 4.05 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 9.1 Hz), 3.87 (dd, 1H, H5a, $^3J_{4,5a}$ = 4.6 Hz, $^2J_{5a,5b}$ = -11.4 Hz), 3.60 (ddd, 1H, H4), 3.45–3.39 (sp, 1H, H5b), 3.27 (t, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ = 9.3 Hz), 3.16 (t, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ = 9.2 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, D_2O , 04LIN21/2012): δ/ppm = 92.1 (C1), 83.2 (C2), 77.3 (C3), 69.3 (C4), 68.8 (C5).

5.7.3 D-Lyxosylamin

Reagenzien: D-Lyxosylamin, Kaliumtetrachloridoplatinat(II) ($K_2[PtCl_4]$), Natriumhydroxid (NaOH), Deuteriumoxid.

	D-Lyx1N	$K_2[PtCl_4]$	NaOH	min	Komplex	%
1:1.5:0	40 mg	167 mg	-	180	110	9
	0.27 mmol	0.40 mmol	-		111	41
					D-Lyxose	50
1:1.3:0.2	90 mg	326 mg	5 mg	10	111	5
	0.60 mmol	0.78 mmol	0.13 mmol	40	β -D-Lyxp1N	95
					110	4
					111	18
					β -D-Lyxp1N	75
			1C_4 - α -D-Lyxp1N		3	
1:1.3:0.4	90 mg	326 mg	10 mg	15	110	3
	0.60 mmol	0.78 mmol	0.25 mmol	30	111	7
					β -D-Lyxp1N	87
					1C_4 - α -D-Lyxp1N	3
					110	6
					111	13
					β -D-Lyxp1N	77
					1C_4 - α -D-Lyxp1N	4
			45		110	9
				111	26	
				β -D-Lyxp1N	60	
				1C_4 - α -D-Lyxp1N	4	
1:1.5:0.6	25 mg	104 mg	4 mg	150	110	8
	0.17 mmol	0.25 mmol	0.10 mmol		111	65
					D-Lyxose	23
					β -D-Lyxp1N	4
1:1.5:1.3	60 mg	250 mg	21 mg	210	110	13
	0.40 mmol	0.60 mmol	0.52 mmol		111	14
					D-Lyxose	60
					β -D-Lyxp1N	11
					1C_4 - α -D-Lyxp1N	2

Analytik:

$[{\{cis\text{-PtCl}_2\}({}^1C_4\text{-}\alpha\text{-D-Lyxp1N}2H_{-1}\text{-}\kappa N^1, \kappa O^2)}]^-$ (**110**)

1H -NMR (400 MHz, D_2O , 06LIN8/2012): $\delta/ppm = 4.21$ (d, 1H, H1, $^3J_{1,2} = 9.6$ Hz), 4.14 (dd, 1H, H3), 4.06–4.02 (sp, 1H, H5a), 3.60 (ddd, 1H, H4, $^3J_{4,5a} = 3.2$ Hz, $^3J_{4,5b} = 2.5$ Hz), 3.45 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 3.0$ Hz), 3.38–3.34 (sp, 1H, H5b).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 06LIN9/2012): $\delta/ppm = 87.7$ (C1), 78.8 (C2), 71.7 (C3), 69.1 (C4), 68.6 (C5).

$[\{\text{PtCl}_3\}(\beta\text{-D-Lyxp1N-}\kappa\text{N}^1)]^-$ (**111**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 25L3/2012): δ/ppm = 4.74 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ = 3.1 Hz), 4.33 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 1.0 Hz), 3.85 (dd, 1H, H5a, $^3J_{4,5a}$ = 5.5 Hz, $^2J_{5a,5b}$ = -11.3 Hz), 3.70 (dd, 1H, H4), 3.61 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ = 9.7 Hz), 3.16 (dd, 1H, H5b, $^3J_{4,5b}$ = 10.4 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, D_2O , 25L4/2012): δ/ppm = 85.2 (C1), 73.5 (C3), 69.6 (C2), 67.7 (C5), 66.5 (C4).

5.7.4 D-Glucosylamin

Reagenzien: D-Glucosylamin, Kaliumtetrachloridoplatinat(II) ($\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$), Natriumhydroxid (NaOH), Deuteriumoxid.

	$\beta\text{-D-Glcp1N}$	$\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$	NaOH	h	Komplex	%
1:1:1	48 mg 0.27 mmol	111 mg 0.27 mmol	11 mg 0.27 mmol	2	112 $\beta\text{-D-Glcp1N}$	12 88
1:1:2	48 mg 0.27 mmol	111 mg 0.27 mmol	22 mg 0.44 mmol	2	112 $\beta\text{-D-Glcp1N}$	11 89
1:1.5:1	48 mg 0.27 mmol	167 mg 0.40 mmol	11 mg 0.27 mmol	2	112 $\beta\text{-D-Glcp1N}$	19 81

Analytik:

$[\{\text{cis-PtCl}_2\}(\beta\text{-D-Glcp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^-$ (**112**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 03LIN1/2012): δ/ppm = 4.09 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 9.2 Hz), 3.93 (dd, 1H, H6a, $^3J_{5,6a}$ = 2.5 Hz, $^2J_{6a,6b}$ = -12.1 Hz), 3.75 (sp, 1H, H6b), 3.54 (sp, 1H, H5), 3.50–3.40 (sp, 1H, H3), 3.36 (t, 1H, H4, $^3J_{3,4}$ = $^3J_{4,5}$ = 9.6 Hz), 3.17 (t, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ = 9.2 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, D_2O , 03LIN2/2012): δ/ppm = 91.5 (C1), 83.3 (C2), 79.6 (C5), 77.2 (C3), 69.7 (C4), 61.3 (C6).

5.7.5 D-Mannosylamin

Reagenzien: D-Mannosylamin, Kaliumtetrachloridoplatinat(II) ($K_2[PtCl_4]$), Natriumhydroxid (NaOH), Deuteriumoxid.

	β -D-Manp1N	$K_2[PtCl_4]$	NaOH	h	Komplex	%
1:1.4:1.1	50 mg	162 mg	12 mg	0.5	113	12
	0.28 mmol	0.39 mmol	0.31 mmol		β -D-Manp1N	88
1:1.5:1.5	48 mg	167 mg	16 mg	3	113	38
	0.27 mmol	0.40 mmol	0.40 mmol		β -D-Manp1N	20
					D-Mannose	34
					unbekannte Spezies	8

Analytik:

$[\{cis\text{-PtCl}_2\}(\beta\text{-D-Manp1N}2H_{-1-\kappa N^1, \kappa O^2})]^-$ (**113**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 08LIN7/2012): δ/ppm = 4.94 (t, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ = 2.4 Hz), 4.57 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 2.0 Hz), 3.97 (sp, 1H, H6a), 3.85 (sp, 1H, H3), 3.76 (sp, 1H, H6b), 3.48 (sp, 1H, H5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 08LIN8/2012): δ/ppm = 84.5 (C1), 78.7 (C5), 73.5 (C3), 69.8 (C2), 67.0 (C4), 61.4 (C6).

5.7.6 D-Galactosylamin

Reagenzien: D-Galactosylamin, Kaliumtetrachloridoplatinat(II) ($K_2[PtCl_4]$), Natriumhydroxid (NaOH), Deuteriumoxid.

	β -D-Galp1N	$K_2[PtCl_4]$	NaOH	h	Komplex	%
1:1.5:1.5	48 mg	167 mg	16 mg	3	114	23
	0.27 mmol	0.40 mmol	0.40 mmol		β -D-Galp1N	65
					D-Galactose	12

Analytik:

$[\{cis\text{-PtCl}_2\}(\beta\text{-D-Galp1N}2H_{-1-\kappa N^1, \kappa O^2})]^-$ (**114**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 08LIN13/2012): δ/ppm = 3.95 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 9.2 Hz), 3.89–3.80 (m, 3H, H5, H6), 3.73 (sp, 1H, H4), 3.62 (dd, 1H, H3, $^3J_{2,3}$ = 9.2 Hz, $^3J_{3,4}$ = 3.6 Hz), 3.34 (t, 1H, H2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 08LIN14/2012): δ/ppm = 91.7 (C1), 80.6 (C2), 79.9 (C5), 74.6 (C3), 69.1 (C4), 61.4 (C6).

5.8 Komplexe mit Cobalt(III)

5.8.1 D-Glycosylamine

Allgemeine Durchführung: Die Komplexe der Cobalt(III)-Fragmente Co(en)_2 , Co(tren) , Co(dien) , Co(phen)_2 und Co(bpy)_2 werden in Deuteriumoxid mit Natriumhydroxid suspendiert bzw. gelöst. Das Fragment Co(tacn) wird in situ aus $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und dem tacn-Liganden (1,4,7-Triazacyclononan-Trihydrochlorid) gebildet. Anschließend werden das jeweilige D-Glycosylamin und 100 mg Aktivkohle pro 1 mL Lösungsmittel hinzugegeben. Die Reaktionslösungen werden bei 4 °C gerührt, um die stattfindende Hydrolyse zu verlangsamen. Nach der Reaktion werden die Lösungen mit einem Spritzenfilter filtriert, um die Aktivkohle zu entfernen und es werden rostrote klare Lösungen erhalten, die bei 4 °C einige Stunden stabil sind. Die Lösungen werden bei -25 °C gelagert und mit Hilfe der NMR-Spektroskopie untersucht.

5.8.1.1 D-Arabinosylamin

Umsetzung mit Co(en)_2

Reagenzien: D-Arabinosylamin, $[\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, Natriumhydroxid, Deuteriumoxid, Aktivkohle.

Durchführung: $[\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (38 mg, 0.13 mmol, 1.0 Äq) wird in 2 mL Deuteriumoxid gelöst und anschließend werden D-Arabinosylamin (20 mg, 0.13 mmol, 1.0 Äq), Natriumhydroxid (5.4 mg, 0.13 mmol, 1.0 Äq) und Aktivkohle nacheinander hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird für 7 h bei 4 °C gerührt. Nach der Filtration wird eine rote klare Lösung erhalten. In dieser liegt der Komplex $[\text{Co(en)}_2(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$ als Hauptspezies vor.

Analytik:

$[\text{Co(en)}_2(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$ (**115**)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 16LIN17/2011): $\delta/\text{ppm} = 89.5$ (C1), 77.1 (C2), 75.5 (C3), 70.8 (C5), 68.6 (C4).

Umsetzung mit Co(tren)

Reagenzien: D-Arabinosylamin, $[\text{Co(tren)Cl}_2]\text{Cl}$, Natriumhydroxid, Deuteriumoxid, Aktivkohle.

Durchführung: $[\text{Co(tren)Cl}_2]\text{Cl}$ (106 mg, 0.34 mmol, 1.0 Äq) wird in 1.5 mL Deuteriumoxid gelöst und anschließend werden D-Arabinosylamin (51 mg, 0.34 mmol, 1.0 Äq), Natriumhydroxid (14 mg, 0.34 mmol, 1.0 Äq) und Aktivkohle nacheinander hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird für 7 h bei 4 °C gerührt. Nach der Filtration wird eine rote klare Lösung erhalten, die als einziges Produkt den Komplex enthält.

Analytik:

$[\text{Co}(\text{tren})(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$ (**116**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 19LIN1/2011): $\delta/\text{ppm} = 3.56$ (dd, 1H, H5a, $^3J_{4,5a} = 1.8$ Hz, $^2J_{5a,5b} = -13.0$ Hz), 3.46 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4} = 4.1$ Hz), 3.38 (m, 1H, H4), 3.30 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2} = 8.6$ Hz), 3.27 (sp, 1H, H5b), 2.72 (t, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 8.9$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, D_2O , 19LIN2/2011): $\delta/\text{ppm} = 88.5$ (C1), 75.8 (C2), 74.6 (C3), 70.3 (C5), 68.3 (C4).

