

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

# **Pentakoordinierte Silicate und Germanate mit Kohlenhydratliganden**

Constance Vogler  
aus Kösching

2006

Erklärung:

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. Peter Klüfers betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 14. November 2006

Constance Vogler

Dissertation eingereicht am 14. November 2006

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Peter Klüfers

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Thomas M. Klapötke

Mündliche Prüfung am 20. Dezember 2006

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2002 bis September 2006 am Lehrstuhl für Bioorganische und Koordinationschemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers durchgeführt.

Meinen Eltern

# Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der nummerierten Verbindungen	viii
Abkürzungen und Vereinbarungen	ix
Nummerierungskonvention der Atome	xi
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Geschichte und Bedeutung des Germaniums . . . . .	1
1.2 Die Koordinationschemie des Germaniums . . . . .	5
1.2.1 Vierfach koordiniertes Germanium . . . . .	5
1.2.2 Fünffach koordiniertes Germanium . . . . .	6
1.2.3 Sechsfach koordiniertes Germanium . . . . .	6
1.3 Die Koordinationschemie des Siliciums . . . . .	7
1.4 Zielsetzung dieser Arbeit . . . . .	9
<b>2 Ergebnisse</b>	<b>11</b>
2.1 Germane mit Alkylendioxy-Substituenten . . . . .	11
2.1.1 Die Kristallstruktur von $\{\text{Ge}(\text{cis-CptdH}_{-2})_2\}_2$ ( <b>1</b> ) . . . . .	11
2.1.2 Die Kristallstruktur von $\text{Ge}(\text{OCH}_3)(\text{AnErytH}_{-2})(\text{AnErytH}_{-1})$ ( <b>2</b> )	14
2.1.3 Die Kristallstruktur von $\text{Ge}(\text{EthdH}_{-2})_2(\text{Ethd})_2$ ( <b>3</b> ) . . . . .	17
2.1.4 Die Kristallstruktur von $\text{Ge}(\text{BchxdH}_{-2})_2$ ( <b>4</b> ) . . . . .	19
2.2 Germanate mit Zuckeralkoholen . . . . .	21
2.2.1 Die Kristallstruktur von $\text{K}_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\text{D-Thre1,2,3,4H}_{-4})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( <b>5</b> ) . . . . .	21
2.2.2 Die Kristallstruktur von $\text{K}_2[\text{Ge}_2(\text{OCH}_3)_2(\text{L-Thre1,2,3,4H}_{-4})_2] \cdot (18\text{c6})$ ( <b>6</b> ) . . . . .	24
2.2.3 Die Kristallstruktur von $\text{K}_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\text{Xylt1,2,3,4H}_{-4})_2] \cdot 2(18\text{c6}) \cdot 1.67\text{H}_2\text{O}$ ( <b>7</b> ) . . . . .	27
2.3 NMR-spektroskopische Charakterisierung von Methylgermanaten mit cyclischen Diolen . . . . .	30
2.3.1 Umsetzungen mit 1,4-Anhydroerythritol . . . . .	30
2.3.2 Umsetzungen mit <i>cis</i> -1,2-Cyclopentandiol . . . . .	32
2.3.3 Umsetzung mit <i>cis</i> -1,2-Cyclohexandiol . . . . .	34
2.3.4 Umsetzung mit <i>rac-trans</i> -1,2-Cyclohexandiol . . . . .	34
2.3.5 Umsetzung mit (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )- <i>trans</i> -1,2-Cyclohexandiol . . . . .	36

## Inhaltsverzeichnis

2.4	NMR-spektroskopische Charakterisierung von Methylgermanaten mit Methylpentosiden . . . . .	38
2.4.1	Umsetzung mit Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid . . . . .	38
2.4.2	Umsetzung mit Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid . . . . .	38
2.4.3	Umsetzung mit Methyl- $\beta$ -L-arabinopyranosid . . . . .	39
2.4.4	Umsetzung mit Methyl- $\beta$ -D-xylopyranosid . . . . .	39
2.5	NMR-spektroskopische Charakterisierung von Methylgermanaten mit Monosacchariden . . . . .	41
2.6	NMR-spektroskopische Charakterisierung von Methylgermanaten mit Nucleosiden . . . . .	44
2.7	NMR-spektroskopische Charakterisierung von Methylsilicaten mit cyclischen Diolen . . . . .	48
2.7.1	Umsetzungen mit 1,4-Anhydroerythritol . . . . .	48
2.7.2	Umsetzungen mit <i>cis</i> -1,2-Cyclopentandiol . . . . .	49
2.7.3	Umsetzung mit <i>cis</i> -1,2-Cyclohexandiol . . . . .	49
2.8	NMR-spektroskopische Charakterisierung von Methylsilicaten mit Methylpentosiden . . . . .	51
2.8.1	Umsetzung mit Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid . . . . .	51
2.8.2	Umsetzung mit Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid . . . . .	52
2.8.3	Umsetzung mit Methyl- $\beta$ -L-arabinopyranosid . . . . .	52
2.9	NMR-spektroskopische Charakterisierung von Methylsilicaten mit Monosacchariden . . . . .	54
2.10	NMR-spektroskopische Charakterisierung von Methylsilicaten mit Nucleosiden . . . . .	59
<b>3</b>	<b>Diskussion</b>	<b>62</b>
3.1	Zuckeralkohole als Liganden . . . . .	62
3.2	Monomer, Dimer oder Polymer . . . . .	63
3.3	Signalaufspaltung oder Koaleszenz . . . . .	64
3.4	Furanosen gegen Pyranosen . . . . .	65
3.4.1	Umsetzungen mit $\beta$ -D-Ribofuranosiden . . . . .	65
3.4.2	Umsetzungen mit pyranoiden 1,2-Diolen . . . . .	69
3.5	Methylgermanate und -silicate mit Monosacchariden . . . . .	73
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>78</b>
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>80</b>
5.1	Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechnik . . . . .	80
5.2	Eingesetzte Geräte . . . . .	80
5.3	Ausgangssubstanzen, Lösemittel und Reagenzien . . . . .	81
5.4	Darstellung der Edukte . . . . .	82
5.4.1	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1,4-Anhydroerythritol . . . . .	82

## Inhaltsverzeichnis

5.4.2	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol	83
5.4.3	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid	85
5.4.4	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von D-Erythrose . . . . .	86
5.5	Darstellung der kristallinen Verbindungen . . . . .	87
5.5.1	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\{\text{Ge}(\text{cis-CptdH}_{-2})_2\}_2$ (1) .	87
5.5.2	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Ge}(\text{OCH}_3)(\text{AnErytH}_{-2})$ (AnErytH <sub>-1</sub> ) (2) . . . . .	88
5.5.3	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Ge}(\text{EthdH}_{-2})_2(\text{Ethd})_2$ (3)	88
5.5.4	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Ge}(\text{BchxdH}_{-2})_2$ (4) . . .	89
5.5.5	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{K}_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\text{D-Thre1,2,3,4H}_{-4})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5) . . . . .	90
5.5.6	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{K}_2[\text{Ge}_2(\text{OCH}_3)_2(\text{L-Thre1,2,3,4H}_{-4})_2] \cdot (18\text{c6})$ (6) . . . . .	91
5.5.7	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{K}_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\text{Xylt1,2,3,4H}_{-4})_2] \cdot 2(18\text{c6}) \cdot 1.67\text{H}_2\text{O}$ (7) . . . . .	92
5.6	Methylgermanate mit cyclischen Diolen in Lösung . . . . .	92
5.6.1	Umsetzungen mit 1,4-Anhydroerythritol . . . . .	92
5.6.2	Umsetzungen mit <i>cis</i> -1,2-Cyclopentandiol . . . . .	93
5.6.3	Umsetzung mit <i>cis</i> -1,2-Cyclohexandiol . . . . .	94
5.6.4	Umsetzung mit <i>rac-trans</i> -1,2-Cyclohexandiol . . . . .	94
5.6.5	Umsetzung mit (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )- <i>trans</i> -1,2-Cyclohexandiol . . . . .	95
5.7	Methylgermanate mit Methylpentosiden in Lösung . . . . .	95
5.7.1	Umsetzung mit Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid . . . . .	95
5.7.2	Umsetzung mit Methyl- $\beta$ -L-arabinopyranosid . . . . .	95
5.7.3	Umsetzung mit Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid . . . . .	96
5.7.4	Umsetzung mit Methyl- $\beta$ -D-xylopyranosid . . . . .	96
5.8	Methylgermanate mit Monosacchariden in Lösung . . . . .	96
5.8.1	Umsetzung mit D-Erythrose . . . . .	97
5.8.2	Umsetzung mit D-Threose . . . . .	97
5.8.3	Umsetzung mit L-Arabinose . . . . .	97
5.8.4	Umsetzung mit D-Lyxose . . . . .	97
5.8.5	Umsetzung mit D-Ribose . . . . .	98
5.8.6	Umsetzung mit D-Xylose . . . . .	98
5.8.7	Umsetzung mit D-Glucose . . . . .	98
5.8.8	Umsetzung mit D-Mannose . . . . .	99
5.8.9	Umsetzung mit D-Ribulose . . . . .	99
5.8.10	Umsetzung mit D-Xylulose . . . . .	99
5.8.11	Umsetzung mit D-Fructose . . . . .	99
5.9	Methylgermanate mit Nucleosiden in Lösung . . . . .	100
5.9.1	Umsetzung mit Adenosin . . . . .	100
5.9.2	Umsetzung mit Guanosin . . . . .	100

## Inhaltsverzeichnis

5.9.3	Umsetzung mit Cytidin . . . . .	101
5.9.4	Umsetzung mit Uridin . . . . .	101
5.10	Methylsilicate mit cyclischen Diolen in Lösung . . . . .	102
5.10.1	Umsetzungen mit 1,4-Anhydroerythritol . . . . .	102
5.10.2	Umsetzungen mit <i>cis</i> -1,2-Cyclopentandiol . . . . .	103
5.10.3	Umsetzung mit <i>cis</i> -1,2-Cyclohexandiol . . . . .	104
5.11	Methylsilicate mit Methylpentosiden in Lösung . . . . .	105
5.11.1	Umsetzung mit Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid . . . . .	105
5.11.2	Umsetzung mit Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid . . . . .	105
5.11.3	Umsetzung mit Methyl- $\beta$ -L-arabinopyranosid . . . . .	105
5.11.4	Umsetzung mit Methyl- $\beta$ -D-xylopyranosid . . . . .	106
5.12	Methylsilicate mit Monosacchariden in Lösung . . . . .	106
5.12.1	Umsetzung mit D-Erythrose . . . . .	106
5.12.2	Umsetzung mit D-Threose . . . . .	107
5.12.3	Umsetzung mit L-Arabinose . . . . .	107
5.12.4	Umsetzung mit D-Lyxose . . . . .	107
5.12.5	Umsetzung mit D-Ribose . . . . .	108
5.12.6	Umsetzung mit D-Xylose . . . . .	108
5.12.7	Umsetzung mit D-Glucose . . . . .	109
5.12.8	Umsetzung mit D-Mannose . . . . .	109
5.12.9	Umsetzung mit D-Ribulose . . . . .	109
5.12.10	Umsetzung mit D-Xylulose . . . . .	110
5.12.11	Umsetzung mit D-Fructose . . . . .	110
5.13	Methylsilicate mit Nucleosiden in Lösung . . . . .	110
5.13.1	Umsetzung mit Adenosin . . . . .	110
5.13.2	Umsetzung mit Guanosin . . . . .	111
5.13.3	Umsetzung mit Cytidin . . . . .	112
5.13.4	Umsetzung mit Uridin . . . . .	112
5.14	Kristallstrukturbestimmung . . . . .	113
<b>6</b>	<b>Anhang</b>	<b>115</b>
6.1	Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen . . . . .	115
6.2	Abbildungen zu den Kristallstrukturen . . . . .	120
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>126</b>

# Tabellenverzeichnis

2.1	Abstände (Å) und Torsionswinkel (°) im Dimer <b>1</b> . . . . .	13
2.2	Faltungsparameter von <b>1</b> . . . . .	14
2.3	Faltungsparameter von <b>2</b> . . . . .	16
2.4	<sup>13</sup> C-NMR-Verschiebungen von Ge(BchxdH <sub>-2</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>4</b> ) . . . . .	20
2.5	Faltungsparameter der Cyclohexanringe in <b>4</b> . . . . .	21
2.6	Kalium-Sauerstoff-Abstände (Å) in <b>5</b> . . . . .	24
2.7	Kalium-Sauerstoff-Abstände (Å) in <b>6</b> . . . . .	25
2.8	Kalium-Sauerstoff-Abstände (Å) in <b>7</b> . . . . .	28
2.9	Methylgruppen-Signale der Umsetzung mit 1,4-Anhydroerythritol bei Variation der Basenstöchiometrie . . . . .	32
2.10	Methylgruppensignale der Umsetzung mit <i>cis</i> -1,2-Cyclopentandiol bei Variation der Basenstöchiometrie . . . . .	33
2.11	Methylgermanat mit ausgewählten Zuckern . . . . .	42
2.12	Übersicht über die möglichen Koordinationsmuster ausgewählter Zucker an Germanium . . . . .	43
2.13	Methylsilicat mit ausgewählten Zuckern . . . . .	55
2.14	Übersicht über die möglichen Koordinationsmuster ausgewählter Zucker an Silicium . . . . .	58
3.1	Koaleszenzverhalten der Komplexe der IV. Hauptgruppe . . . . .	65
3.2	Übersicht über <sup>13</sup> C-NMR-Daten von [GeCH <sub>3</sub> (Ado2',3'H <sub>-2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> und [SiCH <sub>3</sub> (Ado2',3'H <sub>-2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> . . . . .	67
3.3	Übersicht über <sup>13</sup> C-NMR-Daten von [GeCH <sub>3</sub> (Cyd2',3'H <sub>-2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> und [SiCH <sub>3</sub> (Cyd2',3'H <sub>-2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> . . . . .	68
3.4	Übersicht über <sup>13</sup> C-NMR-Daten von [GeCH <sub>3</sub> (Urd2',3'H <sub>-2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> und [SiCH <sub>3</sub> (Urd2',3'H <sub>-2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> . . . . .	69
3.5	NMR-Signale der Umsetzungen mit pyranoiden 1,2-Diolen . . . . .	73
3.6	Fructose . . . . .	75
6.1	Kurzbezeichnungen der archivierten Kristallstrukturen . . . . .	115
6.2	Angaben zu den Strukturbestimmungen von <b>1</b> und <b>2</b> . . . . .	116
6.3	Angaben zu den Strukturbestimmungen von <b>3</b> und <b>4</b> . . . . .	117
6.4	Angaben zu den Strukturbestimmungen von <b>5</b> und <b>6</b> . . . . .	118
6.5	Angaben zu der Strukturbestimmung von <b>7</b> . . . . .	119

# Abbildungsverzeichnis

0.1	Nummerierungsschemata des $\beta$ -D-Ribofuranosids (I) und des 1,4-Anhydroerythritols (II). . . . .	xi
0.2	Nummerierungsschemata des Cytidins (III) und des Uridins (IV). . . .	xii
0.3	Nummerierungsschemata des Adenosins (V) und des Guanosins (VI). .	xii
1.1	Synthese eines halbleitenden Germanium(II)-Polymers. . . . .	2
1.2	Charakteristischer Aufbau eines Germatrans. . . . .	2
1.3	Diazepam und das entsprechende Trimethylgermylderivat. . . . .	3
1.4	Prinzipielle Darstellung und struktureller Aufbau eines Sesquioxids. .	4
1.5	D-Ribose und die entsprechende 1-Amino-1-desoxy-2-ketose durch <i>Amadori</i> -Umlagerung. . . . .	4
1.6	Prinzipielle Darstellung und struktureller Aufbau eines Germaspirobis(ocan)s. . . . .	7
2.1	Reaktionsschema zur Darstellung von <b>1</b> . . . . .	11
2.2	Theoretisch stabile Isomere des Dimers $\{\text{Ge}(\text{cis-CptdH}_{-2})_2\}_2$ ( <b>1</b> ). . . .	12
2.3	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\{\text{Ge}(\text{cis-CptdH}_{-2})_2\}_2$ ( <b>1</b> ) .	12
2.4	Reaktionsschema zur Darstellung von <b>2</b> . . . . .	14
2.5	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Ge}(\text{OCH}_3)(\text{AnErytH}_{-2})(\text{AnErytH}_{-1})$ ( <b>2</b> ) . . . . .	15
2.6	Reaktionsschema zur Darstellung von <b>3</b> . . . . .	17
2.7	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Ge}(\text{EthdH}_{-2})_2(\text{Ethd})_2$ ( <b>3</b> )	18
2.8	Reaktionsschema zur Darstellung von <b>4</b> . . . . .	19
2.9	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Ge}(\text{BchxdH}_{-2})_2$ ( <b>4</b> ) . . . .	20
2.10	Reaktionsschema zur Darstellung von <b>5</b> . . . . .	21
2.11	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{K}_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\text{D-Thre1,2,3,4H}_{-4})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( <b>5</b> ) . . . . .	23
2.12	Reaktionsschema zur Darstellung von <b>6</b> . . . . .	24
2.13	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{K}_2[\text{Ge}_2(\text{OCH}_3)_2(\text{L-Thre1,2,3,4H}_{-4})_2] \cdot (18\text{c}6)$ ( <b>6</b> ) . . . . .	26
2.14	ORTEP-Darstellung des polymeren Strangs von <b>6</b> . . . . .	27
2.15	Reaktionsschema zur Darstellung von <b>7</b> . . . . .	27
2.16	ORTEP-Darstellungen der Molekülstruktur von $\text{K}_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\text{Xylt1,2,3,4H}_{-4})_2] \cdot 2(18\text{c}6) \cdot 1.67\text{H}_2\text{O}$ ( <b>7</b> ) . . . . .	29
2.17	Mögliche Stellungsisomere des Komplexanions $[\text{GeCH}_3(\text{AnErytH}_{-2})_2]^-$ . . . . .	30

## Abbildungsverzeichnis

2.18	Ausschnitte aus den $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Umsetzungen mit 1,4-Anhydroerythritol bei unterschiedlicher Basenmenge, <i>anti/anti</i> : rot, <i>syn/anti</i> : blau, <i>syn/syn</i> : grün. . . . .	31
2.19	Mögliche Stellungsisomere des Komplexanions $[\text{GeCH}_3(\text{cis-CptdH}_2)_2]^-$ . . . . .	33
2.20	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung mit <i>cis</i> -1,2-Cyclopentandiol . . . .	34
2.21	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Ligandbereichs der Umsetzung mit <i>cis</i> -1,2-Cyclopentandiol . . . . .	35
2.22	NMR-Spektren der Umsetzungen mit <i>rac-trans</i> -1,2-Cyclohexandiol . .	37
2.23	Methylsignale der Umsetzungen mit Glycosiden der Pentosen . . . . .	40
2.24	Ausschnitte aus den $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Umsetzungen mit Adenosin und Guanosin . . . . .	46
2.25	Ausschnitte aus den $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Umsetzungen mit Cytidin und Uridin . . . . .	47
2.26	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Umsetzungen mit cyclischen Diolen . . . . .	50
2.27	Darstellung des $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums der Umsetzung mit Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid. . . . .	51
2.28	Darstellung der $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Umsetzungen mit Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid (oben) und Methyl- $\beta$ -L-arabinopyranosid (unten). . . . .	53
2.29	Ausschnitte aus den $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Umsetzungen mit Adenosin und Guanosin . . . . .	60
2.30	Ausschnitte aus den $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Umsetzungen mit Cytidin und Uridin . . . . .	61
3.1	Ausschnitt aus dem $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ mit Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid . . . . .	66
3.2	Übersicht der umgesetzten pyranoiden 1,2-Diole . . . . .	70
3.3	$^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale der Umsetzungen mit Methylpyranosiden . . . . .	72
3.4	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Umsetzungen ausgewählter Edukte mit D-Fructose . . . . .	76
3.5	Vergleich der Umsetzungen der Glucoside mit freiem Zucker . . . . .	77
6.1	Die Kristallstruktur von <b>1</b> mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$ . . . . .	120
6.2	Die Kristallstruktur von <b>2</b> mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$ . . . . .	121
6.3	Die Kristallstruktur von <b>3</b> mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$ . . . . .	121
6.4	Die Kristallstruktur von <b>4</b> mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$ . . . . .	122
6.5	Die Kristallstruktur von <b>5</b> mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$ . . . . .	123
6.6	Die Kristallstruktur von <b>6</b> mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$ . . . . .	124
6.7	Die Kristallstruktur von <b>7</b> mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$ . . . . .	125

## Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

$\{\text{Ge}(\text{cis-CptdH}_{-2})_2\}_2$	(1)
$\text{Ge}(\text{OCH}_3)(\text{AnErytH}_{-2})(\text{AnErytH}_{-1})$	(2)
$\text{Ge}(\text{EthdH}_{-2})_2(\text{Ethd})_2$	(3)
$\text{Ge}(\text{BchxdH}_{-2})_2$	(4)
$\text{K}_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\text{D-Thre1,2,3,4H}_{-4})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(5)
$\text{K}_2[\text{Ge}_2(\text{OCH}_3)_2(\text{L-Thre1,2,3,4H}_{-4})_2] \cdot (18\text{c6})$	(6)
$\text{K}_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\text{Xylt1,2,3,4H}_{-4})_2] \cdot 2(18\text{c6}) \cdot 1.67\text{H}_2\text{O}$	(7)

# Abkürzungen und Vereinbarungen

18c6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
$\alpha f$	$\alpha$ -Furanose
$\alpha p$	$\alpha$ -Pyranose
$a/a$	<i>anti/anti</i> -Isomerie
Ado	Adenosin
AnEryt	1,4-Anhydroerythritol
Ara	Arabinose
$ax$	axial
$\beta f$	$\beta$ -Furanose
$\beta p$	$\beta$ -Pyranose
Bchxd	1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol
ber.	berechnet
H <sub>2</sub> cat	Catechol
CIF	Crystallographic Information File
Chxd	Cyclohexandiol
$C_{ipso}$	quartäres Kohlenstoffatom der Phenylgruppe
CIS	Coordination-Induced Shift
Cptd	1,2-Cyclopentandiol
Cyd	Cytidin
d	Dublett
d. h.	das heißt
Ethd	1,2-Ethandiol
Et	Ethyl
$eq$	äquatorial
gef.	gefunden
Guo	Guanosin
H <sub>3</sub> cit	Zitronensäure
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
m	Multipllett
Me	Methyl
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
$o$	<i>ortho</i>
$p$	<i>para</i>
Pin	Pinakol
Rib	Ribose

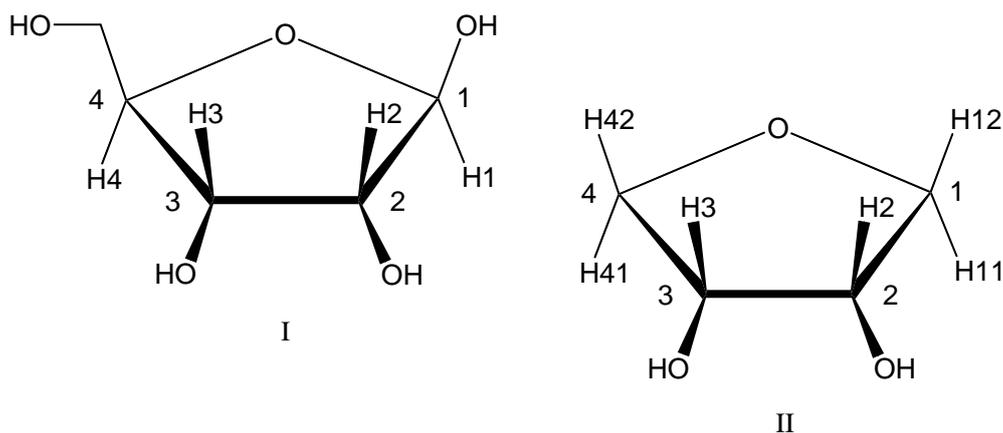
## Abkürzungen und Vereinbarungen

Rul	Ribulose
s	Singulett
<i>s/a</i>	<i>syn/anti</i> -Isomerie
<i>s/s</i>	<i>syn/syn</i> -Isomerie
Thre	Threitol
Urd	Uridin
Xul	Xylulose
Xyl	Xylose
Xylt	Xylit

# Nummerierungskonvention der Atome

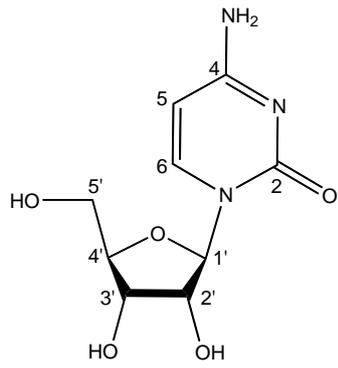
Die Nummerierung der Kohlenstoffatome, der Kohlenhydrate und ihrer Derivate erfolgt gemäß den Vorgaben der IUPAC. Wasserstoffatome werden entsprechend der Kohlenstoffatome nummeriert und erhalten bei Zweideutigkeit, je nachdem, ob sie in der *Haworth*-Projektion unter- oder oberhalb der Ringebene liegen, entsprechend dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anomeren eine 1 bzw. 2 nachgestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit der Bindungsverhältnisse ist das Nummerierungsschema des 1,4-Anhydroerythritols in den NMR-Spektren und bei der Röntgenstrukturanalyse dem des  $\beta$ -D-Ribofuranosids angepasst (siehe Abbildung 0.1).

Bei den Nucleosiden hingegen werden die Kohlenstoffatome des Riboserestes mit C1'–C5', die Kohlenstoffatome des Pyrimidin- bzw. des Purinrestes mit C2–C6/C8, entsprechend den IUPAC-Regeln, benannt (Abbildungen 0.2 auf Seite xii und 0.3 auf Seite xii).

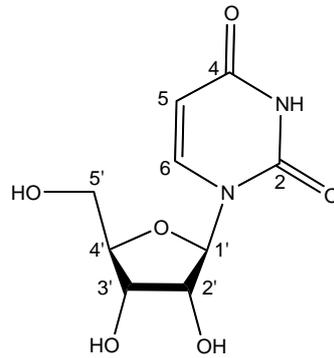


**Abbildung 0.1:** Nummerierungsschemata des  $\beta$ -D-Ribofuranosids (I) und des 1,4-Anhydroerythritols (II).

## Nummerierungskonvention der Atome

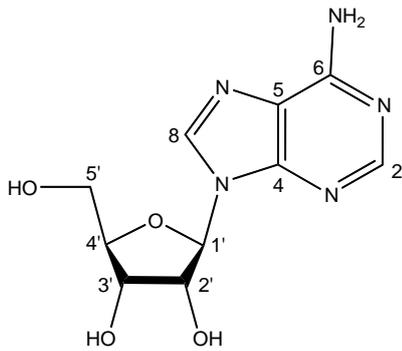


III

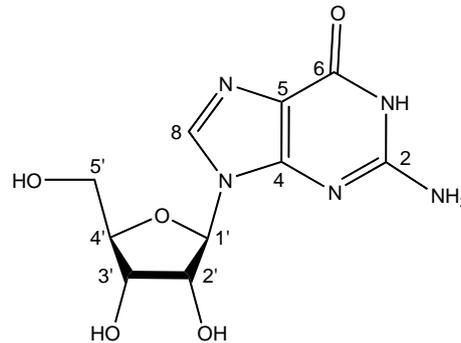


IV

Abbildung 0.2: Nummerierungsschemata des Cytidins (III) und des Uridins (IV).



V



VI

Abbildung 0.3: Nummerierungsschemata des Adenosins (V) und des Guanosins (VI).

# Abstract

Within this work seven novel germanium-oxygen compounds were synthesized and characterized.

Neutral complexes with various coordination patterns from tetra- to hexa-coordination were found and structurally determined. In addition to one neutral penta coordinate dimer, dianionic dimers with sugar-alcohol-bridged germanium-complex centers were crystallized.

This work deals with comparative NMR studies of methylsilicates and methylgermanates and their coordination behavior towards *cis*-1,2-furanoidic diol functions, which are known to be the preferred silicon binding site. *Cis*-oxolane-3,4-diol and its derivatives were used as model compounds on the way to more complex reagents, such as nucleosides and carbohydrates. The substrate pool was expanded to *cis*-1,2-pyranoidic diols and their *trans* forms were also examined. It could be shown that germanium is able to complex both *cis*- and *trans*-1,2-pyranoidic diol functions, whereas silicon, due to its smaller size, forms stable coordination compounds only in solution with the *cis* forms.

Regarding their geometry, three different isomers of the penta-coordinate methylsilicate and methylgermanate anions were detected by  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. Depending on the position of the furanoidic rings to the methyl group, the isomers are termed *syn/syn*, *syn/anti* and *anti/anti*. The reduction of the symmetry of the coordinated ligand led to four new signals for each carbon atom. On the basis of their height, the four peaks for each carbon atom could be assigned to the three isomers. The geometry of the coordinated furanose moiety led to one signal for the *syn/syn* and one for the *anti/anti* isomer, as the weakest and the strongest signals, and two peaks of the same height, which could be assigned to the *syn/anti* isomer. The implementation of the methyl group as an additional piece of evidence for the formation of a coordination compound in solution was established. The methyl signals reflected the molar ratio of the isomers in solution, the *syn/anti* isomer was identified as the main species. The lowest concentration was found for the sterically unfavored *syn/syn* isomer.

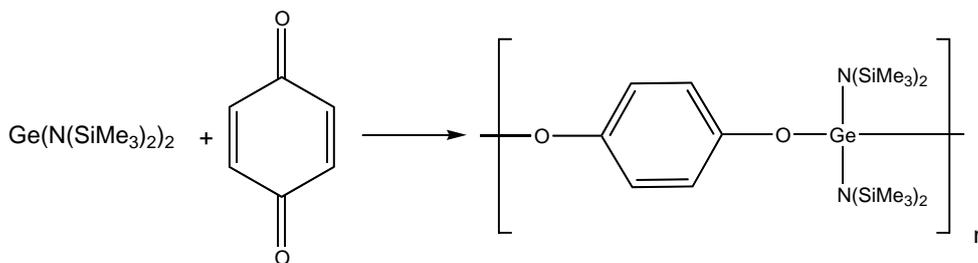
# 1 Einleitung

## 1.1 Geschichte und Bedeutung des Germaniums

Germanium, dessen Existenz bereits 15 Jahre vor seiner Entdeckung von *Mendelejew* postuliert wurde, konnte erstmals aus dem Mineral Argyrodit,  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ , elementar gewonnen werden. Nach der Entdeckung des Elements durch *Clemens Alexander Winkler* im Jahre 1886 findet es heutzutage vor allem Anwendung in der Transistortechnik, der Halbleiterchemie, in Detektoren für  $\gamma$ -Strahlen und als Katalysator bei der Polymerisation von Kunststoffen.<sup>1</sup> Ungesättigte Organogermaniumverbindungen besitzen eine deutlich höhere Reaktivität als ihre Kohlenstoffanaloga und bieten auf dem Weg zur Synthese von Hochleistungsmaterialien wie elektrischen Leitern oder Keramiken, geeignete Vorstufen.<sup>2</sup>

Die Dotierung herkömmlicher Siliciumchips mit Germanium erlaubt eine Erhöhung der Schaltfrequenz auf bis zu 20 GHz. Monokristallines Germanium findet Anwendung im optischen Infrarotbereich als metallische Linse und in speziellen Legierungen für die Luft- und Raumfahrttechnik. In Germaniumdioxidgläsern ist die Lichtstreuung gegenüber normalen Siliciumdioxidgläsern deutlich herabgesetzt, sie besitzen jedoch einen höheren Brechungsindex. Desweiteren findet  $\text{GeO}_2$  Anwendung bei der Herstellung optischer Fasern. Alkylgermane zusammen mit Titanhalogeniden, Chrom, Vanadium oder Molybdän kommen als Katalysatoren bei der Transesterifikation und Polykondensation von Olefinen zum Einsatz. Aus  $\text{GeH}_4$  lassen sich dünne amorphe Halbleiterschichten für photovoltaische Zellen darstellen. Germylene, wie  $\text{Ge}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ , bilden durch Umsetzung mit *p*-Benzochinon organometallische Polymere, welche durch das enthaltene Germanium(II) Halbleitereigenschaften aufweisen, wohingegen Polygermane auf Basis des Germaniums(IV) nur durch Dotierung, beispielsweise mit  $\text{SbF}_5$  oder  $\text{FeCl}_3$ , halbleitende Eigenschaften erhalten. Abbildung 1.1 auf der nächsten Seite zeigt schematisch die Synthese und Zusammensetzung eines solchen organometallischen Halbleiterpolymers.

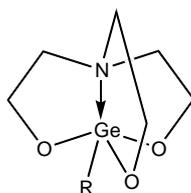
## 1 Einleitung



**Abbildung 1.1:** Synthese eines halbleitenden Germanium(II)-Polymers.

Neben seiner industriellen Anwendung ist Germanium von biologischer Bedeutung, so findet es sich in Konzentrationen von 800–2000 ppm in einigen Pflanzen oder Früchten wie Ginseng, Litschi oder Knoblauch wieder. Eine Strukturaufklärung dieser Germaniumverbindungen ist bis heute nicht gelungen, aufgrund der nachgewiesenen Germanium-Sauerstoff-Bindungen, liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um Kohlenhydratkomplexe des Germaniums handelt.<sup>3</sup>

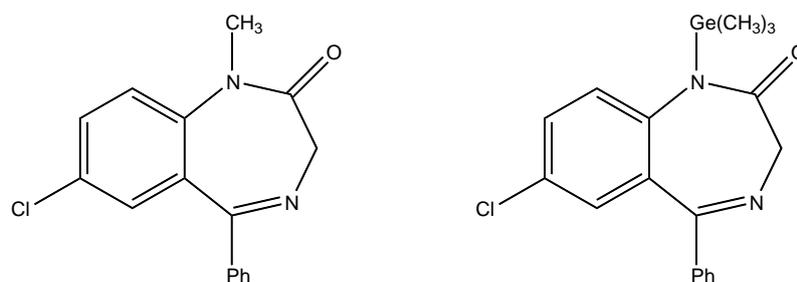
Porphyrinkomplexe des Dimethylgermans wurden bereits an Ratten und Mäusen positiv auf ihre anticancerogenen Effekte getestet. Die Wirkung von Spiroverbindungen des Diethylgermans wurden an Prostatakrebspatienten untersucht, die Untersuchungen dazu gerieten jedoch in Phase II der klinischen Tests zum Stillstand. 1964 bereits konnte die biologische Aktivität an Pilzen, Hefen und Bakterien überprüft werden. *Rijkens et al.* haben die antimicrobiellen Eigenschaften von Trialkylgermanen zwar unter denen vergleichbarer Stannane eingeordnet, jedoch zeigten einige Verbindungen wie  $\text{Me}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph}$  eine deutlich erhöhte antibakterielle Wirkung gegenüber *Streptococcus lactis* und waren erheblich weniger toxisch. Germatranen konnte neben einer anticancerogenen auch eine psychotrope Wirkung nachgewiesen werden, während Thiolactone des Germaniums als biologische Antioxidantien wirken.<sup>3–5</sup> Der strukturelle Aufbau eines Germatrans ist in Abbildung 1.2 dargestellt.



**Abbildung 1.2:** Charakteristischer Aufbau eines Germatrans.

Eine Substitution der Methylgruppe in Diazepam durch eine Trimethylgermyl-funktion führt zu einem ungiftigen Derivat des Diazepams, dessen Wirkung als Psychopharmakon gegenüber Diazepam merklich verbessert ist.<sup>4</sup> Beide Verbindungen sind in Abbildung 1.3 auf der nächsten Seite dargestellt.

## 1 Einleitung



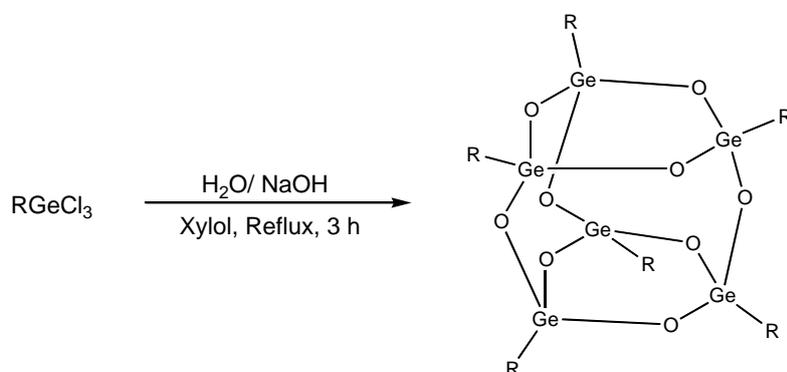
**Abbildung 1.3:** Diazepam und das entsprechende Trimethylgermylderivat.

Zahlreiche Organogermaniumverbindungen werden zum Schutz vor ionisierender Strahlung eingesetzt, welche vor allem im medizinischen und militärischen Bereich ihre Anwendung finden könnten. Diese Verbindungen gehören hauptsächlich zur Klasse der Germathiazolidine oder der Germadithioacetale. Die verglichen mit herkömmlichen, rein organischen Verbindungen höhere Aktivität beruht auf dem Zusammenspiel zwischen metallorganischen und organischen Resten. Während der metallorganische Strukturteil für eine Verbesserung der Wasserlöslichkeit sorgt, gewährleistet der organische Rest eine gute Fettlöslichkeit, was die Aufnahme durch die Zellmembran erleichtert.<sup>4</sup>

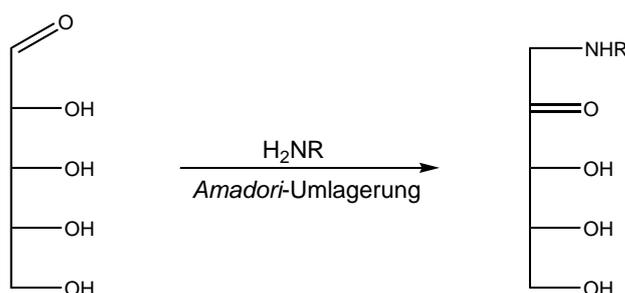
Es wurde herausgefunden, dass einige Organogermaniumkomplexe die immunologischen Funktionen des Organismus vorantreiben. Hauptsächlich in Japan werden viele organische Germane auf ihre Antitumorwirkung getestet. Wie sich durch Vergleich mit einer nichtmedikamentierten Kontrollgruppe gezeigt hat, fungieren Sesquioxide des Germaniums als Wachstumshemmer bei Tumorzellen. Die Struktur von 2-Carboxyethylgermaniums Sesquioxid ( $\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ )<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konnte erstmals 1976 von *Tsutsui et al.* als polymerer Feststoff bestimmt werden.<sup>6</sup> Durch dieses Sesquioxid wird eine merkliche Verlängerung der Lebenszeit von Mäusen, die über einen längeren Zeitraum einem Cancerogen ausgesetzt wurden, erzielt. Zahlreiche Patente belegen die Wirksamkeit verschiedener Sesquioxide und deren Lysin-salze als Krebsmedikamente. Die Wirkung beruht auf einer Aktivierung der Macrophagen und einer damit einhergehenden Produktion von Interferon, einem immunstimulierenden Glycoprotein, welches die Funktion der T-Zellen antreibt. Desweiteren besitzt 2-Carboxyethylgermaniums Sesquioxid einen immunregulierenden Effekt, weshalb es sich auch auf Erkrankungen des Nervensystems, des Herzens, des vaskulären Systems und des Verdauungstrakts positiv auswirkt. Das Sesquioxid ist in der Lage, die *Maillard*-Reaktion zu unterbinden, welche normalerweise den natürlichen Alterungsprozeß vorantreibt. Die untersuchte *Maillard*-Reaktion zwischen Aminosäuren und Ribose zeigt, dass die Germaniumverbindung nicht in die Bildung der entsprechenden Aminoketose durch *Amadori*-Umlagerung (vergleiche Abbildung 1.5) eingreift, aber die weitere Umwandlung zu AGE, den sogenannten *Advanced Glycosylation End Products*, unterbindet, die für einige Alterserscheinungen wie Linsentrübung oder Diabetes verantwortlich gemacht werden. Obwohl mit diesem wasserlöslichen Sesquioxid

## 1 Einleitung

schon 1979 erste klinische Tests angestrengt wurden, ist es bis heute noch nicht als neues Krebsmedikament zugelassen worden. Desweiteren konnte neben einer anticancerogenen auch eine antibakterielle Wirkung der Sesquioxide nachgewiesen werden.<sup>3,4</sup> Eine prinzipielle Darstellungsmethode und der strukturelle Aufbau eines Sesquioxids ist in Abbildung 1.4 gezeigt.<sup>7</sup>



**Abbildung 1.4:** Prinzipielle Darstellung und struktureller Aufbau eines Sesquioxids.



**Abbildung 1.5:** D-Ribose und die entsprechende 1-Amino-1-desoxy-2-ketose durch *Amadori-Umlagerung*.

Eine weitere biochemische Anwendung für Verbindungen des Germaniums findet sich in der Aufbereitung von Zuckern wieder. Wegen der höheren Süßkraft von Fructose werden jährlich große Mengen Glucose zu ihrer zugehörigen Ketose isomerisiert. Die Isomerisierungsrate von Glucose zu Fructose durch das Enzym Glucose-Isomerase liegt bei 42–43%, unter Verwendung einer Organogermaniumverbindung kann die Rate auf Ausbeuten zwischen 75 und 92% erhöht werden. Die Fructose wäre dadurch ohne vorheriges Abtrennen der Glucose gleich als Süßungsmittel verwendbar. Die Anwendung scheitert momentan an einer adäquaten Methode, den eingesetzten Katalysator wieder zurückzugewinnen.<sup>3</sup>

## 1.2 Die Koordinationschemie des Germaniums

Koordinations- bzw. Komplexverbindungen sind stöchiometrische Verbindungen aus Ionen oder Molekülen, die auch getrennt voneinander existieren können. *Alfred Werner* wurde 1913 als erster Anorganiker mit dem Nobelpreis für seine Forschungen auf diesem Gebiet gewürdigt. Die Eigenschaften der Komplexverbindungen unterscheiden sich deutlich von denen der einzelnen Bausteine der Komplexe. So konnten durch Leitfähigkeitsmessungen und *Werners* Feststellung, dass die Liganden der Komplexe räumlich gerichtet sein müssen, die genauen Summenformeln und Strukturen der ersten Koordinationsverbindungen bestimmt werden.<sup>8,9</sup>

Bis heute sind nur etwa zwei Dutzend hetero- und homoleptische Germanium(IV)-Sauerstoff-Komplexe röntgenstrukturanalytisch charakterisiert worden. Darunter befinden sich aus dem eigenen Arbeitskreis Verbindungen mit einfachen Diolen wie 1,4-Anhydroerythritol, Zuckeralkoholen wie Xylit und verschiedene Glucoside.<sup>10-12</sup> Desweiteren konnte eine Stabilisierung von Germanium(IV) durch die Ausbildung supramolekularer Strukturen mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cyclodextrinen gezeigt werden.<sup>10,13</sup> Die freien d-Orbitale der höheren Homologen des Kohlenstoffs lassen eine Aufweitung der Koordinationssphäre zu, was neben neutralen, vierfach koordinierten Verbindungen auch zu geladenen, anionischen Komplexverbindungen des Germaniums(IV) führt.