Umsetzung mit $\text{Co}(\text{phen})_2$

Reagenzien: D-Arabinosylamin, $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$, Natriumhydroxid, Deuteriumoxid, Acetonitril- d_3 , Aktivkohle.

Durchführung: $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ (0.10 g, 0.16 mmol, 1.0 Äq) und Natriumhydroxid (20 mg, 0.49 mmol, 3.1 Äq) werden in 1 mL Deuteriumoxid und 0.1 mL Acetonitril- d_3 über Nacht in einem offenen Reagenzglas gerührt und gelöst. Anschließend werden D-Arabinosylamin (25 mg, 0.16 mmol, 1.0 Äq) und Aktivkohle hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird für 2 h bei 4 °C gerührt und danach abfiltriert. Es wird eine rote klare Lösung erhalten, die zusätzliche mehrere Nebenspezies enthält.

Analytik:

$[\text{Co}(\text{phen})_2(^1\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-D-Arap1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$ (**117**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 12LIN7/2014): $\delta/\text{ppm} = 4.14$ (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4} = 3.5$ Hz), 3.74 (t, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 9.4$ Hz), 3.61 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2} = 9.5$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (68 MHz, D_2O , 12LIN8/2014): $\delta/\text{ppm} = 88.7$ (C1), 76.1 (C2), 75.6 (C3), 70.8 (C5), 68.9 (C4).

5.8.1.2 D-Ribosylamin

Umsetzung mit $\text{Co}(\text{en})_2$

Reagenzien: D-Ribosylamin, $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, Natriumhydroxid, Deuteriumoxid, Aktivkohle.

Durchführung: $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (77 mg, 0.27 mmol, 1.0 Äq) wird in 3 mL Deuteriumoxid gelöst und anschließend werden D-Ribosylamin (40 mg, 0.27 mmol, 1.0 Äq), Natriumhydroxid (11 mg, 0.27 mmol, 1.0 Äq) und Aktivkohle nacheinander hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird für 16 h bei 4 °C gerührt. Es wird eine rote klare Lösung erhalten, in der der Komplex als einziges Produkt vorhanden ist.

Analytik:



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (68 MHz, D_2O , 15LL1/2011): δ/ppm = 85.0 (C1), 77.8 (C2), 71.0 (C3), 66.2 (C4), 65.0 (C5).

Umsetzung mit Co(tren)

Reagenzien: D-Ribosylamin, $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, Natriumhydroxid, Deuteriumoxid, Aktivkohle.

	D-Ribp1N	$[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$	NaOH	h	Komplex	%
1:1:1	50 mg	104 mg	13 mg	2	119	13
	0.34 mmol	0.34 mmol	0.34 mmol		120	11
					D-Ribose	76
1:1:2	30 mg	63 mg	16 mg	1	119	65
	0.20 mmol	0.20 mmol	0.40 mmol		120	35
1:1:3	30 mg	63 mg	24 mg	1	119	100
	0.20 mmol	0.20 mmol	0.60 mmol			
1:1	100 mg	211 mg	pH 7	5	119	50
	0.67 mmol	0.67 mmol			120	50
		0.2 M				

Durchführung mit NaOH: $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ wird in 1 mL Deuteriumoxid gelöst und anschließend werden D-Ribosylamin, Natriumhydroxid und Aktivkohle hinzugefügt.

Durchführung bei pH 7: D-Ribosylamin wird in einer 0.2 M $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ Lösung mit pH 7 gelöst. Aktivkohle wird hinzugegeben und die Lösung wird für 5 h bei 4 °C gerührt.

Analytik:



^1H -NMR (400 MHz, D_2O , 31LIN1/2012): δ/ppm = 4.35 (t, 1H, H3, $^3J_{3,4}$ = 2.4 Hz), 4.07 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 9.9 Hz), 3.75 (dd, 1H, H5a, $^3J_{4,5a}$ = 5.4 Hz, $^2J_{5a,5b}$ = -11.4 Hz), 3.60 (dd, 1H, H5b, $^3J_{4,5b}$ = 8.9 Hz), 3.17 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ = 2.4 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 31LIN2/2012): δ/ppm = 84.5 (C1), 77.3 (C2), 71.3 (C3), 66.5 (C4), 65.3 (C5).



^1H -NMR (400 MHz, D_2O , 31LIN1/2012): δ/ppm = 4.51 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 1.3 Hz), 3.97 (dd, 1H, H5a, $^3J_{4,5a}$ = 3.8 Hz, $^2J_{5a,5b}$ = -11.8 Hz), 3.89 (sp, 2H, H3, H4, $^3J_{3,4}$ = 2.6 Hz, $^3J_{4,5a}$ = 3.8 Hz, $^3J_{4,5b}$ = 4.1 Hz), 3.71 (t, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ = 2.9 Hz), 3.63 (dd, 1H, H5b, $^3J_{4,5b}$ = 4.1 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 31LIN2/2012): δ/ppm = 89.3 (C1), 76.8 (C2), 69.8 (C3), 69.0 (C5), 67.3 (C4).

Umsetzung mit Co-tacn

Reagenzien: D-Ribosylamin, Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, 1,4,7-Triazacyclononan-Trihydrochlorid, Natriumhydroxid, Deuteriumoxid, Aktivkohle.

Durchführung: Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat (64 mg, 0.27 mmol, 1.0 Äq.) und 1,4,7-Triazacyclononan-Trihydrochlorid (64 mg, 0.27 mmol, 1.0 Äq.) werden in 0.7 mL Deuteriumoxid gelöst. Anschließend wird Natriumhydroxid (43 mg, 1.07 mmol, 4.0 Äq.) und D-Ribosylamin (40 mg, 0.27 mmol, 1.0 Äq.) hinzugefügt. Nach Zugabe von Aktivkohle wird die Lösung bei 4 °C für 6 h gerührt und anschließend abfiltriert. Es wird eine rote klare Lösung erhalten, in der nur eine Komplexspezies vorliegt.

Analytik:

$[\text{Co}(\text{tacn})(\alpha\text{-D-Ribf}1\text{N}2,3\text{H}_2\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa^2\text{O}^{2,3})]^+$ (**121**)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 44LIN16/2012): $\delta/\text{ppm} = 88.6$ (C1), 85.1 (C2), 84.9 (C4), 75.1 (C3), 61.9 (C5).

5.8.1.3 D-Xylosylamin

Umsetzung mit Co(tren)

Reagenzien: D-Xylosylamin, $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, Natriumhydroxid, Deuteriumoxid, Aktivkohle.

Durchführung: $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (63 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äq) wird mit Natriumhydroxid (16 mg, 0.40 mmol, 2.0 Äq) in 1 mL Deuteriumoxid gelöst und D-Xylosylamin (30 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äq) sowie Aktivkohle hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 1 h bei 4 °C gerührt und anschließend abfiltriert, sodass eine dunkelrote Lösung vorliegt.

Analytik:

$[\text{Co}(\text{tren})(\beta\text{-D-Xyl}1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$ (**122**)

^1H -NMR (400 MHz, D_2O , 24LIN1/2012): $\delta/\text{ppm} = 3.54$ (dd, 1H, H5a, $^2J_{5a,5b} = -11.6$ Hz, $^3J_{4,5a} = 4.9$ Hz), 3.47 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2} = 9.3$ Hz), 3.21 (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4} = 9.2$ Hz), 3.19–3.12 (sp, 1H, H4), 2.92 (t, 1H, H5b, $^3J_{4,5b} = 11.4$ Hz), 2.52 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 8.6$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 24LIN2/2012): $\delta/\text{ppm} = 88.7$ (C1), 79.0 (C2), 77.5 (C3), 69.5 (C4), 68.6 (C5).

5.8.1.4 D-Lyxosylamin

Umsetzung mit Co(tren)

Reagenzien: D-Lyxosylamin, [Co(tren)Cl₂]Cl, Natriumdeuterioxid (NaOD), Deuteriumoxid, Aktivkohle.

Durchführung: Eine [Co(tren)Cl₂]Cl-Lösung (0.2 M) in Deuteriumoxid wird mit NaOD auf pH = 7 gebracht. Anschließend werden D-Lyxosylamin (0.10 g, 0.67 mmol, 1.0 Äq) und Aktivkohle zu der [Co(tren)Cl₂]Cl-Lösung (3.4 mL, 0.67 mmol, 1.0 Äq) gegeben und das Reaktionsgemisch bei 4 °C für 7 h gerührt. Nach der Filtration wird eine klare rote Lösung erhalten.

Analytik:

[Co(tren)(¹C₄-α-D-Lyx_p1N₂H₋₁-κN¹,κO²)]²⁺ (**123**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 27LIN11/2012): δ/ppm = 4.02 (sp, 1H, H5), 3.97 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} ≈ 10 Hz), 3.70 (sp, 1H, H4), 3.68 (sp, 1H, H2), 3.60 (dd, 1H, H3, ³J_{2,3} = 2.8 Hz, ³J_{3,4} = 3.4 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 27LIN12/2012): δ/ppm = 84.8 (C1), 76.9 (C2), 72.3 (C3), 69.2 (C4), 67.3 (C5).

[Co(tren)(β-D-Lyx_p1N₂H₋₁-κN¹,κO²)]²⁺ (**124**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 27LIN11/2012): δ/ppm = 4.47 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 1.3 Hz), 4.03 (sp, H4), 3.59 (sp, H3).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 27LIN12/2012): δ/ppm = 89.9 (C1), 76.9 (C2), 74.5 (C3), 68.4 (C5), 67.6 (C4).

Umsetzung mit Co(tacn)

Reagenzien: D-Lyxosylamin, Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, 1,4,7-Triazacyclononan-Trihydrochlorid, Natriumhydroxid, Deuteriumoxid, Aktivkohle.

Durchführung: Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat (64 mg, 0.27 mmol, 1.0 Äq.) und 1,4,7-Triazacyclononan-Trihydrochlorid (64 mg, 0.27 mmol, 1.0 Äq.) werden in 0.7 mL Deuteriumoxid gelöst. Anschließend wird Natriumhydroxid (43 mg, 1.07 mmol, 4.0 Äq.) hinzugegeben und kurz gerührt. Nach Zugabe von D-Lyxosylamin (40 mg, 0.27 mmol, 1.0 Äq) und Aktivkohle wird das Reaktionsgemisch bei 4 °C für 6 h gerührt. Durch Filtration wird eine klare rote Lösung erhalten, die hauptsächlich den Komplex enthält.

Analytik:

[Co(tacn)(¹C₄-β-D-LyxylN₂,3H₂-κN¹,κ²O^{2,3})]⁺ (**125**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 45LIN8/2012): δ/ppm = 4.64 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 2.7 Hz), 4.28 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 2.4 Hz, ²J_{5a,5b} = -13.4 Hz), 4.10 (m, 1H, H4), 3.61 (sp, 2H, H3, H5b), 3.46 (t, 1H, H2, ³J_{2,3} = 3.1 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 45LIN9/2012): δ/ppm = 81.2 (C1), 73.8 (C2), 71.7 (C3), 67.7 (C4), 58.9 (C5).

Umsetzung mit Co(dien)

Reagenzien: D-Lyxosylamin, [Co(*fac*-dien)(NO₂)₃] · 2 H₂O, Deuteriumoxid, Natriumhydroxid, Aktivkohle.

Durchführung: [Co(*fac*-dien)(NO₂)₃] (81 mg, 0.27 mmol, 1.0 Äq.) und Natriumhydroxid (43 mg, 1.07 mmol, 4.0 Äq.) werden in 0.7 mL Deuteriumoxid aufgeschlämmt und D-Lyxosylamin (40 mg, 0.27 mmol, 1.0 Äq.) sowie Aktivkohle hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird bei 4 °C für 6 h gerührt. Nach der Filtration wird eine klare rote Lösung erhalten, in der Komplex **126**, Spezies 2, Spezies 3 und Spezies 4 im Verhältnis 4:1:3:2 vorliegen.

Analytik:

[Co(*fac*-dien)(β-D-LyxylN₂,3H₂-κN¹,κ²O^{2,3})]⁺ (**126**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 43LIN3/2012): δ/ppm = 4.54 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 4.3 Hz), 4.11 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 2.1 Hz, ²J_{5a,5b} = -13.1 Hz), 3.90 (sp, 1H, H4), 3.53 (dd, 1H, H5b, ³J_{4,5b} = 3.5 Hz), 3.5 (sp, 1H, H3), 3.38 (dd, 1H, H2, ³J_{2,3} = 3.6 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 43LIN4/2012): δ/ppm = 86.8 (C4), 82.4 (C1), 75.5 (C2), 72.9 (C3), 60.0 (C5).

Spezies 2

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 43LIN3/2012): δ/ppm = 4.51 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 4.4 Hz), 3.37 (dd, 1H, H2, ³J_{2,3} = 3.0 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 43LIN4/2012): δ/ppm = 86.7 (C4), 82.2 (C1), 75.3 (C2), 72.8 (C3), 60.1 (C5).

Spezies 3

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 43LIN3/2012): δ/ppm = 4.37 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 4.3 Hz), 3.89 (dd, 1H, H2, ³J_{2,3} = 2.3 Hz), 3.45 (dd, 1H, H3, ³J_{3,4} = 3.6 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 43LIN4/2012): δ/ppm = 85.3 (C1), 82.8 (C4), 74.8 (C3), 68.8 (C2), 62.1 (C5).

Spezies 4

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 43LIN3/2012): $\delta/\text{ppm} = 4.33$ (d, 1H, H1, $^3J_{1,2} = 4.0$ Hz), 3.87 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 2.7$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 43LIN4/2012): $\delta/\text{ppm} = 85.2$ (C1), 82.6 (C4), 75.3 (C3), 68.5 (C2), 62.2 (C5).

5.8.1.5 D-Glucosylamin

Umsetzung mit Co(tren)

Reagenzien: D-Glucosylamin, $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, Deuteriumoxid, Natriumdeuteroxid-Lösung, Aktivkohle.

Durchführung: Eine 0.25 M Lösung von $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ in Deuteriumoxid wird mit Natriumdeuteroxid-Lösung auf pH 9 gebracht. D-Glucosylamin (50 mg, 0.28 mmol, 1.0 Äq) wird in 1 mL der Co(tren)-Lösung (78 mg, 0.25 mmol, 0.9 Äq) gelöst und Aktivkohle wird hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 23 h bei 4 °C gerührt, anschließend abfiltriert und eine dunkelrote Lösung erhalten.

Analytik:

$[\text{Co}(\text{tren})(\beta\text{-D-Glcp}1\text{N}2\text{H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$ (**127**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 41LIN1/2011): $\delta/\text{ppm} = 3.98$ (d, 1H, H1, $^3J_{1,2} = 9.2$ Hz), 3.68 (sp, 1H, H5, $^3J_{4,5} = 9.0$ Hz), 3.50 (sp, 1H, H2/H3), 3.36 (sp, 1H, H4), 2.96 (sp, 1H, H2/H3), 2.90 (sp, 2H, H6).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 41LIN2/2011): $\delta/\text{ppm} = 88.3$ (C1), 79.5 (C2/C3), 79.3 (C2/C3), 77.6 (C5), 70.0 (C4), 62.0 (C6).

Umsetzung mit Co(bpy)₂

Reagenzien: D-Glucosylamin, $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Deuteriumoxid, Natriumhydroxid, Acetonitril- d_3 , Aktivkohle.

Durchführung: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)]\text{Cl}$ (0.15 g, 0.28 mmol, 1.0 Äq) wird mit Natriumhydroxid (22 mg, 0.56 mmol, 2.0 Äq) in 0.6 mL Deuteriumoxid und 0.1 mL Acetonitril- d_3 aufgeschlämmt und über Nacht an Luftatmosphäre gerührt. Zu der Suspension werden D-Glucosylamin (50 mg, 0.28 mmol, 1.0 Äq) und Aktivkohle hinzugegeben. Anschließend wird für 2 h bei 4 °C gerührt, abfiltriert und eine rote klare Lösung erhalten.

Analytik:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\beta\text{-D-Glcp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$ (**128**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 46LIN12/2013): $\delta/\text{ppm} = 4.00$ (dd, 1H, H3, $^3J_{3,4} = 8.2$ Hz), 3.91 (dd, 1H, H6a, $^2J_{6a,6b} = -13.4$ Hz), 3.85 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2} = 8.6$ Hz), 3.75 (dd, 1H, H6b), 3.51 (sp, 2H, H4, H5), 3.48 (t, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 9.2$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, D_2O , 46LIN13/2013): $\delta/\text{ppm} = 88.2$ (C1), 79.8 (C5), 79.3 (C2), 78.3 (C3), 70.3 (C4), 61.6 (C6).

Umsetzung mit Co(phen)₂

Reagenzien: D-Glucosylamin, $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Natriumhydroxid, Deuteriumoxid, Aktivkohle.

Durchführung: $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.17 g, 0.28 mmol, 1.0 Äq) und Natriumhydroxid (34 mg, 0.84 mmol, 3.0 Äq) werden in 0.7 mL Deuteriumoxid aufgeschlämmt. D-Glucosylamin (50 mg, 0.28 mmol, 1.0 Äq) und Aktivkohle werden hinzugegeben. Die dunkelrote Lösung wird bei 4 °C für 6 h in einem unverschlossenen Gefäß gerührt und anschließend abfiltriert. Es wird eine klare rote Lösung erhalten.

Analytik:

$[\text{Co}(\text{phen})_2(\beta\text{-D-Glcp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$ (**129**)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, D_2O , 42LIN19/2012): $\delta/\text{ppm} = 87.5$ (C1), 79.0/78.6/77.5 (C2/C3/C5), 69.6 (C4), 60.9 (C6).

Umsetzung mit Co(dien)

Reagenzien: D-Glucosylamin, $[\text{Co}(\text{fac-dien})(\text{NO}_2)_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Natriumhydroxid, Deuteriumoxid, Aktivkohle.

Durchführung: $[\text{Co}(\text{fac-dien})(\text{NO}_2)_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.10 g, 0.34 mmol, 1.0 Äq) und Natriumhydroxid (27 mg, 0.67 mmol, 2.0 Äq) werden in 0.7 mL Deuteriumoxid gelöst und bei RT für 15 min gerührt. D-Glucosylamin (60 mg, 0.34 mmol, 1.0 Äq) und Aktivkohle werden hinzugegeben. Die dunkelrote Lösung wird bei 4 °C für 12 h in einem unverschlossenen Gefäß gerührt und anschließend abfiltriert. Es wird eine klare rote Lösung erhalten.

Analytik:

$[\text{Co}(\text{fac-dien})(\beta\text{-D-Glcp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$ (**130**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 16L1/2013): $\delta/\text{ppm} = 3.86$ (d, 1H, H1, $^3J_{1,2} = 9.7$ Hz), 3.87 (dd, 1H, H6a, $^3J_{5,6a} = 8.7$ Hz), 3.71 (dd, 1H, H6b, $^3J_{5,6b} = 5.6$ Hz, $^2J_{6a,6b} = -12.8$ Hz), 3.57 (t, 1H, H3, $^3J_{3,4} = 8.8$ Hz), 3.47–3.43 (m, H5), 3.32 (t, 1H, H4, $^3J_{4,5} = 9.3$ Hz), 2.86 (t, 1H, H2, $^3J_{2,3} = 9.1$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 16L1/2013): δ/ppm = 87.0 (C1), 79.4 (C2), 79.0 (C5), 77.5 (C3), 69.7 (C4), 61.0 (C6).

5.8.1.6 D-Mannosylamin

Umsetzung mit Co(tren)

Reagenzien: D-Mannosylamin, $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, Natriumhydroxid, Deuteriumoxid, Aktivkohle.

Durchführung: Eine 0.20 M $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ Lösung in Deuteriumoxid wird mit Hilfe einer Lösung von Natriumhydroxid in Deuteriumoxid auf pH 7 eingestellt. Zur Co(tren)-Lösung (1.2 mL, 0.24 mmol, 1.1 Äq) wird D-Mannosylamin (38 mg, 0.21 mmol, 1.0 Äq) gegeben, außerdem Aktivkohle und 0.2 mL Deuteriumoxid. Das Reaktionsgemisch wird bei 4 °C für 63 h in einem unverschlossenen Gefäß gerührt. Nach der Filtration wird eine klare rote Lösung erhalten.

Analytik:

$[\text{Co}(\text{tren})(\beta\text{-D-Manp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$ (**131**)

^1H -NMR (400 MHz, D_2O , 04LIN7/2012): δ/ppm = 4.63 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2}$ = 1.0 Hz), 3.97 (t, 1H, H4, $^3J_{3,4}$ = $^3J_{4,5}$ = 9.6 Hz), 3.88 (sp, 2H, H6), 3.75 (dd, 1H, H2, $^3J_{2,3}$ = 3.2 Hz), 3.73–3.67 (m, 1H, H3), 3.43–3.38 (m, 1H, H5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 04LIN8/2012): δ/ppm = 89.4 (C1), 78.1 (C5), 77.5 (C2), 72.3 (C3), 67.0 (C4), 60.2 (C6).

Umsetzung mit Co(tacn)

Reagenzien: D-Mannosylamin, Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, 1,4,7-Triazacyclononan, Natriumhydroxid, Deuteriumoxid, Aktivkohle.

Durchführung: Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat (80 mg, 0.34 mmol, 1.0 Äq) wird in 0.7 mL Deuteriumoxid drei Tage an Luftatmosphäre gerührt. Dann werden 1,4,7-Triazacyclononan (43 mg, 0.34 mmol, 1.0 Äq) und Natriumhydroxid (47 mg, 1.2 mmol, 3.5 Äq) hinzugefügt. Zu der Suspension werden D-Mannosylamin (60 mg, 0.34 mmol, 1.0 Äq) und Aktivkohle gegeben. Nach 5 h Rühren bei 4 °C an Luftatmosphäre wird abfiltriert und eine klare rote Lösung erhalten.

Analytik:

$[\text{Co}(\text{tacn})(\beta\text{-D-Manf1N2,3H}_{-2}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa^2\text{O}^{2,3})]^+$ (**132**)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , 48LIN7/2012): δ/ppm = 86.0 (C2), 84.8 (C1), 81.3 (C4), 74.4 (C5), 71.5 (C3), 63.2 (C6).

Umsetzung mit Co(dien)

Reagenzien: D-Mannosylamin, [Co(*fac*-dien)(NO₂)₃], Deuteriumoxid, Natriumhydroxid, Aktivkohle.

Durchführung: [Co(*fac*-dien)(NO₂)₃] (81 mg, 0.27 mmol, 1.0 Äq.) und Natriumhydroxid (54 mg, 1.3 mmol, 5.0 Äq.) werden in 0.7 mL Deuteriumoxid aufgeschlämmt und D-Mannosylamin (48 mg, 0.27 mmol, 1.0 Äq) sowie Aktivkohle hinzugefügt. Es wird für 6 h bei 4 °C an Luftatmosphäre gerührt, dann abfiltriert und eine klare rote Lösung erhalten.

Analytik:

[Co(*fac*-dien)(β-D-Manf1N2,3H₋₂-κN¹,κ²O^{2,3})]⁺ (**133**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 45LIN6/2012): δ/ppm = 4.33 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 4.0 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 45LIN7/2012): δ/ppm = 86.9 (C2), 85.1 (C1), 84.9 (C4), 74.5 (C5), 71.1 (C3), 63.4 (C6).

5.8.1.7 D-Galactosylamin

Umsetzung mit Co(tren)

Reagenzien: D-Galactosylamin, [Co(tren)Cl₂]Cl, Natriumhydroxid, Deuteriumoxid, 3%-ige Wasserstoffperoxidlösung, Aktivkohle.