### 1.2.1 Vierfach koordiniertes Germanium

Im Jahre 1962 berichten *Müller* und *Heinrich* erstmals die Darstellung eines Spirogermans: ausgehend von Germanium(IV)-chlorid wird durch Umsetzung mit 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol  $\text{Ge}(\text{BchxdH}_{-2})_2$  synthetisiert und elementaranalytisch untersucht.<sup>14</sup> Zur Darstellung von heteroleptischen Chelatfünfring-Komplexen setzen *Lavayssière et al.* Dialkyldichloro-, Dialkylbis(diethylamino)- oder Dialkyldimethoxygermane mit ausgewählten  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren um.<sup>15,16</sup> Die Synthese von Chelatsechsring-Komplexen erfolgt durch Umsetzung der entsprechenden Chloride mit *o*-Hydroxybenzylalkoholen<sup>17</sup> oder *o*-Hydroxybenzoesäuren,<sup>18</sup> alle Komplexe werden hauptsächlich über IR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Weitere heteroleptische Komplexe werden nach *Michels et al.* unter Verwendung von verschiedensten 1,2-Diketonderivaten an zweifach alkylierte Germane synthetisiert.<sup>19</sup> 1989 gelingt *Dousse et al.* durch thermische Umsetzung der einfach chelatisierten Spezies mit Germanium(IV)-chlorid die Darstellung von Tetraoxa-5-germaspiro[4.4]nonan mit 1,2-Ethandiol als einfachstem Diol.<sup>20</sup> Weitere heteroleptische Spirogermane mit Chelatfünf- bzw. -sechsringen konnten von *Mazières et al.* durch Substitutionsreaktionen von Germylenen mit Germanium(IV)-Heterocyclen dargestellt und die Reaktionslösungen IR- und NMR-spektroskopisch untersucht werden.<sup>21</sup>

### 1.2.2 Fünffach koordiniertes Germanium

Strukturell besser untersucht sind fünffach koordinierte Germanium(IV)-Anionen, vor allem die Bestimmung ihrer *Berry*-Pseudorotations-Koordinate läßt Vergleiche mit bereits bekannten Strukturen der Homologen zu. So führt beispielsweise die Umsetzung von Germanium(IV)-chlorid mit Catechol in Anwesenheit von Triethylamin zum einfach chlorierten Bis(phenylendioxy)german, welches durch Triethylammonium als Gegenion stabilisiert wird.<sup>22</sup> 1985 synthetisieren *Holmes et al.* ausgehend von Bis(phenylendioxy)-germanium-Dihydrat durch Reaktion mit dem entsprechenden Tetraethylammoniumsalz einige  $\lambda^5$ -Germanate der Zusammensetzung  $[\text{GeX}(\text{cat})_2]^-$  mit  $\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{OH}^-$ .<sup>23-25</sup> Weitere Hydroxidogermanate(IV) werden von der Gruppe um *Chiang* 1995 als Natriumsalz der Bis(2,3-dimethylbutan-2,3-diolato)-Verbindung und von *Klüfers et al.* als Lithiumsalz der Bis(*meso*-oxolan-3,4-diolato)-Verbindung isoliert und strukturell charakterisiert.<sup>11,26</sup> *Tacke et al.* beginnen Anfang der Neunziger Jahre die Synthesen der  $\lambda^5$ -Silicate auf Germanium zu übertragen und erhalten das erste literaturbekannte  $\lambda^5$ -Germanat mit  $\text{GeO}_4\text{C}$ -Umgebung des Zentralatoms. Der Komplex liegt nicht, wie bisher, in Kation und Anion getrennt vor, sondern wird über eine gebundene protonierte Pyrrolidiniomethylgruppe als Zwitterion stabilisiert.<sup>27</sup> Neue zwitterionische Strukturen werden als Morpholiniomethylsalze auskristallisiert und strukturell analysiert.<sup>28</sup> Röntgenstrukturanalytisch konnte bisher als einziges diolatoüberbrücktes Germanium(IV)-Dimer Bis( $(\mu^2$ -ethandiolato-*O,O,O'*)-(ethandiolato-*O,O'*)-germanium(IV)) charakterisiert werden. Beide Zentralatome der Verbindung weisen eine Fünffachkoordination auf, je ein Sauerstoffatom befindet sich  $\mu$ -verbrückend zwischen beiden Zentren, wodurch es zur Ausbildung eines  $\text{Ge}_2\text{O}_2$ -Ringes kommt.<sup>29</sup>

### 1.2.3 Sechsfach koordiniertes Germanium

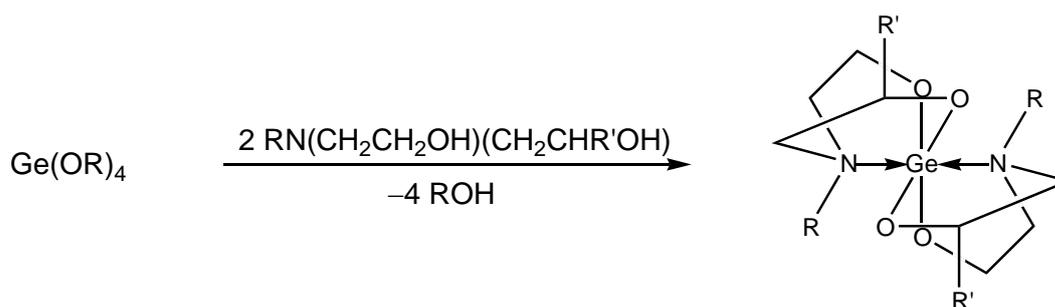
Das erste, strukturell charakterisierte, oktaedrisch koordinierte Germanium(IV)-Fragment ist das Kalium-tris(oxalato)-germanat von *Jorgensen et al.*,<sup>30</sup> welches später auch mit einer Reihe von weiteren Gegenionen kristallisiert wurde.<sup>31,32</sup> Unter den aromatischen Liganden hat sich Catechol als besonders geeignet herausgestellt. Frühe Versuche, Germanium(IV)-chlorid an Catechol zu komplexieren, ergaben ein Zweifachaddukt der eingesetzten Basen (Pyridin, DMF, Triethylamin) an den entsprechenden Spiroester, welche durch Elementaranalyse und IR-Spektroskopie charakterisiert wurden.<sup>33</sup> Im Falle des Triethylamin-Addukts führte die Reproduktion zu Zweifeln in der Zusammensetzung und die Summenformel wurde von *Sau et al.* zu  $[\text{NEt}_3\text{H}]_2[\text{Ge}(\text{cat})_3]$  korrigiert.<sup>22</sup> *Corriu et al.* erhalten durch Umsetzung von  $\text{GeO}_2$  mit Catechol Kalium-tris(catecholato)-germanat als Edukt für nucleophile Substitutionen zur Darstellung von Organogermanen.<sup>34</sup> Die Kristallstruktur des Kaliumsalzes wurde 1994 veröffentlicht.<sup>35</sup>

Zu Beginn der Siebziger Jahre des vorigen Jahrhunderts konnte IR-spektroskopisch

## 1 Einleitung

die Existenz von  $\text{Ge}(\text{cat})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  nachgewiesen werden.<sup>36</sup> Angelehnt an diese Verbindung postulierten *Sau et al.* die Existenz einer polymeren Struktur, deren Zentralatome koordinieren hier nur noch einfach an ein Wassermolekül, die sechste Koordinationsstelle wird von einem der freien Elektronenpaare am Sauerstoffatom des benachbarten Moleküls besetzt.<sup>22</sup> Ein hingegen vollständig charakterisiertes Dihydrat stellt das Diaquabis(glycolato- $O,O''$ )germanium(IV) dar.<sup>37</sup> Der Bis(catecholato)-Germanium(IV)-Spiroester konnte von *Chiang et al.* als zweifaches Methanoladdukt synthetisiert, kristallisiert und strukturell bestimmt werden.<sup>38</sup>

Die Komplexierung von Zitronensäure an Germanium(IV) gelingt *Willey et al.* unter Verwendung von Bipyridin als Hilfsligand, welcher zwei freie Koordinationsstellen blockiert,  $\text{GeCl}(\text{bipy})(\text{HcitH}_{-1})$  kann röntgenstrukturanalytisch untersucht werden.<sup>39</sup> Neueste Röntgenstrukturuntersuchungen liefern Aufschluss über den Aufbau von Germaspirobis(ocanen), bei denen die freien Elektronenpaare der beiden Ringstickstoffatome zusätzlich an das Zentralatom koordinieren, hierbei lassen sich, aufgrund der Chelatverbrückung, ein *cis*- und zwei *trans*-Isomere beobachten.<sup>40</sup> Allgemein lassen sich Ocane als Heteroatom-Achtringe beschreiben, die in diesem Fall durch Kondensation zweier *N,N*-Bis-(2-hydroxyethyl)-alkylamin-Moleküle an einen Germaniumsäureester zur entsprechenden Spiroverbindung führen.



**Abbildung 1.6:** Prinzipielle Darstellung und struktureller Aufbau eines Germaspirobis(ocan)s.

### 1.3 Die Koordinationschemie des Siliciums

Silicium wird als essentielles Spurenelement betrachtet. Seine Rolle in der Biochemie niederer Organismen und vor allem bei der Biomineralisation haben Anlass zu zahlreichen Untersuchungen gegeben. Für bestimmte Algen und Diatomeen, die große Mengen an Silicium enthalten, stellt es ein lebenswichtiges Element in ihrem Stoffwechsel dar. Silicium trägt in vielen Pflanzen wesentlich zum Wachstum und zur Nährstoffaufnahme bei. Jedoch ist die Form, in der Silicium in der Pflanze metabolisiert wird, bis heute ungeklärt und bietet ein breitgefächertes Forschungsgebiet. Organosiliciumverbindungen sind mittlerweile von großer Bedeutung in der Entwick-

## 1 Einleitung

lung von Polymeren, Gläsern und Keramiken.<sup>41</sup>

Silicium ist im Vergleich zum homologen Kohlenstoff, nicht mehr strikt an die Tetravalenz gebunden. Penta- und hexakoordinierte Komplexanionen des Siliciums sind deshalb neben tetrakoordinierten, neutralen Verbindungen keine Seltenheit.

Neutrale Spiroverbindungen des Siliciums sind vor allem mit aromatischen 1,2-Diolen und deren Derivaten, wie Catechol, 2,2'-Dihydroxybiphenyl und verwandten Diolen bekannt.<sup>42</sup> 1983 konnten erstmals die Kristallstrukturen zweier Siliciumspiroester mit Pinakol<sup>43</sup> und 1,8-Dihydroxynaphthalin<sup>44</sup> als verzerrt tetraedrisch bestimmt werden. Die Strukturanalyse der Umsetzung mit Catechol durch *Hönle et al.* zeigte ein eindimensionales Polymer, in dem je ein Catecholköckül verbrückend zwischen zwei Siliciumatomen liegt.<sup>45</sup>

Fünffach koordinierte Silicatanionen können in ihrem geometrischen Aufbau in zwei Symmetrien eingeteilt werden:  $D_{3h}$  für trigonale Bipyramiden oder  $C_{4v}$  für quadratische Pyramiden. Die meisten untersuchten Komplexe liegen in einer quadratisch pyramidalen Anordnung vor, die Energiebarriere zwischen beiden Geometrien ist aber dennoch sehr gering. Ein Jahr bevor *Müller et al.* die ersten Germaniumspiroverbindungen veröffentlichten, berichteten sie über die Synthese zweier Alkalimetallsalze von Bis(diolato)methoxidosilicat mit 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol und Pinakol.<sup>46</sup> Später wurden ihre Untersuchungen von *Frye et al.* auf entsprechende Phenylsilane erweitert.<sup>47</sup> Aus seiner Gruppe stammen auch die ersten Bis(catecholato)arylsilicate, deren Struktur 1968 von *Boer et al.* aufgeklärt werden konnte.<sup>48,49</sup>

Anfang der 1990er Jahre gelangen *Schomburg* Röntgenstrukturanalysen von Bis-(tetramethylethylendioxy)fluorosilicat und Bis(ethylendioxy)methylsilicat als bisher einzige bekannte Strukturen fünffach koordinierter Methylsilicatanionen.<sup>50,51</sup> Bis zum heutigen Zeitpunkt konnten zahlreiche weitere Kristallstrukturen von Silicatanionen untersucht werden. Die Gruppe um *Tacke* konnte ausgehend von Chlormethyltrimethoxysilan verschiedenste aliphatische Diol-Derivate chelatisierend an Silicium binden. Durch den Aufbau zwitterionischer Strukturen mit Hilfe von Basen, beispielsweise Alkylaminen,<sup>52</sup> Morpholin<sup>53</sup> oder 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin,<sup>54</sup> wird die Kristallisationsfähigkeit der Verbindungen erheblich gesteigert. Die verwendeten Chelate umfassen vor allem aliphatische Dicarbonsäuren wie Oxal-<sup>55</sup> oder Weinsäure,<sup>56</sup> und  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren wie Mandel-, Milch-<sup>54</sup> oder Citronensäure<sup>57</sup> und deren Derivate. 1984 kristallisierten *Holmes et al.* Bis(1,2-ethylendioolato)phenylsilicat mit Hexamethylendiamin als Base.<sup>58</sup> Sechs Jahre später wurde die Kristallstruktur von  $[O^iPrSi(Pin2,3H_2)_2]^-$  veröffentlicht.<sup>59</sup>

Durch die Strukturaufklärung der Verbindung  $[Si(OH)(AnErytH_2)_2]^-$  und deren entsprechendes Phenylsilicat  $[SiPh(AnErytH_2)_2]^-$  durch *Klüfers et al.* konnte eine Bevorzugung des Siliciums für Furanoseformen mit *cis*-ständigen Hydroxygruppen abgeleitet werden.<sup>60</sup> Diese Erkenntnis läßt sich auch auf die folgenden Silicate diverser Pentosen, zum Beispiel  $[SiPh(\beta\text{-D-Araf}1,2H_2)_2]^-$ ,  $[SiPh(\alpha\text{-D-Ribf}1,2H_2)_2]^-$  und  $[SiPh(\alpha\text{-D-Xylf}1,2H_2)_2]^-$  oder Ketosen  $[SiPh(\beta\text{-D-Fruf}2,3H_2)_2]^-$ ,  $[SiPh(\alpha\text{-D-Rulf}2,3$

## 1 Einleitung

$\text{H}_{-2})_2]^{-60}$  und  $[\text{SiPh}(\beta\text{-D-Xulf2,3H}_{-2})_2]^{-}$ ,<sup>61</sup> die von *Vogt* und *Kopp* synthetisiert und röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden, übertragen.

Die ersten neutralen, fünffach koordinierten Verbindungen  $\text{Si}(\text{cat1,2H}_{-2})_2\text{OP}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Si}(\text{cat})_2(\text{OPPh}_3)$  konnten von *Hey-Hawkins* röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden.<sup>62</sup> Mittlerweile gibt es weitere neutrale Siliciumdimere, die eine Fünffachkoordination des Siliciums aufweisen. Die Silane  $\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2$  und  $\text{Si}(\text{cis-CptdH}_{-2})_2$  konnten von *Vogt* synthetisiert und kristallisiert werden.<sup>60</sup>

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurde von *Dilthey* erstmals Tri-acetylacetyl-siliciumchlorid-chlorhydrat  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3\text{SiCl} \cdot \text{HCl}$  durch Umsetzung von Acetylaceton und Siliciumtetrachlorid in Chloroform dargestellt, der Siliciumgehalt als Kieselsäure ausgewogen und das Chlor argentometrisch titriert.<sup>63</sup> Kurze Zeit später konnte die analoge Verbindung mit Acetessigester von *Rosenheim et al.* synthetisiert und charakterisiert werden.<sup>64</sup> Die gleiche Gruppe synthetisierte 1920 das Tris(catecholato)silicat durch Einengen einer etherischen Lösung aus  $\text{SiCl}_4$  und Catechol, welches fast fünfzig Jahre später von *Flynn et al.* röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden konnte.<sup>65,66</sup> Die Tris(catecholato)silicate sind wichtige Ausgangsverbindungen für die Synthese von Organosilanen, die durch Umsetzung mit *Grignard*-Reagenzien oder Organolithiumverbindungen Alkylsilane der Summenformel  $\text{R}_{4-n}\text{Si}(\text{catH}_{-1})_n$  ( $n = 0, 1, 2, 3, 4$ ) bilden.<sup>67,68</sup> Im Laufe der Jahre konnten zahlreiche hexakoordinierte Siliciumkomplexe mit verschiedensten zweizähligen Liganden synthetisiert und größtenteils NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Die Liganden reichen von Oxalat über Hydroxamsäurederivate und 3-Hydroxypyridin-2-on bis hin zu 8-Hydroxychinolin-*N*-oxid. Neben Catechol und Tropolon zeigten sich auch die 3-Hydroxypyridin-2-one zur Darstellung hydrolysestabiler Siliciumkomplexe geeignet.<sup>41</sup>

Anhand der Verschiebungen im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum können penta- von hexakoordinierten Komplexen<sup>69</sup> und Chelatfünf- ( $-130 \geq \delta \geq -150$  ppm) von Chelatsechsringen ( $-190 \geq \delta \geq -200$  ppm) unterschieden werden.<sup>41</sup>

### 1.4 Zielsetzung dieser Arbeit

In der vorliegenden Arbeit soll eine Beziehung zwischen bereits bestehenden Ergebnissen der Silicium-Koordinationschemie und neu synthetisierten, NMR-spektroskopisch und röntgenstrukturanalytisch untersuchten Koordinationsverbindungen des Germanium(IV) hergestellt werden.

NMR-spektroskopische Untersuchungen beschränken sich bei Germanium auf die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, während Siliciumverbindungen in Lösung zusätzlich durch  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie detektiert und quantifiziert werden können. Durch die Einführung einer Methylgruppe am Germaniumkomplexzentrum soll, neben dem von *Vogt* und *Kopp* bereits näher untersuchten Phenylliganden am Silicium, eine weitere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Sonde etabliert werden. Unter zu Hilfenahme von synthetisierten Methylsilicatkomplexen wird eine Relation zwischen bereits untersuchten Phenylsilicaten

## *1 Einleitung*

und in dieser Arbeit dargestellten Methylgermanaten hergestellt.

Die Hervorhebung von Gemeinsamkeiten und Unterschieden zwischen der Komplexchemie des Siliciums und des Germaniums soll in dieser Arbeit im Vordergrund stehen. Versuche mit Kohlenhydratgrundkörpern und die Ausweitung auf einfache und substituierte Monosaccharide läßt Aussagen über das Reaktionsverhalten der dritten und vierten Periode der 4. Hauptgruppe zu.

## 2 Ergebnisse

### 2.1 Germane mit Alkylendioxy-Substituenten

#### 2.1.1 Die Kristallstruktur von $\{\text{Ge}(\text{cis-CptdH}_{-2})_2\}_2$ (1)

Germanium(IV)methoxid kondensiert mit *cis*-1,2-Cyclopentandiol in Xylol in siedender Lösung unter Abspaltung von Methanol. Nach dem Abkühlen der Lösung erhält man farblose Kristalle in quantitativer Ausbeute.

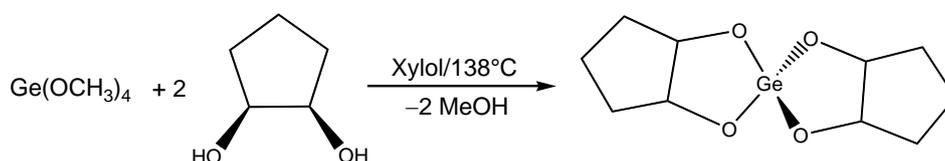
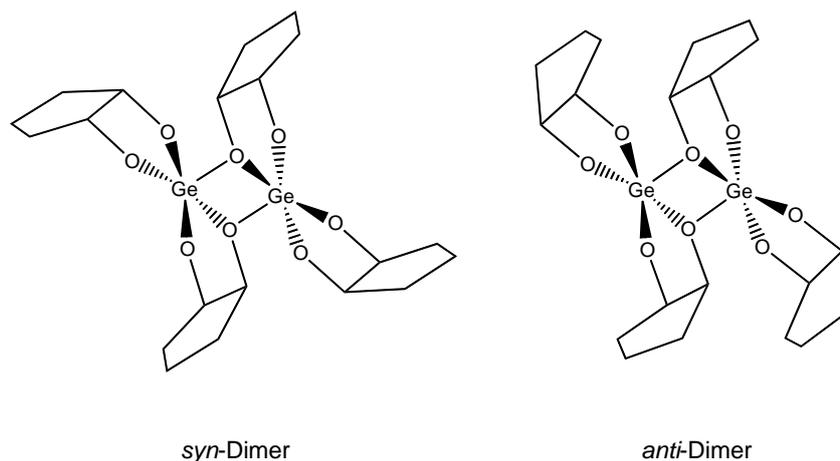


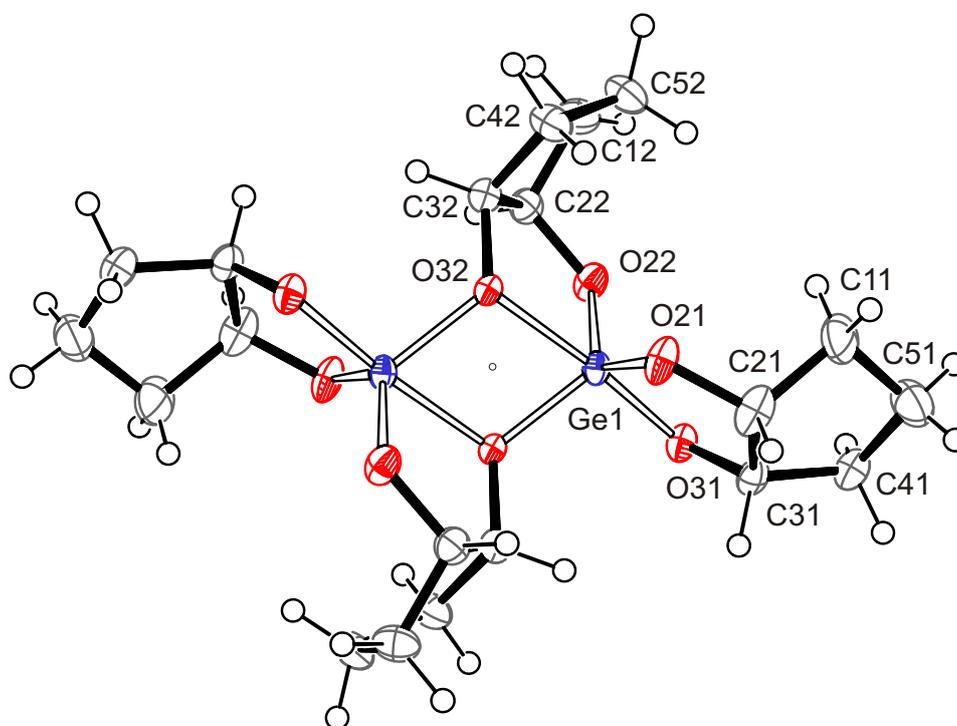
Abbildung 2.1: Reaktionsschema zur Darstellung von 1.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt lediglich verbreiterte Eduktsignale des *cis*-1,2-Cyclopentandiols, was eine Komplexierung des Liganden nur vermuten lässt. Die Signalverbreiterung kann auf einen schnellen Austausch des Alkylendioxy-Substituenten in Lösung hindeuten, auch bei Zugabe von weiteren 3 Äquivalenten *cis*-1,2-Cyclopentandiol lassen sich Produkt- und Eduktsignale im NMR-Spektrum nicht voneinander unterscheiden. Erst ein  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektrum der zerriebenen Kristalle gibt Aufschluss über die Existenz einer Komplexverbindung, die Anzahl der Signale lassen erste Zweifel an der im Reaktionsschema vorhergesagten monomeren Verbindung aufkommen. Eine Röntgenstrukturanalyse der lösemittelfreien Kristalle zeigt die Struktur eines dimeren Germaniumsäureesters (Abbildung 2.3 auf der nächsten Seite). Theoretisch sind zwei Isomere des Dimers bezüglich der Stellung ihrer Cyclopentanringe stabil. Im als *syn*-Dimer bezeichneten Isomer sind jeweils beide an das gleiche Zentralatom gebundenen Ringe von der zweiten Bindung zum verbrückenden Sauerstoff abgewandt, was in einer monomeren Struktur mit einem *anti/anti*-Isomer verglichen werden kann. Beim *anti*-Dimer hingegen sind alle vier Ringe in die gleiche Richtung geneigt, wodurch sich für das fiktive Monomer eine *syn/anti*-Stellung der Liganden ergibt.<sup>70</sup> Die experimentell bestimmte Struktur liegt als *syn*-Dimer vor. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 2.2 auf der nächsten Seite gegeben.

## 2 Ergebnisse



**Abbildung 2.2:** Theoretisch stabile Isomere des Dimers  $\{\text{Ge}(\text{cis-CptdH}_{-2})_2\}_2$  (1).



**Abbildung 2.3:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $\{\text{Ge}(\text{cis-CptdH}_{-2})_2\}_2$  (1). Germanium (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (schwarz). Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Das Molekül besitzt kristallographische  $C_i$ -Symmetrie; das Inversionszentrum ist durch einen Kreis angedeutet. Winkel am Germanium ( $^\circ$ ): O21-Ge1-O31 93.66(14), O21-Ge1-O32 115.90(15), O21-Ge1-O22<sup>i</sup> 126.52(15), O21-Ge1-O32<sup>i</sup> 87.05(13), O31-Ge1-O32 99.01(12), O31-Ge1-O22<sup>i</sup> 98.87(14), O31-Ge1-O32<sup>i</sup> 174.96(14), O32-Ge1-O22<sup>i</sup> 113.04(14), O32-Ge1-O32<sup>i</sup> 76.23(11), O22<sup>i</sup>-Ge1-O32<sup>i</sup> 84.67(13); Symmetrieschlüssel: <sup>i</sup>  $-x, -y+1, -z$ .

## 2 Ergebnisse

Der Ester kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Molekülen in der Elementarzelle, die kristallographische Inversionssymmetrie besitzen. Die Germaniumatome sind jeweils fünffach koordiniert, die Koordination entspricht eher einer trigonalen Bipyramide mit einer Abweichung von 10.6 % auf der *Berry*-Pseudorotations-Koordinate. Die beiden Zentralatome bilden mit zwei Sauerstoffatomen zweier Liganden einen  $\text{Ge}_2\text{O}_2$ -Vierring, wobei die Sauerstoffatome dreifachgebunden und einfach positiv geladen vorliegen. Die Koordinationspolyeder des Moleküls weisen eine Kantenverknüpfung auf, der Abstand der beiden Germaniumatome beträgt 3.056 Å. Die Sauerstoff-Germanium-Abstände variieren in einem sehr großen Bereich, wobei die Abstände der verbrückenden Sauerstoffe die längsten und die zum gleichen Liganden gehörenden, zweiten Bindungen die kürzesten Distanzen im Molekül darstellen. Die Torsionswinkel der komplexierenden Diolato-Einheiten für die verbrückende und für die nicht verbrückende Einheit und ein Vergleich zwischen experimentell bestimmten und errechneten Daten sind in Tabelle 2.1 gegeben.

Die sich bildenden Chelatfünfringe  $\text{Ge1-O2n-C2n-C3n-O3n}$  liegen zwischen einer *Briefumschlags*- und einer *twist*-Konformation mit einer geringen Faltungsamplitude: in der verbrückenden Diolato-Einheit liegt eine  ${}^{\text{C}32}\text{E}$ -Konformation verzerrt zu  ${}^{\text{C}32}\text{T}_{\text{O}32}$  vor, die ungeladene Chelateinheit verzerrt  $\text{E}_{\text{O}31}$  zu  ${}^{\text{C}21}\text{T}_{\text{C}31}$ . Der verbrückende Cyclopentanring liegt als  $\text{E}_{\text{C}12}$ -Konformer vor, die Konformation des zweiten Ligandrings bildet wiederum eine *envelope* Form mit C11 unterhalb der Ringebene (siehe Tabelle 2.2 auf der nächsten Seite).

**Tabelle 2.1:** Abstände (Å) und Torsionswinkel ( $^\circ$ ) im Dimer **1** aus der Röntgenstrukturanalyse sowie entsprechende Werte der DFT-Berechnungen.<sup>70</sup> In Klammern sind jeweils die Standardabweichungen bezogen auf die letzte Dezimalstelle gegeben. Die Abweichung der idealen trigonal bipyramidalen Umgebung des Zentralatoms ist auf der *Berry*-Pseudorotations-Koordinate angegeben.

	{Ge( <i>cis</i> -CptdH <sub>-2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ( <b>1</b> )	DFT <sup>70</sup>
Ge1-O21	1.764(3)	1.8085
Ge1-O31	1.782(3)	1.8097
Ge1-O22 <sup><i>i</i></sup>	1.757(2)	1.7968
Ge1-O32	1.844(3)	1.8993
Ge1-O32 <sup><i>i</i></sup>	2.037(2)	2.1123
O21-C21-C31-O31	-23.7(5)	-1.34
O22-C22-C32-O32	-26.7(5)	29.71
TP → SP	10.6 %	13.4 %

Symmetrieschlüssel: <sup>*i*</sup>  $-x, -y+1, -z$ .

## 2 Ergebnisse

**Tabelle 2.2:** Faltungsamplitude  $Q$  (Å) und Phasenwinkel  $\phi$  (°) der Chelatfünf- und Cyclopentanringe im Dimer **1** nach Cremer und Pople<sup>71</sup> aus der Röntgenstrukturanalyse sowie entsprechende Werte der DFT-Berechnungen<sup>70</sup> in angegebener Aufstellung. In Klammern ist jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle angegeben.

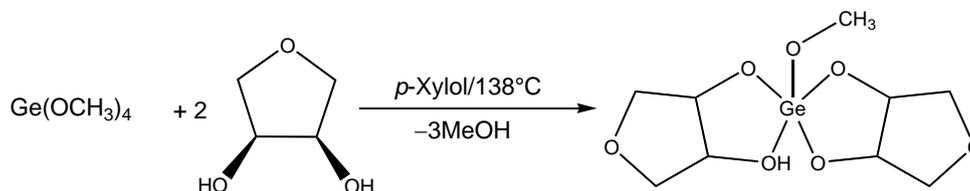
	{Ge( <i>cis</i> -CptdH <sub>-2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>1</b> )	DFT <sup>70</sup>	
		<i>syn</i> -Dimer	<i>anti</i> -Dimer
$Q$			
Ge1-O21-C21-C31-O31	0.202(4)	0.084	0.190
Ge1-O22-C22-C32-O32	0.261(4)	0.274	0.276
C11-C21-C31-C41-C51	0.370(5)	0.406	0.400
C12-C22-C32-C42-C52	0.392(5)	0.397	0.395
$\phi$			
Ge1-O21-C21-C31-O31	97.5(9)	137.8	193.4
Ge1-O22-C22-C32-O32	297.7(7)	248.0	304.4
C11-C21-C31-C41-C51	180.1(8)	109.9	292.5
C12-C22-C32-C42-C52	181.3(7)	112.7	109.1

Die rechnerisch bestimmten Abstände im *syn*-Dimer stimmen sehr gut mit den experimentell gefundenen Daten überein (Tabelle 2.1 auf der vorherigen Seite), wohingegen die Ringfaltungsamplituden näher an denen des *anti*-Dimers liegen. Für die Phasenwinkel lässt sich keine Übereinstimmung mit dem Experiment feststellen (Tabelle 2.2).

Im Massenspektrum ist nur der  $M^+ / 2$ -Peak zu finden, was auf ein Vorliegen der monomeren Form in Lösung hindeutet.

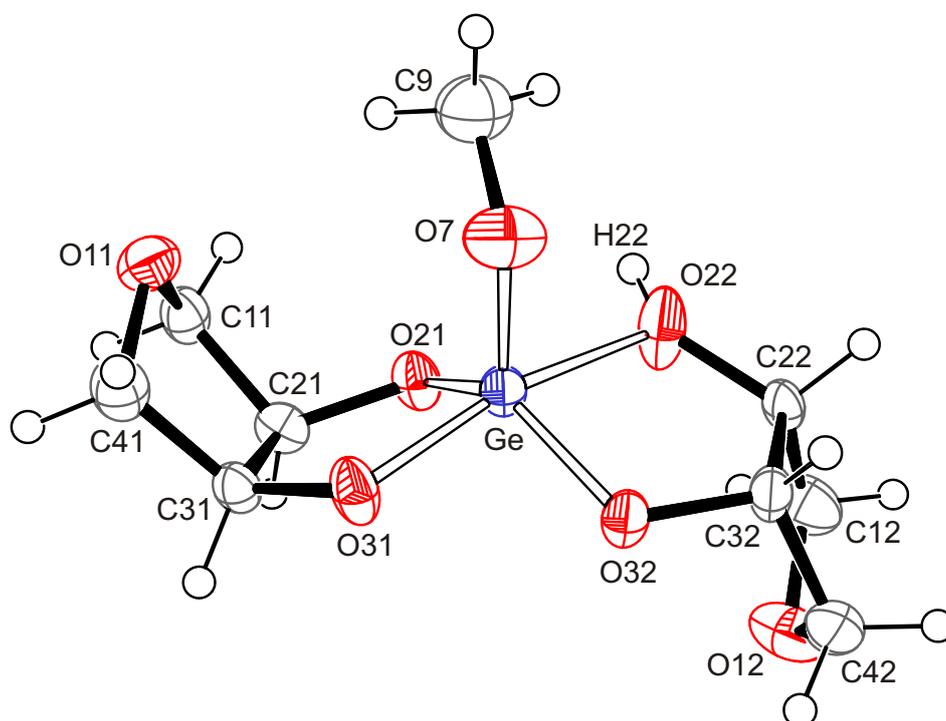
Differenzkalorimetrische Messungen (DSC) des Dimers ergeben einen Schmelzpunkt von 237 °C und zeigen eine anschließende Zersetzung des Produkts. Die aufgenommene Abkühlkurve zeigt einen exothermen Effekt bei 210 °C, was auf eine Phasenumwandlung während des Aufheizens schließen lässt.

### 2.1.2 Die Kristallstruktur von Ge(OCH<sub>3</sub>)(AnErytH<sub>-2</sub>)(AnErytH<sub>-1</sub>) (**2**)



**Abbildung 2.4:** Reaktionsschema zur Darstellung von **2**.

Eine zur Darstellung von **1** analoge Umsetzung unter Verwendung von 1,4-Anhydroerythritol als Edukt führt nicht, wie erwartet, zum dimeren Spiroester. Bei der Synthese mit gleicher stöchiometrischer Zusammensetzung der Edukte und gleichen Reaktionsbedingungen wird eine monomere Struktur erhalten. Die farblosen Nadeln, die sich nach ca. zwei Wochen bei 4 °C aus der Mutterlauge gewinnen lassen, kristallisieren in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Molekülen in der Zelleinheit. Das Zentralatom liegt fünffach koordiniert, von zwei 1,4-Anhydroerythritolmolekülen chelatisierend gebunden, vor. Die fünfte Koordinationsstelle wird durch eine Methoxidogruppe besetzt, der Ladungsausgleich erfolgt hier intramolekular, indem eine Hydroxygruppe eines Anhydroerythritolmoleküls protoniert komplexiert wird, wie auch im Schema (Abbildung 2.4) angedeutet. Die Röntgenstrukturanalyse der untersuchten Kristal-



**Abbildung 2.5:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $\text{Ge}(\text{OCH}_3)(\text{AnErytH}_{-2})$  ( $\text{AnErytH}_{-1}$ ) (**2**). Germanium (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (schwarz). Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Winkel am Germanium (°): O7-Ge1-O21 117.2(3), O7-Ge1-O22 92.9(4), O7-Ge1-O31 101.5(3), O7-Ge1-O32 110.9(3), O21-Ge1-O22 84.6(3), O21-Ge1-O31 89.7(3), O21-Ge1-O32 130.7(3), O22-Ge1-O31 165.5(3), O22-Ge1-O32 82.9(3), O31-Ge1-O32 90.9(3).

le ergibt eine *syn/anti*-Anordnung der Chelatringe bezüglich ihrer Stellung zur koordinierenden Methoxidogruppierung. Die Torsionswinkel der  $\text{O}2n\text{-C}2n\text{-C}3n\text{-O}3n$ -Einheiten ( $n=1, 2$ ) sind sehr unterschiedlich, für den in *anti*-Stellung komplexierten Ring ( $n=2$ ) erhält man einen Winkel von  $25.9(9)^\circ$ , für  $n=1$  wird nur eine leichte Ver-

## 2 Ergebnisse

drehung von  $-6.0(9)^\circ$  gemessen. Der kürzeste Germanium-Sauerstoff-Abstand ergibt sich mit  $1.760(7)$  Å zwischen dem Zentralatom und dem Sauerstoff des Methoxido-liganden. Für das protonierte O22 erhält man mit  $2.020(7)$  Å den längsten Abstand zum Germaniumatom. Die restlichen Distanzen zu den chelatisierenden Sauerstoffen bewegen sich zwischen  $1.770(6)$  und  $1.836(6)$  Å. Die Struktur besitzt eine verzerrt trigonal bipyramidale Anordnung, die axialen Positionen werden von Sauerstoffen gegenüberliegender Diolatogruppen besetzt, der eingeschlossene Winkel weicht um ca.  $15^\circ$  von der idealen Geometrie ab. Der Wert für die *Berry*-Pseudorotations-Koordinate beträgt  $37.1\%$ . In der Äquatoriale ist der von gegenüberliegenden Chelatringen eingeschlossene Winkel größer als  $120^\circ$ , für die Winkel zwischen Methoxido- und Diolatosauerstoff lassen sich Werte knapp unter  $120^\circ$  feststellen. Eine Zusammenstellung der Faltungsparameter der Molekülfünfringe ist in Tabelle 2.3 gegeben.

**Tabelle 2.3:** Faltungsamplitude  $Q$  (Å) und Phasenwinkel  $\phi$  ( $^\circ$ ) der Chelatfünf- und der 1,4-Anhydroerythritolringe in **2** nach *Cremer* und *Pople*<sup>71</sup> aus der Röntgenstrukturanalyse.

Ge(OCH <sub>3</sub> )(AnErytH <sub>-2</sub> )(AnErytH <sub>-1</sub> ) ( <b>2</b> )	
$Q$	
Ge1-O22-C22-C32-O32	0.244(8)
Ge1-O21-C21-C31-O31	0.123(6)
O11-C11-C21-C31-C41	0.417(9)
O12-C12-C22-C32-C42	0.385(10)
$\phi$	
Ge1-O22-C22-C32-O32	292.1(16)
Ge1-O21-C21-C31-O31	155(4)
O11-C11-C21-C31-C41	4.4(13)
O12-C12-C22-C32-C42	332.3(15)

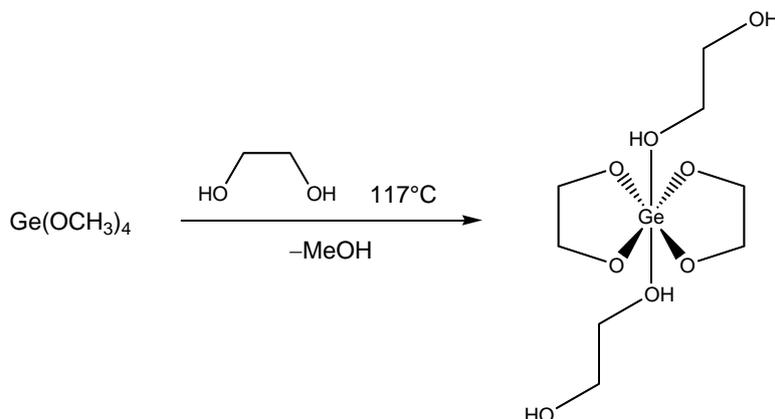
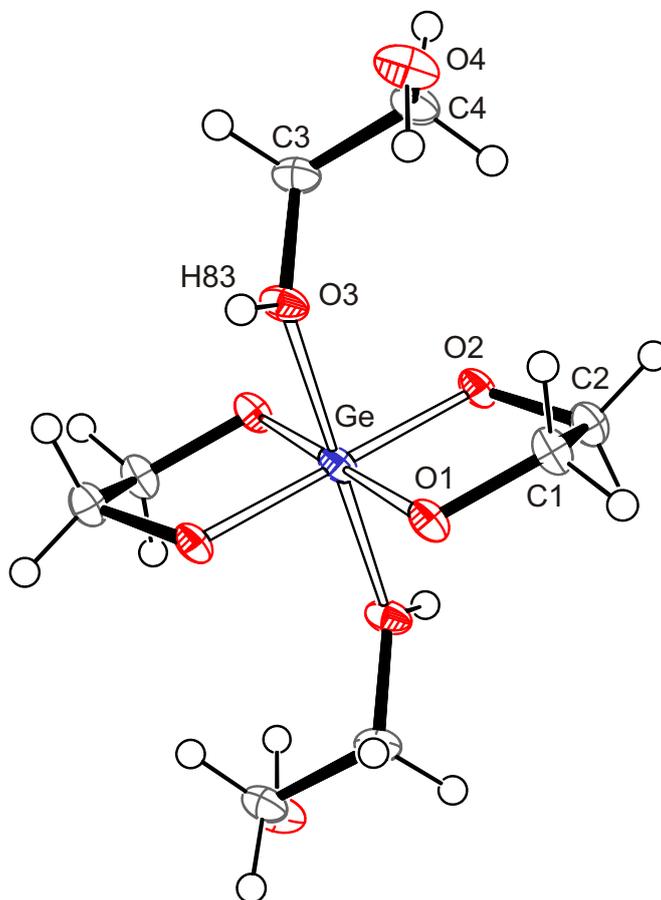
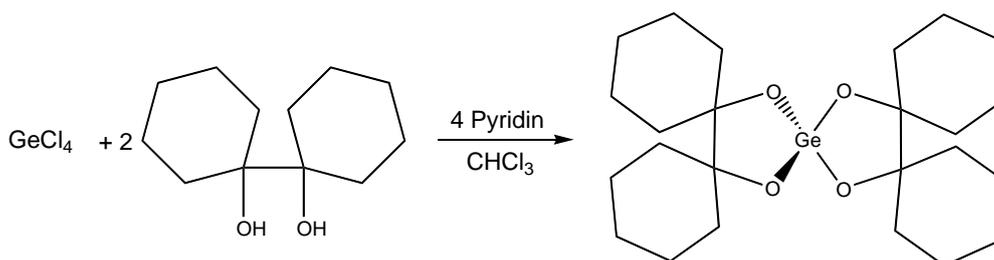
2.1.3 Die Kristallstruktur von  $\text{Ge}(\text{EthdH}_{-2})_2(\text{Ethd})_2$  (3)

Abbildung 2.6: Reaktionsschema zur Darstellung von 3.