Durchführung:

Herstellung von Kristallen:

[Co(tren)Cl₂]Cl (0.10 g, 0.32 mmol, 1.0 Äq) wird in 1 mL Deuteriumoxid gelöst und Natriumhydroxid (13 mg, 0.32 mmol, 1.0 Äq), D-Galactosylamin (58 mg, 0.32 mmol, 1.0 Äq) und Aktivkohle werden dazugegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter Eiskühlung für 2 h gerührt. Anschließend wird die Lösung mit Aceton überschieftet und nach zwei Wochen wachsen Kristalle von [Co(tren)(β-D-Glcp1N2H₋₁-κN¹,κO²)]Cl₂ · 3 H₂O in Form von dunkelroten Nadeln.

Ausbeute: 12 mg (0.03 mmol), 11 % der Theorie.

Herstellung einer Lösung für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen:

Eine 0.25 M [Co(tren)Cl₂]Cl-Lösung wird mit wenigen Tropfen 3%-iger Wasserstoffperoxidlösung versetzt und gerührt. Anschließend werden D-Galactosylamin (20 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äq) und 50 mg Aktivkohle zu 0.45 mL der [Co(tren)Cl₂]Cl-Lösung (35 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äq) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 4 h bei 4 °C gerührt und mit einem Spritzenfilter abfiltriert, um eine dunkelrote Lösung zu erhalten.

Analytik:

[Co(tren)(β -D-Galp1N2H₁- κ N¹, κ O²)]²⁺ (**134**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 41L1/2011): δ /ppm = 3.83–3.76 (m, H1, H3, H4), 3.72 (dd, 1H, H2, ³J_{1,2} = 7.7 Hz, ³J_{2,3} = 4.2 Hz), 3.60 (dt, 1H, H6a, ³J_{5,6a} = 5.9 Hz, ²J_{6a,6b} = -12.8 Hz), 3.47 (dt, 1H, H6b, ³J_{5,6b} = 5.3 Hz), 3.15 (ddd, 1H, H5).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 41L2/2011): δ /ppm = 88.7 (C1), 79.6 (C2), 76.3 (C5), 75.1 (C3), 69.0 (C4), 62.0 (C6).

Röntgenstrukturanalyse: [Co(tren)(β -D-Galp1N2H₁- κ N¹, κ O²)]Cl₂ · 3 H₂O (**134**Cl₂ · 3 H₂O), Raumgruppe *P* 2₁.

Elementaranalyse C₁₂H₃₆O₈N₅CoCl · 0.65 H₂O

ber.: C 27.72 %, H 7.23 %, N 13.47 %

gef.: C 27.43 %, H 6.90 %, N 13.38 %.

Umsetzung mit Co(phen)₂

Reagenzien: D-Galactosylamin, [Co(phen)₂(NO₂)₂]₂NO₃ · 2 H₂O, Natriumhydroxid, Deuteriumoxid, Aktivkohle.

Durchführung: [Co(phen)₂(NO₂)₂]₂NO₃ · 2 H₂O (163 mg, 0.27 mmol, 1.0 Äq) wird in 0.7 mL Deuteriumoxid mit Natriumhydroxid (43 mg, 1.1 mmol, 4.0 Äq) über Nacht an Luftatmosphäre gerührt. D-Galactosylamin (50 mg, 0.28 mmol, 1.0 Äq) und Aktivkohle werden dazugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 2 h bei 4 °C gerührt. Nach der Filtration wird eine klare rote Lösung erhalten.

Analytik:

[Co(phen)₂(β -D-Galp1N2H₁- κ N¹, κ O²)]²⁺ (**135**)

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 41L2/2013): δ /ppm = 88.4 (C1), 79.7 (C2), 76.2 (C5), 75.5 (C3), 69.2 (C4), 61.8 (C6).

Umsetzung mit Co(dien)

Reagenzien: D-Galactosylamin, [Co(*fac*-dien)(NO₂)₃], Deuteriumoxid, Natriumhydroxid, Aktivkohle.

Durchführung: [Co(*fac*-dien)(NO₂)₃] (0.10 g, 0.34 mmol, 1.0 Äq) wird in 0.7 mL Deuteriumoxid mit Natriumhydroxid (27 mg, 0.67 mmol, 2.0 Äq) über Nacht an Luftatmosphäre gerührt. D-Galactosylamin (60 mg, 0.34 mmol, 1.0 Äq) und Aktivkohle werden dazugegeben. Das

Reaktionsgemisch wird für 12 h bei 4 °C gerührt. Nach der Filtration wird eine klare rote Lösung erhalten, in der der Komplex die Hauptspezies darstellt.

Analytik:

$[\text{Co}(\text{fac-dien})(\beta\text{-D-Galp1N2H}_{-1}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa\text{O}^2)]^{2+}$ (**136**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 40LIN1/2013): $\delta/\text{ppm} = 3.81\text{--}3.70$ (m, 6H, H1, H3, H4, H5, H6), 3.14 (t, 1H, H2, $^3J_{1,2} = ^3J_{2,3} = 9.3$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, D_2O , 40LIN2/2013): $\delta/\text{ppm} = 87.6$ (C1), 79.2 (C5), 76.4 (C2), 74.6 (C3), 68.6 (C4), 61.2 (C6).

5.8.2 N-Alkyl-glycosylamine

5.8.2.1 1-Methylamino-D-lyxose

Umsetzung mit Co(dien)

Reagenzien: 1-Methylamino-D-lyxose (**21**), $[\text{Co}(\text{fac-dien})(\text{NO}_2)_3]$, Natriumhydroxid, Deuteriumoxid.

Durchführung: $[\text{Co}(\text{fac-dien})(\text{NO}_2)_3]$ (92 mg, 0.31 mmol, 1.0 Äq.) werden in 0.8 mL Deuteriumoxid gelöst und unverschlossen für ca. 16 h bei 4 °C gerührt. Anschließend wird Natriumhydroxid (37 mg, 0.92 mmol, 3.0 Äq.) hinzugegeben und wenige Minuten gerührt. Dann werden 1-Methylamino-D-lyxose (50 mg, 0.31 mmol, 1.0 Äq.) und Aktivkohle hinzugefügt und das Reaktionsgemisch für 2 h bei 4 °C gerührt. Nach dem Abfiltrieren wird eine dunkelrote Lösung erhalten.

Analytik:

$[\text{Co}(\text{fac-dien})(^1\text{C}_4\text{-}\beta\text{-D-Lyxp1NMe}_{2,3}\text{H}_{-2}\text{-}\kappa\text{N}^1, \kappa^2\text{O}^{2,3})]^+$ (**137**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 37LIN37/2013): $\delta/\text{ppm} = 4.33$ (d, 1H, H1, $^3J_{1,2} = 4.4$ Hz), 4.19 (dd, 1H, H5a, $^3J_{4,5a} = 2.3$ Hz, $^2J_{5a,5b} = -12.2$ Hz), 3.92–3.87 (sp, 1H, H4), 3.55–3.50 (sp, 1H, H3), 3.45–3.40 (sp, 1H, H2), 3.26 (dd, 1H, H5b, $^3J_{4,5b} = 1.8$ Hz), 3.16–2.98 (m, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, D_2O , 37LIN38/2013): $\delta/\text{ppm} = 93.9$ (C1), 75.4 (C2), 73.3 (C3), 70.5 (C4), 56.9 (C5), 52.2 (CH_3).

5.8.2.2 1-Propylamino-D-lyxose

Umsetzung mit Co(dien)

Reagenzien: 1-Propylamino-D-lyxose (**23**), [Co(*fac*-dien)(NO₂)₃], Natriumhydroxid, Deuteriumoxid.

Durchführung: [Co(*fac*-dien)(NO₂)₃] (79 mg, 0.26 mmol, 1.0 Äq.) wird in 0.8 mL Deuteriumoxid gelöst und unverschlossen für ca. 16 h bei 4 °C gerührt. Danach wird Natriumhydroxid (31 mg, 0.78 mmol, 3.0 Äq.) darin gelöst und für wenige Minuten gerührt. Anschließend werden 1-Propylamino-D-lyxose (50 mg, 0.26 mmol, 1.0 Äq.) und Aktivkohle hinzugefügt und das Reaktionsgemisch für 2 h bei 4 °C gerührt. Nach dem Abfiltrieren wird eine dunkelrote Lösung erhalten.

Analytik:

[Co(*fac*-dien)(¹C₄-β-D-Lyxp1NPr₂,3H₂-κN¹,κ²O^{2,3})]⁺ (**138**)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 38L1/2013): δ/ppm = 4.45 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 4.3 Hz), 4.19 (dd, 1H, H5a, ³J_{4,5a} = 2.8 Hz, ²J_{5a,5b} = -11.9 Hz), 3.93–3.87 (sp, 1H, H4), 3.56–3.50 (sp, 1H, H3), 3.45–3.40 (sp, 1H, H2), 3.26 (dd, 1H, H5b, ³J_{4,5b} = 1.7 Hz), 2.98–2.84 (m, 3H, CH₂), 1.40 (s, 2H, CH₂), 0.85 (t, 3H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, D₂O, 38L2/2013): δ/ppm = 91.8 (C1), 75.7 (C2), 73.4 (C3), 70.5 (C4), 57.2 (C5), 51.9 (CH₂), 11.2 (CH₃).

5.9 Komplexe mit Kupfer(II)

5.9.1 D-Glucosylamin

Reagenzien: D-Glucosylamin, 2,2'-Bipyridin (bpy), Triethylamin (Et₃N), Acetonitril, Kupfernitrat Trihydrat (Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O), destilliertes Wasser.

Durchführung: D-Glucosylamin (48 mg, 0.27 mmol, 1.0 Äq) und 2,2'-Bipyridin (25 mg, 0.16 mmol, 0.6 Äq) werden in Triethylamin (0.15 mL, 1.1 mmol, 4.0 Äq) und 1 mL Acetonitril gelöst. Anschließend werden Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O (52 mg, 0.21 mmol, 0.8 Äq) und 1.5 mL Wasser hinzugegeben und für 5 min gerührt, wobei eine klare Lösung entsteht. Die Lösung wird mit Diethylether und Aceton überschichtet und im Kühlschrank aufbewahrt. Nach 4 Wochen werden Kristalle in Form von blauen Blöcken erhalten (qn018).

Ausbeute: 9 mg (0.02 mmol), 10 % der Theorie (bezogen auf Cu^{II}).

Analytik:

Röntgenstrukturanalyse:

[Cu(β-D-Glcp1N2H₁-κN¹,κO²)₂(H₂O)] · 1.5 H₂O (**139** · 1.5 H₂O), Raumgruppe C2.

6 Anhang

Tabelle 1: Angaben zu den Strukturbestimmungen von 1-Methylamino-1-desoxy-¹C₄- α -D-arabino-pyranosid (**16ap**) und 1-Ethylamino-1-desoxy-¹C₄- α -D-arabinopyranosid (**17ap**).

	16ap	17ap
Messcode	rv317	rv313
Summenformel	C ₆ H ₁₃ NO ₄	C ₇ H ₁₅ NO ₄
$M_r/g\ mol^{-1}$	163.17	177.20
Kristallsystem	monoklin	trigonal
Raumgruppe	<i>C</i> 2	<i>P</i> 3 ₁
$a/\text{\AA}$	17.5514(14)	12.0519(10)
$b/\text{\AA}$	4.4993(4)	12.0519(10)
$c/\text{\AA}$	12.9591(10)	5.0233(4)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	132.427(2)	90
$\gamma/^\circ$	90	120
$V/\text{\AA}^3$	755.38(11)	631.87(12)
<i>Z</i>	4	3
$\rho/g\ cm^{-3}$	1.435	1.397
μ/mm^{-1}	0.120	0.114
Kristallgröße/mm	0.132 × 0.047 × 0.044	0.511 × 0.060 × 0.048
Temperatur/K	100(2)	100(2)
Diffraktometer	Bruker D8Venture	Bruker D8Venture
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Bruker TXS	Bruker TXS
Aufnahmeleistung/kW	2.5	2.5
θ -Bereich/ $^\circ$	3.145–35.17	3.381–30.49
Reflexe für Metrik	127	123
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.984–0.995	0.944–0.995
Reflexe gemessen	12354	17739
unabh. Reflexe	3328	919
R_{int}	0.0315	0.0275
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0376	0.0292
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	2898	875
x, y (Wichtung)	0.0552, 0.1092	0.063200, 0.0
Verfeinerung	[a]	[a]
Parameter	109	116
<i>restraints</i>	2	2
$R(F_{obs})$	0.0406	0.0287
$R_w(F^2)$	0.1008	0.0832
<i>S</i>	1.081	1.089
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/e \AA^{-3}	0.448	0.188
min. Restdichte/e \AA^{-3}	-0.229	-0.174

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, die Lage des an das Stickstoffatom gebundenen Wasserstoffatoms wurde in Differenzfouriersynthesen lokalisiert und anschließend der N-H-Abstand auf 0.87 \AA fixiert.