Bei der Umsetzung von Germanium(IV)-methoxid in reinem 1,2-Ethandiol bei  $117^\circ\text{C}$  erhält man nach Abkühlen der Reaktionslösung innerhalb von 24 Stunden sehr feine farblose Nadeln. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der gelösten Kristalle zeigt ein Signal bei 63.00 ppm, es läßt sich kein *coordination-induced shift* feststellen, obwohl es nie vollständig gelang, die Kristalle vom überschüssigen 1,2-Ethandiol zu reinigen, was wiederum für einen schnellen Ligandaustausch in Lösung spricht. Die Kristalle sind sehr empfindlich und lösen sich bei Luftzutritt sofort auf. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem Molekül pro Zelleinheit. Die Struktur weist eine Sechsfachkoordination des Germaniums auf. Das Zentralatom ist von je zwei 1,2-Ethandiolmolekülen chelatisierend umgeben und je zwei weitere Moleküle binden einfach an das Metallzentrum, wobei sowohl das freie, als auch das koordinierende Sauerstoffatom weiterhin protoniert bleiben. Für die chelatisierenden 1,2-Ethandioleinheiten ergeben sich Ge-O-Abstände zwischen 1.8159(17) und 1.849(2) Å, der Torsionswinkel O1-C1-C2-O2 beläuft sich auf  $-41.3(3)^\circ$  (*syn-klinale* Anordnung). Die einzähnig gebundenen Diolato-Einheiten weisen einen etwas längeren Ge-O-Abstand von 2.0248(17) Å auf, somit ergibt sich ein leicht gestrecktes Oktaeder, dessen Winkel nahezu perfekt sind. Gegenüberliegende Sauerstoffatome schließen mit dem Zentralatom einen Winkel von  $180.00^\circ$  ein, die benachbarten Sauerstoffatome weichen nur um ungefähr  $\pm 1^\circ$  vom idealen rechten Winkel ab. Die Faltungsamplitude der Chelatfünfringe ergibt sich zu 0.350(2) Å bei einem Phasenwinkel von  $87.7(3)^\circ$ .



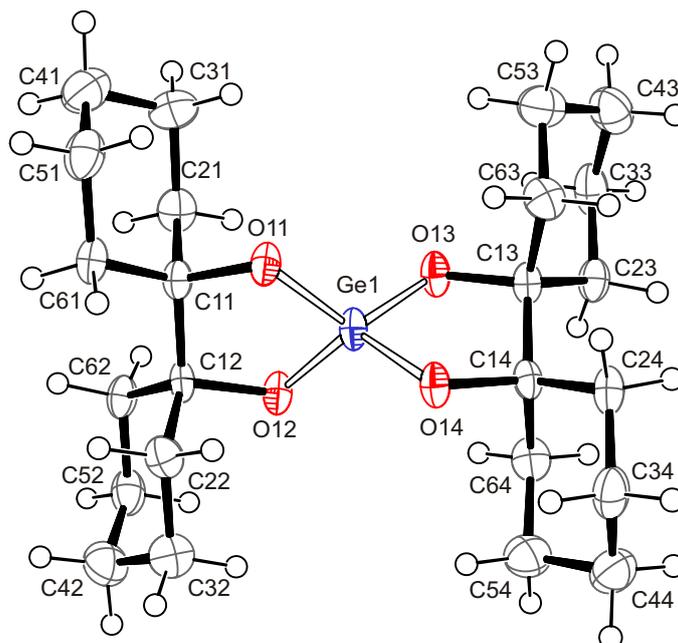
**Abbildung 2.7:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $\text{Ge}(\text{EthdH}_{-2})_2(\text{Ethd})_2$  (**3**). Germanium (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (schwarz). Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Winkel am Germanium ( $^\circ$ ): O1-Ge1-O2 90.07(8), O1-Ge1-O3 89.16(8), O1-Ge1-O1<sup>i</sup> 180.00, O1-Ge1-O2<sup>i</sup> 89.93(8), O1-Ge1-O3<sup>i</sup> 90.84(8), O2-Ge1-O3 91.15(7), O2-Ge1-O1<sup>i</sup> 89.93(8), O2-Ge1-O2<sup>i</sup> 180.00, O2-Ge1-O3<sup>i</sup> 88.85(7), O3-Ge1-O1<sup>i</sup> 90.84(8), O3-Ge1-O2<sup>i</sup> 88.85(7), O3-Ge1-O3<sup>i</sup> 180.00, O1<sup>i</sup>-Ge1-O2<sup>i</sup> 90.07(8), O1<sup>i</sup>-Ge1-O3<sup>i</sup> 89.16(8), O2<sup>i</sup>-Ge1-O3<sup>i</sup> 91.15(7); Symmetrieschlüssel: <sup>i</sup>  $-x, -y, -z$ .

2.1.4 Die Kristallstruktur von  $\text{Ge}(\text{BchxdH}_{-2})_2$  (**4**)Abbildung 2.8: Reaktionsschema zur Darstellung von **4**.

Bis zum heutigen Zeitpunkt konnte kein vierfach koordinierter Spiroester des Germaniums strukturell charakterisiert werden. Neben dem Diaquaaddukt einer Germaniumspiroverbindung mit einer  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäure von *Chiang et al.*<sup>37</sup> konnte strukturell nur noch ein dimeres Spirogerman mit einer Fünffachkoordination beider Zentren röntgenographisch untersucht werden.<sup>29</sup> Germanium bildet meist höher koordinierte Verbindungen. Selbst bei stöchiometrischer Zusammensetzung der Reaktionslösung wird oft eine unvollständige Substitution am Germanium beobachtet, so dass fünf- oder sechsfach koordinierte Alkyl-, Alkoxido- oder Hydroxidobis(diolato)-Komplexe entstehen. Oft ist durch Methylenaminogruppen oder andere Stickstoffbasen sowie Stickstoffheterocyclen sogar ein zwitterionischer Aufbau zur Verbesserung der Kristallisationseigenschaften gewünscht.<sup>27,28,72</sup>

Durch die Verwendung eines sterisch anspruchsvolleren Diols sollte eine Aufweitung der Koordinationssphäre des Germaniums verhindert und die Bildung des entsprechenden vierfach koordinierten Spiroesters erzwungen werden.

Die Umsetzung von Germanium(IV)-chlorid mit 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol in Anwesenheit von Pyridin in siedendem Chloroform führt nach Abkühlen zu farblosen Kristallen, das noch enthaltene Pyridiniumhydrochlorid wird absublimiert, und es können farblose Kristalle von **4** isoliert werden. Die Signale des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums erfahren eine Verschiebung in Richtung Tieffeld, am deutlichsten wirkt sich diese auf das C1-Kohlenstoffatom des koordinierten 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diols aus, welches um 5 ppm zu tieferem Feld verschoben wird. Bei den benachbarten Kohlenstoffatomen ist bereits nurmehr eine geringfügige Änderung der magnetischen Resonanz festzustellen. Durch diesen *coordination-induced shift* können Aussagen über die in Lösung vorhandene Spezies und deren Stabilität getroffen werden. Die deutliche Unterscheidung von den Eduktsignalen zeigt, dass hier wegen der sperrigen, hydrophoben Cyclohexanringe in Lösung kein schneller Ligandaustausch stattfindet, welcher lediglich zu einer Signalverbreiterung im NMR-Spektrum führen würde.



**Abbildung 2.9:** ORTEP-Darstellung eines der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle von  $\text{Ge}(\text{BchxdH}_{-2})_2$  (**4**). Germanium (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (schwarz). Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Winkel am Germanium ( $^\circ$ ): O11-Ge1-O12 96.43(16), O11-Ge1-O13 121.21(16), O11-Ge1-O14 112.21(16), O12-Ge1-O13 111.72(16), O12-Ge1-O14 120.73(16), O13-Ge1-O14 96.35(16).

**Tabelle 2.4:** Gegenüberstellung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen von  $\text{Ge}(\text{BchxdH}_{-2})_2$  (**4**) und von freiem 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol.  $\Delta\delta$ -Werte der Kohlenstoffatome, die an koordinierende Sauerstoffatome binden und deswegen einen CIS aufweisen, sind hervorgehoben.

		C1n	C2n/C6n	C4n	C3n/C5n
$\text{Ge}(\text{BchxdH}_{-2})_2$ ( <b>4</b> )	$\delta/\text{ppm}$	81.1	32.1	26.0	22.0
1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol	$\delta/\text{ppm}$	75.8	30.8	26.0	21.7
	$\Delta\delta/\text{ppm}$	<b>5.3</b>	1.3	0.0	0.3

Die Darstellung wurde bereits 1962 von Müller *et al.* beschrieben,<sup>14</sup> jedoch konnte die Verbindung bis zum heutigen Zeitpunkt nicht strukturell charakterisiert werden. Die Strukturlösung des Spiroesters gelingt in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit vier symmetrisch unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle, wobei die Germaniumatome chelatisierend von je zwei 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol-Molekülen umgeben sind. Die O-Ge-O-Winkel der Chelatfünfringe sind auf Winkel kleiner  $100^\circ$  gestaucht (für Ge1: 96.43(16) $^\circ$ , 96.35(16) $^\circ$ ; für Ge2: 96.45(16) $^\circ$ , 96.52(16) $^\circ$ ), die Struktur zeigt keine ideale Tetraedergeometrie. Der mittlere Ge-O-Abstand beträgt im ersten Molekül  $\bar{d}_{\text{GeO}} = 1.750 \text{ \AA}$ , im zweiten Molekül beläuft sich der mittlere Abstand auf

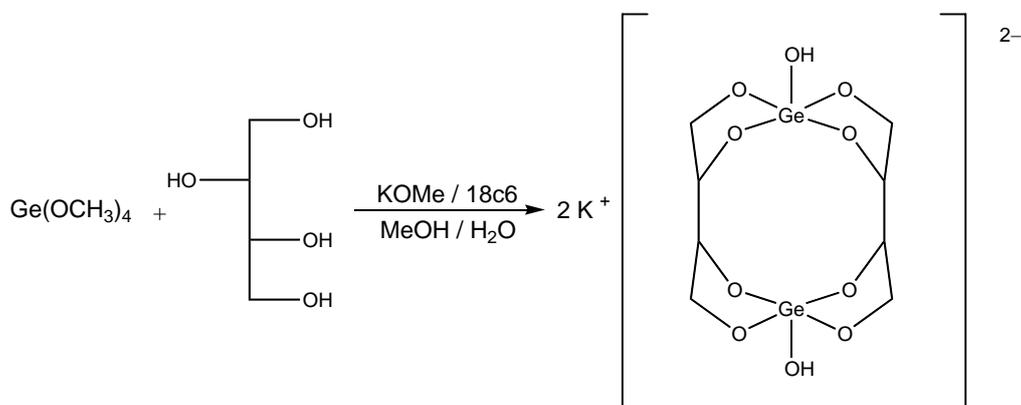
1.751 Å. Die Ge-O-C-C-O-Chelatfünfringe besitzen *twist*-Konformation, wobei beide Kohlenstoffatome außerhalb der gedachten Ringebene liegen. Der sterische Anspruch der Cyclohexanringe reicht aber nicht aus, um das Molekül vollständig in die energetisch günstigere gestaffelte Konformation zu überführen. Für das erste Molekül werden O-C-C-O-Torsionswinkel von 43.5(4) und 44.6(4)° gefunden, im zweiten Molekül sind die Torsionswinkel negativ und liegen bei -43.9(4) und -43.3(4)°, was einer Abweichung vom idealen 60°-Winkel um rund |15|° entspricht. Die Cyclohexansessel sind dagegen nur wenig verzerrt (siehe Tabelle 2.5).

**Tabelle 2.5:** Faltungparameter<sup>71</sup> der Cyclohexanringe C1n-C2n-C3n-C4n-C5n-C6n in **4** (ideale Sesselkonformation  $\theta = 0$  oder 180°).

$n$	$Q/\text{Å}$	$\theta/^\circ$	$n$	$Q/\text{Å}$	$\theta/^\circ$
1	0.563(6)	4.0(6)	5	0.571(6)	2.8(6)
2	0.559(6)	4.0(6)	6	0.567(5)	5.1(5)
3	0.568(6)	175.3(6)	7	0.565(6)	4.7(6)
4	0.570(5)	176.7(5)	8	0.563(6)	4.9(6)

## 2.2 Germanate mit Zuckeralkoholen

### 2.2.1 Die Kristallstruktur von

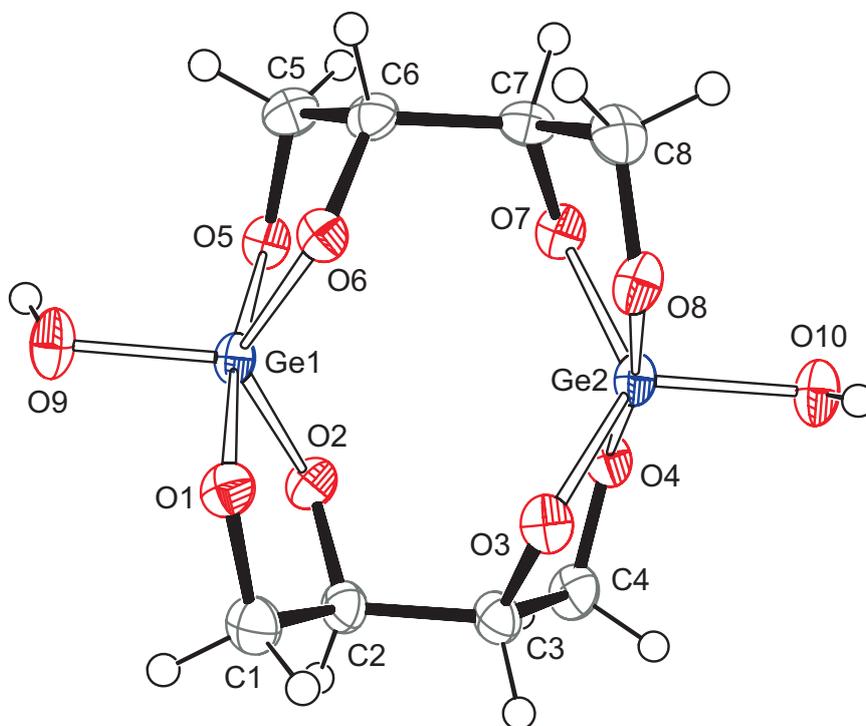


**Abbildung 2.10:** Reaktionsschema zur Darstellung von **5**.

In Anlehnung an die bereits bekannte Struktur des Komplexes  $\text{Na}_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\text{Xylt1,2,3,4H}_{-4})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  von *Schuhmacher* werden Versuche mit den Zuckeralkoholen D- und L-Threit angestellt.<sup>12</sup>

Die Umsetzung von D-Threit mit Germanium(IV)-methoxid in Gegenwart von Kaliummethanolat und 18-Krone-6, allerdings nicht in wässriger Lösung sondern in Methanol, führt nach 11 Monaten zu farblosen Kristallen von **5**. Nach Eindiffusion von Aceton können aus der, mittlerweile braun verfärbten, Mutterlauge einige wenige Kristalle isoliert werden, deren Strukturlösung in der monoklinen Raumgruppe  $P 2_1$  gelingt. Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle. Die erhaltene Kristallstruktur besitzt große Ähnlichkeit mit dem seit 1996 bekannten Dimer des C<sub>5</sub>-Zuckeralkohols. Je zwei Zentralatome sind über zwei D-Threitmoleküle verbrückend koordiniert, so dass ein Germaniumatom jeweils an O1, O2 und das andere Germaniumatom jeweils an O3 und O4 der beiden D-Threitmoleküle komplexierend gebunden vorliegt. Die fünfte Koordinationsstelle am Zentrum wird von einem Hydroxidoliganden besetzt, dessen Anlagerung wahrscheinlich durch die lange Kristallisationszeit unter Nicht-inertbedingungen begünstigt wurde, wofür auch die beiden im Kristall zu findenden Wassermoleküle sprechen. Der Ladungsausgleich wird von zwei Kaliumkationen bewerkstelligt, die von dem als Base verwendeten Kaliummethanolat stammen. Die beiden Kaliumkationen sind bei Betrachtung von Kalium-Sauerstoff-Kontakten bis 4 Å einmal über acht und einmal über sieben Sauerstoffatome koordiniert (siehe Tabelle 2.6 auf Seite 24). K1 und K2 werden durch fünf Sauerstoffe der Threitmoleküle koordiniert, wobei jeweils eines zum Nachbarmolekül gehört, die sechste Koordinationsstelle ergibt sich durch die Hydroxidoliganden des Moleküls. Weiter sind die Sauerstoffatome der zwei Methanolmoleküle an K1 koordiniert, K2 hat in seiner näheren Umgebung nur Kontakt zu einem der Methanolsauerstoffatome. Die Basisvektoren [100] und [010] spannen ein zweidimensionales Netzwerk auf.

Die Verzerrung der trigonalen Bipyramide hin zur quadratischen Pyramide wird entlang der *Berry*-Pseudorotations-Koordinate mit 23.3 % angegeben. Die kürzesten Germanium-Sauerstoff-Abstände lassen sich zu den Hydroxido-Liganden mit 1.777(3) (Ge1-O9) und 1.788(3) Å (Ge2-O10) messen. Die Abstände zu den Sauerstoffatomen des D-Threitols bewegen sich zwischen 1.806(3) und 1.871(3) Å. Für die koordinierten Diolato-Einheiten ergeben sich Torsionswinkel  $O_n-C_n-C_{(n+1)}-O_{(n+1)}$  ( $n=1, 3, 5, 7$ ) zwischen  $-31.1(5)$  und  $-36.9(5)^\circ$ .



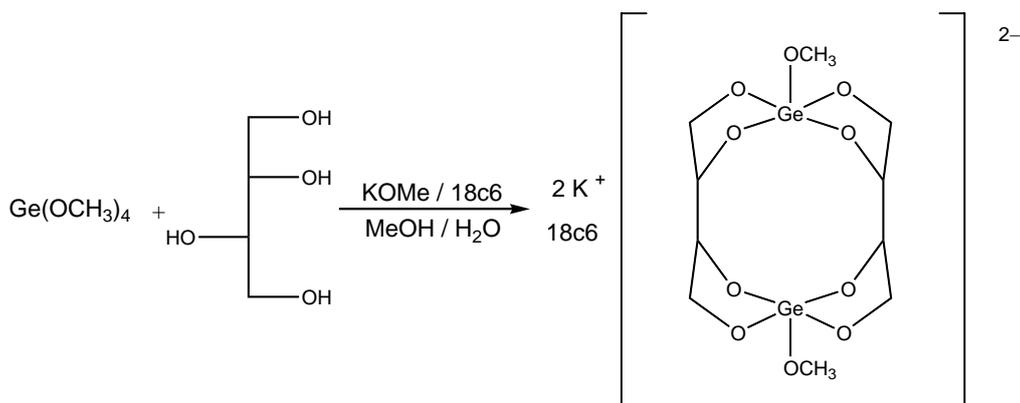
**Abbildung 2.11:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $\text{K}_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\text{D-Thre1,2,3,4H-4})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (5). Germanium (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (schwarz). Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Winkel am Germanium ( $^\circ$ ): O1-Ge1-O2 88.20(14), O1-Ge1-O5 171.96(14), O1-Ge1-O6 87.81(14), O1-Ge1-O9 96.40(14), O2-Ge1-O5 88.58(15), O2-Ge1-O6 127.61(14), O2-Ge1-O9 113.77(14), O5-Ge1-O6 88.32(14), O5-Ge1-O9 91.64(14), O6-Ge1-O9 118.59(15), O3-Ge2-O4 87.43(14), O3-Ge2-O7 127.78(14), O3-Ge2-O8 87.95(14), O3-Ge2-O10 115.90(15), O4-Ge2-O7 89.20(14), O4-Ge2-O8 171.86(14), O4-Ge2-O10 95.62(14), O7-Ge2-O8 88.34(14), O7-Ge2-O10 116.30(15), O8-Ge2-O10 92.42(14).

**Tabelle 2.6:** Kalium-Sauerstoff-Abstände (Å) in  $\text{K}_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\text{D-Thre1,2,3,4H}_{-4})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (5). In Klammern ist jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzten Dezimalstellen gegeben.

	Abstand/[Å]		Abstand/[Å]
K1-O1 <sup>i</sup>	2.759(3)	K2-O2 <sup>i</sup>	2.946(3)
K1-O3 <sup>i</sup>	2.843(3)	K2-O4 <sup>i</sup>	2.733(3)
K1-O5 <sup>ii</sup>	2.851(3)	K2-O5 <sup>i</sup>	2.680(3)
K1-O6 <sup>i</sup>	3.104(3)	K2-O7 <sup>i</sup>	2.778(3)
K1-O8 <sup>i</sup>	2.716(4)	K2-O8 <sup>iii</sup>	2.679(3)
K1-O9 <sup>ii</sup>	2.813(3)	K2-O10 <sup>iii</sup>	2.872(3)
K1-O60 <sup>i</sup>	3.041(7)	K2-O70 <sup>iii</sup>	2.707(15)
K1-O70 <sup>i</sup>	2.988(15)		

Symmetrieschlüssel: <sup>i</sup>  $x, y, z$ , <sup>ii</sup>  $2-x, -0.5+y, -z$ , <sup>iii</sup>  $1-x, +0.5+y, -z$ .

## 2.2.2 Die Kristallstruktur von $\text{K}_2[\text{Ge}_2(\text{OCH}_3)_2(\text{L-Thre1,2,3,4H}_{-4})_2] \cdot (18\text{c6})$ (6)



**Abbildung 2.12:** Reaktionsschema zur Darstellung von 6.

Bei Versuchen zur Darstellung der zu 5 analogen Verbindung mit deren Konfigurationsisomer L-Threit erhält man durch Eindiffusion von Aceton in die eingeeengte Reaktionslösung innerhalb von 4 Monaten farblose Kristalle. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12$  mit zwei Molekülen in der Zelleinheit. Der zweikernige Komplex besitzt in seinem Zentrum eine zweizählige Drehachse, auf der die Kaliumatome jeweils unterhalb und oberhalb des Komplexes,

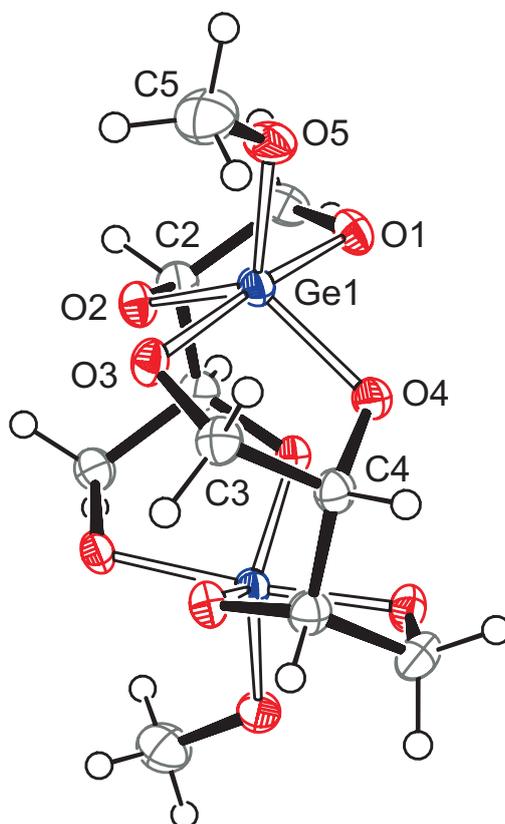
## 2 Ergebnisse

zum Liegen kommen. Entlang des Basisvektors [001] lagern sich Kronenethermoleküle, die jeweils von zwei Kationen koordiniert sind, alternierend zwischen die Komplexmoleküle und es baut sich ein polymerer Strang auf. Die beiden Zentralatome liegen jeweils fünffach koordiniert vor und sind über zwei vollständig deprotonierte L-Threitmoleküle miteinander verbrückt. Die fünfte Koordinationsstelle wird von einer Methoxidogruppe besetzt. Als Gegenionen dienen je zwei Kaliumatome, die sich ein Kronenethermolekül teilen. Die Abstände der Sauerstoffatome vom Zentralatom liegen bei 1.7980(13) Å für die Methoxidoeinheit und variieren zwischen 1.8093(14) und 1.8606(12) Å für die koordinierenden Threitmoleküle. Der Abstand zwischen den beiden Germaniumatomen beträgt 3.9675(3) Å. Die Torsionswinkel O1-C1-C2-O2 und O3-C3-C4-O4 betragen jeweils 34.7(2) und 32.6(2)° (*syn-klinale* Anordnung). Das System ist nicht durch klassische Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Die Verzerrung von der  $D_{3h}$ - zur  $C_{2v}$ -Symmetrie wird mit 19.4 % auf der *Berry*-Pseudorotations-Koordinate angegeben. Für die Kaliumkationen ergibt sich bei genauerer Betrachtung ihrer Sauerstoff-Kontakte eine Koordinationszahl von acht. Sie werden von je vier Sauerstoffatomen der Threitmoleküle und je vier Sauerstoffatomen der Kronenethermoleküle umgeben, wobei sich die beiden Kationen zwei Sauerstoffe des Etherrings teilen.

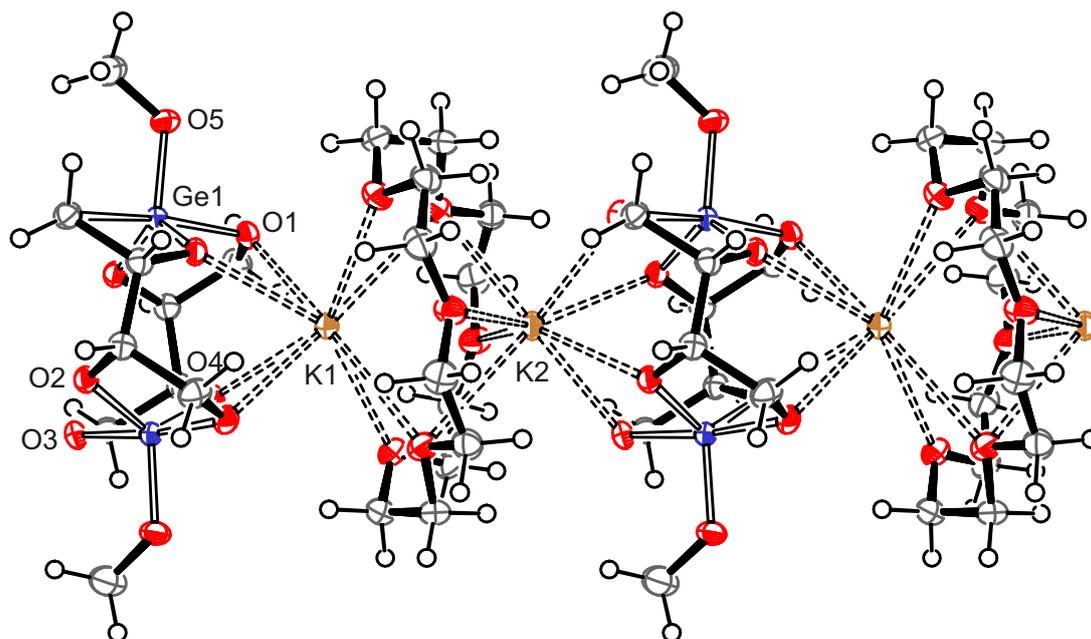
**Tabelle 2.7:** Kalium-Sauerstoff-Abstände (Å) in  $K_2[Ge_2(OCH_3)_2(L-Thre_{1,2,3,4H-4})_2] \cdot (18c6)$  (6). In Klammern ist jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzten Dezimalstellen gegeben.

	Abstand/[Å]		Abstand/[Å]	
K1-O1 <sup>i</sup>	2.7059(14)	K2-O2 <sup>i</sup>	2.8180(14)	
K1-O4 <sup>i</sup>	2.7969(14)	K2-O3 <sup>i</sup>	2.6577(14)	
K1-O10 <sup>i</sup>	3.2018(15)	K2-O10 <sup>i</sup>	3.1722(15)	
K1-O11 <sup>i</sup>	2.8519(15)	K2-O12 <sup>i</sup>	2.8693(14)	

Symmetrieschlüssel: <sup>i</sup> x, y, z.

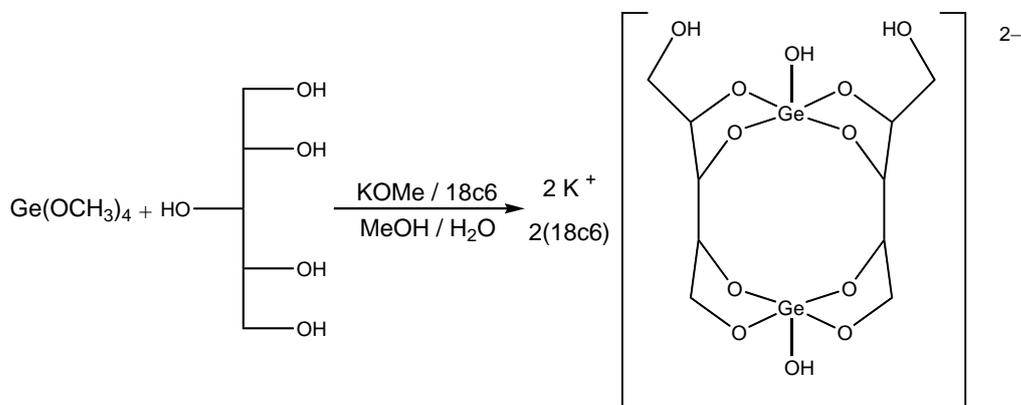


**Abbildung 2.13:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $\text{K}_2[\text{Ge}_2(\text{OCH}_3)_2(\text{L-Thre1,2,3,4H-4})_2] \cdot (18\text{c6})$  (6). Germanium (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (schwarz). Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Winkel am Germanium ( $^\circ$ ): O1-Ge1-O2 88.25(6), O1-Ge1-O3 172.53(6), O1-Ge1-O4 89.23(6), O1-Ge1-O5 91.23(6), O2-Ge1-O3 87.24(6), O2-Ge1-O4 125.91(6), O2-Ge1-O5 119.29(6), O3-Ge1-O4 88.60(6), O3-Ge1-O5 96.18(6), O4-Ge1-O5 114.77(6).



**Abbildung 2.14:** ORTEP-Darstellung eines Ausschnitts des polymeren Strangs von  $\text{K}_2[\text{Ge}_2(\text{OCH}_3)_2(\text{L-Thre1,2,3,4H-4})_2] \cdot (18\text{c6})$  (6).

### 2.2.3 Die Kristallstruktur von



**Abbildung 2.15:** Reaktionsschema zur Darstellung von 7.

Der Versuch, den zu  $\text{Na}_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\text{Xylt1,2,3,4H-4})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>12</sup> entsprechenden Komplex von *Schuhmacher* in methanolischer Lösung darzustellen, führt innerhalb von 5 Monaten nach Eindiffusion von Aceton in die farblose Reaktionslösung zu Kristallen von 7.

## 2 Ergebnisse

Im Gegensatz zur oben erwähnten Verbindung kristallisiert dieses dimere Dianion mit zwei Molekülen Kronenether und Kalium als Gegenion. Wie bei **5** ist durch die lange Kristallisationszeit unter Nichtinertbedingungen ein Austausch des Methoxido gegen einen Hydroxidoliganden erfolgt. Während die Verbindung von *Schuhmacher* in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  kristallisiert, ergibt sich für **7** die höhersymmetrische orthorhombische Raumgruppe  $Cmc2_1$ .

Die beiden Germanium(IV)-Zentren bilden mit zwei jeweils vierfach deprotonierten Xylitmolekülen und zwei Hydroxidoliganden ein Dianion. Die Xylitmoleküle sind an vier benachbarten OH-Gruppen deprotoniert, so dass jeweils eine endständige OH-Gruppe unkomplexiert vorliegt. Zu den Hydroxidoliganden ergeben sich die kürzesten Abstände mit 1.780(5) (Ge2-O8) und 1.807(5) Å (Ge1-O7), die Abstände zu den Sauerstoffatomen des Xylits sind mit bekannten Polyolatogermanaten vergleichbar und bewegen sich zwischen 1.821(3) und 1.848(4) Å.<sup>26</sup> Die Umgebung des Zentralatoms lässt sich mit einer quadratischen Pyramide beschreiben, deren apicale Position von den Hydroxidoliganden besetzt ist. Auf der *Berry*-Pseudorotations-Koordinate beträgt die Abweichung 80.3 %, d. h. es liegt eine nahezu quadratischpyramidale Struktur vor. Die Torsionswinkel der chelatisierenden Diolatoeneinheiten betragen ungefähr 30°. Die verbrückten Anionenpaare sind entlang der *c*-Achse ausgerichtet, wobei beide Komplexzentren auf dieser Achse liegen. Wiederum sind die beiden Kaliumkationen achtfach von Sauerstoff koordiniert. Die Kalium-Sauerstoff-Kontakte bestehen zwischen vier Atomen der Xylitmoleküle und den Sauerstoffatomen 1, 4, 7 und 13 des 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecans.

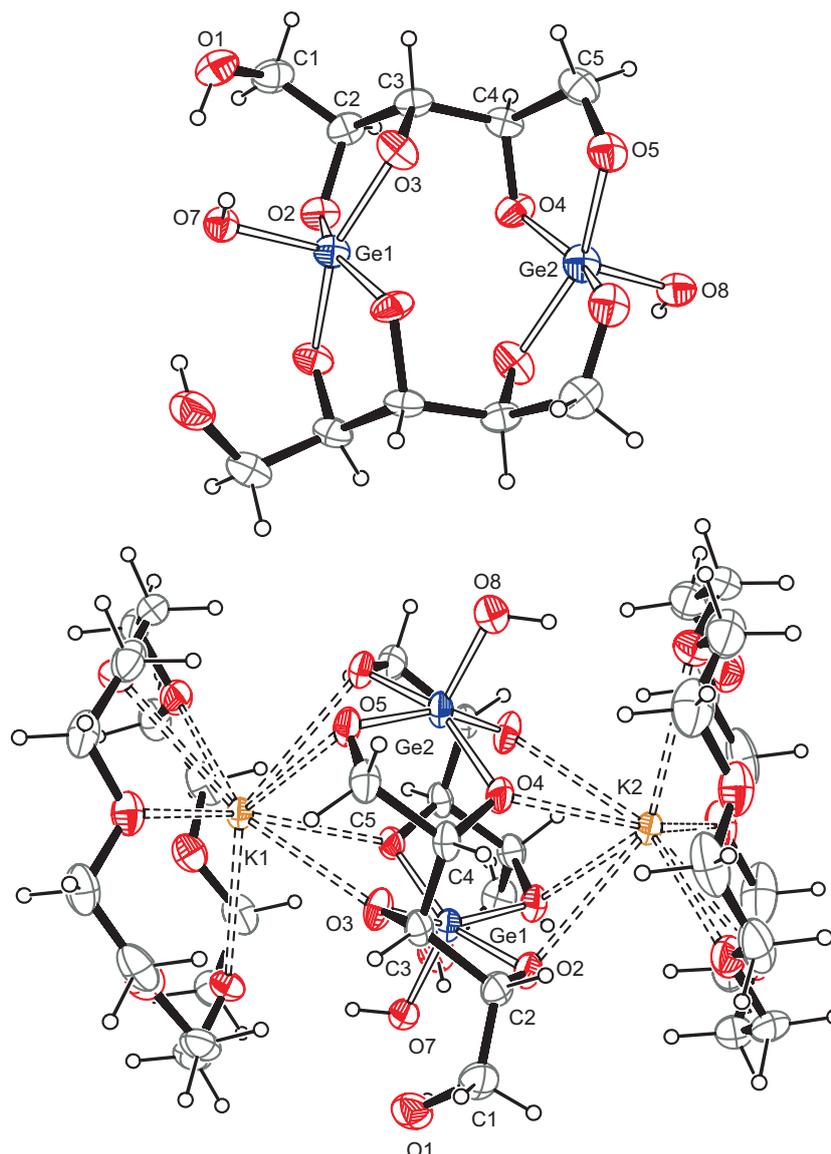
Bei der Strukturlösung ergibt sich eine Fehlordnung der Xylitmoleküle. Die Hälfte der Moleküle bindet über die Kohlenstoffatome C2-C5, C1 bleibt unkoordiniert, die andere Hälfte liegt an C1-C4 koordiniert vor, wodurch C5 unkomplexiert bleibt.

**Tabelle 2.8:** Kalium-Sauerstoff-Abstände (Å) in  $K_2[Ge_2(OH)_2(Xylt1,2,3,4H_{-4})_2] \cdot 2(18c6) \cdot 1.67 H_2O$  (**7**). In Klammern ist jeweils die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle gegeben.

	Abstand / [Å]		Abstand / [Å]
K1-O3 <sup>i</sup>	2.819(4)	K2-O2 <sup>i</sup>	2.959(4)
K1-O5 <sup>i</sup>	3.016(4)	K2-O4 <sup>i</sup>	2.839(4)
K1-O9 <sup>i</sup>	3.116(5)	K2-O13 <sup>i</sup>	2.911(6)
K1-O11 <sup>i</sup>	2.944(5)	K2-O14 <sup>i</sup>	2.935(4)
K1-O12 <sup>i</sup>	2.977(5)	K2-O16 <sup>i</sup>	3.113(5)

Symmetrieschlüssel: <sup>i</sup> *x*, *y*, *z*.

## 2 Ergebnisse



**Abbildung 2.16:** ORTEP-Darstellungen der Molekülstruktur von  $\text{K}_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\text{Xylt}_{1,2,3,4}\text{H}_4)_2] \cdot 2(18\text{c}6) \cdot 1.67\text{H}_2\text{O}$  (7). Germanium (blau), Sauerstoff (rot), Kalium (braun), Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (schwarz). Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25 %. Winkel am Germanium ( $^\circ$ ): O2-Ge1-O3 88.70(15), O2-Ge1-O7 102.54(15), O2-Ge1-O2<sup>i</sup> 85.27(14), O2-Ge1-O3<sup>i</sup> 155.53(16), O3-Ge1-O7 101.91(15), O3-Ge1-O2<sup>i</sup> 155.53(16), O3-Ge1-O3<sup>i</sup> 87.04(15), O7-Ge1-O3 101.91(15), O7-Ge1-O2<sup>i</sup> 102.54(15), O7-Ge1-O3<sup>i</sup> 101.91(15), O2<sup>i</sup>-Ge1-O3<sup>i</sup> 88.70(15), O4-Ge2-O5 88.31(16), O4-Ge2-O8 101.10(17), O4-Ge2-O4<sup>i</sup> 88.15(16), O4-Ge2-O5<sup>i</sup> 154.89(16), O5-Ge2-O8 103.98(17), O5-Ge2-O4<sup>i</sup> 154.89(16), O5-Ge2-O5<sup>i</sup> 84.46(16), O8-Ge2-O4<sup>i</sup> 101.10(17), O8-Ge2-O5<sup>i</sup> 103.98(17), O4<sup>i</sup>-Ge2-O5<sup>i</sup> 88.31(16); Symmetrieschlüssel: <sup>i</sup> -x, y, z. Der Übersichtlichkeit halber wird auf die Darstellung des zweiten fehlgeordneten Xylits verzichtet.

## 2.3 NMR-spektroskopische Charakterisierung von Methylgermanaten mit cyclischen Diolen

### 2.3.1 Umsetzungen mit 1,4-Anhydroerythritol

In methanolischer Lösung bildet Methyltriethoxygerman mit 1,4-Anhydroerythritol im Verhältnis 1 zu 2 den anionischen Komplex  $[\text{GeCH}_3(\text{AnErytH}_{-2})_2]^-$ . Abhängig von der Stöchiometrie des als Base verwendeten Kaliummethanolats werden bis zu drei Stellungsisomere gebildet. Eine schematische Darstellung findet sich in Abbildung 2.17 wieder. Aufgrund der Position der furanoiden Ringe zur Methylgruppe

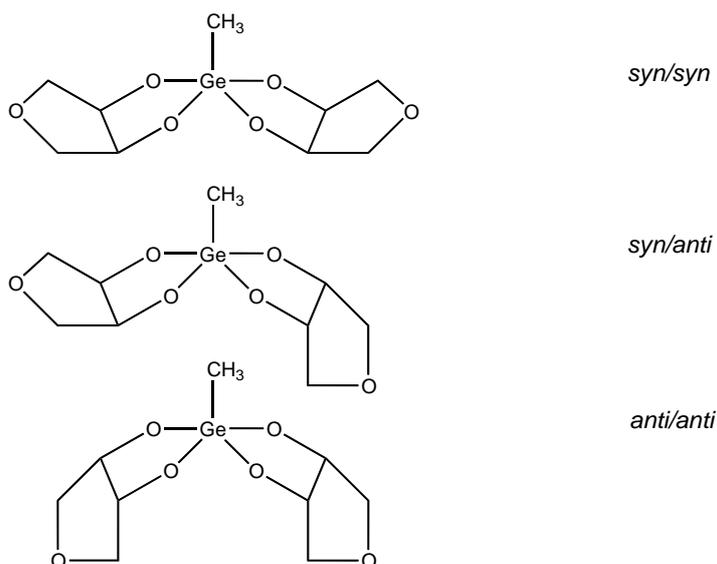
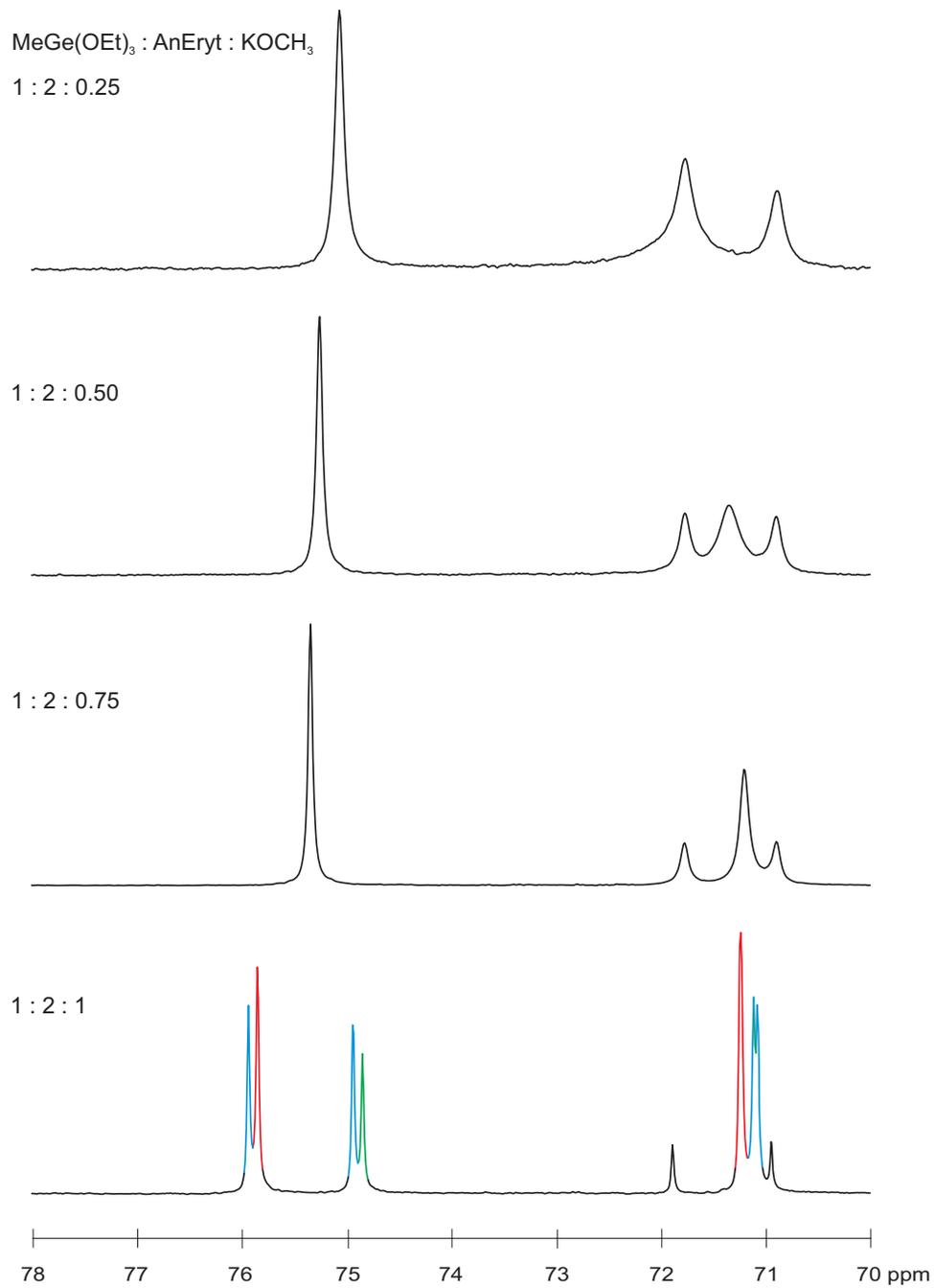


Abbildung 2.17: Mögliche Stellungsisomere des Komplexanions  $[\text{GeCH}_3(\text{AnErytH}_{-2})_2]^-$ .

werden die Isomere als *syn/syn*, *syn/anti* und *anti/anti*-Isomere bezeichnet, wobei im ersteren Fall beide Ringe der Methylgruppe zugewandt und im letzteren beide Ringe der Methylgruppe abgewandt sind. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Methylgruppe dienen bei Umsetzungen dieser Art als Sonde für die Anzahl der gebildeten Isomere. Aufgrund der Stellung der furanoiden Ringe ändert sich die magnetische Resonanz der Methylgruppe, und sie erfährt eine Aufspaltung und eine Verschiebung zu tieferem Feld. Die Änderung der chemischen Umgebung und die damit einhergehende Änderung der magnetischen Resonanz der Ligandsignale wirkt sich am auffälligsten auf die übernächsten Kohlenstoffatome C1 und C4 ( $\Delta\delta \cong 3.5$  ppm) aus. Die direkt am koordinierenden Sauerstoff gebundenen Atome C2 und C3 ( $\Delta\delta \cong 0.4$  ppm) erfahren eine deutlich geringere Verschiebung in Richtung Tieffeld, was oft zu Signalüberlappungen mit noch vorhandenem freien Ligand führen kann.

## 2 Ergebnisse



**Abbildung 2.18:** Ausschnitte aus den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Umsetzungen mit 1,4-Anhydroerythritol bei unterschiedlicher Basenmenge, *anti/anti*: rot, *syn/anti*: blau, *syn/syn*: grün.

**Tabelle 2.9:** Methylgruppen-Signale der Umsetzung mit 1,4-Anhydroerythritol bei Variation der Basenstöchiometrie.

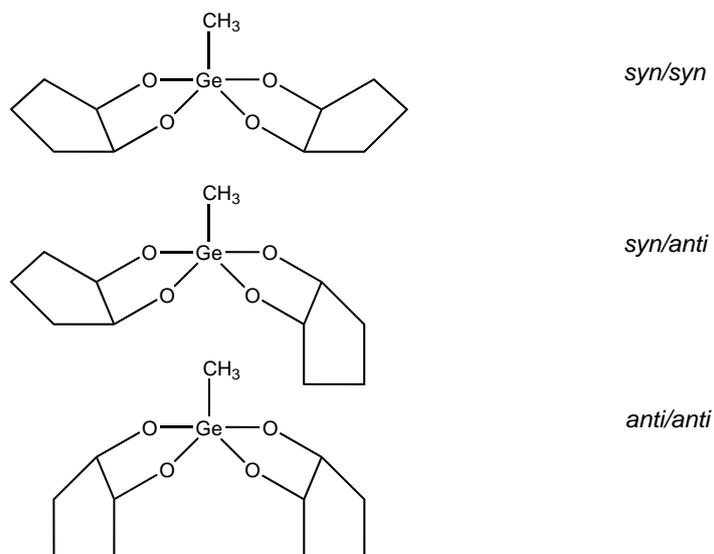
Stöchiometrische Zusammensetzung CH <sub>3</sub> Ge(OEt) <sub>3</sub> : AnEryt : KOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> δ/ ppm	Δδ/ ppm	Zuordnung
1:2:0.25	–	–	–
1:2:0.50	2.48	6.67	–
1:2:0.75	2.48	6.67	–
1:2:1.00	1.24	5.43	CH <sub>3</sub> <sup>s/s</sup>
	2.22	6.41	CH <sub>3</sub> <sup>s/a</sup>
	3.53	7.54	CH <sub>3</sub> <sup>a/a</sup>

Die bei einem Verhältnis von 1:2:1 deutlich aufgespaltenen Ligandsignale sind auf die verschiedenen Symmetrien der *syn/anti*-Isomere zurückzuführen. Während für das *syn/syn*- und das *anti/anti*-Isomer durch die vorliegende C<sub>2v</sub>-Symmetrie nur jeweils ein Signal für C1/C4 und ein Signal für C2/C3 zu erwarten ist, ergeben sich für das C<sub>s</sub>-symmetrische *syn/anti*-Isomer je zwei Signale für C2/C3 und zwei Signale für C1/C4. Im untersten Spektrum der Abbildung 2.18 auf der vorherigen Seite ist diese Aufspaltung für die Kohlenstoffatome C1 und C4 deutlich zu erkennen, wohingegen die Signale aufgrund des weniger ausgeprägten CIS für C2 und C3 etwas überlagern. Im Idealfall erhält man pro Kohlenstoffgruppe zwei Signale gleicher Intensität für das C<sub>s</sub>-symmetrische Molekül und je ein intensitätsstarkes (*anti/anti*) und ein intensitätsschwaches (*syn/syn*) Signal für die Komplexe mit gleicher Orientierung der 1,4-Anhydroerythritolringe.

### 2.3.2 Umsetzungen mit *cis*-1,2-Cyclopentandiol

Als weiterer Ligand für Umsetzungen auf dem Weg zu komplexeren Polyolen eignet sich *cis*-1,2-Cyclopentandiol, welches eine große strukturelle Ähnlichkeit mit dem zuvor verwendeten Anhydroerythritol aufweist. Auch bei der Umsetzung von Methyltriethoxygerman mit *cis*-1,2-Cyclopentandiol können, in Anlehnung an die Versuche mit 1,4-Anhydroerythritol, theoretisch drei verschiedene Isomere gebildet werden (siehe Abbildung 2.19 auf der nächsten Seite). Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ist jedoch für jedes Ligandsignal nur ein weiteres Produktsignal zu sehen, welche jedoch bei genauerer Betrachtung leicht verbreitert sind. Obwohl schon bei geringen Basenmengen Komplexbildung beobachtet werden kann, kann durch sukzessive Erhöhung der Basenäquivalente von 0.25 auf 1 mmol eine stufenweise Verbesserung des Edukt/Produkt-Verhältnisses bis hin zum völligen Verschwinden der Eduktsignale beobachtet werden (siehe Abbildung 2.20 auf Seite 34). Auffällig ist, dass im Vergleich zu Anhydroerythritol die Atome C2 und C3 eine Hochfeldverschiebung erfahren, wohingegen C1, C4 und C5 die gewohnte Verschiebung zu tieferem Feld aufweisen.

## 2 Ergebnisse

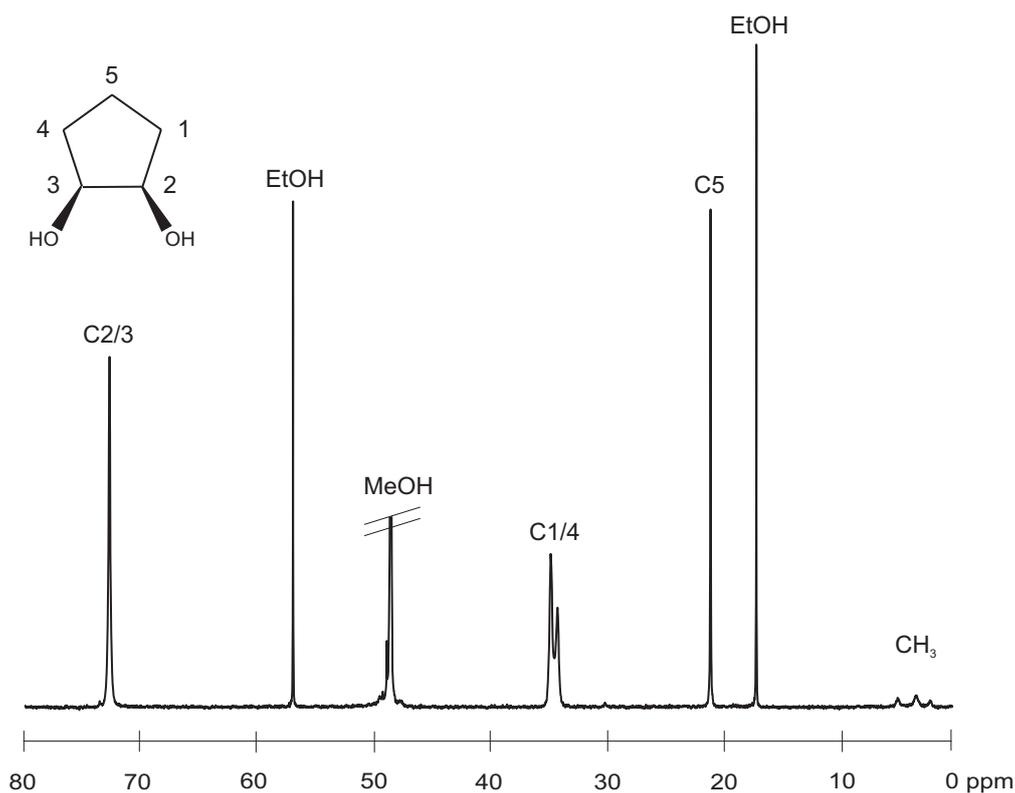


**Abbildung 2.19:** Mögliche Stellungsisomere des Komplexanions  $[\text{GeCH}_3(\text{cis-CptdH}_{-2})_2]^-$ .

Bei einem 1:2-Verhältnis von Kaliummethanolat zu *cis*-1,2-Cyclopentandiol zeigt sich zumindest eine Aufspaltung für die Kohlenstoffatome C1 und C4 in zwei verbreiterte Signale. Die Methylgruppe erfährt den gewohnten Tieffeldverschiebung, ihre Signale sind jedoch sehr intensitätsschwach und ebenfalls stark verbreitert, hier sind erst bei äquivalenter Basenmenge die drei aufgespaltenen Signale im Bereich zwischen 0 und 10 ppm zu erkennen, die auf die Bildung der *syn/syn*-, *syn/anti*- und *anti/anti*-Isomere hindeuten. Im Gegensatz dazu zeigt Abbildung 2.21 auf Seite 35 die Umsetzung in Gegenwart von freiem Liganden, die fehlende Aufspaltung und Signalverbreiterung ist auch hier wieder deutlich zu erkennen. Das Phänomen der Koaleszenz kann hier also sowohl in Anwesenheit als auch in Abwesenheit von freiem unkoordiniertem *cis*-1,2-Cyclopentandiol gut beobachtet werden.

**Tabelle 2.10:** Methylgruppensignale der Umsetzung mit *cis*-1,2-Cyclopentandiol bei Variation der Basenstöchiometrie

Stöchiometrische Zusammensetzung $\text{CH}_3\text{Ge}(\text{OEt})_3 : \text{cis-Cptd} : \text{KOCH}_3$	$\text{CH}_3$ $\delta / \text{ppm}$	$\Delta\delta / \text{ppm}$	Zuordnung
1:2:0.25	3.16	7.35	–
1:2:0.50	3.16	7.35	–
1:2:0.75	3.36	7.55	–
1:2:1.00	1.78	5.97	$\text{CH}_3^{s/s}$
	3.05	7.24	$\text{CH}_3^{s/a}$
	4.63	8.82	$\text{CH}_3^{a/a}$



**Abbildung 2.20:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung  $\text{CH}_3\text{Ge}(\text{OEt})_3$  : *cis*-1,2-Cyclopentandiol :  $\text{KOCH}_3$  1:2:1.

### 2.3.3 Umsetzung mit *cis*-1,2-Cyclohexandiol

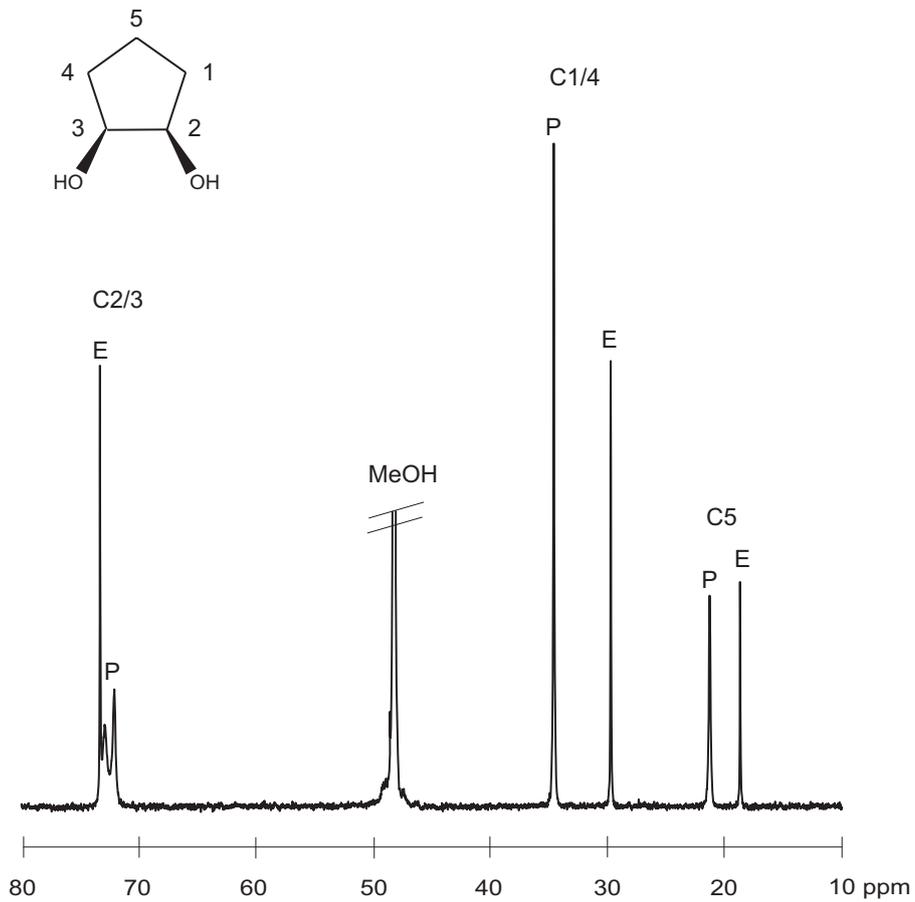
Cyclohexandiole stellen auf dem Weg zur Komplexbildung von freien Zuckern geeignete Modellverbindungen für die teilweise in pyranoider Form vorliegenden Monosaccharide dar.

*cis*-1,2-Cyclohexandiol modelliert beispielsweise die Stellung der Hydroxygruppen der *D*-Ribopyranose an C2, C3 und C4. Eine Umsetzung mit Methyltriethoxygerman in methanolischer Lösung unter Zugabe von Kaliummethanolat führt zu einer farblosen Lösung, deren  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum nur drei, am Fuße jeweils leicht verbreiterte, Eduktpeaks zeigt. Für die Methylgruppe am Germanium sind weder freies Edukt noch neue Produktsignale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zu finden.

### 2.3.4 Umsetzung mit *rac-trans*-1,2-Cyclohexandiol

Als passende Modellverbindung für die Pentopyranosen der Arabinose und Xylose dient das *rac-trans*-1,2-Cyclohexandiol mit der equatorialen bzw. axialen Stellung beider benachbarter Hydroxygruppen in der  ${}^4\text{C}_1$ - bzw.  ${}^1\text{C}_4$ -Konformation.

## 2 Ergebnisse



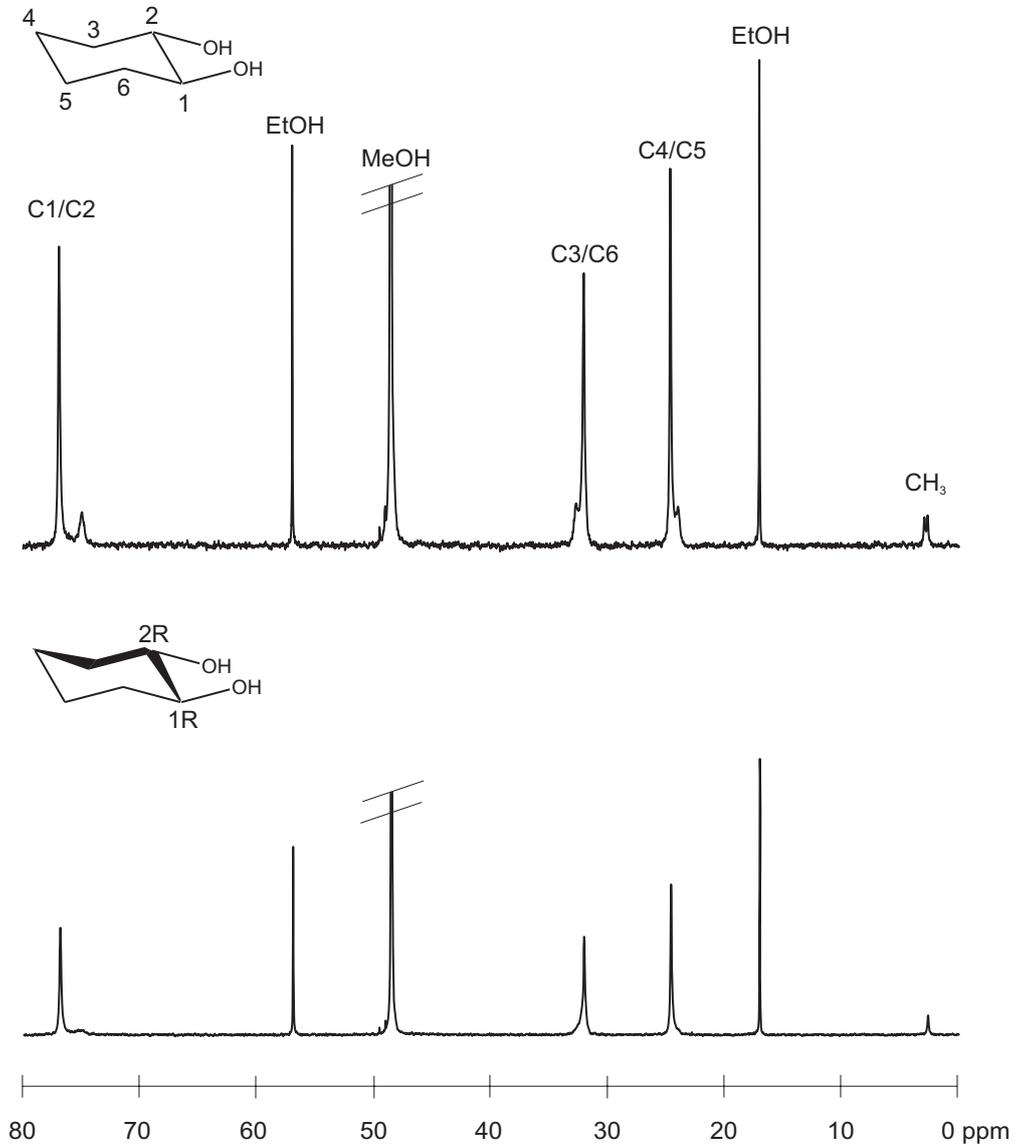
**Abbildung 2.21:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Ligandbereichs der Umsetzung mit *cis*-1,2-Cyclopentandiol in Anwesenheit von freiem *cis*-1,2-Cyclopentandiol (E Edukt, P Produkt).

Die methanolische Reaktionslösung wird  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Für das C1-Atom wird ein deutlich vom Eduktsignal separiertes neues Signal erhalten, die Produktsignale von C2 und C3 liegen sehr eng mit den Eduktsignalen zusammen, können aber trotzdem gut als eigene Peaks erkannt werden. Wegen des racemisch vorliegenden Edukts können für die Methylgruppe des Germaniumedukts zwei neue Signale bei 2.61 und 2.89 ppm detektiert werden, was einer Verschiebung um fast 7 ppm zu tieferem Feld entspricht (siehe oberes Spektrum in Abbildung 2.22 auf der nächsten Seite).

### 2.3.5 Umsetzung mit (1*R*,2*R*)-*trans*-1,2-Cyclohexandiol

Um zu verifizieren, dass die Verdopplung der Methylresonanz aufgrund des racemischen Edukts bewirkt wird, wird der Versuch nochmals mit dem chiralen (1*R*,2*R*)-*trans*-1,2-Cyclohexandiol durchgeführt. Bei gleichen Reaktionsbedingungen wird für die Methylgruppe ein um 6.76 ppm tieffeldverschobenes Signal bei 2.57 ppm erhalten. Hiermit kann auch gezeigt werden, dass *trans*-ständige OH-Gruppen keinen Einfluß auf die Ausbildung einer *syn/anti*-Isomerie haben, da durch den ziemlich starren Torsionswinkel die Ringe mit dem Zentralatom mehr oder weniger in einer Ebene liegen. Abbildung 2.22 auf der nächsten Seite stellt die NMR-Spektren der beiden Umsetzungen gegenüber.

## 2 Ergebnisse



**Abbildung 2.22:** Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Umsetzungen mit *rac-trans*-1,2-Cyclohexandiol (oben) und (1*R*,2*R*)-*trans*-1,2-Cyclohexandiol (unten).

## 2.4 NMR-spektroskopische Charakterisierung von Methylgermanaten mit Methylpentosiden

### 2.4.1 Umsetzung mit Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid

Schrittweise können nun die Erkenntnisse aus den Umsetzungen mit einfachen cyclischen Diolen auf komplexere Verbindungen übertragen werden. Auf dem Weg zu Umsetzungen mit Zuckern eignet sich das Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid, dessen Koordinationsmöglichkeiten durch die veresterte Hydroxygruppe am C1 im Vergleich zur freien Ribose etwas begrenzter sind.

Bei der Umsetzung von Methyltriethoxygerman mit Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid in Methanol wird durch Zugabe von einem Äquivalent Kaliummethanolat eine farblose Lösung erhalten, die NMR-spektroskopisch untersucht werden kann. Die Reaktion verläuft quantitativ, es sind keine Eduktsignale mehr vorhanden. Die Methylgruppe zeigt wiederum drei tieffeldverschobene Resonanzen verschiedener Intensitäten, die übrigen Kohlenstoffatome sind in bis zu vier neue Signale aufgespalten. Auffallend ist, dass sich die deutlichste Signalverschiebung bei C1 und C4 bemerkbar macht, d. h. obwohl die Koordination an C2 und C3 erfolgt, wirkt sich der CIS auch hier, wie bei 1,4-Anhydroerythritol, am stärksten auf die übernächsten Kohlenstoffatome aus. Für die weiter entfernten Atome C5 und C6 (OCH<sub>3</sub>) ist die Aufspaltung nicht mehr signifikant. Wird die Zuordnung, die für Anhydroerythrit und Cyclopentandiol getroffen wurde beibehalten, so ergibt sich auch hier wieder die typische Verteilung zwischen den drei Isomeren, am geringsten ins tiefe Feld verschoben liegt das Methylsignal für das *syn/syn*-Isomer, die größte Tieffeldverschiebung erfährt die *anti/anti*-Verbindung.

### 2.4.2 Umsetzung mit Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid

Bereits bekannte Strukturen von Germanium(IV) mit Pyranosiden, wie Cs[Ge(Me- $\beta$ -D-Arap3,4H<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>(OH)], Na/K[Ge(Me- $\alpha$ -D-Galp3,4H<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>(OH)] und K<sub>3</sub>[Ge(Me- $\alpha$ -D-Manp2,3H<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>(Me- $\alpha$ -D-Manp2,3,4H<sub>-3</sub>)] von *Benner* bestätigen die Fähigkeit des Germaniums zur Komplexbildung pyranoider Diolfunktionen. Obwohl bei allen Umsetzungen Tetramethoxygerman als Edukt diente, erhält man ausschließlich höher koordinierte fünf- und sechsfachgebundene Komplexanionen, deren zusätzliche Koordinationsstelle oftmals durch einen Hydroxidoliganden abgesättigt wird. Die erhaltenen Kristallstrukturen beschränken sich allerdings auf *cis*-ständige Diolatofunktionen.<sup>10</sup>

Methyltriethoxygerman eignet sich gut, um einen besseren Einblick in die bevorzugten Komplexbildungsmuster des Germaniums gewinnen zu können. Da die Germanium-Kohlenstoff-Bindung relativ stabil ist, kann bei einem Verhältnis von 1:2 von German zu Pyranosid leicht eine Fünffachkoordination am Komplexzentrum erzwungen werden. Es wäre interessant zu klären, ob Germanium auch in der Lage ist,

*trans*-ständige pyranoide Diolatogruppen zu komplexieren. Erste Anzeichen hierfür geben vorangegangene Versuche mit *trans*-1,2-Cyclohexandiol, deren NMR-Spektren eine Komplexierung verifizieren können. Weiterführende Umsetzungen mit Methylpyranosiden der Pentosen sollen helfen, diese Beobachtungen zu interpretieren.

Die Umsetzung mit Methyl- $\beta$ -D-ribopyranosid erfolgt analog zu dessen furanoider Form, erneut wird eine farblose Lösung erhalten. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum werden drei neue Methylsignale zwischen 0 und 2 ppm erhalten, wobei zwei Signale sehr scharf sind und nah beieinander liegen und das dritte Signal einen verbreiterten Fuß besitzt. Die Signale der Kohlenstoffatome des Pyranosids sind jeweils in mehrere neue Signalgruppen aufgespalten, wobei sich nur die Signale für C1, C5 und C6 eindeutig den entsprechenden Kohlenstoffatomen zuordnen lassen, C2, C3 und C4 liegen zu nahe beieinander, um eine genaue Zugehörigkeit bestimmen zu können.

### 2.4.3 Umsetzung mit Methyl- $\beta$ -L-arabinopyranosid

Die Umsetzung mit dem Pyranosid der L-Arabinose erfordert die Zugabe von Kronenether um alle Komponenten der Reaktionsmischung in Lösung zu bringen.

Wiederum zeigen sich für die Methylsonde drei neue Signale im Bereich zwischen 1.5 und 5 ppm, sowohl der Verschiebungsbereich, als auch deren Abstände unterscheiden sich deutlich von den Spektren der Ribopyranosidexperimente. Auch die Kohlenstoffatome des Pyranosids werden, mit Ausnahme der Methoxygruppe, deutlich aufgespalten. Die Signale für C1 und C5 lassen sich klar zuordnen, C2 bis C4 liegen wiederum zu eng beieinander, um eine genaue Zuordnung zu garantieren.

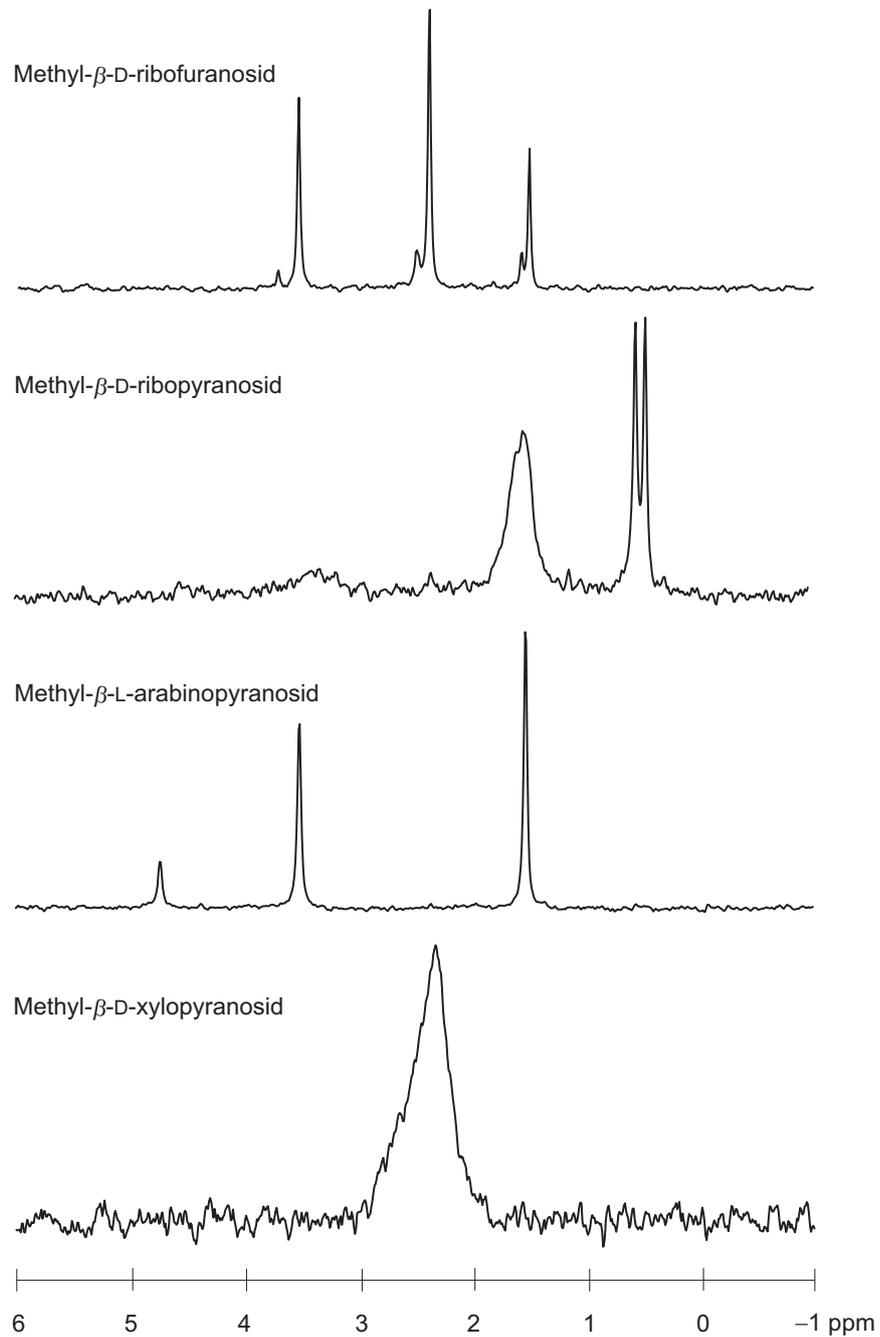
### 2.4.4 Umsetzung mit Methyl- $\beta$ -D-xylopyranosid

Die Löslichkeit der umgesetzten Edukte erhöht sich auch hier wieder merklich durch Zugabe eines Äquivalents Kronenether, es wird eine farblose Reaktionslösung erhalten, die  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch untersucht wird.

Die Methylgruppe des Methyltriethoxygermans erfährt eine Signalverbreiterung und eine Tieffeldverschiebung in den positiven Bereich auf 2.32 ppm, eine Aufspaltung in definierte Signale bleibt aus. Die Aufspaltung der Xylopyranosidsignale ist weniger scharf als bei den vorher beschriebenen Pyranosiden, wobei hier eine eindeutige Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Kohlenstoffen gelingt. Das Signal für die Methoxygruppe ist aufgespalten, wie im Falle des Methyl- $\beta$ -D-ribopyranosids.

Abbildung 2.23 auf der nächsten Seite zeigt die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Methylgruppe am Germanium(IV) nach Umsetzung mit ausgewählten Glycosiden.

## 2 Ergebnisse



**Abbildung 2.23:** Signale der Methylgruppe  $\text{CH}_3$  im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum nach Umsetzung mit ausgewählten Glycosiden der Pentosen.

## 2.5 NMR-spektroskopische Charakterisierung von Methylgermanaten mit Monosacchariden

Die Umsetzungen von Methyltriethoxygerman mit ausgewählten Aldosen und Ketonen zeigen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum aufgrund der Tieffeldverschiebung und Aufspaltung des Methylsignals die Bildung neuer Komplexspezies.

Die Anzahl der neuen Methylresonanzen läßt sich mit der Anzahl neugebildeter Komplexe gleichsetzen. Da die polyfunktionalen Zucker meist mehrere Koordinationsstellen zur Verfügung stellen, ist hier die Isomerie nicht nur auf die Stellung der komplexierten Ringe zur Methylgruppe beschränkt. In vielen Fällen entstehen durch die Koordination an verschiedenen Kohlenstoffatomen, deren Diolfunktionen passende Torsionswinkel ausbilden, weitere Isomere. Zusätzlich unterliegen alle reduzierenden Zucker in Lösung der Mutarotation, was zur Ausbildung unterschiedlicher Ringgrößen und verschiedener Konfigurationen am anomeren Kohlenstoffatom führt. Es kann also nicht zwingend davon ausgegangen werden, dass das eingesetzte Kohlenhydrat nur in einer klar definierten Form der Komplexierung zur Verfügung steht. Eine Übersicht über die umgesetzten Kohlenhydrate und die Anzahl der dabei gebildeten Isomere ist in Tabelle 2.11 auf der nächsten Seite gegeben. Die Zahl der theoretisch möglichen Isomere stimmt mit der Anzahl der im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum detektierten meistens nicht überein, wobei zu beachten ist, dass die denkbaren *syn/anti*-Isomere in der Tabelle nicht erfaßt sind.

In Tabelle 2.12 auf Seite 43 sind die für eine Koordination in Frage kommenden Kohlenstoffatome und der prozentuale Anteil der jeweiligen Spezies in Lösung gegeben. Die Zusammenstellung der Tabelle beruht auf vorangegangenen Experimenten mit C1-geschützten Zuckern, die Aufschluß über die bevorzugten Koordinationsmuster des Germaniums gegeben haben. Germanium ist zur Komplexierung *trans*-ständiger pyranoider Diolgruppen fähig, stehen jedoch *cis*- und *trans*-ständige Hydroxygruppen in direkter Konkurrenz zueinander, so wird zugunsten der *cis*-ständigen Diolfunktion entschieden.

Durch die Methylsonde läßt sich schnell prüfen, ob die Reaktion quantitativ verläuft, oder ob noch unumgesetzter Zucker in Lösung vorhanden ist. Da die Koordination sich in diesen Fällen nur sehr gering auf die chemische Verschiebung der Zuckerkohlenstoffatome auswirkt, kann die Zuordnung unter zu Hilfenahme der Eduktspektren erfolgen, jedoch können meist nur Signalgruppen des selben Kohlenstoffatoms eindeutig zugeordnet werden. Für eine bessere Differenzierung der Signale wären Kristalle der Verbindungen nötig, um somit durch direkten Vergleich der erhaltenen Spektren mit den Kristallstrukturdaten eine genaue Zuordnung treffen zu können.

## 2 Ergebnisse

**Tabelle 2.11:** Übersicht über die mit  $\text{CH}_3\text{Ge}(\text{OEt})_3$  umgesetzten Zucker, deren Reaktionsbedingungen und die Anzahl der theoretisch möglichen und der gefundenen Methylgruppensignale (*syn/anti*-Isomere nicht berücksichtigt).

$\text{CH}_3\text{Ge}(\text{OEt})_3$	klare Lösungen bei folgenden Reaktionsbedingungen	$\text{CH}_3$ -Signale theoretisch	gefunden	$^{13}\text{C}$ $\delta$ / [ppm]
D-Erythrose	$\text{KOCH}_3$	2	1	2.61
D-Threose	$\text{KOCH}_3$	1	2	2.11 2.55
L-Arabinose	$\text{KOCH}_3$	5	5	2.39 2.67 3.10 3.97 4.23
D-Lyxose	$\text{KOCH}_3$	6	4	1.79 1.93 2.61 3.62
D-Ribose	$\text{KOCH}_3$	6	3	1.15 1.74 2.44
D-Xylose	$\text{KOCH}_3/18\text{c}6$	5	4	0.71 2.47 2.69 3.54
D-Glucose	$\text{KOCH}_3$	5	4	1.54 2.21 2.87 2.95
D-Mannose	$\text{KOCH}_3$	6	1	1.89
D-Ribulose	$\text{KOCH}_3$	2	5	0.48 0.58 1.84 2.14 2.25
D-Xylulose	$\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$	1	3	1.96 2.30

## 2 Ergebnisse

Fortsetzung von Tabelle 2.11 auf der vorherigen Seite.