Tabelle 2: Angaben zu den Strukturbestimmungen von 1-Methylamino-1-desoxy-⁴C₁-β-D-xylopyranosid (**19βp**) und 1-Methylamino-1-desoxy-⁴C₁-β-D-lyxopyranosid (**21βp**).

	19βp	21βp
Messcode	rv329	rv382
Summenformel	C ₆ H ₁₅ NO ₅	C ₆ H ₁₃ NO ₄
$M_r/g\ mol^{-1}$	181.19	163.17
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1	<i>P</i> 2 ₁
$a/\text{Å}$	4.3861(2)	11.737(2)
$b/\text{Å}$	9.0848(5)	4.5504(9)
$c/\text{Å}$	10.7785(5)	15.171(3)
$\alpha/^\circ$	91.1881(17)	90
$\beta/^\circ$	91.5887(18)	112.578(5)
$\gamma/^\circ$	100.2927(18)	90
$V/\text{Å}^3$	422.27(4)	748.2(3)
<i>Z</i>	2	4
$\rho/g\ cm^{-3}$	1.425	1.449
μ/mm^{-1}	0.123	0.121
Kristallgröße/mm	0.336 × 0.164 × 0.063	0.341 × 0.040 × 0.028
Temperatur/K	123(2)	100(2)
Diffraktometer	Bruker D8Venture	Bruker D8Venture
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Bruker TXS	Bruker TXS
Aufnahmeleistung/kW	2.5	2.5
θ -Bereich/ $^\circ$	2.924–40.39	3.472–26.42
Reflexe für Metrik	117	106
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.960–0.992	0.960–0.997
Reflexe gemessen	24445	16070
unabh. Reflexe	9990	3050
R_{int}	0.0393	0.1047
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0477	0.0787
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	8955	2343
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.0558, 0.0375	0.0457, 0.0024
Verfeinerung	[a] [b]	[a]
Parameter	246	218
<i>restraints</i>	11	3
$R(F_{obs})$	0.0414	0.0465
$R_w(F^2)$	0.1104	0.0980
<i>S</i>	1.086	1.057
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.009
max. Restdichte/e Å^{-3}	0.439	0.219
min. Restdichte/e Å^{-3}	-0.297	-0.253

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, die Lage des an das Stickstoffatom gebundenen Wasserstoffatoms wurde in Differenzfouriersynthesen lokalisiert und anschließend der N-H-Abstand auf 0.87 Å fixiert. [b] Die Lagen der Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle wurden in Differenzfouriersynthesen lokalisiert, mit einem gemeinsamen Abstand an O gebunden und der H–O–H-Winkel auf das 1.57-fache des Abstandes fixiert.

Tabelle 3: Angaben zu den Strukturbestimmungen an [Pd(chxn)(1*S*,2*S*-1-Ph-Glyc2N1H₁-κ*O*¹,κ*N*²)]Cl · 3 H₂O (**32**Cl · 3 H₂O), [Co(tren)(β-D-Glcp1N2H₁-κ*N*¹,κ*O*²)]Cl₂ · 3 H₂O (**134**Cl₂ · 3 H₂O) und [Cu(β-D-Glcp1N2H₁-κ*N*¹,κ*O*²)₂(H₂O)] · 1.5 H₂O (**139** · 1.5 H₂O).

	32 Cl · 3 H ₂ O	134 Cl ₂ · 3 H ₂ O	139 · 1.5 H ₂ O
Messcode	pn151	pn249	qn018
Summenformel	C ₁₅ H ₃₂ ClN ₃ O ₅ Pd	C ₁₂ H ₃₆ Cl ₂ CoN ₅ O ₈	C ₁₂ H ₃₁ CuN ₂ O _{13.50}
<i>M_r</i> /g mol ⁻¹	476.28	508.29	482.93
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁	<i>C</i> 2
<i>a</i> /Å	5.36660(10)	8.1280(2)	14.7908(6)
<i>b</i> /Å	14.6375(3)	10.0388(3)	8.6906(4)
<i>c</i> /Å	25.6900(5)	13.2632(3)	7.6680(3)
<i>α</i> /°	90	90	90
<i>β</i> /°	90	102.7072(15)	104.369(3)
<i>γ</i> /°	90	90	90
<i>V</i> /Å ³	2018.04(7)	1055.71(5)	954.82(7)
<i>Z</i>	4	2	2
<i>ρ</i> /g cm ⁻³	1.568	1.599	1.680
<i>μ</i> /mm ⁻¹	1.081	1.115	1.218
Kristallgröße/mm	0.310 × 0.090 × 0.087	0.12 × 0.08 × 0.06	0.084 × 0.063 × 0.062
Temperatur/K	173(2)	173(2)	173(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα	MoKα
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	3.025	3.025	3.025
θ-Bereich/°	3.464–27.523	3.75–27.49	3.426–27.481
Reflexe für Metrik	6442	4163	2028
Reflexe gemessen	13676	8532	3993
unabh. Reflexe	4573	4824	2154
<i>R</i> _{int}	0.0398	0.0231	0.0214
Mittelwert <i>σ</i> (<i>I</i>)/ <i>I</i>	0.0400	0.0382	0.0382
Reflexe mit <i>I</i> ≥ 2 <i>σ</i> (<i>I</i>)	4122	4580	2052
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.0058, 0.8987	0.0180, 0.3287	0.042400, 0.784800
Verfeinerung	^[a]	^[b]	^[c]
Flack-Parameter	0.002(17)	-0.023(9)	-0.007(8)
Parameter	278	277	138
<i>restraints</i>	0	1	4
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0249	0.0249	0.0335
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.0471	0.0534	0.0819
<i>S</i>	1.049	1.040	1.077
<i>shift/error</i> _{max}	0.002	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.411	0.264	0.655
min. Restdichte/e Å ⁻³	-0.553	-0.361	-0.411

^[a] Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, die Lagen der an Stickstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden frei verfeinert. ^[b] Die Lagen der Wasserstoffatome der Wassermoleküle wurden frei verfeinert, alle anderen wurden berechnet. ^[c] Die Lagen der Wasserstoffatome eines Wassermoleküls (O91) wurden in Differenzfouriersynthesen lokalisiert, mit einem gemeinsamen Abstand an O gebunden und der H–O–H-Winkel auf das 1.57-fache des Abstandes fixiert. Alle anderen Lagen der Wasserstoffatome wurden berechnet. Die Bestimmung der Wasserstoffatome an zwei der drei Kristallwassermoleküle (O92 und O93) war nicht möglich.

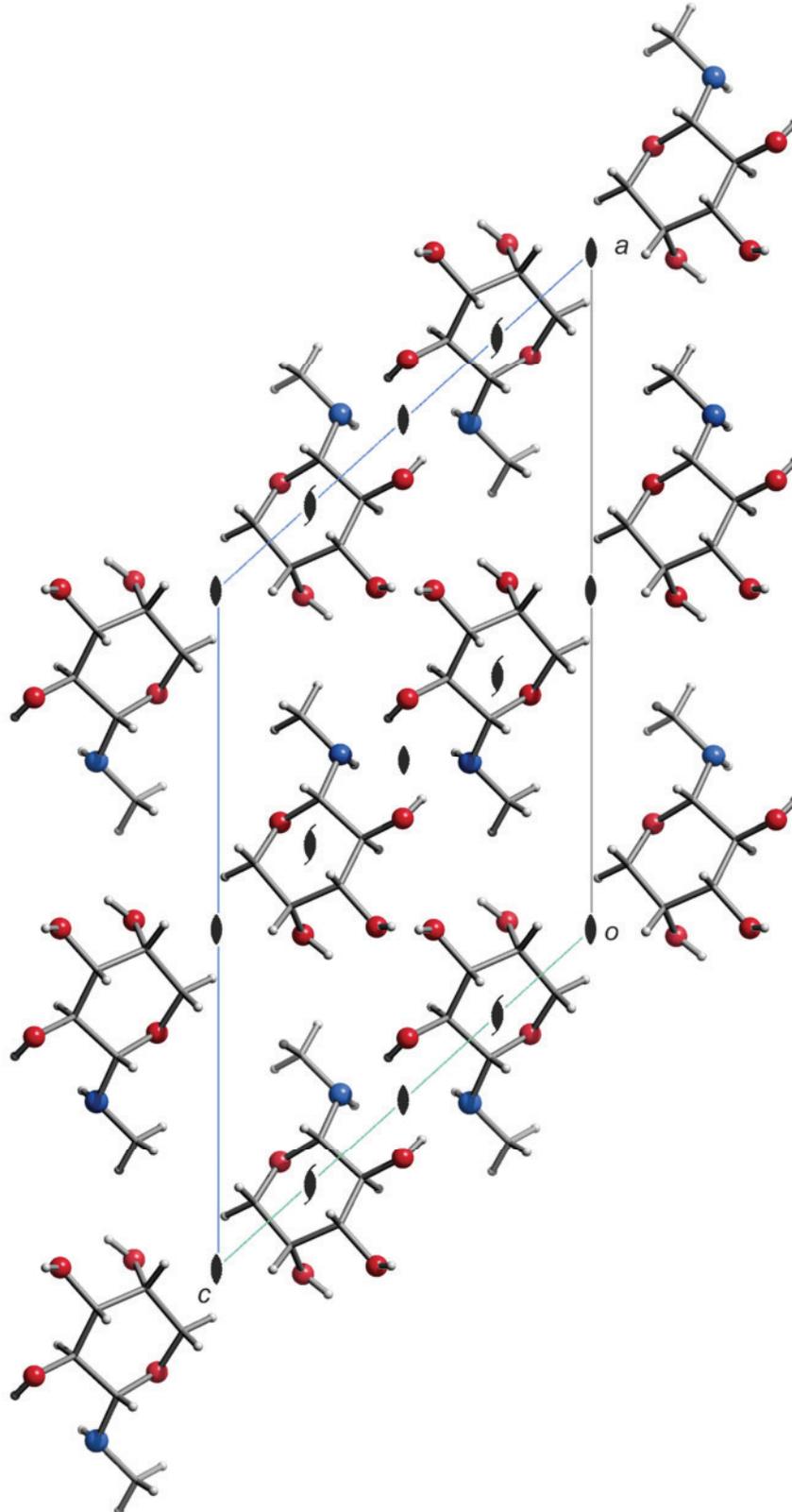


Abbildung 1: Die Kristallstruktur von **16** in der Raumgruppe $C2$ mit Blickrichtung entlang $[010]$.
 Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau).

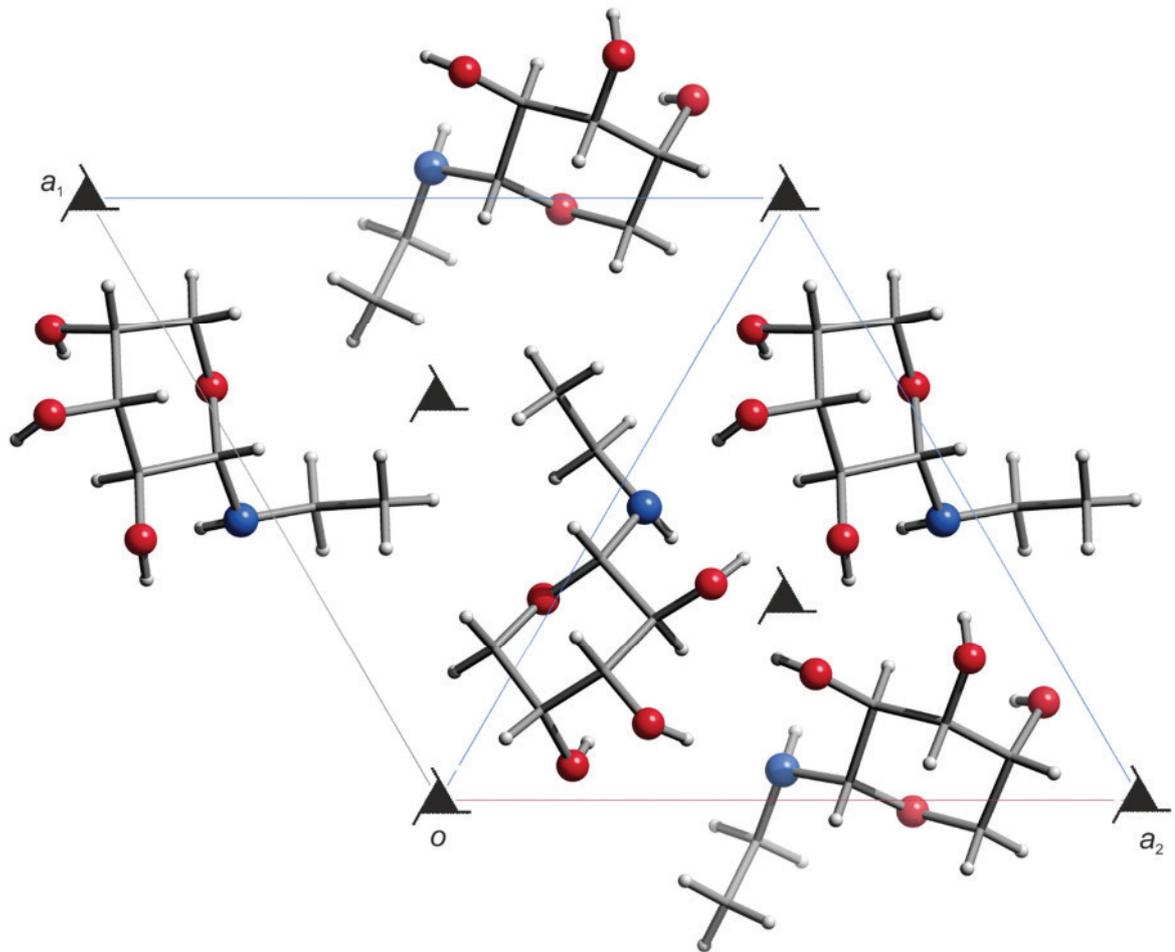


Abbildung 2: Die Kristallstruktur von **17** in der Raumgruppe $P3_1$ mit Blickrichtung entlang $[001]$.
Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau).

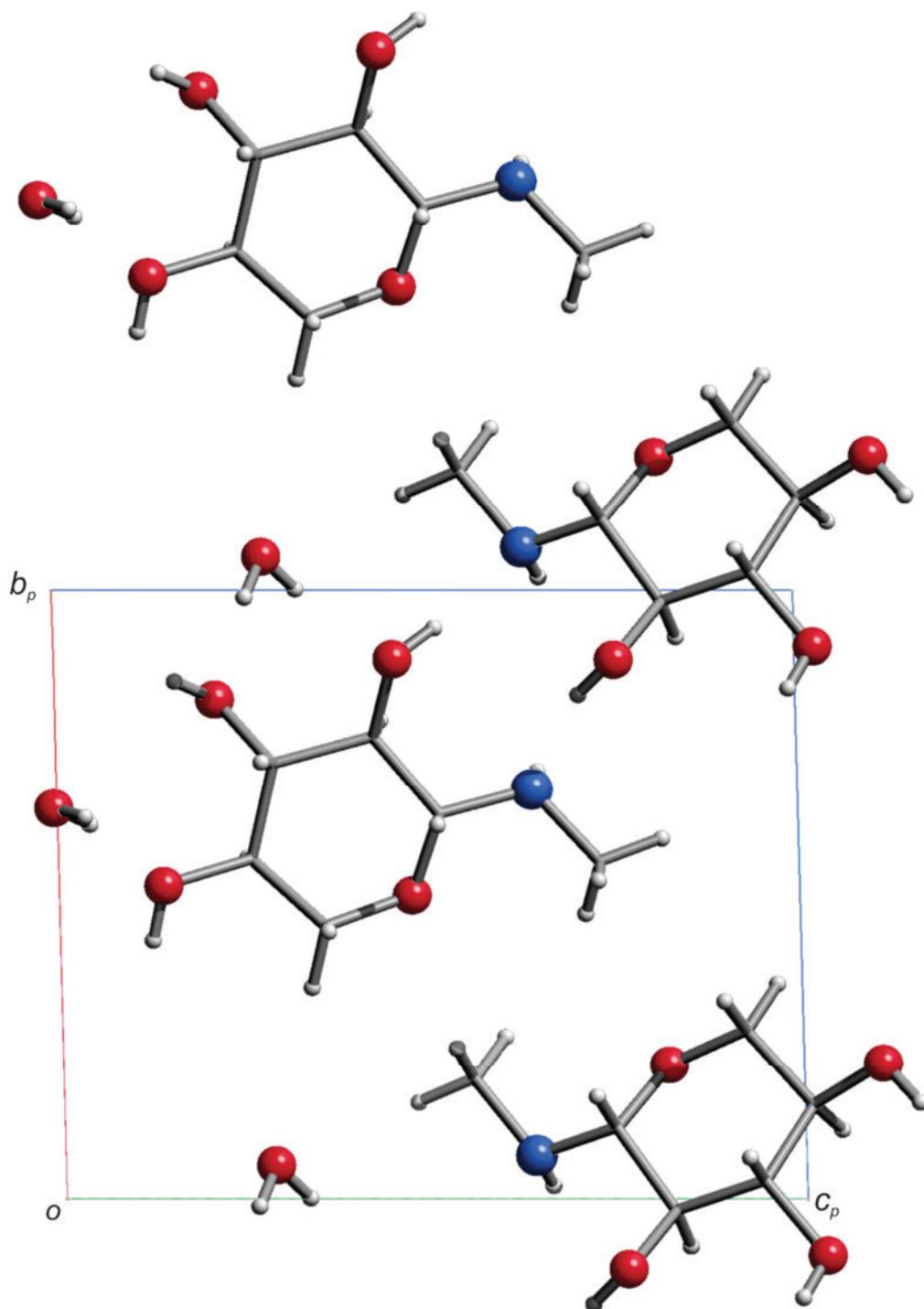


Abbildung 3: Die Kristallstruktur von $19_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in der Raumgruppe $P 1$ mit Blickrichtung entlang $[100]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau).

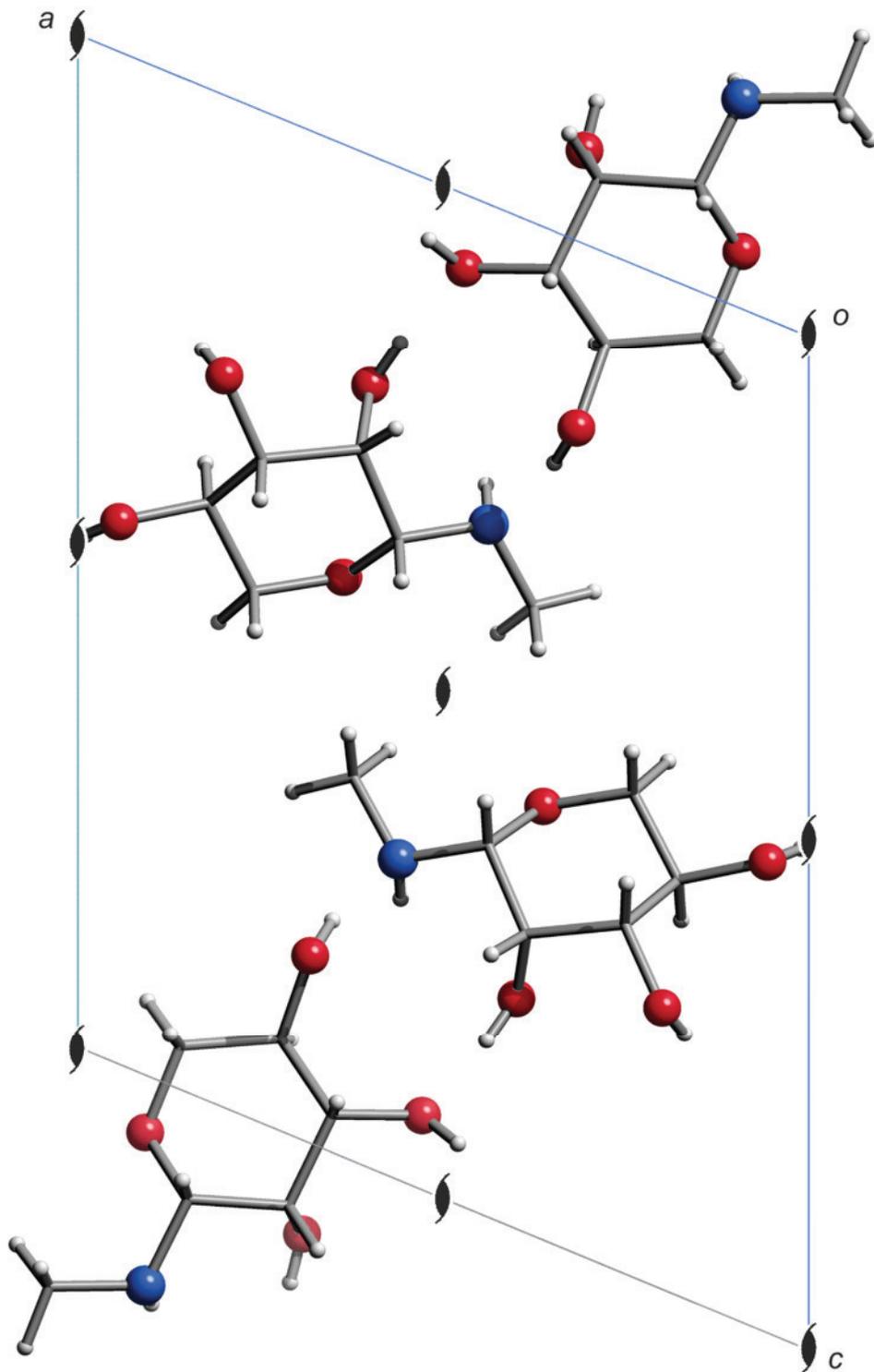


Abbildung 4: Die Kristallstruktur von **21** in der Raumgruppe $P2_1$ mit Blickrichtung entlang $[010]$.
Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau).