CH <sub>3</sub> Ge(OEt) <sub>3</sub>	klare Lösungen bei folgenden Reaktionsbedingungen	CH <sub>3</sub> -Signale theoretisch	gefunden	<sup>13</sup> C δ/ [ppm]
				3.09
D-Fructose	KOCH <sub>3</sub>	5	3	3.06 4.17 5.93

**Tabelle 2.12:** Übersicht über die möglichen Koordinationsmuster ausgewählter Zucker an Germanium. OH-Gruppen *cis*-ständig: **fett**, *trans*-ständig pyranoid: normal gedruckt.

	bevorzugte Sesselkonformation	Zusammensetzung in wässriger Lösung <sup>73,74</sup>	Ge
D-Erythrose		<i>αf</i> 25% <i>βf</i> 63% acyclisch 12%	<b>C1/C2, C2/C3</b> <b>C2/C3</b> –
D-Threose		<i>αf</i> 51% <i>βf</i> 37% acyclisch 12%	– <b>C1/C2</b> –
L-Arabinose		<i>αp</i> 60% <i>βp</i> 35.5% <i>αf</i> 2.5% <i>βf</i> 2%	<b>C1/C2, C2/C3, C3/C4</b> <b>C1/C2, C2/C3, C3/C4</b> <b>C1/C2</b> –
D-Lyxose	<sup>4</sup> C <sub>1</sub> , <sup>1</sup> C <sub>4</sub> <sup>4</sup> C <sub>1</sub>	<i>αp</i> 70% <i>βp</i> 28% <i>αf</i> 1.5% <i>βf</i> 0.5%	<b>C1/C2, C2/C3, C3/C4</b> <b>C1/C2, C2/C3, C3/C4</b> <b>C2/C3</b> <b>C1/C2, C2/C3</b>
D-Ribose	<sup>4</sup> C <sub>1</sub> , <sup>1</sup> C <sub>4</sub> <sup>4</sup> C <sub>1</sub> , <sup>1</sup> C <sub>4</sub>	<i>αp</i> 21.5% <i>βp</i> 58.5% <i>αf</i> 6.5% <i>βf</i> 13.5%	<b>C1/C2, C2/C3, C3/C4</b> <b>C1/C2, C2/C3, C3/C4</b> <b>C1/C2, C2/C3</b> <b>C2/C3</b>
D-Xylose	<sup>4</sup> C <sub>1</sub> <sup>4</sup> C <sub>1</sub>	<i>αp</i> 36.5% <i>βp</i> 63% <i>αf</i> ≤1% <i>βf</i> ≤1%	<b>C1/C2, C2/C3, C3/C4</b> <b>C1/C2, C2/C3, C3/C4</b> <b>C1/C2</b> –
D-Glucose	<sup>4</sup> C <sub>1</sub> <sup>4</sup> C <sub>1</sub>	<i>αp</i> 38% <i>βp</i> 62%	<b>C1/C2, C2/C3, C3/C4</b> <b>C1/C2, C2/C3, C3/C4</b>

## 2 Ergebnisse

Fortsetzung von Tabelle 2.12 auf der vorherigen Seite.

bevorzugte Sesselkonformation		Zusammensetzung in wässriger Lösung <sup>73,74</sup>	Ge
		$\alpha_f$ –	<b>C1/C2</b>
		$\beta_f$ 0.14%	–
D-Mannose	${}^4C_1$	$\alpha_p$ 64.9%	<b>C1/C2, C2/C3, C3/C4</b>
	${}^4C_1$	$\beta_p$ 34.2%	<b>C1/C2, C2/C3, C3/C4</b>
		$\alpha_f$ 0.6%	<b>C2/C3</b>
		$\beta_f$ 0.3%	<b>C1/C2, C2/C3</b>
D-Ribulose		$\alpha_f$ 62.8%	<b>C2/C3, C3/C4</b>
		$\beta_f$ 20.4%	<b>C3/C4</b>
		acyclisch 16.8%	–
D-Xylulose		$\alpha_f$ 18.1%	–
		$\beta_f$ 62.3%	<b>C2/C3</b>
		acyclisch 19.6%	–
D-Fructose		$\alpha_p$ 2.5%	<b>C2/C3, C3/C4, C4/C5</b>
		$\beta_p$ 65%	<b>C2/C3, C3/C4, C4/C5</b>
		$\alpha_f$ 6.5%	–
		$\beta_f$ 25%	<b>C2/C3</b>

## 2.6 NMR-spektroskopische Charakterisierung von Methylgermanaten mit Nucleosiden

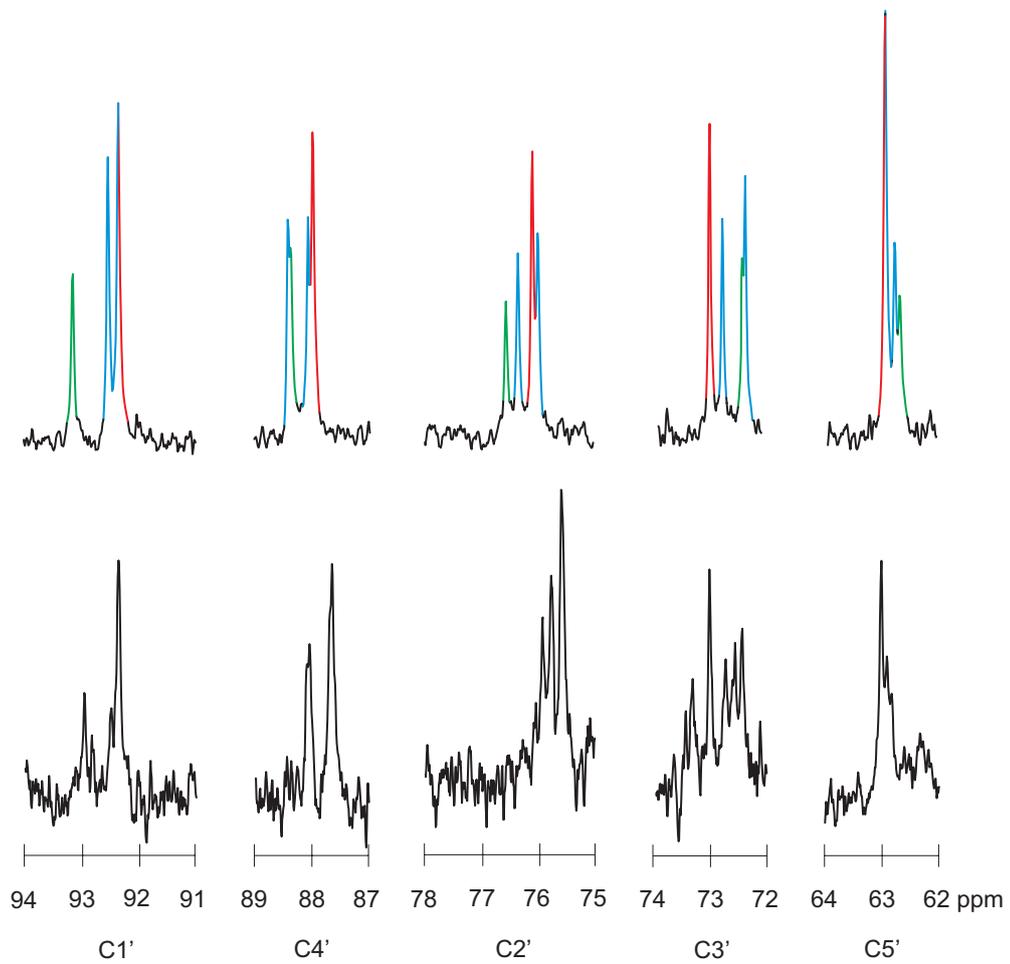
Da sowohl Umsetzungen mit 1,4-Anhydroerythritol und Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid eine Komplexbildung in Lösung aufweisen und im  ${}^{13}\text{C}$ -NMR eine sichere Zuordnung erlauben, ist es naheliegend, weitere Furanosederivate NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Als neue Substanzklasse eignen sich die Nucleoside mit ihrem an C1' substituierten Ribosering. Diese *N*-Glycoside lassen sich anhand ihrer Reste in Pyrimidin- und Purinbasen unterteilen. Um eine bessere Löslichkeit der Nucleoside in Methanol zu erzielen, wird den Reaktionsmischungen teilweise neben Kaliummethanolat eine stöchiometrische Menge Kronenether zugesetzt.

Die Spektren der Umsetzungen mit den vier Nucleosiden zeigen jeweils drei neue Signale für die Methylgruppe am Germanium, was auf die Ausbildung der drei isomeren *syn/syn*-, *syn/anti*- und *anti/anti*-Spezies zurückzuführen ist. Die Kohlenstoffresonanzen der Liganden spalten sich in bis zu vier verschiedene Signale, deren unterschiedliche Höhe ein weiteres Indiz für das Vorhandensein der drei Isomere in Lösung darstellt. Die neu entstandene Signalgruppe lässt sich im Idealfall in zwei et-

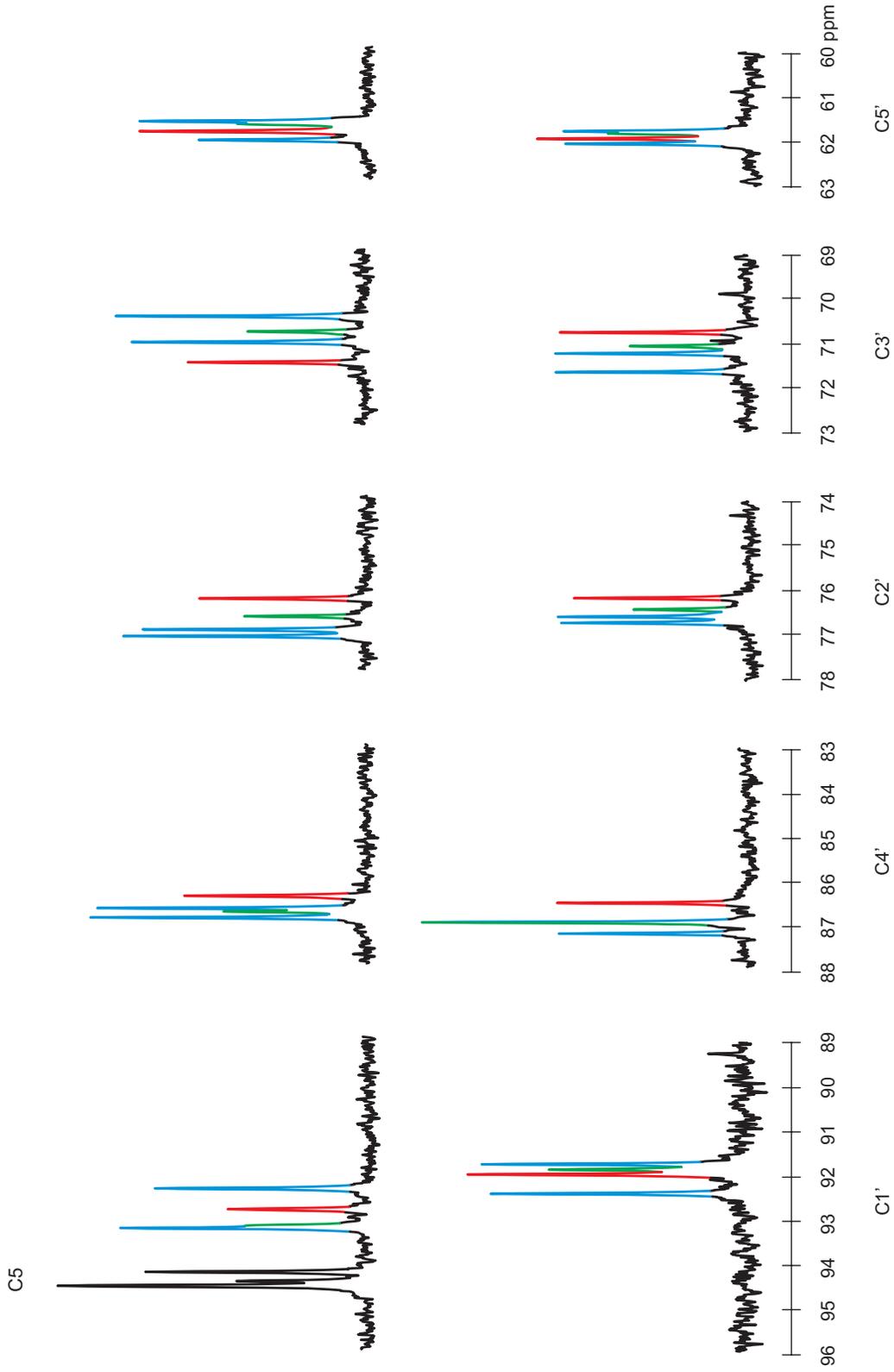
wa gleichhohe, ein intensitätsschwächeres und ein intensitätsstärkes Signal zerlegen. Aufgrund dessen erfolgt die Zuordnung der Signale zu den einzelnen Isomeren analog zu Kapitel 2.3 auf Seite 30. Durch Vergleiche der Signalintensitäten kann das sterisch ungünstigste *syn/syn*-Isomer als Minderspezies, mit dem intensitätsschwächsten Signal für das Methylkohlenstoffatom, bezeichnet werden. Die Hauptspezies bildet die  $C_s$ -symmetrische *syn/anti*-Anordnung der Furanoseringe in Bezug auf die Methylgruppe am Komplexkern. Bei allen vier Nucleosiden ist die Tieffeldverschiebung der Methylgruppe im *anti/anti*-Isomer am geringsten und im *syn/syn*-Isomer am deutlichsten, die Hauptspezies in Lösung liegt mit ihrer Methylresonanz dazwischen. Trotz Zugabe von 18-Krone-6 entsteht bei Umsetzung mit Purinbasen keine vollständig klare Lösung, hier wurde der Rückstand abfiltriert und das Filtrat für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen verwendet. Im Falle der Pyrimidinbasen Cytidin und Uridin entsteht ohne Zusatz von Kronenether eine klare Reaktionslösung, alle Umsetzungen zeigen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum keine freien Ligandsignale mehr, was auf eine vollständige Umsetzung schließen lässt.

In den Abbildungen 2.24 und 2.25 sind Ausschnitte aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Umsetzungen dargestellt. Die Signalaufspaltung läßt sich am besten an C2' und C3' erkennen, je weiter die Atome vom Komplexzentrum entfernt sind, umso eher kommt es zu einer Signalüberlagerung. Die Purinbase Guanosin stellt insofern eine Ausnahme dar, als dass ihre Löslichkeit, im Vergleich zu den anderen Nucleosiden, erheblich schlechter ist. Darunter leidet die Qualität der Spektren, das Signal-Rausch-Verhältnis ist nicht ideal, wie in Abbildung 2.24 auf der nächsten Seite unten zu sehen ist. Eine Umsetzung ist jedoch trotzdem klar zu erkennen.

## 2 Ergebnisse



**Abbildung 2.24:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale C1'–C5' der Umsetzungen von Methyltriethoxygerman mit Adenosin (oben) bzw. Guanosin (unten), *anti/anti*: rot, *syn/anti*: blau, *syn/syn*: grün.



**Abbildung 2.25:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale C1'-C5' der Umsetzungen von Methylthiohydrylgerman mit Cytidin (oben) bzw. Uridin (unten). C5 des Cytidins liegt bereits im C1'-Ausschnittsbereich, *anti/anti*: rot, *syn/anti*: blau, *syn/syn*: grün.

## 2.7 NMR-spektroskopische Charakterisierung von Methylsilicaten mit cyclischen Diolen

### 2.7.1 Umsetzungen mit 1,4-Anhydroerythritol

Die Komplexierung von 1,4-Anhydroerythritol an Methyltrimethoxysilan erfolgt unter Zugabe stöchiometrischer Mengen Kaliummethanolat in Methanol und führt zu farblosen Lösungen.

In einer Versuchsreihe wird die Menge der zugegebenen Base schrittweise von 0.25 auf 1.0 mmol erhöht, dabei ist zu beobachten, dass sich erst bei einem Verhältnis von 1:2:0.75 das Edukt/Produkt-Verhältnis auf die Produktseite verschiebt, jedoch läuft die Reaktion auch bei einer Zusammensetzung von 1:2:1 nicht quantitativ ab. Das Signal der Methylgruppe wird hier wiederum als Sonde für die Anzahl der entstandenen Isomere verwendet, bei niedrigen Basenkonzentrationen ist jeweils nur ein neues Signal bei ungefähr  $-1$  ppm zu beobachten. Diese Beobachtungen können zusätzlich im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum belegt werden, hier ist ein neues Komplexsignal bei ca.  $-77$  ppm zu sehen. Auch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale des Liganden erzeugen je ein neues Signal in der komplexierten Form. Wird nun die Basenmenge auf 0.75 mmol erhöht, so werden drei neue Methylsignale sichtbar, auch im  $^{29}\text{Si}$ -NMR entstehen drei Signale bei  $-77.13$ ,  $-77.95$  und  $-78.22$  ppm für die gebildeten *syn/syn*-, *syn/anti*- und *anti/anti*-Isomere. Die Ligandsignale erfahren eine Aufspaltung, die durch die unterschiedliche chemische Umgebung der Kohlenstoffatome in den Isomeren erklärt werden kann. Am deutlichsten zeigt sich diese Aufspaltung bei einer stöchiometrischen Zusammensetzung von 1:2:1. Auffällig ist, dass wie im Falle der analogen Umsetzung mit Methyltriethoxygerman, der CIS bei den Kohlenstoffatomen C1 und C4 am ausgeprägtesten ist, er beträgt hier im Mittel 3.5 ppm, für C2 und C3 hingegen durchschnittlich nur 0.8 ppm.

Aufgrund der integrierbaren Signale im  $^{29}\text{Si}$ -NMR und erhaltenen Kristallstrukturen aus analogen Versuchen mit Phenylsilicaten von Vogt und Kopp<sup>75,76</sup> wird das *syn/anti*-Isomer als Hauptspezies angesehen, aus sterischen Betrachtungen lässt sich folgern, dass die *syn/syn*-Spezies am seltensten vertreten ist. Die Zuordnung der Kohlenstoffatome zu den einzelnen Isomeren beruht auf diesen Ergebnissen. Anders als bei vergleichbaren Phenylsilicaten lässt sich aber hier keine Koaleszenz der Signale bei Anwesenheit von freiem Anhydroerythritol feststellen, die Signalaufspaltung bleibt erhalten.<sup>60</sup>

Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR liegen die Verschiebungen der entstandenen Methylsilicatanionen  $[\text{SiCH}_3(\text{AnErytH}_{-2})_2]^-$  im Bereich der von Vogt bereits untersuchten entsprechenden Phenylsilicatanionen, sind jedoch etwa um 9 ppm zu höherem Feld verschoben.<sup>76</sup>

### 2.7.2 Umsetzungen mit *cis*-1,2-Cyclopentandiol

Das zu Anhydroerythritol strukturell verwandte *cis*-1,2-Cyclopentandiol wird analog in methanolischer Lösung unter Zugabe unterschiedlicher Basenmengen mit Methyltrimethoxysilan zu farblosen Lösungen umgesetzt.

Hier ist ebenfalls bis zu einem Verhältnis von 1:2:0.75 nur ein Signal für die Methylgruppe zu beobachten, auch die Ligandsignale werden in je ein weiteres Komplexsignal aufgespalten, was auf die Bildung von nur einem Isomeren zurückzuführen ist. Die Reaktionen laufen, vergleichbar derer mit Anhydroerythritol, nicht quantitativ ab. Generell ist für C1, C4 und C5 ( $\Delta\delta \cong 2.6$  ppm) eine Tieffeldverschiebung und für C2, C3 ( $\Delta\delta \cong 1.0$  ppm) eine Hochfeldverschiebung der Komplexsignale zu beobachten, wobei C1 und C4 mit  $\Delta\delta \cong 4.8$  ppm die größte und die direkt koordinierenden Atome C2 und C3 die geringste absolute Verschiebung erfahren. Ab Basenmengen größer 0.75 mmol pro 2.0 mmol *cis*-1,2-Cyclopentandiol kann anhand der drei neu entstandenen Methylgruppensignale im Bereich von  $-2$  bis  $+2$  ppm die Bildung der üblichen *syn/anti*-Isomere belegt werden. Allgemein sind die Methylgruppensignale bei diesen Umsetzungen stark verbreitert und viel intensitätsschwächer als bei Umsetzungen mit furanoiden Ringsystemen. Dagegen spiegeln die Ligandsignale, anders als vermutet, nicht die gleiche Aufspaltung wider, sondern es werden lediglich verbreiterte Komplexsignale erhalten. Erst bei einem Verhältnis von 1:2:1 kann für die Kohlenstoffatome 2 und 3 eine Signalverdoppelung erreicht werden.

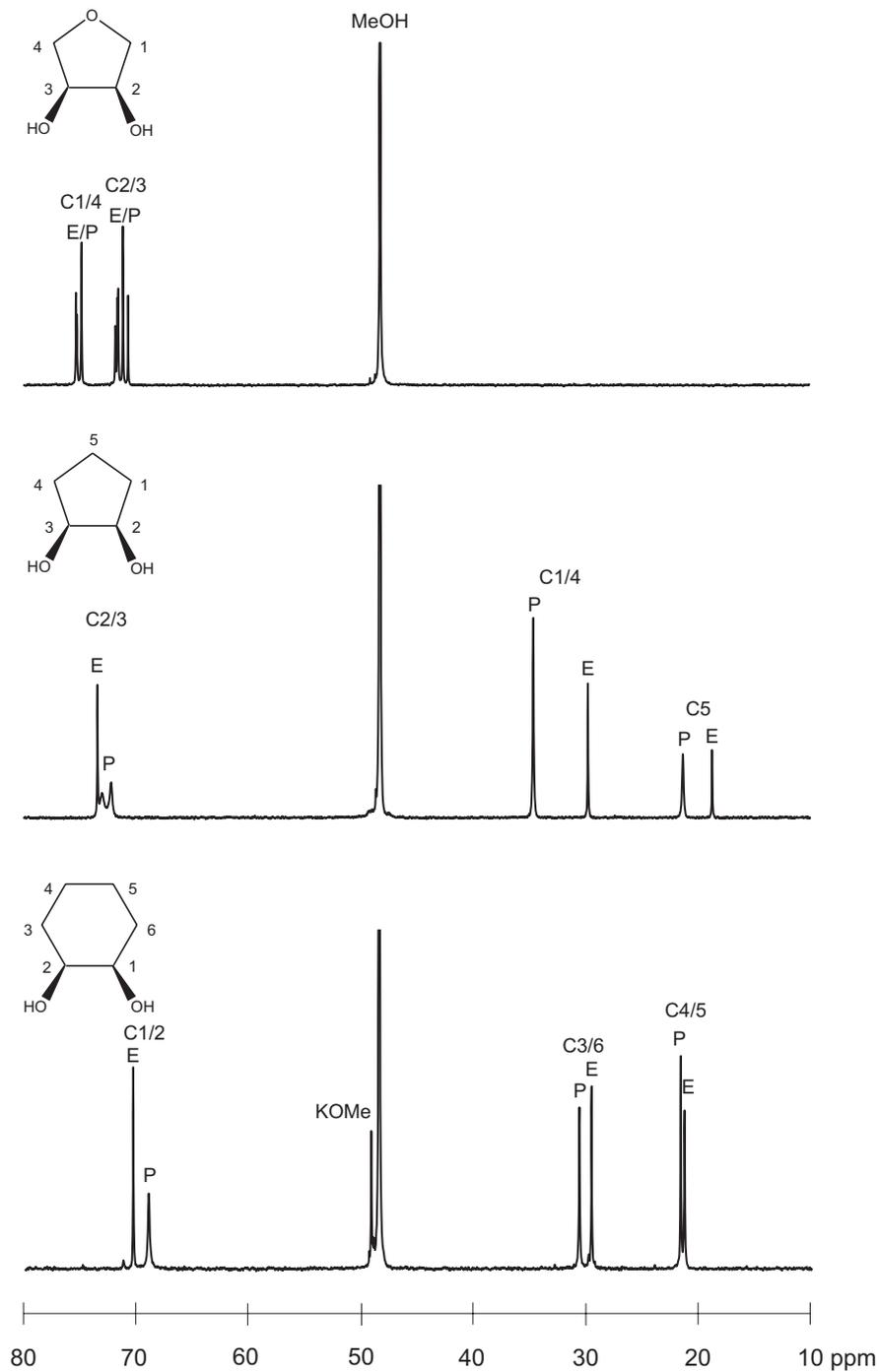
### 2.7.3 Umsetzung mit *cis*-1,2-Cyclohexandiol

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigt neben jedem Eduktsignal des Liganden ein neues Signal, wobei C2 und C3 ins Tieffeld und C1 bei Komplexierung ins Hochfeld verschoben werden. Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR erscheint ein kleines Signal bei  $-84.59$  ppm, was im Bereich für fünffach koordiniertes Silicium liegt, die intensivitätsstärksten Signale jedoch stellen weiterhin die Eduktpeaks dar.

Wie zu erwarten, ist der Biss des *trans*-1,2-Cyclohexandiols für eine Koordination durch Silicium(IV) zu groß, bei analoger Umsetzung läßt sich im NMR-Spektrum keine Komplexierung beobachten.

Abbildung 2.26 auf der nächsten Seite gibt einen Überblick über die Spektren der umgesetzten cyclischen 1,2-Diole.

## 2 Ergebnisse

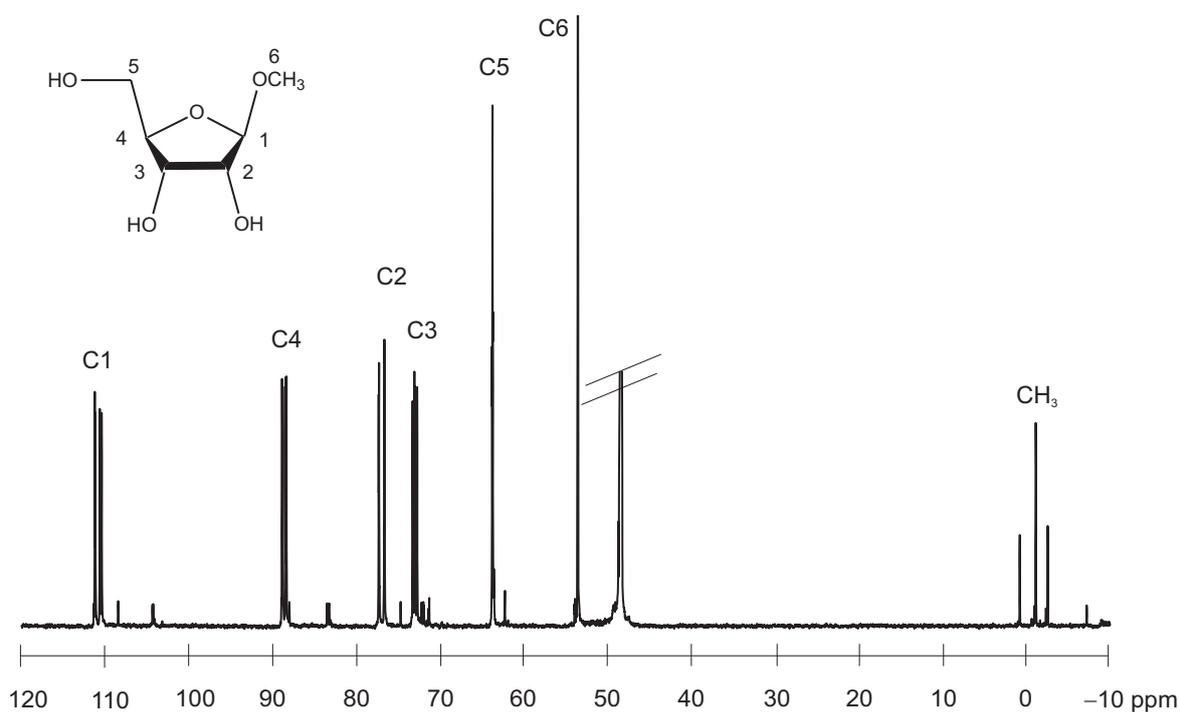


**Abbildung 2.26:** Ausschnitte aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Umsetzungen von Anhydroerythritol (oben), *cis*-1,2-Cyclopentandiol (mitte) und *cis*-1,2-Cyclohexandiol (unten), (E Edukt, P Produkt).

## 2.8 NMR-spektroskopische Charakterisierung von Methylsilicaten mit Methylpentosiden

### 2.8.1 Umsetzung mit Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid

NMR-spektroskopische Untersuchungen der methanolischen Reaktionslösung von Methyltrimethoxysilan, Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid und Kaliummethanolat in einem Verhältnis von 1:2:1 zeigen sowohl für die Ligandsignale, als auch für das Methylgruppensignal eine signifikante Aufspaltung. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR sind anhand der Anzahl der Methylsignale mindestens drei neue Isomere zu detektieren. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR zeigt deutlich fünf neue Signale unterschiedlicher Intensität im Bereich zwischen  $-74$  und  $-79$  ppm, wobei die beiden intensitätsschwächsten Peaks auf eine leichte Verunreinigung des Edukts mit seinem  $\alpha$ -Isomer zurückzuführen sind.



**Abbildung 2.27:** Darstellung des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums der Umsetzung mit Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid.

### 2.8.2 Umsetzung mit Methyl- $\beta$ -D-ribopyranosid

Die Umsetzung von Methyltrimethoxysilan mit Methyl- $\beta$ -D-ribopyranosid in Anwesenheit von Kaliummethanolat und Kronenether in methanolischer Lösung ergibt eine farblose Lösung, die NMR-spektroskopisch untersucht werden kann.

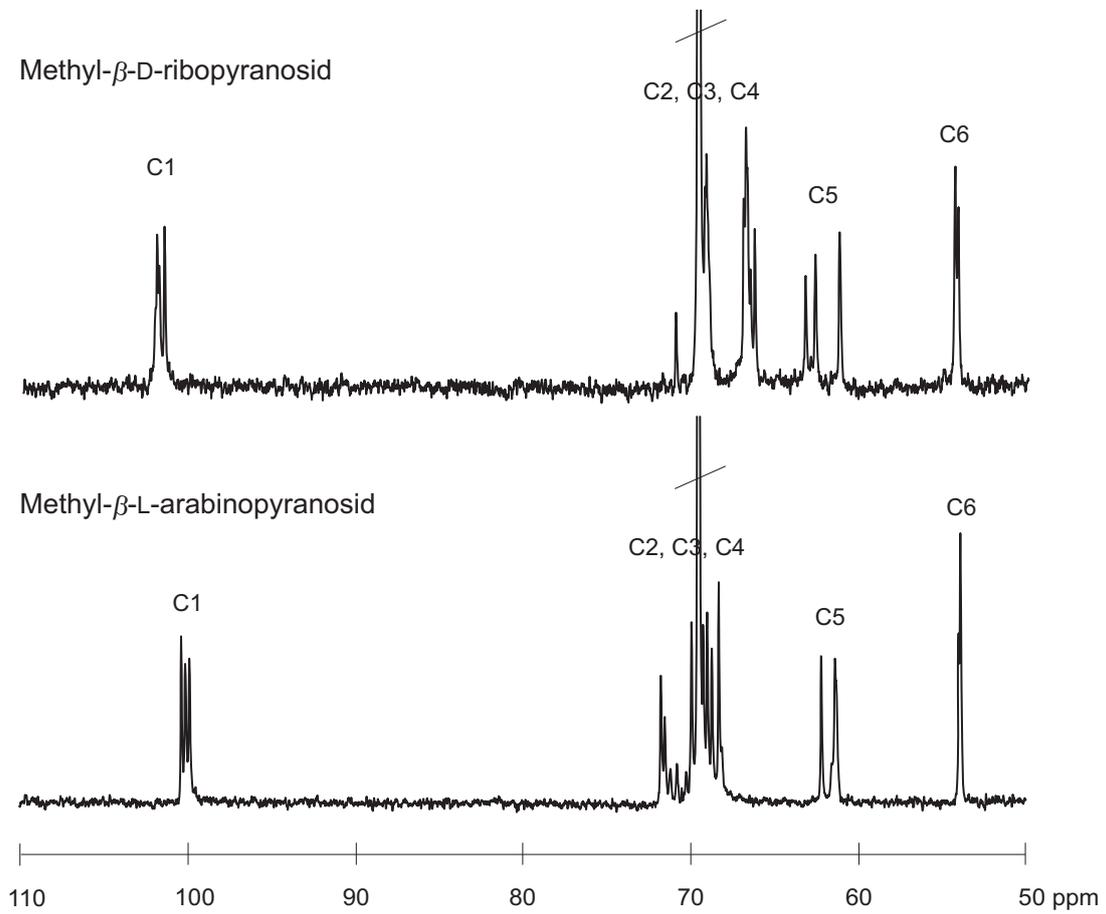
Während das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum anhand der Methylsignale nur Hinweise auf wenigstens zwei neugebildete Spezies gibt, deren Verschiebungen sehr nahe beieinander liegen, zeigt das  $^{29}\text{Si}$ -NMR eindeutig drei neue Signale im Bereich von  $-82$  ppm. Die Umsetzung verläuft nicht vollständig und es sind noch reichlich freie Eduktsignale im Spektrum zu finden. Die Signalgruppen für C1, C5 und C6 lassen sich eindeutig zuordnen, schwieriger ist dies für C2, C3 und C4, deren Resonanzen teilweise durch den zugesetzten Kronenether verdeckt bleiben.

### 2.8.3 Umsetzung mit Methyl- $\beta$ -L-arabinopyranosid

Die farblose methanolische Reaktionslösung aus Methyltrimethoxysilan, Arabinopyranosid, Kaliummethanolat und Kronenether wird NMR-spektroskopisch untersucht.

Es ergeben sich drei eindeutig voneinander separierte Methylsignale zwischen  $-1.2$  und  $1.7$  ppm im  $^{13}\text{C}$ -NMR und drei Signale bei  $-83$  ppm im  $^{29}\text{Si}$ -NMR. Die Pyranosid-Kohlenstoffe sind ebenfalls aufgespalten. C2, C3 und C4 liegen so eng beieinander, dass eine komplett richtige Zuordnung zu den einzelnen Kohlenstoffatomen nicht möglich ist.

## 2 Ergebnisse



**Abbildung 2.28:** Darstellung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Umsetzungen mit Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid (oben) und Methyl- $\beta$ -L-arabinofuranosid (unten).

## 2.9 NMR-spektroskopische Charakterisierung von Methylsilicaten mit Monosacchariden

Auch im Falle der Umsetzungen mit Methyltrimethoxysilan kann Komplexierung an verschiedenen Aldosen und Ketosen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum verifiziert werden. Wiederum dienen die gegenüber dem Eduktsignal tieffeldverschobenen Methylresonanzen als Indikator für die Anzahl der neugebildeten Komplexe. Parallel dazu kann bei siliciumhaltigen Proben auf die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie zurückgegriffen werden, welche nicht nur Aufschluß über die Anzahl der entstandenen Spezies gibt, sondern auch Aussagen über die Konzentration der einzelnen Spezies und die Koordinationssphäre des Zentralatoms zuläßt. Tabelle 2.13 auf der nächsten Seite stellt die theoretische Anzahl der Isomere den tatsächlich gefundenen gegenüber, wobei die etwaigen *syn/anti*-Isomere in dieser Aufstellung nicht erfaßt sind.

Die Polyfunktionalität der eingesetzten Monosaccharide führt auch hier wieder zur Ausbildung verschiedenster Isomere. Neben der *syn/anti*-Isomerie ist die Koordination bei Silicium allerdings auf *cis*-ständige Diolfunktionen beschränkt, was Versuche mit *trans*-1,2-Cyclopentan-, *trans*-1,2-Cyclohexandiol und verschiedenen Glycosiden gezeigt haben. Eine Aufstellung der realisierbaren Koordinationsstellen ist in Tabelle 2.14 auf Seite 58 gegeben.

Erste Experimente zu bevorzugten Komplexierungsmustern des Siliciums haben sich auf die Untersuchung von *cis*-furanoiden Systemen beschränkt.<sup>75</sup> Wie schon früher in dieser Arbeit an *cis*-1,2-Cyclohexandiol und weiteren geeigneten Modellverbindungen gezeigt werden konnte, ist Silicium durchaus in der Lage, *cis*-pyranoide Diolatoliganden zu koordinieren. Folglich kann bei Versuchen mit reduzierenden Kohlenhydraten die Möglichkeit zur Komplexierung geeigneter  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pyranosen nicht außer acht gelassen werden, diese Tatsache muß in die Betrachtung der denkbaren Isomere mit einbezogen werden.

Wie beim Germanium läßt sich auch hier keine eindeutige Korrelation zwischen theoretisch möglichen und experimentell gefundenen Isomeren herstellen. Obwohl durch das kleinere Zentralatom die für eine Komplexierung in Frage kommenden Diol-Funktionen auf *cis*-Ständigkeit begrenzt sind, bilden sich mit Ausnahme von Ribulose mindestens genauso viele und oft sogar mehrere unterschiedliche Isomere als beim höheren Homologen Germanium.

**Tabelle 2.13:** Übersicht über die mit  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  umgesetzten Zucker, deren Reaktionsbedingungen und die Anzahl der theoretisch möglichen und der gefundenen Signale im  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum (*syn/anti*-Isomere nicht berücksichtigt).

$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	klare Lösungen bei folgenden Reaktionsbedingungen	$\text{CH}_3/\text{Si}$ -Signale theoretisch	gefunden	$^{13}\text{C}$ $\delta$ / [ppm]	$^{29}\text{Si}$ $\delta$ / [ppm]
D-Erythrose	KOCH <sub>3</sub>	2	1/-	-0.79	-
D-Threose	KOCH <sub>3</sub>	1	2/-	-5.10 -4.81	-
L-Arabinose	KOCH <sub>3</sub>	3	7/8	-0.95 -0.90 -0.72 -0.50 0.22 0.61 0.94	-79.75 -79.16 -79.05 -78.70 -78.34 -77.84 -76.14 -75.90
D-Lyxose	KOCH <sub>3</sub>	4	10/4	-2.11 -1.23 -1.02 -0.93 -0.90 -0.50 -0.33 -0.03 0.49 1.02	-79.18 -78.92 -78.02 -77.66
D-Ribose	KOCH <sub>3</sub>	5	5/5	-1.13	-77.71

Fortsetzung von Tabelle 2.13 auf Seite 55

$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	klare Lösungen bei folgenden Reaktionsbedingungen	$\text{CH}_3/\text{Si}$ -Signale theoretisch	gefunden	$^{13}\text{C}$ $\delta/ [\text{ppm}]$	$^{29}\text{Si}$ $\delta/ [\text{ppm}]$
				-0.92	-77.18
				-0.85	-76.29
				-0.47	-76.01
				-0.01	-75.20
D-Xylose	$\text{KOCH}_3/18\text{c6}$ ; dann Nd	2	6/6	-1.05	-79.82
				-0.97	-79.34
				-0.22	-79.10
				-0.02	-78.34
				0.04	-78.18
				1.29	-78.01
D-Glucose	$\text{KOCH}_3/18\text{c6}$ ; dann Gel	2	5/7	-0.92	-77.33
				0.40	-77.63
				0.86	-77.79
				1.21	-77.99
				2.92	-78.12
					-78.59
					-78.90
D-Mannose	$\text{KOCH}_3$ ; Suspension	4	2/6	-0.59	-77.97
				-0.53	-77.87
					-77.51
					-76.98
					-76.54
					-76.29

Fortsetzung von Tabelle 2.13 auf Seite 55

$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	klare Lösungen bei folgenden Reaktionsbedingungen	$\text{CH}_3/\text{Si}$ -Signale theoretisch	gefunden	$^{13}\text{C}$ $\delta$ / [ppm]	$^{29}\text{Si}$ $\delta$ / [ppm]
D-Ribulose	$\text{KOCH}_3$	2	2/7	-0.85 -0.15	-79.19 -77.68 -77.39 -76.84 -76.68 -76.49 -75.71
D-Xylulose	$\text{KOCH}_3$	1	3/-	-0.94 -0.35 1.01	-
D-Fructose	$\text{KOCH}_3$	3	3/3	-0.23 1.11 3.12	-77.93 -76.79 -76.49

## 2 Ergebnisse

**Tabelle 2.14:** Übersicht über die möglichen Koordinationsmuster ausgewählter Zucker an Silicium. OH-Gruppen *cis*-ständig: **fett** gedruckt.

bevorzugte Sesselkonformation		Zusammensetzung in wässriger Lösung <sup>73,74</sup>	Si
D-Erythrose		<i>αf</i> 25% <i>βf</i> 63% acyclisch 12%	<b>C1/C2, C2/C3</b> <b>C2/C3</b> –
D-Threose		<i>αf</i> 51% <i>βf</i> 37% acyclisch 12%	– <b>C1/C2</b> –
L-Arabinose		<i>αp</i> 60% <i>βp</i> 35% <i>αf</i> 2.5% <i>βf</i> 2%	<b>C1/C2, C3/C4</b> <b>C3/C4</b> <b>C1/C2</b> –
D-Lyxose	<sup>4</sup> C <sub>1</sub> , <sup>1</sup> C <sub>4</sub> <sup>4</sup> C <sub>1</sub>	<i>αp</i> 70% <i>βp</i> 28% <i>αf</i> 1.5% <i>βf</i> 0.5%	<b>C2/C3</b> <b>C1/C2, C2/C3</b> <b>C2/C3</b> <b>C1/C2, C2/C3</b>
D-Ribose	<sup>4</sup> C <sub>1</sub> , <sup>1</sup> C <sub>4</sub> <sup>4</sup> C <sub>1</sub> , <sup>1</sup> C <sub>4</sub>	<i>αp</i> 21.5% <i>βp</i> 58.5% <i>αf</i> 6.5% <i>βf</i> 13.5%	<b>C1/C2, C2/C3, C3/C4</b> <b>C2/C3, C3/C4</b> <b>C1/C2, C2/C3</b> <b>C2/C3</b>
D-Xylose	<sup>4</sup> C <sub>1</sub> <sup>4</sup> C <sub>1</sub>	<i>αp</i> 36.5% <i>βp</i> 63% <i>αf</i> ≤1% <i>βf</i> ≤1%	<b>C1/C2</b> – <b>C1/C2</b> –
D-Glucose	<sup>4</sup> C <sub>1</sub> <sup>4</sup> C <sub>1</sub>	<i>αp</i> 38% <i>βp</i> 62% <i>αf</i> – <i>βf</i> 0.14%	<b>C1/C2</b> – <b>C1/C2</b> –
D-Mannose	<sup>4</sup> C <sub>1</sub> <sup>4</sup> C <sub>1</sub>	<i>αp</i> 64.9% <i>βp</i> 34.2% <i>αf</i> 0.6% <i>βf</i> 0.3%	<b>C2/C3</b> <b>C1/C2, C2/C3</b> <b>C2/C3</b> <b>C1/C2, C2/C3</b>
D-Ribulose		<i>αf</i> 62.8% <i>βf</i> 20.4% acyclisch 16.8%	<b>C2/C3, C3/C4</b> <b>C3/C4</b> –

Fortsetzung von Tabelle 2.14 auf der vorherigen Seite

bevorzugte Sesselkonformation	Zusammensetzung in wässriger Lösung <sup>73,74</sup>	Si
D-Xylulose	$\alpha f$ 18.4% $\beta f$ 62.3% acyclisch 19.6%	– C2/C3 –
D-Fructose	$\alpha p$ 2.5% $\beta p$ 65% $\alpha f$ 6.5% $\beta f$ 25%	C4/C5 C2/C3, C4/C5 – C2/C3

## 2.10 NMR-spektroskopische Charakterisierung von Methylsilicaten mit Nucleosiden

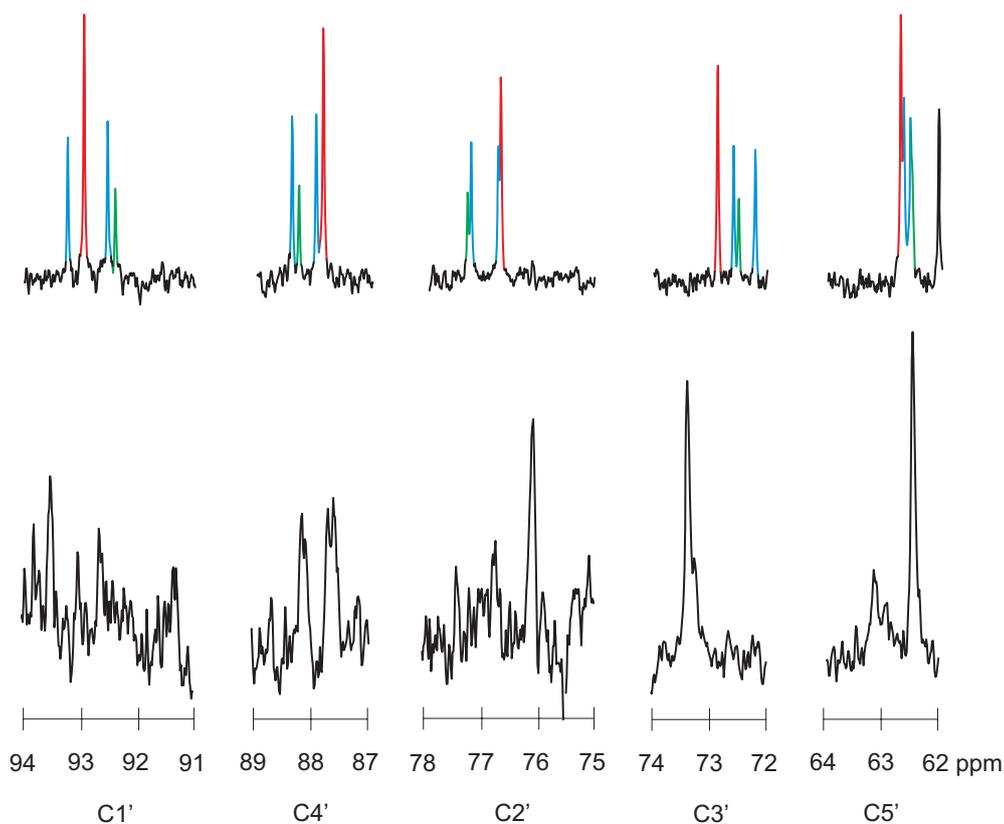
Phenylsilicate wie  $[\text{SiPh}(\text{Ado}2',3'\text{H}_{-2})_2]^-$  und  $[\text{SiPh}(\text{Cyd}2',3'\text{H}_{-2})_2]^-$  mit komplexierten Nucleosiden<sup>60</sup> konnten bereits NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. In dieser Arbeit folgten Umsetzungen von Methyltriethoxygerman mit Nucleosiden, die Komplexe wurden in Lösung wiederum mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Um den Einfluss der verschiedenen Substituenten am Zentralatom besser interpretieren zu können, wird durch analoge Umsetzungen mit Methylsilicat und Nucleosiden eine Vergleichsbasis zwischen phenylierten Silicaten und methylierten Germanaten geschaffen. Die Umsetzungen mit den Nucleosiden erfolgen wiederum in methanolischer Lösung, als Base dient Kaliummethanolat, zur Verbesserung der Löslichkeit wird bei Bedarf eine stöchiometrische Menge Kronenether zugesetzt.

Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Umsetzungen zwischen Methyltrimethoxysilan und den Nucleosiden können mit Hilfe der Methylsonde gut interpretiert werden. Bis auf Guanosin zeigen alle Umsetzungen drei neue tieffeldverschobene Signale der Methylgruppe, die in ihrer Intensität deutlich unterschieden werden können. Bei der Umsetzung mit Guanosin gibt erst das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum Aufschluß über die Entstehung der drei *syn/anti*-Isomere. Die übrigen Kohlenstoffatome werden idealerweise in vier neue Signale aufgespalten, welche den jeweiligen Isomeren wieder, wie in Kapitel 2.3 auf Seite 30 bereits ausgeführt, zugeordnet werden können. So ergibt sich für die Verschiebung der Methylgruppe der kleinste Tieffeldshift für die *anti/anti*-Verbindung und der größte Shift für die *syn/syn*-Verbindung, dazwischen liegt das intensivitätsstärkste Signal für das *syn/anti*-Isomer. Diese Beobachtung ist mit dem Germaniumanalog vergleichbar. Die Reaktionslösungen der Nucleoside enthalten freien Ligand, wobei bei Cytidin, verglichen mit Uridin, der Komplexanteil größer ist. Durch Zugabe von 18-Krone-6 läßt sich das Edukt/Produkt-Verhältnis aber nicht

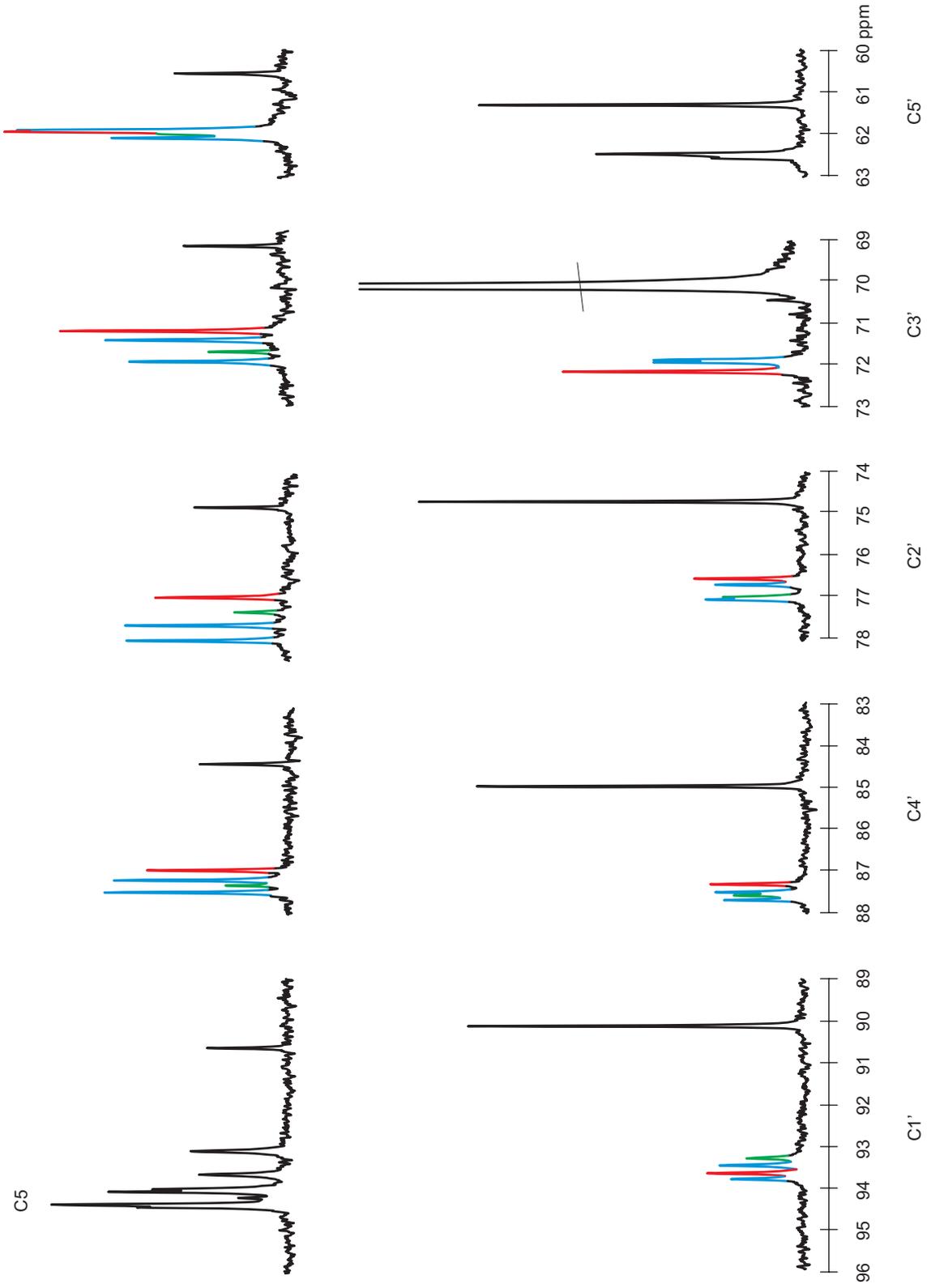
## 2 Ergebnisse

merklich verbessern. Die Komplexbildung von Cytidin zeigt eine signifikante Verschiebung der Isomerenverhältnisse zugunsten des weniger symmetrischen *syn/anti*-Isomers. Adenosin und Guanosen gehen auch nach Umsetzung nicht vollständig in Lösung, hier wurde der Rückstand abfiltriert und das Filtrat NMR-spektroskopisch untersucht.

Wie schon bei Germanium ergeben sich Schwierigkeiten bei der Interpretation des Guanosen-Spektrums, die schlechte Löslichkeit führt zu einem ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnis, welches die eindeutige Zuordnung der Signale zu den einzelnen Isomeren nicht zulässt. Die Abbildungen 2.29 und 2.30 auf der nächsten Seite stellen jeweils die Ribosereste der beiden Purinbasen und der beiden Pyrimidinbasen gegenüber.



**Abbildung 2.29:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale C1'–C5' der Umsetzungen von Methyltrimethoxysilan mit Adenosin (oben) bzw. Guanosen (unten), *anti/anti*: rot, *syn/anti*: blau, *syn/syn*: grün.



**Abbildung 2.30:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale C1'–C5' der Umsetzungen von Methyltrimethoxysilan mit Cytidin (oben) bzw. Uridin (unten). C1' von Cytidin überlappt mit C5, *anti/anti*: rot, *syn/anti*: blau, *syn/syn*: grün.

## 3 Diskussion

### 3.1 Zuckeralkohole als Liganden

Aus alkalisch wässriger Lösung von Germanium(IV)-methoxid und Xylit kristallisierte *Schuhmacher* bereits 1996 den dianionischen Komplex  $\text{Na}_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\text{Xylt}_{1,2,3,4\text{H}-4})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .<sup>12</sup> Dieser besitzt den gleichen strukturellen Aufbau wie die in dieser Arbeit synthetisierte Verbindung **5** und, abgesehen vom Methoxidoliganden, auch wie Verbindung **6** mit den beiden Enantiomeren des C<sub>4</sub>-Zuckeralkohols Threit. Beide Verbindungen wurden durch Umsetzung vom Germanium(IV)-methoxid, Threit und Kaliummethanolat in Methanol dargestellt, wobei zunächst eine Stöchiometrie von 2:1 gewählt wurde. Unabhängig davon kam es zur Kristallisation der 1:1-Verbindung. Die Darstellung der beiden dimeren Komplexe läßt sich mit einer 1:1-Stöchiometrie sowohl in methanolischer, als auch in wässriger Lösung reproduzieren. Der Methoxidoligand scheint sich leicht austauschen zu lassen, beeinträchtigt aber nicht die Kristallisationseigenschaften der dianionischen Komplexe. Ebenso gelingt die Darstellung des Xylit-Komplexes **7** in methanolischer Lösung. Dieser kristallisiert, analog der Verbindung von *Schuhmacher*, in diesem Fall aber mit zwei Molekülen Kronenether und zwei Kaliumatomen zum Ladungsausgleich. Die eingeschlossenen Lösemittel- und/oder Kronenethermoleküle scheinen essentiell für die Stabilisierung der Gegenionen im Strukturverband. Für die Ausbildung der polymeren Bänder bei **5**, **6**, **7** und  $\text{Na}_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\text{Xylt}_{1,2,3,4\text{H}-4})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zeichnen sich die Alkalikationen verantwortlich, die ein Gerüst aus Gegenionen aufbauen, um die eindimensionalen Ketten der Dimere zu stabilisieren.

Ein Vergleich zwischen wässriger und methanolischer Germanium(IV)-Polyolatochemie kann gut anhand der komplexierten Zuckeralkohole geführt werden. Grundsätzlich scheint es bei der Umsetzung mit Zuckeralkoholen keinen Unterschied zu machen, ob es im wässrigen Medium vor der Komplexbildung zur Hydrolyse des Germanium(IV)-methoxids kommt, oder ob sich diese nach der Chelatisierung des Zuckeralkohols bei der Kristallisation vollzieht. Die Hydrolyse scheint keine Notwendigkeit für das Erhalten eines kristallinen Feststoffs, da auch eine Methoxido-Gruppe am Germaniumzentrum kristallisiert werden konnte. Auch die Größe der eingesetzten Kationen scheint für die Ausbildung kristalliner Strukturen zweitrangig zu sein.

## 3.2 Monomer, Dimer oder Polymer

*Pathak et al.* haben im Jahr 2004 die Struktur des dimeren Spirogermaniumsäureesters  $\{\text{Ge}(\text{EthdH}_{-2})_2\}_2$  veröffentlicht. Die farblosen Kristalle wurden vermutlich durch Disproportionierung der Verbindung  $[(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{Ge}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4)]$  innerhalb von 2 bis 3 Wochen in quantitativer Ausbeute erhalten.<sup>29</sup>

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellte analoge Verbindung  $\{\text{Ge}(\text{cis-CptdH}_{-2})_2\}_2$  (**1**) kristallisiert nach Abkühlen der Reaktionslösung ebenfalls quantitativ aus. Beide Strukturen konnten ausgehend von einem Tetraalkoxygerman und dem entsprechenden Diol in Benzol bzw. Xylol unter Refluxbedingungen dargestellt werden. Ein auffallender Unterschied liegt jedoch in der Reaktionszeit, was zum einen auf die bessere Abschirmung des Zentralatoms durch das *i*-Propoxid und zum anderen auf die freie Beweglichkeit der C-C-Bindungsachse im 1,2-Ethandiol zurückzuführen sein könnte. Leider fehlen bei *Pathak et al.* nähere Angaben zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung des Produkts, so dass das Vorliegen einer Koaleszenz wie im Falle von  $\{\text{Ge}(\text{cis-CptdH}_{-2})_2\}_2$  (**1**) nur vermutet werden kann. Die Germanium-Sauerstoff-Abstände beider Dimere besitzen die gleiche Größenordnung und variieren innerhalb des Digermoxanrings bei beiden Verbindungen stark.

Versuche, ausgehend von Tetramethoxygerman und 1,2-Ethandiol in Xylol die Verbindung zu reproduzieren, scheiterten. Erst durch Refluxieren des Tetramethoxygermans in reinem 1,2-Ethandiol werden sehr empfindliche farblose Nadeln erhalten, deren Röntgenstrukturanalyse in dem monomeren sechsfach koordinierten Komplex  $\text{Ge}(\text{EthdH}_{-2})_2(\text{Ethd})_2$  (**3**) resultiert. Für die Bildung von  $\{\text{Ge}(\text{EthdH}_{-2})_2\}_2$  scheint also eine Zwischenstufe unumgänglich, da sie auf direktem Weg nicht darstellbar oder zumindest nicht kristallisierbar ist.

An den von *Vogt* bereits beschriebenen  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\{\text{Si}(\text{cis-CptdH}_{-2})_2\}_2$ -Dimeren ist die Analogie des Reaktionsverhaltens von Silicium und Germanium deutlich erkennbar. Das Monomer  $\text{Si}(\text{cis-CptdH}_{-2})_2$  hingegen ist nur in Lösung oder in Schmelze zu beobachten.<sup>76</sup> Alle drei Verbindungen kristallisieren in der gleichen Raumgruppe mit zwei Molekülen pro Zelleinheit, die von *Boetz* als *syn*-Dimere bezeichnet wurden.<sup>70</sup> Die schematische Darstellung befindet sich in Abbildung 2.2 auf Seite 12.

Erstaunlich ist jedoch, dass es nicht gelang, das analoge Dimer mit 1,4-Anhydroerythritol darzustellen, dessen Silicium-Analogon  $\{\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2\}_2$  auch von *Vogt* im Rahmen seiner Dissertation synthetisiert und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden konnte. Hier liegt allerdings das *anti*-Dimer vor. Desweiteren existieren drei Modifikationen des zugehörigen Monomers  $\text{Si}(\text{cis-AnErytH}_{-2})_2$ .<sup>70,76</sup> Eine identische Durchführung der Synthesen mit Germanium(IV)-chlorid führt weder zum monomeren, noch zum dimeren Spiroester, sondern zu der Verbindung  $\text{Ge}(\text{AnErytH}_{-2})(\text{AnErytH}_{-1})\text{Cl}$ , deren Strukturanalyse in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  gelang.<sup>77</sup> Eine zur Darstellung von **1** parallel durchgeführte Synthese mit 1,4-Anhydroerythritol ergibt das fünffach koordinierte Monomer  $\text{Ge}(\text{OCH}_3)(\text{AnErytH}_{-2})(\text{AnErytH}_{-1})$  (**2**), und nicht die gewünschte dimere Verbindung.

Es läßt sich eine klare Bevorzugung des Germaniums zur Aufweitung seiner Koordinationssphäre auf penta-, aber auch hexakoordinierte Komplexverbindungen beobachten, jedoch ist bei der Verwirklichung keine eindeutige Präferenz für eine Dimerisierung zu beobachten. Auch die Germanium-Chlor-Bindung scheint hydrolysestabiler als die des Siliciums. Die Tendenz zur Ausbildung von Komplexen mit einer Koordinationszahl größer 4 ist bei Germanium viel ausgeprägter, das bis heute einzige strukturell charakterisierte homoleptische Spirogerman  $\text{Ge}(\text{BchxdH}_{-2})_2$  **4** ist wahrscheinlich nur aufgrund seiner anspruchsvollen Reste vierfach koordiniert zu erhalten.

### 3.3 Signalaufspaltung oder Koaleszenz

Im Bereich zwischen schnellem und langsamem Austausch treten breite Absorptionen auf. Sieht man im NMR-Spektrum einzelne definierte Signale, so handelt es sich um einen Prozeß, der erheblicher länger als die Spinrelaxationszeit dauert und als langsamer Austausch bezeichnet wird. Auf dem Weg zu einer gemittelten scharfen Resonanz, die durch schnellen Austausch entsteht, durchwandert die Probe einen Koaleszenzpunkt. Dieser läßt sich dadurch erkennen, dass die Signale an Schärfe verlieren, übereinander wandern und somit ein gemitteltes verbreitertes Signal ergeben. Koaleszenz kann beispielsweise durch Erhöhung der Temperatur erreicht werden.<sup>78</sup>

Bei *Kopp* zeigt sich im Falle der Umsetzung von 1,4-Anhydroerythritol mit Phenylsilicat bei genauer Stöchiometrie die für eine *syn/anti*-Isomerie typische Signalaufspaltung der beiden Kohlenstoffresonanzen des Anhydroerythritols. Schneller Austausch hingegen ist nur zu beobachten, wenn in der Reaktionslösung noch freies Anhydroerythritol vorhanden ist. In diesem Fall wird ein leicht verbreitertes Signal erhalten, welches in seiner chemischen Verschiebung ungefähr gemittelt ist.<sup>60</sup>

Sowohl Methyltrimethoxysilan als auch Methyltriethoxygerman zeigen bei Umsetzung mit 1,4-Anhydroerythritol auch in Gegenwart von überschüssigem freien Liganden die gewohnte Aufspaltung, die sich aus der Symmetrie der *syn/anti*-Isomere ergibt. Für *cis*-1,2-Cyclopentandiol hingegen werden verbreiterte Produktsignale erhalten, die typische Aufspaltung der Resonanzen ist nicht oder nur schwach erkennbar, aber die tieffeldverschobenen Signale der Methylgruppe belegen die Existenz der drei *syn/anti*-Isomere. Mit stöchiometrischen Mengen an Anhydroerythritol und Kaliummethanolat zeigen die untersuchten Komplexe unabhängig vom Rest und vom Zentralatom die typische Signalaufspaltung. Sobald ein Überschuß an Anhydroerythritol vorliegt, beschränkt sich die Aufspaltung auf die Komplexanionen mit Methylsubstituenten. Das weniger acide *cis*-1,2-Cyclopentandiol erzeugt als Komplexligand nur jeweils ein verbreitertes Signal.

Betrachtet man die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Alkoxidogermanate **2** und **6** und des Hydroxidogermanats **5**, so werden Spektren erhalten, die sich nicht von denen der Edukte unterscheiden. Hier ist die fünfte Koordinationsstelle von einer labilen Ger-

manium-Sauerstoff-Bindung geprägt, die nicht durch den Chelateffekt stabilisiert ist. Da diese Verbindungen keinerlei beobachtbaren CIS aufweisen, liegt es nahe, dass die Bindung zur fünften Koordinationsstelle in Lösung nicht existent ist, somit eine nahezu ideal tetraedrische Umgebung des Zentralatoms vorliegt und deswegen keine Verschiebung der NMR-Resonanzen zu beobachten ist.

Auch das Dimer **1** könnte aufgrund seines fehlenden CIS in Lösung monomer vorliegen, wodurch auch der fehlende  $M^+$ -Peak im Massenspektrum zu erklären wäre.

Eine Ausnahme bildet der monomere Spiroester **4**, dessen Röntgenstrukturanalyse aber das Vorliegen eines stark verzerrten Tetraeders bestätigt.

**Tabelle 3.1:** NMR-spektroskopische Untersuchung der Komplexe der IV. Hauptgruppe auf ihr Koaleszenzverhalten: Aufspaltung (A), Koaleszenz (K).

Lig	AnEryt		<i>cis</i> -1,2-Cptd	
	1:2	Überschuß	1:2	Überschuß
$[\text{SiPh}(\text{LigH}_{-2})_2]^-$	A	K	–	–
$[\text{SiCH}_3(\text{LigH}_{-2})_2]^-$	A	A	K	K
$[\text{GeCH}_3(\text{LigH}_{-2})_2]^-$	A	A	K	K
$[\text{Ge}(\text{LigH}_{-2})_2]_2$	–	–	K	–
$\text{Ge}(\text{OCH}_3)(\text{LigH}_{-2})(\text{LigH}_{-1})$	K	–	–	–

## 3.4 Furanosen gegen Pyranosen

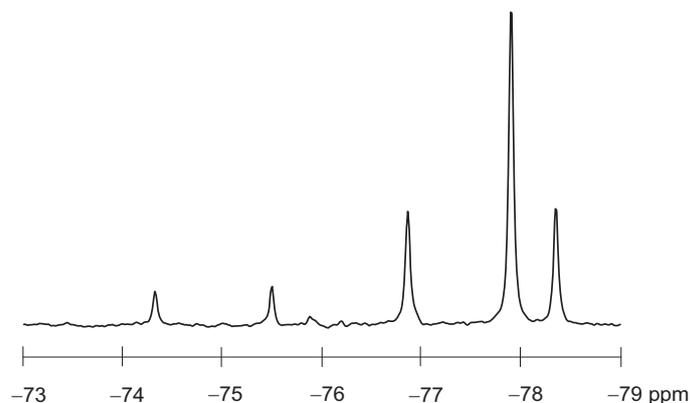
### 3.4.1 Umsetzungen mit $\beta$ -D-Ribofuranosiden

Sowohl für Methyltriethoxygerman, als auch für eine Umsetzung von Methyltrimethoxysilan mit Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eine deutliche Aufspaltung in drei intensitätsstarke, tieffeldverschobene Methylsignale. Diese Tatsache läßt auf die Bildung der jeweiligen *syn/syn*, *anti/anti* und *syn/anti*-Isomere schließen. Die *cis*-ständige Diolfunktion an C2 und C3 des Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosids bietet eine ideale Koordinationsstelle für das jeweilige Zentralatom. Die zur Diolfunktion benachbarten Kohlenstoffatome C1 und C4 erfahren eine größere koordinationsbedingte Verschiebung als die direkt an den chelatisierenden Sauerstoff gebundenen Kohlenstoffatome C2 und C3. Diese Beobachtung läßt sich zumindest für alle untersuchten Anhydroerythritolderivate durchgängig beobachten.

Die Umsetzung mit Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid ergibt im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum fünf neue Resonanzen im Verschiebungsbereich von  $-74$  bis  $-79$  ppm für fünffach koordinierte Silicatanionen. Aufgrund der Intensität kann das Signal bei  $-77.91$  ppm deutlich als Hauptspezies identifiziert werden, vergleichende Untersuchungen mit cyclischen *cis*-1,2-Diolen lassen den Rückschluß auf das *syn/anti*-Isomer an C2/C3 zu.

### 3 Diskussion

Zwei Signale halber Intensität, jeweils zu höherem und zu tieferem Feld verschoben, beweisen die Existenz der beiden  $C_{2v}$ -symmetrischen Isomere. Die beiden intensitätsschwächsten Signale zwischen  $-74$  und  $-76$  ppm sind Silicatanionen des  $\alpha$ -Isomers, welches als leichte Verunreinigung im Edukt zu finden ist.



**Abbildung 3.1:** Ausschnitt aus dem  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  mit Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid.

Die Nucleoside Adenosin, Guanosin, Cytidin und Uridin sind weitere  $\beta$ -D-Ribofuranosid-Derivate, deren Reaktionsverhalten sehr gut mit oben beschriebenem verglichen werden kann. Die Reaktionsbedingungen müssen aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeiten der Pyrimidin- und Purinbasen individuell angepasst werden. Während die Pyrimidinbasen Cytidin und Uridin, wenn auch teilweise nur durch Zugabe von 18-Krone-6, vollständig in Lösung gehen, so erzielt man im Falle von Adenosin und Guanosin durch Zugabe des Kronenethers zwar eine Verbesserung des Löslichkeitsverhaltens, aber es bleibt ein farbloser Niederschlag zurück. Allgemein lässt sich feststellen, dass die Umsetzungen zu den Methylgermanaten quantitativ verlaufen, wohingegen die gebildeten Methylsilicatanionen neben unkoordiniertem Ligand in Lösung vorliegen. Für Adenosin und die beiden Pyrimidinbasen lassen sich die Resonanzen sehr präzise den einzelnen Isomeren zuordnen. Die chemische Verschiebung und der CIS der Ligandensignale ist für diese drei Nucleoside in den nachfolgenden Tabellen 3.2 bis 3.4 aufgelistet.

Vergleiche mit NMR-spektroskopisch bereits untersuchten Komplexlösungen von  $[\text{SiPh}(\text{Ado}2',3'\text{H}_{-2})_2]^-$  und  $[\text{SiPh}(\text{Cyd}2',3'\text{H}_{-2})_2]^-$  zeigen eine Verbesserung der Signalaufspaltung in den Spektren bei Einführung des Methylsubstituenten.<sup>60</sup> Die CIS-Werte der Methyl- und Phenylsilicate liegen in der gleichen Größenordnung. Zwischen Methylgermanat und -silicat ist die Güte der Aufspaltung in etwa vergleichbar. Die chemische Resonanz hängt also vielmehr vom fünften Substituenten am Komplexzentrum, als von Zentralatom selbst ab. Diese Tatsache spricht für die große Ähnlichkeit im Reaktionsverhalten von Silicium und Germanium.

Für Guanosin ist die Auswertung aufgrund unscharfer und überlagernder Signale

### 3 Diskussion

nicht vollständig interpretierbar und deswegen nicht tabellarisch ausgewertet. Für die Umsetzung mit Methyltrimethoxysilan werden im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum drei Signale bei  $-75.10$ ,  $-76.35$  und  $-77.09$  ppm erhalten, welche eindeutig die Existenz der fünffach koordinierten Bis(diolato)siliciumzentren belegen.

**Tabelle 3.2:** Chemische Verschiebungen und CIS-Werte der Ligandsignale von  $[\text{GeCH}_3(\text{Ado}2',3'\text{H}_{-2})_2]^-$  und  $[\text{SiCH}_3(\text{Ado}2',3'\text{H}_{-2})_2]^-$ . **Fett:** CIS-Werte der koordinierenden Kohlenstoffatome. Letzte Spalte: CIS-Werte für das analoge Phenylsilicat, bestimmt anhand des Mittelwerts der drei stärksten Signale.<sup>60</sup>

Ado		CH <sub>3</sub> Ge	$\Delta\delta/\text{ppm}$	CH <sub>3</sub> Si	$\Delta\delta/\text{ppm}$	PhSi <sup>60</sup>
		$\delta/\text{ppm}$		$\delta/\text{ppm}$		$\Delta\delta/\text{ppm}$
C1'	<i>anti/anti</i>	92.3	2.7	93.0	3.1	4.0
	<i>syn/anti</i>	92.3	2.7	92.5	2.6	
	<i>syn/anti</i>	92.5	2.9	93.2	3.3	
	<i>syn/syn</i>	93.1	3.5	92.4	2.5	
C2'	<i>anti/anti</i>	76.1	<b>2.0</b>	76.7	<b>2.5</b>	<b>2.3</b>
	<i>syn/anti</i>	76.0	<b>1.9</b>	76.7	<b>2.5</b>	
	<i>syn/anti</i>	76.4	<b>2.3</b>	77.2	<b>3.0</b>	
	<i>syn/syn</i>	76.6	<b>2.5</b>	77.4	<b>3.2</b>	
C3'	<i>anti/anti</i>	73.0	<b>1.9</b>	72.9	<b>1.7</b>	<b>1.4</b>
	<i>syn/anti</i>	72.3	<b>1.2</b>	73.2	<b>2.0</b>	
	<i>syn/anti</i>	72.8	<b>1.7</b>	72.6	<b>1.4</b>	
	<i>syn/syn</i>	72.4	<b>1.3</b>	72.5	<b>1.3</b>	
C4'	<i>anti/anti</i>	88.0	1.3	87.9	1.2	1.4
	<i>syn/anti</i>	88.1	1.4	88.0	1.3	
	<i>syn/anti</i>	88.4	1.7	88.5	1.8	
	<i>syn/syn</i>	88.4	1.7	88.3	1.6	
C5'	<i>anti/anti</i>	62.9	1.0	62.7	0.6	0.9
	<i>syn/anti</i>	62.8	0.9	62.6	0.5	
	<i>syn/anti</i>	62.9	1.0	62.7	0.6	
	<i>syn/syn</i>	62.7	0.8	62.6	0.5	
C8	<i>anti/anti</i>	140.9	0.5	140.6	0.2	–
	<i>syn/anti</i>	140.4	–	140.1	–0.3	
	<i>syn/anti</i>	140.5	0.1	140.5	0.1	
	<i>syn/syn</i>	141.1	0.7	140.2	–0.2	

### 3 Diskussion

**Tabelle 3.3:** Chemische Verschiebungen und CIS-Werte der Ligandsignale von  $[\text{GeCH}_3(\text{Cyd}2',3'\text{H}_{-2})_2]^-$  und  $[\text{SiCH}_3(\text{Cyd}2',3'\text{H}_{-2})_2]^-$ . **Fett:** CIS-Werte der koordinierenden Kohlenstoffatome. Letzte Spalte: CIS-Werte für das analoge Phenylsilicat, bestimmt anhand des Mittelwerts der drei stärksten Signale.<sup>60</sup>

Cyd		CH <sub>3</sub> Ge $\delta/\text{ppm}$	$\Delta\delta/\text{ppm}$	CH <sub>3</sub> Si $\delta/\text{ppm}$	$\Delta\delta/\text{ppm}$	PhSi <sup>60</sup> $\Delta\delta/\text{ppm}$
C1'	<i>anti/anti</i>	92.9	2.3	90.6–94.5	–	3.4
	<i>syn/anti</i>	92.4	1.8			
	<i>syn/anti</i>	93.3	2.7			
	<i>syn/syn</i>	93.3	2.7			
C2'	<i>anti/anti</i>	76.4	<b>1.6</b>	77.6	<b>2.8</b>	<b>2.3</b>
	<i>syn/anti</i>	77.1	<b>2.3</b>	77.0	<b>2.2</b>	
	<i>syn/anti</i>	77.3	<b>2.5</b>	78.0	<b>3.2</b>	
	<i>syn/syn</i>	76.8	<b>2.0</b>	77.3	<b>2.5</b>	
C3'	<i>anti/anti</i>	71.6	<b>2.3</b>	71.3	<b>2.0</b>	<b>2.1</b>
	<i>syn/anti</i>	70.5	<b>1.2</b>	71.5	<b>2.2</b>	
	<i>syn/anti</i>	71.1	<b>1.8</b>	72.0	<b>2.7</b>	
	<i>syn/syn</i>	70.9	<b>1.6</b>	71.8	<b>2.5</b>	
C4'	<i>anti/anti</i>	86.5	2.1	87.5	3.1	2.8
	<i>syn/anti</i>	86.7	2.3	87.0	2.6	
	<i>syn/anti</i>	86.9	2.5	87.2	2.8	
	<i>syn/syn</i>	86.8	2.4	87.3	2.9	
C5'	<i>anti/anti</i>	62.1	1.5	61.9	1.3	1.4
	<i>syn/anti</i>	61.7	1.1	61.9	1.3	
	<i>syn/anti</i>	61.9	1.3	62.1	1.5	
	<i>syn/syn</i>	61.8	1.2	61.9	1.3	
C6	<i>anti/anti</i>	142.2	–	141.4	–	–
	<i>syn/anti</i>	141.3	–	141.3	–	
	<i>syn/anti</i>	141.6	–	142.1	–	
	<i>syn/syn</i>	142.1	–	142.3	–	

**Tabelle 3.4:** Chemische Verschiebungen und CIS-Werte der Ligandsignale von  $[\text{GeCH}_3(\text{Urd}2',3'\text{H}_{-2})_2]^-$  und  $[\text{SiCH}_3(\text{Urd}2',3'\text{H}_{-2})_2]^-$ . **Fett:** CIS-Werte der koordinierenden Kohlenstoffatome.

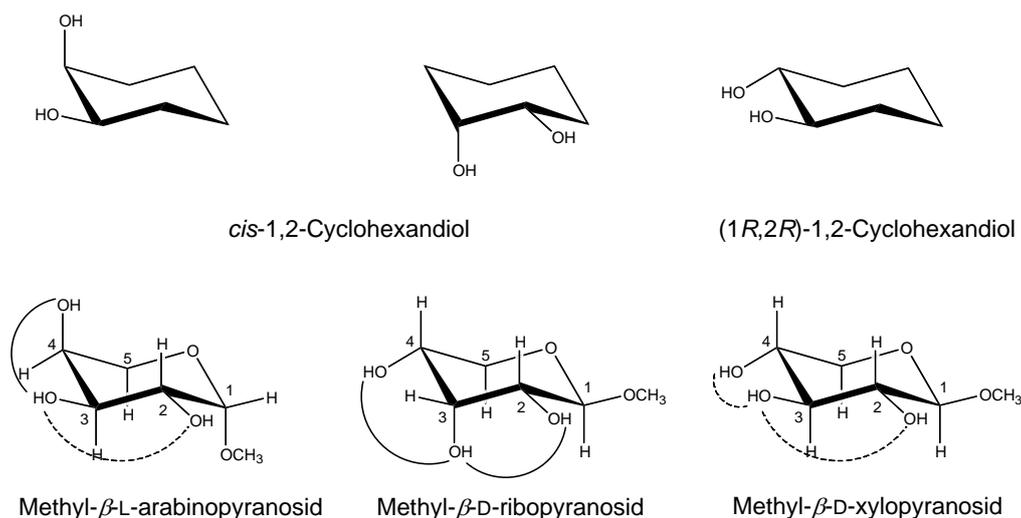
Urd		$\text{CH}_3\text{Ge}$ $\delta/\text{ppm}$	$\Delta\delta/\text{ppm}$	$\text{CH}_3\text{Si}$ $\delta/\text{ppm}$	$\Delta\delta/\text{ppm}$
C1'	<i>anti/anti</i>	92.0	1.9	93.7	3.6
	<i>syn/anti</i>	91.8	1.7	93.5	3.4
	<i>syn/anti</i>	92.4	2.3	93.9	3.8
	<i>syn/syn</i>	91.9	1.8	93.4	3.3
C2'	<i>anti/anti</i>	76.2	<b>1.8</b>	76.5	<b>2.1</b>
	<i>syn/anti</i>	76.6	<b>2.2</b>	76.7	<b>2.3</b>
	<i>syn/anti</i>	76.7	<b>2.3</b>	77.0	<b>2.6</b>
	<i>syn/syn</i>	76.4	<b>2.0</b>	77.0	<b>2.6</b>
C3'	<i>anti/anti</i>	70.8	<b>0.9</b>	72.2	<b>2.3</b>
	<i>syn/anti</i>	71.3	<b>1.4</b>	71.9	<b>2.0</b>
	<i>syn/anti</i>	71.7	<b>1.8</b>	72.0	<b>2.1</b>
	<i>syn/syn</i>	71.1	<b>1.2</b>	71.8–72.3	–
C4'	<i>anti/anti</i>	86.5	1.5	87.3	2.3
	<i>syn/anti</i>	87.0	2.0	87.5	2.5
	<i>syn/anti</i>	87.2	2.2	87.7	2.7
	<i>syn/syn</i>	87.0	2.0	87.6	2.6
C5'	<i>anti/anti</i>	62.0	0.7	62.5	1.2
	<i>syn/anti</i>	61.8	0.5		–
	<i>syn/anti</i>	62.1	0.8		–
	<i>syn/syn</i>	61.8	0.5		–
C6	<i>anti/anti</i>	141.9	1.0	142.9	2.0
	<i>syn/anti</i>	141.2	0.3	142.6	1.7
	<i>syn/anti</i>	141.4	0.5	142.6	1.7
	<i>syn/syn</i>	141.8	0.9	142.3	1.4

### 3.4.2 Umsetzungen mit pyranoiden 1,2-Diolen

Bis zum heutigen Zeitpunkt konnte strukturell keine pyranoide 1,2-Diolatofunktion, an Silicium oder Germanium komplexiert, charakterisiert werden. Die Bevorzugung für *cis*-1,2-furanoide Systeme konnte für Silicium mit einigen Röntgenstrukturen belegt werden, welches beispielsweise aus Zuckerlösungen ausschließlich die Furanoform komplexiert, obwohl diese nicht zwangsläufig die Hauptspezies bildet.<sup>75</sup>

NMR-spektroskopische Untersuchungen an Methylsilicaten und -germanten geben jedoch Grund zur Annahme, dass beide Elemente die Fähigkeit besitzen auch pyranoide 1,2-Diolatogruppen zu komplexieren. Vorversuche mit 1,2-Cyclohexandiol

### 3 Diskussion



**Abbildung 3.2:** Stellungsisomere der umgesetzten pyranoiden 1,2-Diole; Methylpyranoside in der  $^4C_1$ -Darstellung. Die Bögen zeigen Chelatisierungsmöglichkeiten für Silicium (durchgezogene Linien) und Germanium (durchgezogene/gestrichelte Linien).

geben einen ersten Hinweis darauf, dass Silicium auf eine *cis*-Stellung der Diolgruppe angewiesen ist, Germanium hingegen zeigt auch bei *trans*-ständigen 1,2-Dihydroxygruppen eine Reaktion. Weitergehende Versuche mit Methylpyranosiden der Pentosen Arabinose, Ribose und Xylose konnten diese Beobachtungen belegen. Auch die Komplexierung der Anhydroglucose-Einheiten des  $\beta$ -Cyclodextrins durch Germanium(IV) ist ein Beispiel für das Koordinationsmuster eines *trans*-pyranoiden 1,2-Diols.<sup>13</sup>

Der Unterschied im Reaktionsverhalten scheint in der Größe des Zentralatoms und damit in der größeren Flexibilität gegenüber starren Torsionswinkeln begründet. Da diese Formen jedoch bis heute nicht kristallin erhalten werden konnten, liegt die Vermutung nahe, dass die pyranoiden Form zur Komplexierung nur eine Ausweichmöglichkeit in Ermangelung der furanoiden Form darstellt.

Auch bei der Darstellung des dimeren neutralen Germaniumspiroesters mit *rac-trans*-1,2-Cyclohexandiol kommt es wegen der deutlich ungünstigeren Stellung der Hydroxygruppen nicht zur Kristallisation.

Sowohl Methyltriethoxygerman als auch Methyltrimethoxysilan reagieren in methanolischer Lösung unter Zugabe von KOCH<sub>3</sub> mit Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid und Methyl- $\beta$ -L-arabinopyranosid. Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zeigen die Bildung verschiedener Isomere. Mit Methyl- $\beta$ -D-xylofuranosid hingegen ist nur mit dem Germanium-Edukt eine Komplexierung im NMR zu beobachten. Betrachtet man die Formeln der drei Pyranoside, die in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt sind, so können diese Beobachtungen durch Vergleich der Stellung ihrer funktionalen Hydroxygruppen besser veranschaulicht werden.

### 3 Diskussion

Das Ribosederivat bietet augenscheinlich die besten Koordinationsmöglichkeiten für das Zentralatom. Mit der *cis*-Stellung seiner Hydroxygruppen an C<sub>2<sub>eq</sub></sub>, C<sub>3<sub>ax</sub></sub> und C<sub>4<sub>eq</sub></sub> (<sup>4</sup>C<sub>1</sub>-Sessel) ergeben sich sterisch günstige Torsionswinkel für eine Komplexbildung durch Silicium(IV) oder Germanium(IV). Die alternierende Stellung der OH-Gruppen erlaubt eine Drehung der Hydroxy-Gruppen zueinander, was die Torsionswinkel erheblich verkleinert und somit auch eine Komplexbildung durch das kleinere Silicium ermöglicht. Das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt deutlich drei neue Signale, die sich im Verschiebungsbereich von fünffach koordiniertem Silicium befinden, wohingegen das dritte Signal der Methylgruppe im <sup>13</sup>C-Spektrum von den anderen Signalen verdeckt wird. Aufgrund der Acidität der OH-Gruppen wird eher eine Koordination an C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub> erwartet. Im Falle der Umsetzung mit Methyltriethoxygerman erhält man ein breiteres und zwei sehr scharfe, deutlich voneinander unterscheidbare Signale für die Methylgruppe. Es liegt die Vermutung nahe, dass die beobachtete Signalverbreiterung von den beiden Koordinationsmöglichkeiten C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub> oder C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub> herrührt, da eine Koordination des Germaniums an C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub> nicht völlig auszuschließen ist. Die scharfen Signale lassen sich eher den *syn/anti*- und *anti/anti*-Isomeren zuordnen, das sterisch ungünstigste *syn/syn*-Isomer wird hier wahrscheinlich nicht gebildet.

Im Methyl- $\beta$ -L-arabinopyranosid liegen eine *cis*- und eine *trans*-ständige Diolfunktion nebeneinander vor, somit sollte sowohl für Germanium, als auch für Silicium eine Komplexbildung im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zu sehen sein. Für beide Zentralatome liegen drei deutlich separierte tieffeldverschobene Methylsignale vor, auch das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum zeigt die Bildung dreier neuer fünffach koordinierter Komplexe. Die klare Trennung und die Schärfe der Methylgruppensignale lässt den Schluss zu, dass bei gleichzeitigem Vorhandensein von *cis*- und *trans*-ständigen Diolgruppierungen die *cis*-ständigen Hydroxygruppen bevorzugt komplexiert werden.