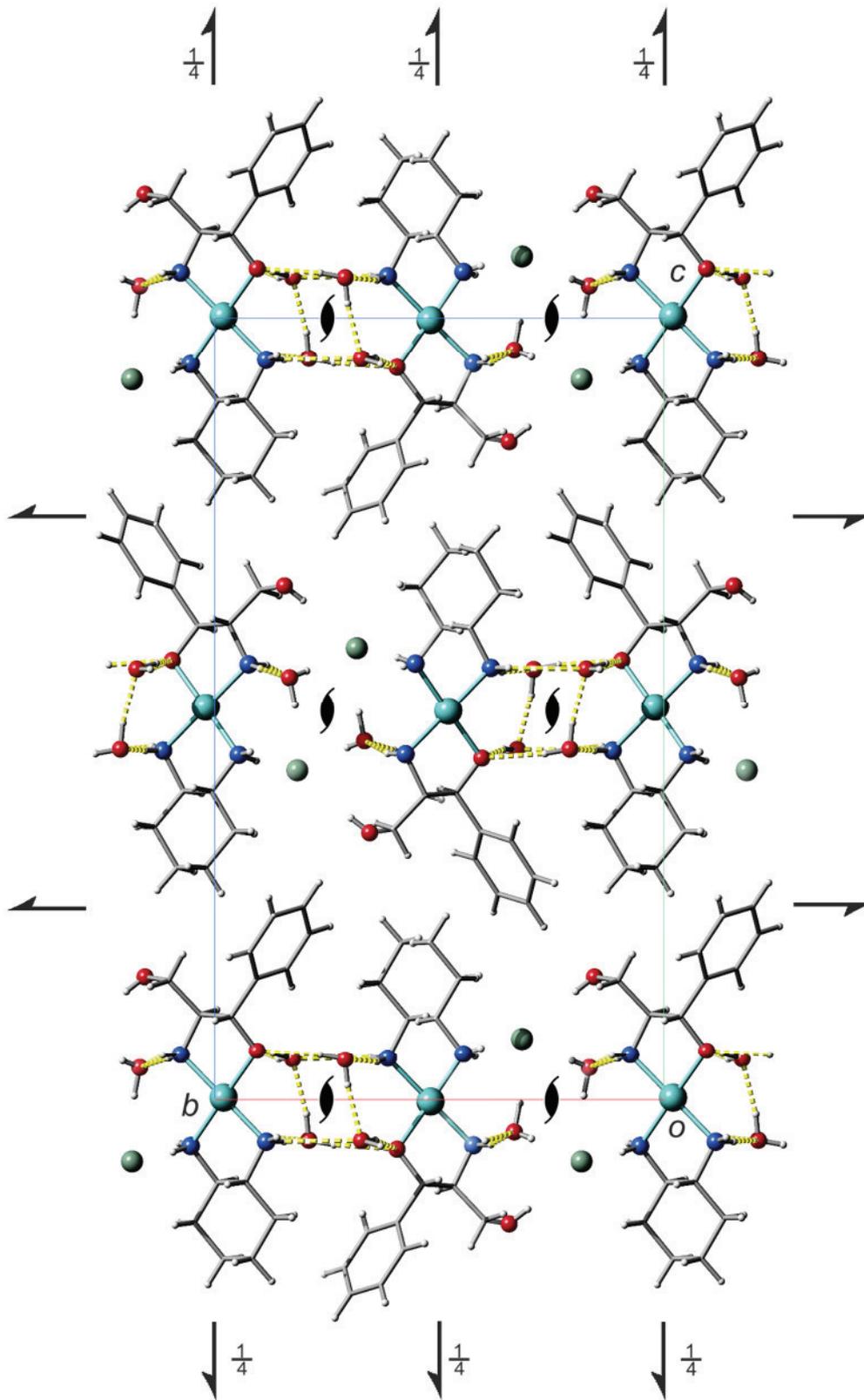


Abbildung 5: Die Kristallstruktur von $32\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit Blickrichtung entlang $[100]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Palladium (cyan). Wasserstoffbrückenbindungen sind gelb-gestrichelt dargestellt.

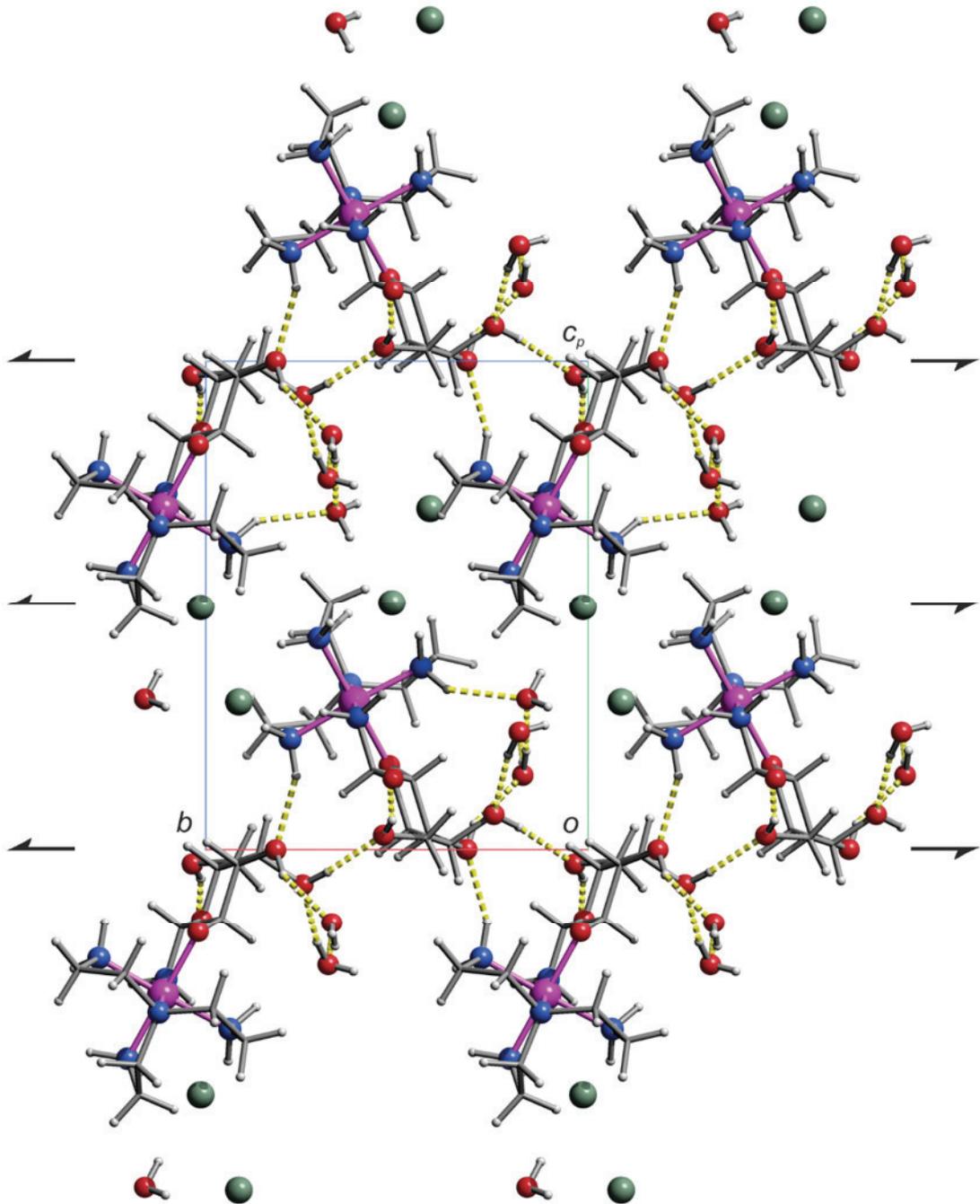


Abbildung 6: Die Kristallstruktur von $134\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in der Raumgruppe $P2_1$ mit Blickrichtung entlang $[100]$. Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Cobalt (violett), Chlor (grün). Wasserstoffbrückenbindungen sind gelb-gestrichelt dargestellt.

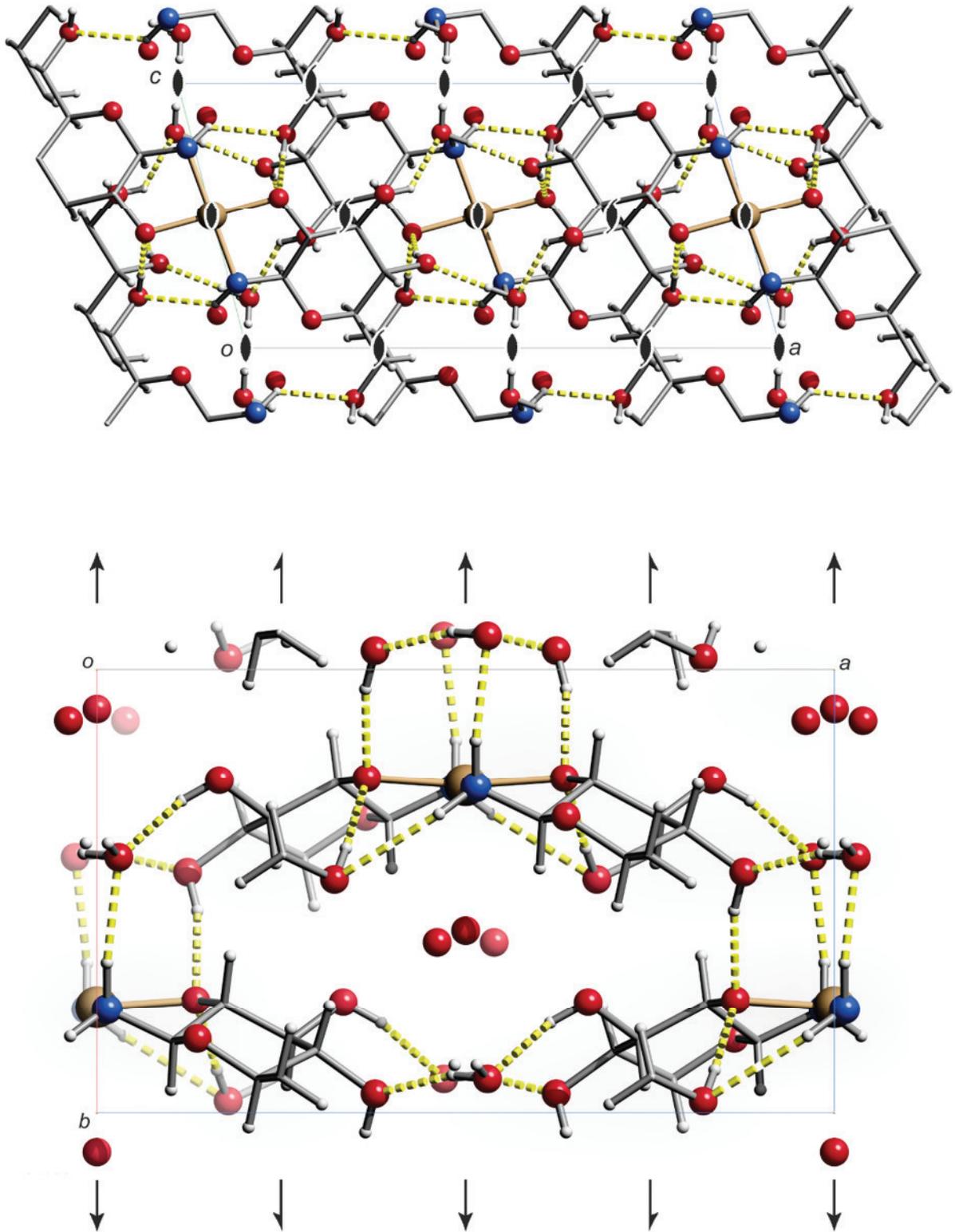


Abbildung 7: Die Kristallstruktur von **139** in der Raumgruppe $C2$ mit Blickrichtung entlang $[010]$ (oben) und $[001]$ (unten). Atome: Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Kupfer (braun). Wasserstoffbrückenbindungen sind gelb-gestrichelt dargestellt.