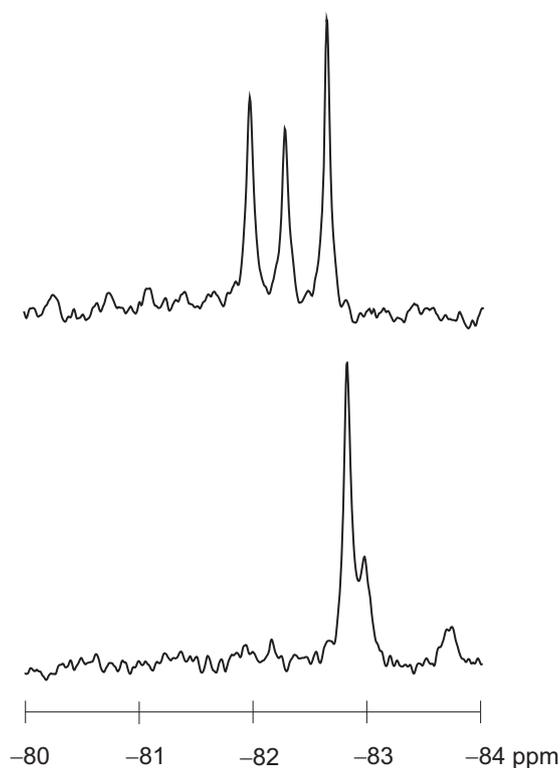
Wie in vorangegangenen Untersuchungen von *Kopp* bzw. *Vogt* und Umsetzungen mit *trans*-1,2-Cyclohexandiol gezeigt werden konnte, sollte mit Methyl- $\beta$ -D-xylopyranosid zumindest für Silicium keine Komplexbildung beobachtet werden können. Alle Hydroxygruppen des Moleküls stehen in der <sup>4</sup>C<sub>1</sub>-Darstellung äquatorial zueinander, d. h. die Rigidität chelatisierender benachbarter OH-Gruppen ist deutlich verstärkt, wodurch sich für Silicium kein günstiger Torsionswinkel für die Bildung eines Chelatfünfrings einstellen lässt. Diese Vorhersage bestätigt sich in den NMR-Spektren der untersuchten Reaktionslösungen, welche ausschließlich Edukt-signale zeigen. Auch die Braunfärbung der Silicium-Reaktionslösung nach einigen Tagen gibt einen Hinweis auf unumgesetztes Pyranosid, welches mit der Zeit in der alkalischen Lösung zersetzt wurde. Das größere Germanium hingegen führt bei einer Umsetzung zu Signalaufspaltungen der Pyranosid-Signale, wenn auch für die Methyl-Gruppe nur ein neues, aber stark verbreitertes, Signal bei 2.32 ppm zu finden ist. Daraus lässt sich folgern, dass das nächsthöhere Homologe des Siliciums bereits fähig ist, *trans*-ständige vicinale Hydroxy-Gruppen zu komplexieren. Die Signalauf-

### 3 Diskussion

spaltung kann hier nicht zwangsläufig auf die *syn/anti*-Isomere der Komplexe zurückgeführt werden, da sich die chemische Umgebung der Atome in den einzelnen Isomeren nicht signifikant unterscheiden sollte. Vielmehr könnte hier eine Mischung aus C2/C3- und C3/C4-Chelatkomplexen erwartet werden.

Methyltrimethoxysilan und Methyltriethoxygerman sind in der Lage Kohlenhydrate zu komplexieren. Neben strukturell belegten furanoiden Formen konnte eine Komplexierung pyranoid vorliegender Kohlenhydrate in Lösung nachgewiesen werden, wobei *trans*-1,2-pyranoid Systeme ausschließlich vom größeren Zentralatom Germanium koordiniert werden können.

Eine Übersicht über die aussagekräftigsten NMR-Signale ist in Tabelle 3.5 auf der nächsten Seite gegeben.



**Abbildung 3.3:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale der Umsetzungen mit Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid (oben) und Methyl- $\beta$ -L-arabinopyranosid (unten).

**Tabelle 3.5:** Ausgewählte NMR-Signale der Umsetzungen mit pyranoiden 1,2-Diolen

$\delta / \text{ppm}$	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ $^{13}\text{C}$	$^{29}\text{Si}$	$\text{CH}_3\text{Ge}(\text{OEt})_3$ $^{13}\text{C}$
<i>cis</i> -1,2-Cyclohexandiol	–	–84.59	–
<i>rac-trans</i> -1,2-Cyclohexandiol	–	–	2.61
	–	–	2.88
(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )- <i>trans</i> -1,2-Cyclohexandiol			2.57
Methyl- $\beta$ -L-arabinopyranosid	–1.25	–82.82	1.54
	0.92	–82.98	3.54
	1.70	–83.74	4.78
Methyl- $\beta$ -D-ribosepyranosid	–1.36	–81.97	0.45
	–1.21	–82.27	0.53
	–	–82.64	1.54
Methyl- $\beta$ -D-xylopyranosid	–	–	2.32 (breit)

### 3.5 Methylgermanate und -silicate mit Monosacchariden

Da für Umsetzungen von Methyltriethoxygerman mit Kohlenhydraten und auch Methylfuranosiden oder -pyranosiden bis zum heutigen Zeitpunkt keine röntgenstrukturanalytischen Daten vorliegen, können nur durch Vergleich der aufgenommenen NMR-Spektren einige Thesen über das Komplexierungsverhalten polyfunktionaler Liganden aufgestellt werden. Die Auswertung der Kohlenhydratumsetzungen wird durch die Lösungsgleichgewichte der Monosaccharide erschwert, in denen  $\alpha/\beta$ -Pyranosen neben  $\alpha/\beta$ -Furanosen und selten sogar offenkettige Formen vorliegen.

Vergleicht man jeweils die Umsetzung des freien Zuckers mit der seines entsprechenden Methylglucosids, so ist es wahrscheinlich, dass sich das Komplexierungsverhalten gleicher Hydroxygruppen nicht merklich unterscheidet. Beim freien Kohlenhydrat erweitern sich die Koordinationsmöglichkeiten aber auf eventuell vorliegende andere Stereoisomere, wegen der im Gegensatz zum Glucosid ungeschützten Gruppe am C1 Kohlenstoffatom. Diese bietet gleichzeitig eine weitere Koordinationsmöglichkeit. Abbildung 3.5 auf Seite 77 zeigt exemplarisch die zunehmende Komplexität der Spektren ausgehend vom Furanosid mit den günstigsten Torsionswinkeln über das Pyranosid mit der bereits ungünstigeren Stellung der Hydroxygruppen an C2/C3 bis zur freien D-Ribose, die sowohl in furanoider als auch in pyranoider Form vorliegen kann.

Bis heute existieren keine Hinweise auf eine Komplexierung der pyranoiden Formen reduzierender Zucker durch Silicium. Alle bis zum heutigen Zeitpunkt röntgenstrukturanalytisch charakterisierten, fünffach koordinierten Phenylsilicatanionen zeigen Furanosen als Liganden, deren acideste OH-Gruppen deprotoniert und chelatisierend an das Zentralatom gebunden vorliegen. Ungeachtet der natürlichen Häu-

figkeit des Isomers in wässriger Lösung, greift sich Silicium die entsprechenden Furanosen aus dem Lösungsgleichgewicht zur Komplexierung heraus. Strukturell charakterisiert werden konnten bisher folgende Phenylsilicate als Kaliumsalze:  $[\text{SiPh}(\alpha\text{-D-Ribf1,2H}_{-2})_2]^-$ ,  $[\text{SiPh}(\beta\text{-D-Araf1,2H}_{-2})_2]^-$ ,  $[\text{SiPh}(\alpha\text{-D-Xylf1,2H}_{-2})_2]^-$ ,  $[\text{SiPh}(\beta\text{-D-Fruf2,3H}_{-2})_2]^-$ ,<sup>76</sup>  $[\text{SiPh}(\alpha\text{-D-Rulf2,3H}_{-2})_2]^-$  und  $[\text{SiPh}(\beta\text{-D-Xulf2,3H}_{-2})_2]^-$ .<sup>61</sup>

Ein weiteres Indiz für die starke Bevorzugung der *cis*-furanoiden Diolatofunktionen durch Silicium ist die Tatsache, dass sowohl  $\alpha$ -D-Ribo- als auch  $\alpha$ -D-Xylofuranose in wässriger Lösung die Minderspezies darstellen (vergleiche Tabelle 2.14 auf Seite 58f.). Die für Silicium günstigste Stellung der OH-Gruppen hat also eindeutig Vorrang vor anteilmäßig überlegenen Isomeren, was auch die Anreicherung entsprechender Reaktionslösungen von D-Lyxose oder D-Mannose mit ihren  $\beta$ -D-1,2-Furanosen bestätigt.<sup>75</sup>

Die Komplexierung pyranoider Formen der Pentosen durch Methyltrimethoxysilan konnte in dieser Arbeit erstmals in Lösung NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Voraussetzung dafür ist die *cis*-Ständigkeit benachbarter Hydroxygruppen im Sechsring. Da beispielsweise die  $\alpha$ -Furanoseformen von D-Ribose oder D-Xylose in Lösung am wenigsten häufig vertreten sind, die Kristallstrukturen jedoch eine Komplexierung genau dieser Isomere belegen, kann davon ausgegangen werden, dass Silicium nur in Ermangelung furanoider Systeme dazu übergeht, *cis*-Pyranosen und deren Derivate zu komplexieren. Methyltriethoxygerman hingegen zeigt sich sogar befähigt, *trans*-ständige OH-Gruppen in Cyclohexan- oder Pyranoseringen zu koordinieren, wobei auch bei Germanium davon ausgegangen werden kann, dass die bevorzugte Komplexform des Zuckers weiterhin die furanoiden Isomere sind, das Gleichgewicht aber nicht mehr so stark auf dieser Seite liegt. Diese weniger ausgeprägte Verschiebung des Lösungsgleichgewichts zu einer stabilen Form könnte ein Grund für die mangelnde Kristallisationsfähigkeit der Germaniumkomplexe darstellen. Die Komplexierung ist im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum an der Aufspaltung der Ligand-Kohlenstoffatome und der Tieffeldverschiebung des Methylsignals zu erkennen.

Durch die Polyfunktionalität der Monosaccharide gilt es also nicht nur zwischen einer eventuell vorliegenden *syn/anti*-Isomerie, sondern auch zwischen mehreren chelatisierenden Diolatofunktionen zu unterscheiden. Als Sonde dient für beide Fälle die Anzahl der Methylsignale. Jedoch wurden bei vorliegender *syn/anti*-Isomerie scharfe, gut separierte Signale festgestellt, wohingegen ein Austausch der koordinierenden Diolfunktionen zu einer Signalüberlappung und einer damit verbundenen Signalverbreiterung führt.

Allgemein ist eine Fünffachkoordination des Siliciums und Germaniums mit einer deutlichen Tieffeldverschiebung der Methylresonanz in Einklang zu bringen, was als Indiz für die Bildung eines Silicat- bzw. Germanatanions in Lösung angesehen werden kann.

Diese Vorkenntnisse können helfen, die Spektren der Umsetzungen mit einer Auswahl an Kohlenhydraten näher zu interpretieren und anhand der Anzahl der Methyl-

### 3 Diskussion

gruppensignale nähere Aussagen über die Art der in Lösung vorliegenden Komplexe zu machen.

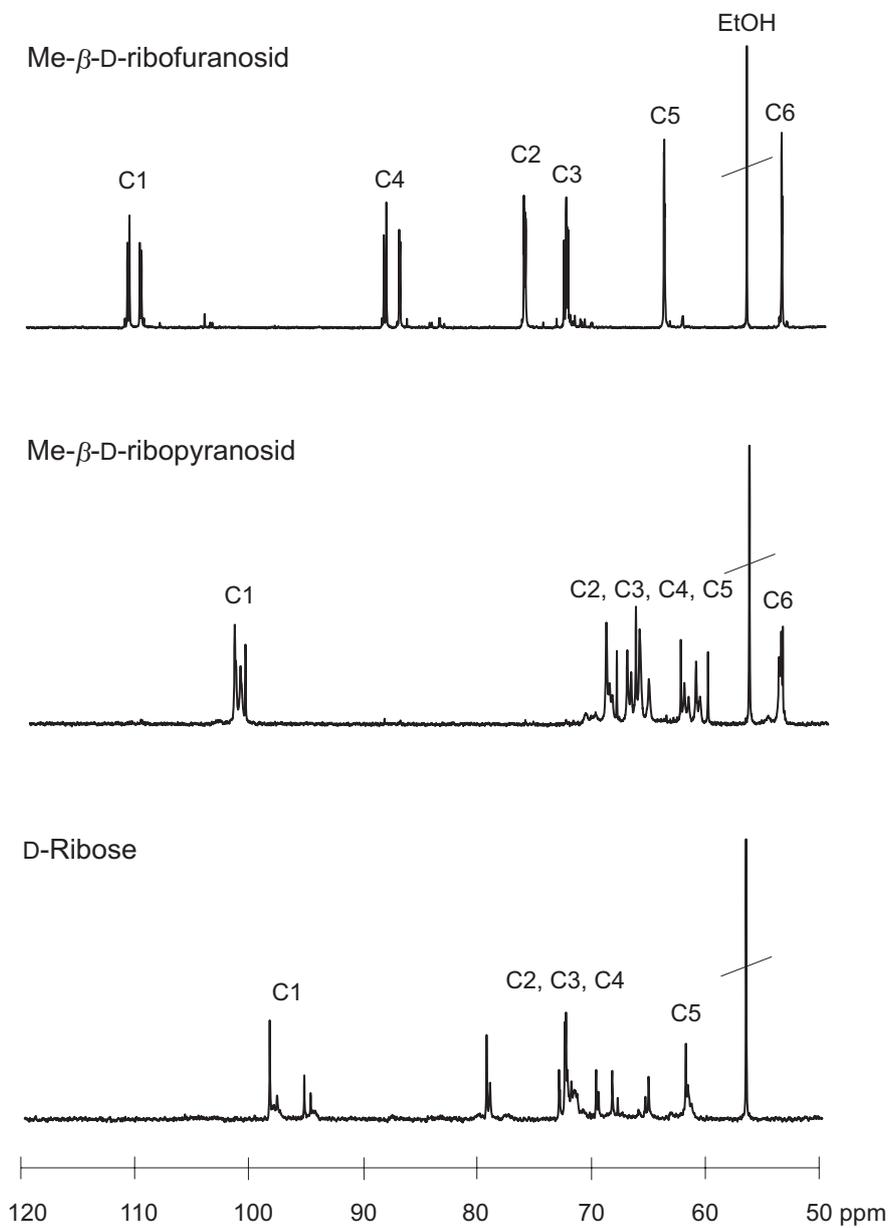
Bei Fructose ist davon auszugehen, dass Silicium, ähnlich der Umsetzung mit Phenylsilicat,<sup>75,76</sup> die  $\beta$ -Fructofuranose zur Komplexierung favorisiert, deren Gehalt ein Viertel der in Lösung vorhandenen Isomere ausmacht. Die große Ähnlichkeit der Spektren von  $[\text{SiPh}(\beta\text{-D-Fruf}_{2,3\text{H}_{-2}})_2]^-$  mit Methylsilicatumsetzungen läßt auf eine analoge Komplexierung für beide Zentralatome schließen. Auch die Acidität der zugehörigen Sauerstoffatome O2 und O3 spricht für die Chelatisierung der Furanoseform. Die beiden möglichen Angriffsstellen am Pyranosering C2/C3 oder C4/C5 werden aufgrund der Anzahl tatsächlich gebildeter Isomere für beide Zentralatome nicht in Betracht gezogen, da drei gut separierte Methylgruppensignale bei tieferem Feld zu finden sind, was auf eine *syn/anti*-Isomerie bei vorliegender Fünffachkoordination zurückzuführen ist. Tabelle 3.6 stellt die NMR-Verschiebungen der Umsetzungen mit ausgewählten Silicium(IV)- und Germanium(IV)-Edukten gegenüber.

**Tabelle 3.6:** Übersicht über die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen der D-Fructose bei Umsetzung mit Edukt,  $\text{KOCH}_3$  und 18-Krone-6 im Verhältnis 2:1:1:1. Die Umsetzung mit  $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$  erfolgt analog und wird nicht explizit im Experimentellen Teil erwähnt.

$\delta/\text{ppm}$	C1	C2	C3	C4	C5	C6	$\text{CH}_3$	$\text{C}_{\text{ipso}}$
$\beta\text{-D-Fruf}^{79}$	63.6	104.7	77.7	75.9	82.1	60.0	–	–
$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4^{80}$	65.64	105.06	79.79	77.81	82.28	62.23	–	–
	65.74	105.13	79.99	78.02	82.52	62.50	–	–
	–	106.48	80.27	78.27	–	62.79	–	–
	–	106.60	80.30	–	–	62.99	–	–
$\text{PhSi}(\text{OCH}_3)_3^{80}$	65.49	104.48	77.71, 77.84, 78.51,			62.54	–	142.22
	65.99	104.60	78.62, 79.53, 79.62,			62.69	–	142.91
	–	106.78	80.43, 80.53, 80.80,			62.77	–	143.28
	–	106.94	87.17, 87.43			62.95	–	143.28
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	65.35	104.73 <sup>s/s</sup>	77.73, 77.97, 78.62,			61.95	–0.23 <sup>a/a</sup>	–
	65.46	104.83 <sup>s/a</sup>	78.79, 79.47, 79.67,			62.16	1.11 <sup>s/a</sup>	–
	65.87	106.65 <sup>a/a</sup>	80.25, 80.35, 80.82,			62.33	3.12 <sup>s/s</sup>	–
	–	107.10 <sup>s/a</sup>	80.98, 85.08, 86.17			62.38	–	–
$\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$	66.16(m)	103.60 (m)	78.65, 79.03, 85.27,			62.55	–	–
	–	105.00 (m)	85.74			–	–	–
$\text{CH}_3\text{Ge}(\text{OEt})_3$	65.60 <sup>s/s</sup>	104.06 <sup>a/a</sup>	77.68, 77.94, 78.75,			61.39 <sup>s/s</sup>	3.06 <sup>s/s</sup>	–
	65.80 <sup>a/a</sup>	104.09 <sup>s/a</sup>	78.80, 79.25, 79.32,			61.78 <sup>s/a</sup>	4.17 <sup>s/a</sup>	–
	65.88 <sup>s/a</sup>	105.34 <sup>s/s</sup>	80.37, 80.72, 82.88,			61.98 <sup>a/a</sup>	5.93 <sup>a/a</sup>	–
	65.94 <sup>s/a</sup>	105.62 <sup>s/a</sup>	84.09			62.15 <sup>s/a</sup>	–	–



### 3 Diskussion



**Abbildung 3.5:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der 1:2-Umsetzungen von  $\text{CH}_3\text{Ge}(\text{OEt})_3$  mit den Glucosiden und dem freien Monosaccharid.

## 4 Zusammenfassung

Neben den wenigen strukturell bekannten Germanium-Sauerstoff-Komplexen konnten in Rahmen dieser Arbeit sieben weitere Komplexverbindungen des Germaniums synthetisiert und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden. Durch die Verwendung eines sterisch sehr anspruchsvollen 1,2-Diols gelang die Synthese und Kristallstrukturbestimmung des einzigen, bisher nur elementaranalytisch untersuchten, neutralen Spiroesters  $\text{Ge}(\text{BchxdH}_{-2})_2$  (**4**). Weitere Neutralverbindungen höherer Koordinationszahl mit einfachen Diolen zeigten verschiedenste Koordinationsmuster des Germaniums auf. Es wurde sowohl der monomere unvollständig substituierte Komplex  $\text{Ge}(\text{OCH}_3)(\text{AnErytH}_{-2})(\text{AnErytH}_{-1})$  (**2**) als auch die dimere fünf-fach koordinierte Verbindung  $\{\text{Ge}(\text{cis-CptdH}_{-2})_2\}_2$  (**1**) isoliert. Zusätzlich wurde der oktaedrisch-koordinierte Neutralkomplex  $\text{Ge}(\text{EthdH}_{-2})_2(\text{Ethd})_2$  (**3**) erhalten. Der unterschiedliche Aufbau der Koordinationsverbindungen zeigt die Vielfalt der in Lösung strukturell realisierbaren Spezies und gibt gleichzeitig einen Eindruck von der Komplexität der Koordinationschemie des Germaniums.

Kationen sind in der Lage, polymere Bänder von dimeren Germaniumkomplexen zu stabilisieren. Mit den Verbindungen  $\text{K}_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\text{D-Thre1,2,3,4H}_{-4})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**5**),  $\text{K}_2[\text{Ge}_2(\text{OCH}_3)_2(\text{L-Thre1,2,3,4H}_{-4})_2] \cdot (18\text{c6})$  (**6**) und  $\text{K}_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\text{Xylt1,2,3,4H}_{-4})_2] \cdot 2(18\text{c6}) \cdot 1.67\text{H}_2\text{O}$  (**7**) konnten im Rahmen dieser Arbeit drei solcher kationenstabilisierter polymerer Stränge synthetisiert und strukturell bestimmt werden. Die Komplexzentren der Dimere sind hier über zwei jeweils vierfach deprotonierte Zuckeralkohole verbrückt.

Allgemein ließ sich feststellen, dass die Polyfunktionalität der Liganden und die größere Anzahl geeigneter Koordinationsmuster für Germanium die Kristallisationseigenschaften der gebildeten Komplexe deutlich reduziert. Auch die meist langen Kristallisationszeiten und die Tendenz zur Ausbildung von Niederschlägen spricht für eine große Komplexvielfalt in Lösung. Eine Bevorzugung des Germaniums für starre Ligandstrukturen konnte sich jedoch nicht erkennen lassen, sowohl cyclische Diole als auch acyclische Polyole konnten mit Germanium zur Kristallisation gebracht werden.

Desweiteren konnten in der vorliegenden Arbeit einige Methylsilicate und -germanate in Lösung NMR-spektroskopisch untersucht werden. Es konnte gezeigt werden, dass das Reaktionsverhalten gegenüber einfachen cyclischen Diolen wie 1,4-Anhydroerythritol oder *cis*-1,2-Cyclopentandiol, sehr gut auf komplexere Verbindungen wie Furanoside oder *N*-Glycoside übertragen werden kann. Die schon bei einfachen Systemen zu detektierende *syn/anti*-Isomerie, bezüglich der Stellung der Ringe

zum Substituenten der fünften Koordinationstelle, kann auch bei anderen Derivaten mit gleicher Grundstruktur nachgewiesen werden. Somit wurde eine Vergleichsbasis für bereits bekannte Silicatanionen und deren höheren Homologen der vierten Hauptgruppe geschaffen. Unter Zuhilfenahme bekannter Strukturen von Zuckerphenylsilicaten können teilweise sogar Spektren von Umsetzungen mit reduzierenden Zuckern gedeutet und Aussagen über die in Lösung wahrscheinlichsten Spezies getroffen werden.

Koordination am Germanium konnte zu Beginn der Arbeit lediglich durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden, da selbst isolierte Kristalle in Lösung einen so schnellen Ligandaustausch zeigen, dass nur die Signale des freien Liganden im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zu detektieren waren. Wegen der nicht sehr ausgeprägten Kristallisationsneigung und der ansonsten sehr eingeschränkten Analytik für in Lösung vorliegende Germaniumkomplexe, ist man aber auf die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie angewiesen. Durch die Einführung einer Methylgruppe am Komplexzentrum konnte die Interpretation der Spektren deutlich verbessert werden. Die Methylgruppe am Komplexzentrum und deren chemische Verschiebung im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum konnte als Sonde für einen sicheren und schnellen Nachweis einer Komplexierung etabliert werden. Analoge Umsetzungen mit dem entsprechenden Methylsilicat und Vergleiche mit  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren stützen diese Ergebnisse. Eine Tieffeldverschiebung des Methylsignals belegt eine Fünffachkoordination, zusätzlich kann über die Höhe der Methylsignale auf die Mengenverhältnisse der in Lösung bestehenden Spezies rückgeschlossen werden.

Sowohl bei Silicium, als auch bei Germanium ist die Präferenz zur Komplexierung *cis*-furanoider Systeme zu sehen. Beide greifen jedoch in Ermangelung dieser auch auf pyranoide Systeme zurück, deren 1,2-Diolatoeinheit in *cis*-Stellung vorliegt. Darüber hinaus ist Germanium durch seine Größe in der Lage, auch *trans*-pyranoide Hydroxygruppen zu chelatisieren.

Die gegenüber Silicium bereits auffallend höhere Hydrolysestabilität der Germanium-Kohlenhydrat-Komplexe zeigt sich durch eine deutlich größere Stabilität der Reaktionslösungen. Während analoge Ansätze der Methylsilicate nach einigen Wochen zur Kristallisation des entsprechenden Sesquisiloxans neigen, bleiben Methylgermanate erheblich länger in Lösung stabil.

Der CIS ist bei Silicium viel ausgeprägter als bei seinem höheren Homologen. Der schnelle Austausch der Liganden in Lösung führt bei Germanium sogar dazu, dass teilweise überhaupt keine Änderung der chemischen Verschiebung in den NMR-Spektren der Lösungen zu detektieren ist.

# 5 Experimenteller Teil

## 5.1 Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechnik

Die Aufbewahrung und der Umgang mit hydrolyseempfindlichen und hygroskopischen Substanzen sowie das Trocknen der verwendeten Lösemittel erfolgten unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Luft unter Inertgasatmosphäre. Dabei wurde Stickstoff aus der Hausleitung ohne weitere Reinigung verwendet. Die Vakuumanlage erreichte einen Druck kleiner  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar. Als Reaktionsgefäße dienten im Allgemeinen Einhals-, Zweihals-, sowie Dreihalskolben mit Schliff, seitlichem Ansatz und Hahn (Schlenk-Technik). Die verwendeten Glasgeräte wurden vor Versuchsbeginn im Vakuum ausgeheizt und mit Stickstoff belüftet.

Zur Kristallisation wurden Reaktionslösungen in H-Rohre überführt, in deren anderen Schenkel ein geeignetes Lösemittel (hier Aceton) zur Herabsetzung der Löslichkeit eingebracht wurde. Desweiteren wurden übersättigte Lösungen im Kühlschrank der Kristallisation überlassen.

Die Kaliummethoxid-Lösung wurde entweder frisch hergestellt oder bereits fertig bestellt. Die gekaufte 25%ige Lösung wurde vor Versuchsbeginn gegen Salzsäure (1 M) und Phenolphthalein als Indikator titriert. Es wurde eine Konzentration von 3.12 mol/L bestimmt.

## 5.2 Eingesetzte Geräte

- Einkristall-Röntgenbeugungsexperimente: Flächendetektor IPDS (*Stoe*) mit Kühlanlage (*Oxford-Kryostream*) und *sealed tube anode*-Kappa-CCD (Enraf-Nonius) mit Drehanode und Kühlanlage (*Oxford-Kryostream*).
- Elementaranalyse: Vario el (*Elementar*).
- ICP-OES: Vista Simultan-Spektrometer (*Varian*).
- Kristallauswahl: MZ6- und MZ12-Mikroskop mit Polarisationsvorrichtung (*Leica*).
- Massenspektrometrie: MS 700 (*Jeol*).
- NMR-Spektroskopie: Eclipse 270, EX 400, Eclipse 400 (*Jeol*).
- Strukturberechnung: AMD Athlon 64 Processor 3200+2.00GHz, 992 MB RAM.

- Thermische Analyse: DSC 141 (*Setaram*), DSC 25 (*Mettler*).
- Schmelzpunktbestimmung: B-540 (*Büchi*).

### 5.3 Ausgangssubstanzen, Lösemittel und Reagenzien

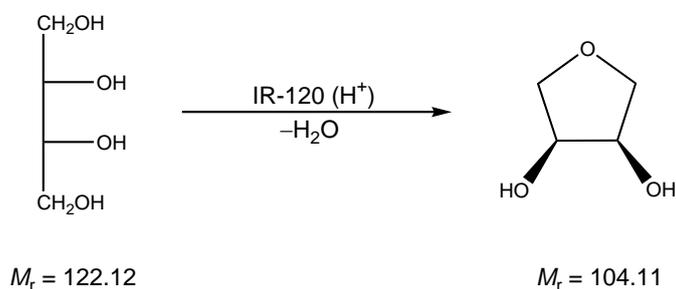
Substanz	Reinheit	Herkunft
Aceton	DAB	Biesterfeld und Graën
Adenosin	BioChemika, $\geq 99.0\%$	Fluka
Amberlite <sup>®</sup> IR-120	–	Fluka
Amberlite <sup>®</sup> IRA-400 (OH <sup>-</sup> )	–	Fluka
L-(+)-Arabinose	BioChemika, $\geq 99.5\%$ puriss.	Fluka
Bariumcarbonat	$\geq 98.5\%$ purum p. a.	Fluka
Celite <sup>®</sup> 545	–	Fluka
Chloroform	DAB	Biesterfeld und Graën
18-Crown-6	$\geq 99.0\%$	Fluka
<i>cis</i> -1,2-Cyclohexandiol	99%	Aldrich
<i>rac-trans</i> -1,2-Cyclohexandiol (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )- <i>trans</i> -1,2- Cyclohexandiol	98% $\geq 99\%$ puriss.	Aldrich Fluka
Cyclohexanon	$\geq 99.5\%$	Fluka
<i>cis</i> -1,2-Cyclopentandiol	$\geq 98\%$ purum	Aldrich
<i>trans</i> -1,2-Cyclopentandiol	$\geq 97\%$ purum	Aldrich
Cytidin	BioChemika, $\geq 99.0\%$	Fluka
Diethylether	$\geq 99.5\%$	Staub&Co.
<i>meso</i> -Erythrit	BioChemika, $\geq 99.0\%$ puriss.	Fluka
Essigsäureethylester	rein	Staub&Co.
1,2-Ethandiol	$\geq 99.5\%$ puriss.	Fluka
D-(-)-Fructose	BioChemika, $\geq 99.0\%$	Fluka
D-(+)-Glucose Monohydrat	BioChemika, $\geq 99.5\%$	Fluka
Germanium(IV)-chlorid	99.9% puriss.	A.B.C.R.
Germanium(IV)-methoxid	–	A.B.C.R.
Guanosin	BioChemika, $\geq 99.0\%$	Fluka
Kaliumcarbonat	$\geq 99\%$	Acros
Kaliumhydroxid	pro analysi	Merck
Kaliummethoxid-Lösung	3.12 M in Methanol purum	Fluka
Kaliumpermanganat	$\geq 99.0\%$ purum p. a.	Fluka
D-(-)-Lyxose	99%	Aldrich
Magnesiumspäne	$\geq 99.9\%$ puriss.	Acros
Magnesiumsulfat	$\geq 99\%$ puriss.	Grüssing
D-(+)-Mannose	BioChemika, $\geq 99.5\%$	Fluka

## 5 Experimenteller Teil

Methanol abs.		
über Molekularsieb	≥ 99.5%	Fluka
Methyl-β-L-arabinopyranosid	≤ 97%	Sigma
Methyl-β-D-ribopyranosid	99.1%	Glycon
Methyl-β-D-xylopyranosid	≤ 99%	Sigma
Methyltriethoxygerman	–	A.B.C.R.
Methyltrimethoxysilan	–	A.B.C.R.
Molekularsieb (3 Å)	–	Merck
Natriumchlorid	≥ 99.5% puriss.	Merck
<i>n</i> -Pentan	≥ 95%	Biesterfeld und Graën
Phosphorpentoxid	≥ 98% puriss. p. a.	Fluka
Pyridin	≥ 99.0%	Fluka
Quecksilber(II)-chlorid	≥ 99.5% puriss.	Fluka
D-Ribose	–	Senn Chemicals AG
D-Ribulose	BioChemika, ≥ 85%	Fluka
Salzsäure	1 M	Grüssing
Schwefelsäure konz.	≥ 95 – –97% purum	Merck
Tetrahydrofuran abs.		
über Molekularsieb	≥ 99.5%	Fluka
D-Threit	BioChemika, ≥ 98.0%	Fluka
L-Threit	BioChemika, ≥ 98.0%	Fluka
D-Threose	0.1065 M aqueous solution	Omicron
Titantetrachlorid	≥ 99.0% puriss.	Fluka
Uridin	BioChemika, ≥ 99.0%	Fluka
Xylit	BioChemika, ≥ 99.0%	Fluka
<i>p</i> -Xylol	≥ 98.0% purum	Fluka
D-(+)-Xylose	BioChemika, ≥ 99.0%	Fluka
D-Xylulose	BioChemika, ≥ 97.0%	Fluka
D-Xylulose	0.100 M aqueous solution	Omicron

## 5.4 Darstellung der Edukte

### 5.4.1 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1,4-Anhydroerythritol



**Literatur:** F. H. Otey, C. L. Mehlretter, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 1673.

## 5 Experimenteller Teil

**Ausgangsstoffe:** *meso*-Erythrit, Ionenaustauscher Amberlite<sup>®</sup> IR-120, Molekularsieb (3 Å), Phosphorpentoxid.

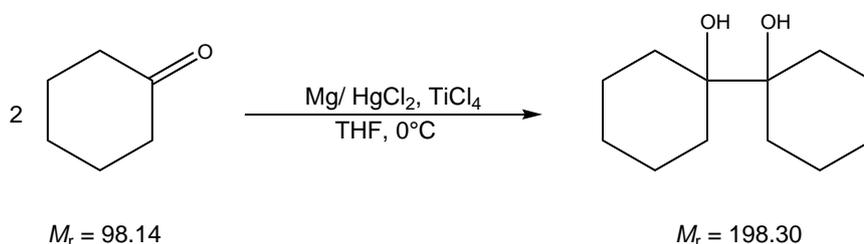
**Durchführung:** In einem 250-mL-Rundkolben werden 60.00 g (491.3 mmol) *meso*-Erythrit und 6.00 g Ionenaustauscher Amberlite<sup>®</sup> IR-120 ( $H^+$ ) auf 140°C erhitzt. Die entstandene Schmelze wird weiter auf 150°C erhitzt und das Produkt anschließend über eine Vigreux-Kolonnen abdestilliert (Sdp: 95°C/2 · 10<sup>-2</sup> mbar). Das erhaltene Öl wird im evakuierten Exsikkator einige Tage über Phosphorpentoxid getrocknet. Die Aufbewahrung des sehr hygroskopischen Produkts erfolgt in einem Schlenk Kolben über Molekularsieb (3 Å) unter Schutzgasatmosphäre im Kühlschrank bei 4 °C.

**Ausbeute:** 39.63 g (38.06 mmol); 77.8 % der Theorie.

<sup>1</sup>H-NMR (399.8 MHz, [D<sub>4</sub>]Methanol, 25 °C): δ = 4.23 (dd, <sup>2</sup>J = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J = 3.2 Hz, 2 H; H11, H41), 4.48 (dd, <sup>2</sup>J = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, 2 H; H12, H42), 4.77 (s, 2 H; OH), 5.29 (s, 2 H; H2, H3) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.5 MHz, [D<sub>4</sub>]Methanol, 25 °C): δ = 70.93 (2 C; C2, C3), 71.81 (2 C; C1, C4) ppm.

### 5.4.2 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol



**Literatur:** E. J. Corey, R. L. Danheiser, S. Chandrasekaran, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 260–265.

**Ausgangsstoffe:** Cyclohexanon, Kaliumcarbonat, Magnesiumspäne, Magnesiumsulfat, Natriumchlorid, Quecksilber(II)-chlorid, Titan-tetrachlorid, Diethylether, Tetrahydrofuran abs., *n*-Pentan, Celite<sup>®</sup> 545, destilliertes Wasser.

**Durchführung:** Zu einer Lösung von 1.74 g (6.40 mmol) Quecksilber(II)-chlorid in 100 mL absolutem Tetrahydrofuran werden unter Stickstoff 5.83 g (240 mmol) Magnesiumspäne gegeben. Die Suspension wird bei Raumtemperatur 30 Minuten lang

## 5 Experimenteller Teil

gerührt. Die trübe überstehende Lösung wird mit einer Spritze abgezogen und das zurückbleibende Amalgam noch dreimal mit jeweils 50 mL absolutem Tetrahydrofuran gewaschen. Anschließend wird das mattgraue Amalgam in 200 mL absolutem Tetrahydrofuran aufgenommen, auf  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und tropfenweise mit 13.20 mL (120.0 mmol) Titan-tetrachlorid versetzt. Unter heftiger Reaktion entsteht eine gelbgrüne Suspension. Langsam wird über 40 Minuten zu der frisch hergestellten Amalgamsuspension eine Lösung von 8.30 mL (80.0 mmol) Cyclohexanon in 80 mL absolutem Tetrahydrofuran zugetropft. Nach der vollständigen Zugabe wird die rotbraune Reaktionsmischung bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  30 Minuten gerührt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 20 mL gesättigter wässriger  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung beendet und bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  weitere 15 Minuten gerührt. Die resultierende blau-schwarze Mischung wird mit 500 mL Diethylether verdünnt und unter Verwendung von Celite<sup>®</sup> 545 über eine Fritte (IV) filtriert. Daraufhin wird das Filtrat im Scheidetrichter dreimal mit 50 mL gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Durch Umkristallisation aus Diethylether/*n*-Pentan werden farblose Kristalle erhalten.

**Ausbeute:** 6.45 g (32.5 mmol); 81.0 % der Theorie.

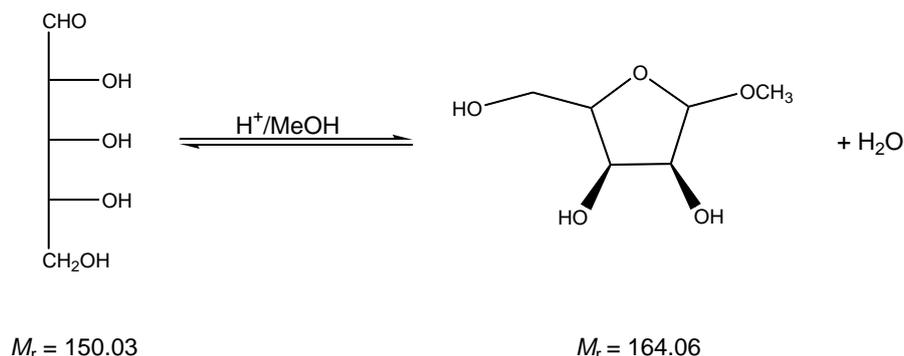
**Smp:**  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.2 MHz, [ $D_1$ ]Chloroform,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 1.04\text{--}1.15$  (m, 2 H; C4H),  $1.31\text{--}1.38$  (m, 4 H; C2H, C6H),  $1.52\text{--}1.63$  (m, 8 H; C3H, C5H),  $1.66$  (m, 4 H; C2H, C6H),  $1.69$  (m, 2 H; C4H),  $1.77$  (s, 2 H; C1OH) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz, [ $D_1$ ]Chloroform,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 21.7$  (4 C; C3, C5),  $26.0$  (2 C; C4),  $30.8$  (4 C; C2, C6),  $75.8$  (2 C; C1) ppm.

**MS** ( $\text{EI}^+$ , 70 eV):  $m/z$  (%) = 198 (1) [ $\text{M}^+$ ], 180 (10) [ $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ], 137 (25) [ $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_3\text{H}_7$ ], 99 (100) [ $\text{M}/2^+$ ], 81 (40) [ $\text{M}/2^+ - \text{H}_2\text{O}$ ], 55 (9) [ $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_2$ ], 41 (9) [ $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_3\text{H}_4$ ].

### 5.4.3 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid



**Literatur:** J. R. Barker, H. S. Fletcher, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 4605–4609.

**Ausgangsstoffe:** D-Ribose, Methanol abs., Schwefelsäure konz., Ionenaustauscher Amberlite<sup>®</sup> IRA-400 (OH<sup>-</sup>), Essigsäureethylester.

**Durchführung:** Vor Versuchsbeginn werden alle verwendeten Glasgeräte im Hochvakuum ausgeheizt und nach dem Abkühlen mit Stickstoff belüftet.

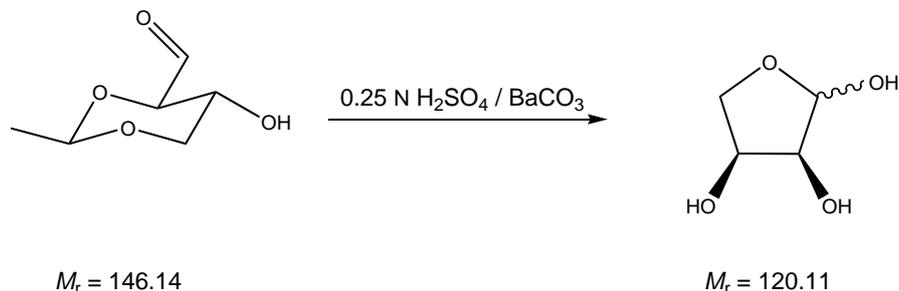
7.50 g (50.0 mmol) D-Ribose werden in einem Rundkolben vorgelegt. 125 mL absoluter Methanol wird über eine Kanüle unter Stickstoffdruck in einen Tropftrichter überführt und unter Rühren zum Edukt getropft. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf 0 °C wird 0.75 mL konzentrierte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugegeben, die Lösung wird für 24 Stunden bei 4 °C stehen gelassen und anschließend mit basischem Ionenaustauscher neutralisiert, der pH-Wert wird dabei mit Indikatorpapier überprüft. Der Ionenaustauscher wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und die vereinigten organischen Phasen am Rotationsverdampfer und später im Ölpumpenvakuum zu einem hellgelben Sirup eingengt. Durch Zugabe von Impfkristallen kristallisiert im Kühlschrank nach einiger Zeit das Produkt aus. Die Kristalle werden vom Sirup abgetrennt, mit Essigsäureethylester gewaschen und aus Essigsäureethylester umkristallisiert. Es werden farblose, hygroskopische Kristalle erhalten. Zur Ausbeutenerhöhung kann nach Vereinigung von Waschlauge und Sirup nach erneutem Einengen im Ölpumpenvakuum der Kristallisationsvorgang wiederholt werden.

**Ausbeute:** 3.25 g (19.8 mmol); 39.6 % der Theorie.

<sup>1</sup>H-NMR (400.2 MHz, [D<sub>2</sub>]Wasser, 25 °C):  $\delta$  = 3.41 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.62 (dd, <sup>2</sup>J = 12.3 Hz, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, H51), 3.81 (dd, <sup>2</sup>J = 12.3 Hz, <sup>3</sup>J = 3.4 Hz, H52), 4.00–4.03 (H4), 4.02–4.05 (H2), 4.16 (dd, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, H3), 4.91 (s, H1) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $[D_2]$ Wasser, 25 °C):  $\delta = 55.3$  (OCH<sub>3</sub>), 62.9 (C5), 70.9 (C3), 74.3 (C2), 83.0 (C4), 108.1 (C1) ppm.