7 Literaturverzeichnis

- [1] J. Lehmann, *Kohlenhydrate*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**.
- [2] R. E. Valters, F. Fülöp, D. Korbonits, in *Adv. Heterocycl. Chem.*, Vol. 66 (Ed.: R. K. Alan), Academic Press, **1996**, pp. 1–71.
- [3] a) D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink, A. Bohn, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3422–3458; b) D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink, A. Bohn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3358–3393.
- [4] U. Piarulli, C. Floriani, in *Prog. Inorg. Chem.*, John Wiley & Sons, **2007**, pp. 393–429.
- [5] a) T. Allscher, P. Klüfers, P. Mayer, in *Glycoscience* (Eds.: B. O. Fraser-Reid, K. Tatsuta, J. Thiem), Springer Berlin Heidelberg, **2008**, pp. 1077–1139; b) R. Fuchs, N. Habermann, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 895–897; c) R. Fuchs, N. Habermann, P. Klüfers, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 852–854; d) A. Geißelmann, P. Klüfers, C. Kropfgans, P. Mayer, H. Piotrowski, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 946–949; e) A. Geißelmann, P. Klüfers, C. Kropfgans, P. Mayer, H. Piotrowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 924–927.
- [6] R. Kuhn, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 23–33.
- [7] a) N. A. Campbell, J. B. Reece, *Biologie*, 8. Auflage, Pearson Verlag, München, **2009**; b) M. N. V. R. Kumar, *React. Funct. Polym.* **2000**, *46*, 1–27.
- [8] a) R. A. Dwek, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 683–720; b) B. Alberst, A. Johnson, J. Lewis, *Molekularbiologie der Zelle*, Wiley-VHC, **2004**; c) D. Vetter, M. A. Gallop, *Bioconjugate Chem.* **1995**, 316–318.
- [9] E. Teuscher, M. F. Melzig, U. Lindequist, *Biogene Arzneimittel*, 5. Auflage, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, **1997**.
- [10] C. T. Samudzi, J. R. Ruble, G. A. Jeffrey, *Carbohydr. Res.* **1985**, *142*, 39–45.
- [11] K. N. Zelenin, V. V. Alekseev, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1992**, *28*, 708–715.
- [12] a) K. P. C. Vollhardt, *Organische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, **1990**; b) A. Lubineau, J. Augé, B. Drouillat, *Carbohydr. Res.* **1995**, *266*, 211–219.
- [13] a) W. Pigman, E. A. Cleveland, D. H. Couch, J. H. Cleveland, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1976–1979; b) H. S. Isbell, H. L. Frush, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 1043–1044.
- [14] Y. Zhu, Q. Pan, C. Thibaudeau, S. Zhao, I. Carmichael, A. S. Serianni, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 466–479.
- [15] H. S. Isbell, H. L. Frush, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1309–1319.
- [16] a) S. A. Johannesen, B. O. Petersen, J. Ø. Duus, T. Skrydstrup, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4326–4335; b) E. Ferrari, M. Saladini, *J. Inorg. Biochem.* **2004**, *98*, 1002–1008; c) S. Bunel, C. Ibarra, E. Moraga, J. Parada, A. Blasko, C. Whiddon, C. A. Bunton, *Carbohydr. Res.* **1998**, *312*, 191–200; d) J. Urbanska, H. Kozłowski, A. Delannoy, J. Hennion, *Anal. Chim. Acta* **1988**, *207*, 85–94.
- [17] T. Schwarz, D. Heß, P. Klüfers, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5544–5555.
- [18] a) T. M. Das, C. P. Rao, E. Kolehmainen, *Carbohydr. Res.* **2001**, *335*, 151–158; b) W. Zhang, T. Jiang, S. Ren, Z. Zhang, H. Guana, J. Yub, *Carbohydr. Res.* **2004**, *339*, 2139–2143; c) S. Yano, M. Kato, H. Shioi, T. Takahashi, T. Tsubomura, K. Toriumi, T. Ito, M. Hidai, S. Yoshikawa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1699–1706; d) S. P. Gaucher, J. A. Leary, *Int. J. Mass spectrom.* **2000**, *197*, 139–148; e) S. Yano, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *92*, 113–156; f) M. E. Cucciolito, R. D. Litto, F. P. Fanizzi, D. Migoni, G. Roviello, F. Ruffo, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 741–747.
- [19] K. N. Zelenin, V. V. Alekseyev, I. V. Ukraintsev, I. V. Tselinsky, *Mendeleev Commun.* **1997**, *7*, 111–112.
- [20] a) S. Furberg, J. Solbakk, *Acta Chem. Scand.* **1969**, *23*, 3248–3256; b) K. Bjåmer, S. Furberg, C. S. Petersen, *Acta Chem. Scand.* **1964**, *18*, 587–595; c) W. H. Ojala, W. B. Gleason, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1996**, *C52*, 3188–3190; d) W. H. Ojala, J. M. Ostman, C. R. Ojala, *Carbohydr. Res.* **2000**, *326*, 104–112.

- [21] Patent, EP 0 186 085, *Hydroxylated 1,2-Diaminocyclohexane platinum complexes*, 02.07.1986, J. J. Hlavka, Y.-I. Lin, P. Bitha.
- [22] a) S. Yano, S. Inoue, Y. Yasuda, T. Tanase, Y. Mikata, T. Kakuchi, T. Tsubomura, M. Yamasaki, I. Kinoshita, M. Doe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1851–1855; b) S. Yano, Y. Sakai, K. Toriumi, T. Ito, H. Ito, S. Yoshikawa, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 498–504; c) T. Tanase, M. Doi, R. Nouchi, M. Kato, Y. Sato, K. Ishida, K. Kobayashi, T. Sakurai, Y. Yamamoto, S. Yano, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4848–4857.
- [23] A. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, **2007**.
- [24] B. Rosenberg, L. Vancamp, J. E. Trosko, V. H. Mansour, *Nature* **1969**, *222*, 385–386.
- [25] L. Kelland, *Nature Reviews Cancer* **2007**, *7*, 573–584.
- [26] A. S. Abu-Surrah, H. H. Al-Sa'doni, M. Y. Abdalla, *Cancer Therapy* **2008**, *6*, 1–10.
- [27] a) T. Morikawa, M. Ozeki, N. Umino, M. Kawamori, Y. Arai, K. Tsujihara, *Chem. Pharm. Bull.* **1982**, *30*, 534–543; b) I. Berger, A. A. Nazarov, C. G. Hartinger, M. Groessel, S.-M. Valiahdi, M. A. Jakupec, B. K. Keppler, *ChemMedChem* **2007**, *2*, 505–514; c) T. Tsubomura, M. Ogawa, S. Yano, K. Kobayashi, T. Sakurai, S. Yoshikawa, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2622–2626.
- [28] a) J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, 3. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin · New York, **2003**; b) H. Auterhoff, J. Knabe, H.-D. Höltje, *Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie*, wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, **1999**; c) S. J. Lippard, J. M. Berg, *Bioanorganische Chemie*, Spektrum, Heidelberg · Berlin · Oxford, **1995**.
- [29] P. R. Craig, P. J. Brothers, G. R. Clark, W. R. Wilson, W. A. Denny, D. C. Ware, *Dalton Trans.* **2004**, 611–618.
- [30] P. M. Pfister, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München **2013**.
- [31] a) W. Burchard, B. Seger, N. Habermann, P. Klüfers, U. Wilhelm, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 936–939; b) W. Burchard, N. Habermann, P. Klüfers, B. Seger, U. Wilhelm, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 884–887; c) E. Schweizer, *J. Prakt. Chem.* **1857**, *72*, 109–111.
- [32] a) P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1839–1841; b) P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1742–1744; c) P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2290–2292; d) P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2119–2121.
- [33] a) P. M. Collins, R. J. Ferrier, *Monosaccharides*, Wiley, **1995**; b) H. Paulsen, Z. Györgydeák, M. Friedmann, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 1590–1613.
- [34] J. Böseken, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, *46*, 2612–2628.
- [35] Y. Zhu, J. Zajicek, A. S. Serianni, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6244–6251.
- [36] K. Bock, C. Pedersen, in *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, Vol. 41 (Eds.: R. S. Tipson, H. Derek), Academic Press, **1983**, pp. 27–66.
- [37] 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) J. Ø. Duus, C. H. Gotfredsen, K. Bock, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4589–4614.
- [38] T. Allscher, Y. Arendt, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* **2010**, *345*, 2381–2389.
- [39] T. Schwarz, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München **2010**.
- [40] a) D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *97*, 1354–1358; b) A. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7–13; c) A. D. Hill, P. J. Reilly, *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, *47*, 1031–1035.
- [41] G. Rajsekhar, C. P. Rao, P. Guionneau, *Carbohydr. Res.* **2003**, *338*, 801–805.
- [42] K. Linek, J. Alfijldi, J. Defaye, *Carbohydr. Res.* **1993**, *247*, 329–335.
- [43] IUPAC Commission on the Nomenclature of Organic Chemistry, IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature, *J. Biol. Chem.* **1972**, *247*, 613–635.
- [44] L. M. Likhoshesterov, O. S. Novikova, V. N. Shibaev, *Doklady Chemistry* **2002**, *383*, 89–92.
- [45] a) T. Schwarz, unveröffentlicht; b) P. Klüfers, T. Kunte, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2013–2018; c) Y. Arendt, O. Labisch, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* **2009**, *344*, 1213–1224; d) S. Illi, J. Schulten, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 77–83.

- [46] T. Allscher, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München **2012**.
- [47] a) K. Bock, H. Thøgersen, *Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. 13*, Academic Press, **1983**; b) V. S. R. Rao, P. K. Qasba, P. V. Balaji, R. Chandrasekaran, *Conformation of Carbohydrates*, Harwood Academic Publishers, **1998**.
- [48] J. Schulten, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* **2011**, *346*, 1767–1775.
- [49] N. Ghaschghaie, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2010**.
- [50] N. Ghaschghaie, T. Hoffmann, M. Steinborn, P. Klüfers, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5535–5543.
- [51] J. C. Cobas, S. Domínguez, N. Larin, I. Iglesias, C. Geada, F. Seoane, M. Sordo, P. Monje, S. Fraga, R. Cobas, R. Mistry, M. Wainwright, J. Seymour, S. Sýkora, MestReNova, Version 5.2.5–6.0, Mestrelab Research SL, **2008**.
- [52] a) H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515; b) G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [53] a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122; b) A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119.
- [54] L. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers danke ich für die interessante Themenstellung und die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen. Außerdem möchte ich ihm für die wertvollen Anregungen und den gewährten wissenschaftlichen Freiraum danken.

Herrn Prof. Dr. Hans-Christian Böttcher möchte ich für die Erstellung des Zweitgutachtens danken. Für Ihre Teilnahme am Promotionskolloquium möchte ich Frau Prof. Dr. Sonja Herres-Pawlis, Herrn Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff, Herrn Prof. Dr. Don C. Lamb und Herrn Prof. Dr. Thomas M. Klapötke danken.

Christine Neumann, Lida Holowaty-den Toom, Dr. Peter Mayer, Sandra Albrecht und Xaver Kästele möchte ich für die große Unterstützung bei allen Fragen und Problemen im Arbeits- und Laboralltag danken.

Ich danke den Mitarbeitern der Analytik des Hauses D und der Pharmazie für die Durchführung zahlreicher Messungen. Besonders möchte ich Peter Mayer und Christine Neumann für die schnelle Vermessung sehr vieler, auch kalter und paramagnetischer, Proben danken.

Bei Dr. Peter Mayer und den Aufsetzern Sandra Albrecht, Anna Filser, Johanna Schulten, Christine Sturm und Xaver Wurzenberger bedanke ich mich für das Aufsetzen meiner Kristalle, die Einarbeitung, die Hilfestellungen und die gute Zusammenarbeit.

Den Administratoren Martin Steinborn, Markus Wolf und Xaver Wurzenberger danke ich für die schnelle Hilfe bei jeglichen Problemen mit Computern und Druckern.

Meinen Praktikanten Sabine Auras, Anna Erbacher, Julia Bek, Adriana Grossmann, Daniel Nagy, Kolio Raltchev, Juri Skotnitzki und Teresa Unzner möchte ich herzlich für Ihre Unterstützung bei dieser Arbeit danken.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises möchte ich für die entspannte Arbeitsatmosphäre, die Unterstützung bei vielen Fragen, die Einführung in das Lösen von Kristallstrukturen, die lustigen Mittags- und Kaffeepausen und die Korrektur dieser Arbeit danken.

Besonders danken möchte ich meiner Familie für ihre jahrelange Unterstützung.

Mein allergrößter Dank gehört Philipp.