#### 5.4.4 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von D-Erythrose



**Literatur:** A. S. Serianni, J. Pierce, R. Barker, *Biochemistry* **1979**, 18(7), 1192–1199.

**Ausgangsstoffe:** 2,4-O-Ethyliden-D-erythrose<sup>1</sup>, Schwefelsäure konz., Bariumcarbonat, Kaliumpermanganat, destilliertes Wasser.

**Durchführung:** 2,4-O-Ethyliden-D-erythrose wird mit 50 mL 0.25 N Schwefelsäure versetzt, wobei über eine Kanüle permanent Stickstoff durch die Reaktionsmischung geleitet wird, bis die 2,4-O-Ethyliden-D-erythrose fast vollständig in Lösung gegangen ist. Es wird unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, das dabei entstehende Acetaldehyd wird über den Rückflusskühler in eine saure Kaliumpermanganat-Lösung geleitet, anhand der Entfärbung wird der Reaktionsverlauf verfolgt. Nach beendeter Reaktion (Entfärbung der Kaliumpermanganat-Lösung bleibt aus) wird für weitere 15 Minuten im ausgeschalteten Ölbad gerührt und anschließend im Wasserbad auf Raumtemperatur gekühlt. Die gelbe Reaktionslösung wird mit Bariumcarbonat auf pH=7 eingestellt. Das entstandene Bariumsulfat wird abzentrifugiert und das Wasser bei Raumtemperatur im Vakuum entfernt. Es bleibt ein gelbliches Öl zurück.

**Ausbeute:** ca. 80 %.

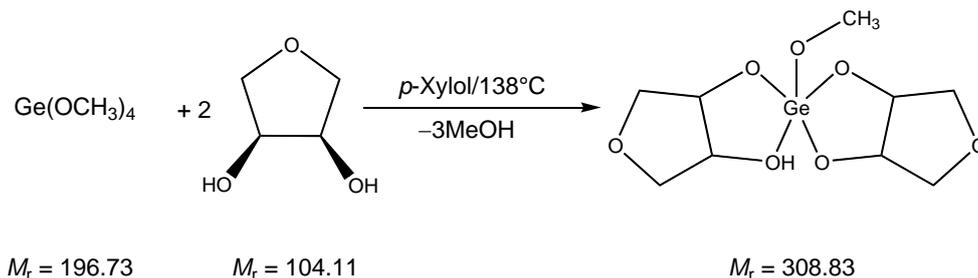
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz,  $[D_2]$ Wasser, 25 °C):  $\delta = 62.62$  (1 C; C4 *h*<sup>2</sup>), 69.42 (1 C; C3 *αf*), 70.54 (1 C; C4 *βf*), 71.29 (1 C; C3 *βf*), 71.49 (1 C; C2 *αf*), 71.67 (1 C; C4 *αf*), 71.78 (1 C; C3 *h*), 73.66 (1 C; C2 *h*), 76.46 (1 C; C2 *βf*), 89.53 (1 C; C1 *h*), 95.64 (1 C; C1 *αf*), 101.21 (1 C; C1 *βf*) ppm.

<sup>1</sup>Darstellung nach A. S. Perlin, *Methods Carbohydr. Chem.* **1962**, 1, 64–66.

<sup>2</sup>*h*: Hydratform



### 5.5.2 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Ge}(\text{OCH}_3)(\text{AnErytH}_{-2})(\text{AnErytH}_{-1})$ (**2**)



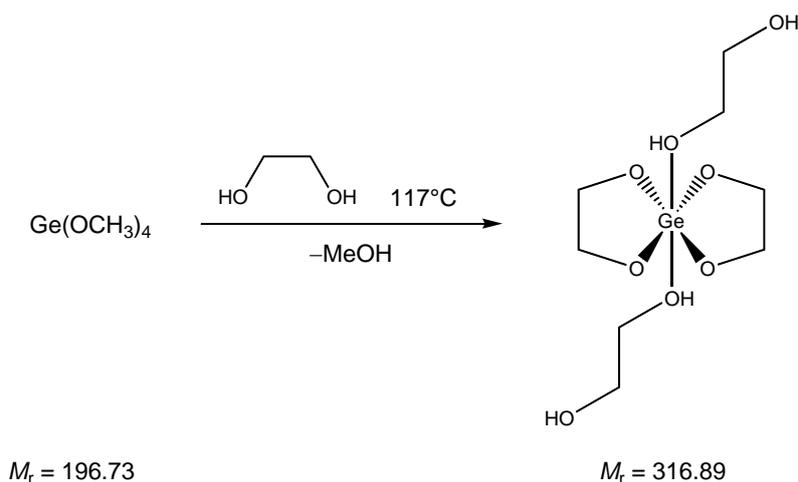
**Ausgangsstoffe:** Germanium(IV)-methoxid, 1,4-Anhydroerythritol, *p*-Xylol.

**Durchführung:** 0.83 g (8.00 mmol) 1,4-Anhydroerythritol werden in 30 mL *p*-Xylol suspendiert und unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Zu der farblosen Lösung werden über einen Tropftrichter 0.60 mL (4.00 mmol) Germanium(IV)-methoxid zugegeben. Innerhalb von wenigen Minuten bildet sich ein farbloser Niederschlag, die Reaktionsmischung wird für weitere 3 Stunden refluxiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, wird das farblose Pulver aus Methanol umkristallisiert. Bei 4 °C werden innerhalb von 14 Tagen farblose Nadeln von **2** erhalten.

**Ausbeute:** <1%.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz,  $[D_4]$ Methanol, 25 °C):  $\delta = 47.71$  (1 C;  $\text{OCH}_3$ ), 71.74 (2 C; C2, C3), 74.06 (2 C; C1, C4) ppm.

### 5.5.3 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Ge}(\text{EthdH}_{-2})_2(\text{Ethd})_2$ (**3**)



**Ausgangsstoffe:** Germanium(IV)-methoxid, 1,2-Ethandiol.

## 5 Experimenteller Teil

**Durchführung:** 1.00 mL (6.67 mmol) Germanium(IV)-methoxid werden in ca. 30 mL 1,2-Ethandiol gelöst und die farblose Lösung für 3 Stunden unter Rückfluss auf 117 °C erhitzt. Bei langsamem Abkühlen bilden sich über Nacht farblose Nadeln von **3**.

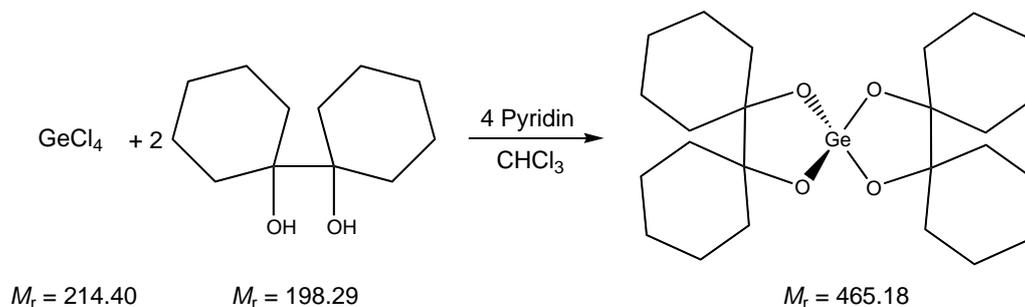
**Ausbeute:** ca. 70%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (399.8 MHz, [*D*<sub>4</sub>]Methanol, 25 °C): δ = 3.34 (8 H; H3a, H3b, H4a, H4b), 3.59 (8 H; H1a, H1b, H2a, H2b) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.5 MHz, [*D*<sub>4</sub>]Methanol, 25 °C): δ = 63.00 (2 C; C1, C2) ppm.

**MS** (DEI<sup>+</sup>): *m/z* (%) = 194 (20) [*M*<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>], 134 (85) [*M*<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>], 104 (100) [GeOCH<sub>3</sub><sup>+</sup>].

### 5.5.4 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Ge(BchxdH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub> (**4**)



**Ausgangsstoffe:** Germanium(IV)-chlorid, 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol, Pyridin, Chloroform.

**Durchführung:** 0.42 g (2.12 mmol) 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol werden in 2 mL Chloroform gelöst und 0.12 mL (0.80 mmol) GeCl<sub>4</sub> zugetropft. Die Lösung wird unter Rückfluss zum Sieden gebracht und mit 0.32 mL (4.00 mmol) Pyridin, gelöst in 1 mL Chloroform, umgesetzt und für weitere drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen fällt ein farbloser Feststoff aus. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und das, als Nebenprodukt anfallende, Pyridiniumhydrochlorid über eine Sublimationsbrücke mit N<sub>2</sub>-Kühlfalle absublimiert (Ölbad 100 °C, 0.42 mbar). Der erhaltene reine Feststoff **4** wird aus Chloroform umkristallisiert, nach Abkühlen werden farblose Plättchen von **4** erhalten.<sup>14</sup>

**Ausbeute:** <1%.

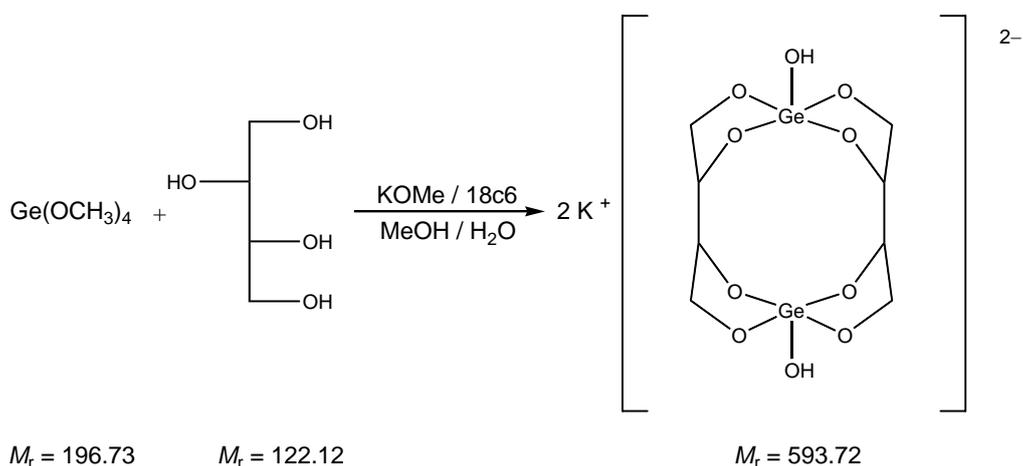
**<sup>1</sup>H-NMR**(270 MHz, [*D*<sub>1</sub>]Chloroform, 25 °C): δ = 0.98–1.20 (m, 4 H; C4H), 1.20–1.46

## 5 Experimenteller Teil

(m, 8 H; C2H, C6H), 1.46–1.92 (m, 28 H; C2H, C3H, C4H, C5H, C6H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz,  $[D_1]$ Chloroform, 25 °C):  $\delta = 22.02$  (8 C; C3, C5), 25.94 (4 C; C4), 32.09 (8 C; C2, C6), 81.12 (4 C; C1) ppm.

### 5.5.5 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{K}_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\text{D-Thre1,2,3,4H}_{-4})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5)



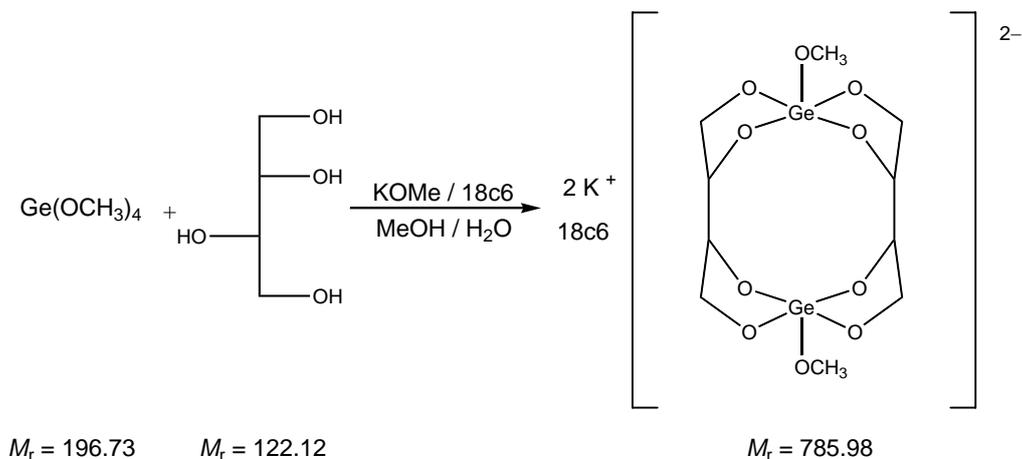
**Ausgangsstoffe:** Germanium(IV)-methoxid, D-Threit, 18-Crown-6, Kaliummethoxid, Methanol, Aceton.

**Durchführung:** 0.12 g (0.98 mmol) D-Threit werden in 10 mL absolutem Methanol gelöst, nach Zugabe von 1.00 mL einer frisch hergestellten 1 M Lösung aus Kaliummethoxid und 18-Crown-6 werden 0.14 mL (1.00 mmol) Germanium(IV)-methoxid zutropft. Die farblose Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Durch Eindiffusion von Aceton entstehen in einem H-Rohr nach 11 Monaten kleine farblose Kristalle von 5.

**Ausbeute:** <1%.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = 59.86$  (2 C; C1, C4), 72.96 (2 C; C2, C3) ppm.

### 5.5.6 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{K}_2[\text{Ge}_2(\text{OCH}_3)_2(\text{L-Thre1,2,3,4H}_{-4})_2] \cdot (\text{18c6})$ (6)



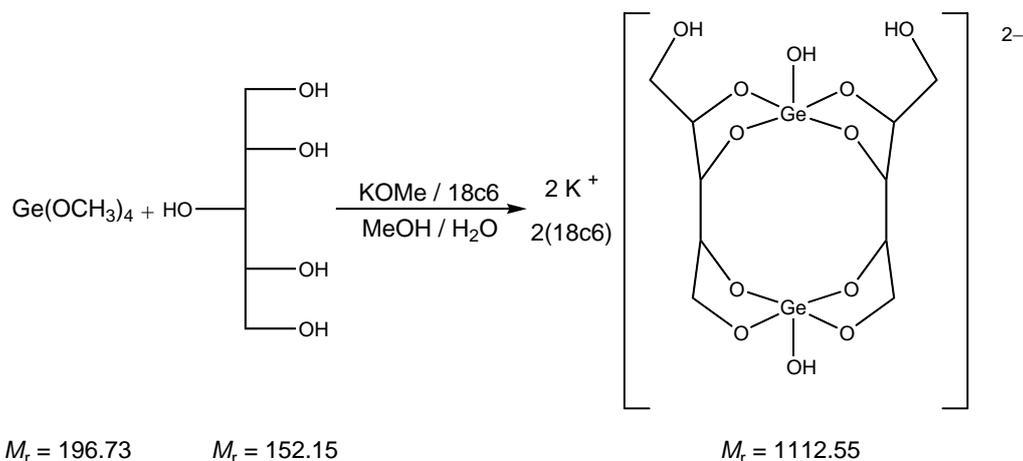
**Ausgangsstoffe:** Germanium(IV)-methoxid, L-Threit, 18-Crown-6, Kaliummethoxid, Methanol, Aceton.

**Durchführung:** 0.24 g (1.96 mmol) L-Threit werden in 8 mL absolutem Methanol gelöst, es werden 2.00 mL 2 M Kaliummethoxid-Lösung und 4.00 mL einer Lösung von 18-Crown-6 in Methanol (1 M), beide frisch hergestellt, zugegeben. Nachdem alles vollständig gelöst ist, werden über eine Spritze 0.28 mL (2.00 mmol) Germanium(IV)-methoxid zugetropft. Die farblose Lösung wird über Nacht gerührt. Durch Eindiffusion von Aceton entstehen nach 3 Monaten in einem H-Rohr farblose Kristalle von 6.

**Ausbeute:** <1%.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = 59.86$  (2 C; C1, C4), 72.41 (2 C; C2, C3) ppm.

### 5.5.7 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{K}_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\text{Xylt}1,2,3,4\text{H}_{-4})_2] \cdot 2(18\text{c}6) \cdot 1.67\text{H}_2\text{O}$ (7)



**Ausgangsstoffe:** Germanium(IV)-methoxid, Xylit, 18-Crown-6, Kaliummethoxid-Lösung, Methanol, Aceton.

**Durchführung:** 0.53 g (2.00 mmol) 18-Crown-6 werden in 4 mL absolutem Methanol gelöst, es werden 0.64 mL Kaliummethoxid-Lösung (3.12 M) und 0.15 g (0.99 mmol) Xylit zugegeben. Nachdem alles vollständig gelöst ist, werden 0.15 mL (1.00 mmol) Germanium(IV)-methoxid zugetropft. Die farblose Lösung wird über Nacht gerührt. Durch Eindiffusion von Aceton entstehen nach ca. 5 Monaten in einem H-Rohr farblose Kristalle von 7.

**Ausbeute:** <1%.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = 50.18, 50.25, 50.28$  ( $\text{OCH}_3$ , noch nicht hydrolysiert), 62.82, 63.17, 65.99, 66.23 (4 C; C1, C5), 71.83, 72.03 (2 C; C3), 72.74, 72.90, 73.66 (4 C; C2, C4) ppm.

## 5.6 Methylgermanate mit cyclischen Diolen in Lösung

### 5.6.1 Umsetzungen mit 1,4-Anhydroerythritol

**Ausgangsstoffe:** Methyltriethoxygerman, 1,4-Anhydroerythritol, Kaliummethoxid-Lösung, Methanol.

**Durchführung:** 0.21 g (2.02 mmol) 1,4-Anhydroerythritol werden in 3 mL absolutem Methanol gelöst, es werden in je vier verschiedene Ansätze 0.08 mL (0.25 mmol),

## 5 Experimenteller Teil

0.16 mL (0.50 mmol), 0.24 mL (0.75 mmol) und 0.32 mL (1.00 mmol) Kaliummethoxid-Lösung gegeben, zu jeder Reaktionslösung spritzt man 0.20 mL (1.00 mmol) Methyltriethoxygerman. Die Reaktionslösungen rühren zwei Stunden bei Raumtemperatur.

0.25 mmol Base:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = 70.90$  (Edukt/ 2 C; C2, C3), 71.75 (Edukt/ 2 C; C1, C4), 75.06 (4 C; C1, C4) ppm.

0.50 mmol Base:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = 2.48$  ( $\text{CH}_3$ ), 70.91 (Edukt/ 2 C; C2, C3), 71.37 (4 C; C2, C3), 71.77 (Edukt/ 2 C; C1, C4), 75.28 (4 C; C1, C4) ppm.

0.75 mmol Base:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = 2.48$  ( $\text{CH}_3$ ), 70.91 (Edukt/ 2 C; C2, C3), 71.22 (4 C; C2, C3), 71.79 (Edukt/ 2 C; C1, C4), 75.37 (4 C; C1, C4) ppm.

1.00 mmol Base:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = 1.24$  ( $\text{CH}_3^{s/s}$ ), 2.22 ( $\text{CH}_3^{s/a}$ ), 3.53 ( $\text{CH}_3^{a/a}$ ), 70.94 (Edukt/ 2 C; C2, C3), 71.08 (2 C;  $\text{C}2^{s/a}$ ,  $\text{C}3^{s/a}$ ), 71.11 (6 C;  $\text{C}2^{s/a}_{s/s}$ ,  $\text{C}3^{s/a}_{s/s}$ ), 71.23 (4 C;  $\text{C}2^{a/a}$ ,  $\text{C}3^{a/a}$ ), 71.88 (Edukt/ 2 C; C1, C4), 74.83 (4 C;  $\text{C}1^{s/s}$ ,  $\text{C}4^{s/s}$ ), 74.92 (2 C;  $\text{C}1^{s/a}$ ,  $\text{C}4^{s/a}$ ), 75.83 (4 C;  $\text{C}1^{a/a}$ ,  $\text{C}4^{a/a}$ ), 75.91 (2 C;  $\text{C}1^{s/a}$ ,  $\text{C}4^{s/a}$ ) ppm.

### 5.6.2 Umsetzungen mit *cis*-1,2-Cyclopentandiol

**Ausgangsstoffe:** Methyltriethoxygerman, *cis*-1,2-Cyclopentandiol, Kaliummethoxid-Lösung, Methanol.

**Durchführung:** 0.20 g (1.96 mmol) *cis*-1,2-Cyclopentandiol werden in 3 mL absolutem Methanol gelöst, es werden in je vier verschiedene Ansätze 0.08 mL (0.25 mmol), 0.16 mL (0.50 mmol), 0.24 mL (0.75 mmol) und 0.32 mL (1.00 mmol) Kaliummethoxid-Lösung (3.12 M) gegeben, zu jeder Reaktionslösung spritzt man 0.20 mL (1.00 mmol) Methyltriethoxygerman. Die Reaktionslösungen rühren zwei Stunden bei Raumtemperatur.

0.25 mmol Base:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = 3.16$  ( $\text{CH}_3$ ), 18.84 (Edukt/ 1 C; C5), 20.64 (2 C; C5), 29.87 (Edukt/ 2 C; C1, C4), 33.66 (4 C; C1, C4), 73.48 (Edukt/ 2 C; 4 C; C2, C3) ppm.

0.50 mmol Base:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = 3.16$  ( $\text{CH}_3$ ), 18.82 (Edukt/ 1 C; C5), 20.71 (2 C; C5), 29.86 (Edukt/ 2 C; C1, C4), 33.94 (4 C; C1, C4), 73.20 (Edukt/ 2 C; C2,

C3), 73.43 (4 C; C2, C3) ppm.

0.75 mmol Base:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta$  = 3.36 (CH<sub>3</sub>), 18.82 (Edukt/ 1 C; C5), 20.79 (2 C; C5), 29.88 (Edukt/ 2 C; C1, C4), 34.27 (4 C; C1, C4), 72.67 (4 C; C2, C3), 73.44 (Edukt/ 2 C; C2, C3) ppm.

1.00 mmol Base:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta$  = 1.78 (CH<sub>3</sub>), 3.05 (CH<sub>3</sub>), 4.63 (CH<sub>3</sub>), 20.82 (2 C; C5), 34.01 (2 C; C1, C4), 34.60 (2 C; C1, C4), 72.62 (4 C; C2, C3) ppm.<sup>3</sup>

### 5.6.3 Umsetzung mit *cis*-1,2-Cyclohexandiol

**Ausgangsstoffe:** Methyltriethoxygerman, *cis*-1,2-Cyclohexandiol, Kaliummethoxid-Lösung, Methanol.

**Durchführung:** 0.23 g (1.98 mmol) *cis*-1,2-Cyclohexandiol werden in 3 mL absolutem Methanol unter Rühren gelöst. Zu der Lösung werden 0.32 mL (1.00 mmol) Kaliummethoxid-Lösung (3.12 M) und 0.20 mL (1.00 mmol) Methyltriethoxygerman getropft. Die farblose Lösung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta$  = 21.56 (4 C; C4/C5), 30.86 (4 C; C3/C6), 69.49 (4 C; C1/C2) ppm.

### 5.6.4 Umsetzung mit *rac-trans*-1,2-Cyclohexandiol

**Ausgangsstoffe:** Methyltriethoxygerman, *rac-trans*-1,2-Cyclohexandiol, Kaliummethoxid-Lösung, Methanol.

**Durchführung:** 0.23 g (1.98 mmol) *rac-trans*-1,2-Cyclohexandiol werden in 3 mL absolutem Methanol unter Rühren gelöst. Zu der Lösung werden 0.32 mL (1.00 mmol) Kaliummethoxid-Lösung (3.12 M) und 0.20 mL (1.00 mmol) Methyltriethoxygerman getropft. Die farblose Lösung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta$  = 2.61, 2.88 (CH<sub>3</sub>), 23.91, 24.58 (C4/C5), 31.96, 32.64 (C3/C6), 74.81, 76.78 (C1/C2) ppm.

---

<sup>3</sup>Aufgrund von verbreiterten Produktsignalen des Liganden kann keine Zuordnung zu den entsprechenden Isomeren erfolgen.

### 5.6.5 Umsetzung mit (1*R*,2*R*)-*trans*-1,2-Cyclohexandiol

**Ausgangsstoffe:** Methyltriethoxygerman, (1*R*,2*R*)-*trans*-1,2-Cyclohexandiol, Kaliummethoxid-Lösung, Methanol.

**Durchführung:** 0.23 g (1.98 mmol) (1*R*,2*R*)-*trans*-1,2-Cyclohexandiol werden in 3 mL absolutem Methanol unter Rühren gelöst. Zu der Lösung werden 0.32 mL (1.00 mmol) Kaliummethoxid-Lösung (3.12 M) und 0.20 mL (1.00 mmol) Methyltriethoxygerman getropft. Die farblose Lösung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta$  = 2.57 (CH<sub>3</sub>), 24.52 (C4/C5), 31.97 (C3/C6), 76.74 (C1/C2) ppm.

## 5.7 Methylgermanate mit Methylpentosiden in Lösung

### 5.7.1 Umsetzung mit Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid

**Ausgangsstoffe:** Methyltriethoxygerman, Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid, Kaliummethoxid-Lösung, Methanol.

**Durchführung:** 0.33 g (2.01 mmol) Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid werden in 3 mL absolutem Methanol gelöst, es werden 0.32 mL (1.00 mmol) Kaliummethoxid-Lösung (3.12 M) und 0.20 mL (1.00 mmol) Methyltriethoxygerman zugegeben. Die farblose Lösung rührt eine Stunde bei Raumtemperatur.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta$  = 1.51 (CH<sub>3</sub><sup>*s/s*</sup>), 2.39 (CH<sub>3</sub><sup>*s/a*</sup>), 3.56 (CH<sub>3</sub><sup>*a/a*</sup>), 53.58 (3 C; C6<sup>*s/s*</sup><sub>*s/a*</sub>), 53.64 (3 C; C6<sup>*s/a*</sup><sub>*a/a*</sub>), 63.92 (2 C; C5<sup>*s/s*</sup>), 63.97 (3 C; C5<sup>*a/a*</sup><sub>*s/a*</sub>), 64.00 (1 C; C5<sup>*s/a*</sup>), 72.41 (1 C; C3<sup>*s/a*</sup>), 72.52 (1 C; C3<sup>*s/a*</sup>), 72.59 (2 C; C3<sup>*a/a*</sup>), 72.79 (2 C; C3<sup>*s/s*</sup>), 76.15 (2 C; C2<sup>*s/s*</sup>), 76.23 (1 C; C2<sup>*s/a*</sup>), 76.27 (1 C; C2<sup>*s/a*</sup>), 76.31 (2 C; C2<sup>*a/a*</sup>), 87.18 (2 C; C4<sup>*s/s*</sup>), 87.28 (1 C; C4<sup>*s/a*</sup>), 88.40 (2 C; C4<sup>*a/a*</sup>), 88.63 (1 C; C4<sup>*s/a*</sup>), 109.94 (2 C; C1<sup>*s/s*</sup>), 110.10 (1 C; C1<sup>*s/a*</sup>), 111.00 (2 C; C1<sup>*a/a*</sup>), 111.18 (1 C; C1<sup>*s/a*</sup>) ppm.

### 5.7.2 Umsetzung mit Methyl- $\beta$ -L-arabinopyranosid

**Ausgangsstoffe:** Methyltriethoxygerman, Methyl- $\beta$ -L-arabinopyranosid, Kaliummethoxid-Lösung, 18-Crown-6, Methanol.

**Durchführung:** In 3 mL Methanol werden 0.33 g (2.01 mmol) Methyl- $\beta$ -L-arabinopyranosid, 0.32 mL (1.00 mmol) Kaliummethoxid-Lösung (3.12 M) und 0.26 g (1.00 mmol) 18-Crown-6 gegeben. Zu der Suspension werden 0.20 mL (1.00 mmol) Methyltriethoxygerman gespritzt, es entsteht eine farblose Lösung, die über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wird.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = 1.54$  ( $\text{CH}_3$ ), 3.54 ( $\text{CH}_3$ ), 4.78 ( $\text{CH}_3$ ), 53.96 (2 C; C6), 61.64, 61.73, 61.81, 62.00 (2 C; C5), 68.78, 69.02, 69.10, 69.29, 70.19, 70.63, 70.87, 71.12 (6 C; C2, C3, C4), 100.07, 100.18, 100.27 (2 C; C1) ppm.

### 5.7.3 Umsetzung mit Methyl- $\beta$ -D-ribopyranosid

**Ausgangsstoffe:** Methyltriethoxygerman, Methyl- $\beta$ -D-ribopyranosid, Kaliummethoxid-Lösung, Methanol.

**Durchführung:** 0.33 g (2.01 mmol) Methyl- $\beta$ -D-ribopyranosid werden in 3 mL absolutem Methanol gelöst, es werden 0.32 mL (1.00 mmol) Kaliummethoxid-Lösung (3.12 M) und 0.20 mL (1.00 mmol) Methyltriethoxygerman zugegeben. Die farblose Lösung rührt eine Stunde bei Raumtemperatur.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = 0.45$  ( $\text{CH}_3$ ), 0.53 ( $\text{CH}_3$ ), 1.53 ( $\text{CH}_3$ ), 53.77, 53.91, 54.10 (C6), 60.35, 61.06, 61.40, 62.07, 62.44, 62.75 (C5), 65.56, 66.37, 66.69, 67.11, 67.46, 68.37, 68.77, 69.01, 69.30 (C2, C3, C4), 101.06, 101.50, 102.00 (C1) ppm.

### 5.7.4 Umsetzung mit Methyl- $\beta$ -D-xylopyranosid

**Ausgangsstoffe:** Methyltriethoxygerman, Methyl- $\beta$ -D-xylopyranosid, Kaliummethoxid-Lösung, 18-Crown-6, Methanol.

**Durchführung:** In 3 mL absolutem Methanol werden 0.33 g (2.01 mmol) Methyl- $\beta$ -D-xylopyranosid, 0.32 mL (1.00 mmol) Kaliummethoxid-Lösung (3.12 M) und 0.26 g (1.00 mmol) 18-Crown-6 suspendiert. Zu der Suspension werden 0.20 mL (1.00 mmol) Methyltriethoxygerman gespritzt, wobei eine farblose Lösung entsteht. Die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = 2.32$  ( $\text{CH}_3$ ), 54.92, 55.62 (2 C; C6), 66.60 (2 C; C5), 69.93, 70.26, 70.83 (2 C; C4), 73.84 (2 C; C2), 77.94, 78.38 (2 C; C3), 104.67, 105.19, 105.69 (2 C; C1) ppm.

## 5.8 Methylgermanate mit Monosacchariden in Lösung

Ein Großteil der unten angegebenen NMR-Daten beschränkt sich auf die Resonanzen der Methylgruppe, eine genauere Zuordnung der übrigen Signale war in diesen Fällen nicht zweifelsfrei möglich.

### 5.8.1 Umsetzung mit D-Erythrose

**Ausgangsstoffe:** Methyltriethoxygerman, D-Erythrose, Kaliummethoxid-Lösung, Methanol.

**Durchführung:** Ca. 2 mmol D-Erythrose werden in 3 mL Methanol gelöst. Zu der farblosen Lösung werden 0.32 mL (1.00 mmol, 3.12 M) Kaliummethoxid-Lösung gegeben. Danach werden 0.20 mL (1.00 mmol) Methyltriethoxygerman zugetropft und die Lösung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = 2.61$  (CH<sub>3</sub>) ppm.

### 5.8.2 Umsetzung mit D-Threose

**Ausgangsstoffe:** Methyltriethoxygerman, D-Threose (0.1065 M in H<sub>2</sub>O), Kaliumhydroxid, H<sub>2</sub>O.

**Durchführung:** 3.75 mL D-Threose (0.1065 M in H<sub>2</sub>O) werden mit 0.10 mL (2 M) Kaliumhydroxidlösung versetzt, dazu werden 0.04 mL (0.20 mmol) Methyltriethoxygerman gegeben. Die farblose Lösung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = 2.11, 2.55$  (CH<sub>3</sub>) ppm.

### 5.8.3 Umsetzung mit L-Arabinose

**Ausgangsstoffe:** Methyltriethoxygerman, L-Arabinose, Kaliummethoxid-Lösung, Methanol.

**Durchführung:** 3 mL Methanol werden mit 0.32 mL (1.00 mmol, 3.12 M) Kaliummethoxid-Lösung versetzt, dazu werden 0.30 g (2.00 mmol) L-Arabinose gegeben. Anschließend werden zu der Suspension 0.20 mL (1.00 mmol) Methyltriethoxygerman getropft. Nach ca. 10 Minuten entsteht eine farblose Lösung.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = 2.39, 2.67, 3.10, 3.97, 4.23$  (CH<sub>3</sub>) ppm.

### 5.8.4 Umsetzung mit D-Lyxose

**Ausgangsstoffe:** Methyltriethoxygerman, D(-)-Lyxose, Kaliummethoxid-Lösung, Methanol.

**Durchführung:** 3 mL Methanol werden mit 0.32 mL (1.00 mmol, 3.12 M) Kaliummethoxid-Lösung versetzt, dazu werden 0.30 g (2.00 mmol) D(-)-Lyxose gegeben.

Anschließend werden zu der Suspension 0.20 mL (1.00 mmol) Methyltriethoxygerman getropft. Nach ca. 10 Minuten entsteht eine farblose Lösung.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = 1.79, 1.93, 2.61, 3.62$  ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

### 5.8.5 Umsetzung mit D-Ribose

**Ausgangsstoffe:** Methyltriethoxygerman, D-Ribose, Kaliummethoxid-Lösung, Methanol.

**Durchführung:** 3 mL Methanol werden mit 0.32 mL (1.00 mmol, 3.12 M) Kaliummethoxid-Lösung versetzt, dazu werden 0.30 g (2.00 mmol) D-Ribose gegeben. Anschließend werden zu der Suspension 0.20 mL (1.00 mmol) Methyltriethoxygerman getropft. Nach ca. 10 Minuten entsteht eine farblose Lösung.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = 1.15, 1.74, 2.44$  ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

### 5.8.6 Umsetzung mit D-Xylose

**Ausgangsstoffe:** Methyltriethoxygerman, D-Xylose, Kaliummethoxid-Lösung, 18-Crown-6, Methanol.

**Durchführung:** 0.30 g (2.00 mmol) D-Xylose werden in 3 mL Methanol suspendiert, dazu werden 0.32 mL (1.00 mmol, 3.12 M) Kaliummethoxid-Lösung gegeben, es bildet sich ein weißer Niederschlag, der sich durch Zugabe von 0.26 g (1.00 mmol) 18-Crown-6 teilweise wieder auflöst. Nach Zugabe von 0.20 mL (1.00 mmol) Methyltriethoxygerman entsteht eine farblose Lösung.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = 0.71, 2.47, 2.69, 3.54$  ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

### 5.8.7 Umsetzung mit D-Glucose

**Ausgangsstoffe:** Methyltriethoxygerman, D-(+)-Glucose Monohydrat, Kaliummethoxid-Lösung, Methanol.

**Durchführung:** 0.40 g (2.02 mmol) D-(+)-Glucose Monohydrat werden in 3 mL Methanol aufgeschlämmt, dazu werden 0.32 mL (1.00 mmol, 3.12 M) Kaliummethoxid-Lösung und 0.20 mL (1.00 mmol) Triethoxygerman gegeben, es entsteht eine farblose Lösung, die sich nach einigen Monaten gelb verfärbt.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = 1.54, 2.21, 2.87, 2.95$  ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

### 5.8.8 Umsetzung mit D-Mannose

**Ausgangsstoffe:** Methyltrimethoxysilan, D-Mannose, Kaliummethoxid-Lösung, Methanol.

**Durchführung:** 0.36 g (2.00 mmol) D-Mannose werden in 3 mL Methanol nahezu vollständig gelöst, dazu werden 0.32 mL (1.00 mmol, 3.12 M) Kaliummethoxid-Lösung gegeben, nach Zugabe von 0.20 mL (1.00 mmol) Methyltriethoxygerman entsteht eine fast vollständig klare Lösung, die sich nach einigen Monaten gelb verfärbt. Am Kolbenboden sammelt sich etwas sirupöser Feststoff.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = 1.89$  (CH<sub>3</sub>) ppm.

### 5.8.9 Umsetzung mit D-Ribulose

**Ausgangsstoffe:** Methyltriethoxygerman, D-Ribulose, Kaliummethoxid-Lösung, Methanol.

**Durchführung:** 0.25 g (1.67 mmol) D-Ribulose werden in 3 mL Methanol gelöst, dazu werden 0.27 mL Kaliummethoxid-Lösung (0.85 mmol, 3.12 M) und 0.17 mL (0.85 mmol) Methyltriethoxygerman gegeben. Es entsteht eine farblose Lösung.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = 0.48, 0.58, 1.84, 2.14, 2.25$  (CH<sub>3</sub>) ppm.

### 5.8.10 Umsetzung mit D-Xylulose

**Ausgangsstoffe:** Methyltriethoxygerman, D-Xylulose (0.1 M in H<sub>2</sub>O), Natriumhydroxid, H<sub>2</sub>O.

**Durchführung:** In 5.00 mL D-Xylulose (0.50 mmol, 0.1 M in H<sub>2</sub>O) werden 0.01 g NaOH (0.25 mmol) gelöst, dazu werden 0.04 mL (0.20 mmol) Methyltriethoxygerman getropft. Die Lösung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = 1.96, 2.30, 3.09$  (CH<sub>3</sub>), 64.52, 64.60, 64.63 (C1), 69.84, 69.97, 70.02 (C5), 76.75, 76.88, 77.02, 77.10, 77.36, 77.40 (C3, C4), 104.77, 105.03, 105.41, 105.60 (C2) ppm.

### 5.8.11 Umsetzung mit D-Fructose

**Ausgangsstoffe:** Methyltriethoxygerman, D-Fructose, Kaliummethoxid-Lösung, Methanol.

**Durchführung:** 0.36 g (2.00 mmol) D-Fructose werden in 3 mL Methanol gelöst, dazu werden 0.32 mL (1.00 mmol, 3.12 M) und 0.20 mL (1.00 mmol) Methyltriethoxygerman gespritzt. Die farblose Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta$  = 3.06 ( $\text{CH}_3^{s/s}$ ), 4.17 ( $\text{CH}_3^{s/a}$ ), 5.93 ( $\text{CH}_3^{a/a}$ ), 61.39 (2 C;  $\text{C}6^{s/s}$ ), 61.78 (1 C;  $\text{C}6^{s/a}$ ), 61.98 (2 C;  $\text{C}6^{a/a}$ ), 62.15 (1 C;  $\text{C}6^{s/a}$ ), 65.60 (2 C;  $\text{C}1^{s/s}$ ), 65.80 (2 C;  $\text{C}1^{a/a}$ ), 65.88 (1 C;  $\text{C}1^{s/a}$ ), 65.94 (1 C;  $\text{C}1^{s/a}$ ), 77.68, 77.94, 78.75, 78.80, 79.25, 79.32, 80.37, 80.72, 82.88, 84.09 (18 C; C3, C4, C5), 104.06 (2 C;  $\text{C}2^{a/a}$ ), 104.09 (1 C;  $\text{C}2^{s/a}$ ), 105.34 (2 C;  $\text{C}2^{s/s}$ ), 105.62 (1 C;  $\text{C}2^{s/a}$ ) ppm.

## 5.9 Methylgermanate mit Nucleosiden in Lösung

### 5.9.1 Umsetzung mit Adenosin

**Ausgangsstoffe:** Methyltriethoxygerman, Adenosin, Kaliummethoxid-Lösung, 18-Crown-6, Methanol.

**Durchführung:** In 3 mL absolutem Methanol werden 0.53 g (1.98 mmol) Adenosin suspendiert, dazu werden 0.32 mL (1.00 mmol) Kaliummethoxid-Lösung (1.00 mmol, 3.12 M) und 0.26 g (1.00 mmol) 18-Crown-6 gegeben. Zu der fast klaren Lösung werden 0.20 mL (1.00 mmol) Methyltriethoxygerman gespritzt, es entsteht ein farbloser Niederschlag. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Filtrat wird NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta$  = 2.54 ( $\text{CH}_3^{a/a}$ ), 3.91 ( $\text{CH}_3^{s/a}$ ), 5.33 ( $\text{CH}_3^{s/s}$ ), 62.68 (2 C;  $\text{C}5^{s/s}$ ), 62.77 (1 C;  $\text{C}5^{s/a}$ ), 62.94 (3 C;  $\text{C}5^{s/a/a}$ ), 72.32 (1 C;  $\text{C}3^{s/a}$ ), 72.38 (2 C;  $\text{C}3^{s/s}$ ), 72.76 (1 C;  $\text{C}3^{s/a}$ ), 73.01 (2 C;  $\text{C}3^{a/a}$ ), 76.00 (1 C;  $\text{C}2^{s/a}$ ), 76.09 (2 C;  $\text{C}2^{a/a}$ ), 76.35 (1 C;  $\text{C}2^{s/a}$ ), 76.57 (2 C;  $\text{C}2^{s/s}$ ), 88.01 (2 C;  $\text{C}4^{a/a}$ ), 88.09 (1 C;  $\text{C}4^{s/a}$ ), 88.39 (2 C;  $\text{C}4^{s/s}$ ), 88.44 (1 C;  $\text{C}4^{s/a}$ ), 92.34 (3 C;  $\text{C}1^{a/a/s/a}$ ), 92.52 (1 C;  $\text{C}1^{s/a}$ ), 93.13 (2 C;  $\text{C}1^{s/s}$ ), 119.31 (2 C;  $\text{C}5^{a/a}$ ), 119.52 (2 C;  $\text{C}5^{s/a}$ ), 119.60 (2 C;  $\text{C}5^{s/s}$ ), 140.41 (1 C;  $\text{C}8^{s/a}$ ), 140.45 (1 C;  $\text{C}8^{s/a}$ ), 140.90 (2 C;  $\text{C}8^{a/a}$ ), 141.09 (2 C;  $\text{C}8^{s/s}$ ), 148.23 (2 C;  $\text{C}4^{s/s}$ ), 148.55 (2 C;  $\text{C}4^{a/a}$ ), 148.67 (2 C;  $\text{C}4^{s/a}$ ), 151.64 (2 C;  $\text{C}2^{s/s}$ ), 151.81 (2 C;  $\text{C}2^{s/a}$ ), 151.96 (2 C;  $\text{C}2^{a/a}$ ), 155.98 (3 C;  $\text{C}6^{s/a/s/s}$ ), 156.04 (3 C;  $\text{C}6^{s/a/a/a}$ ) ppm.

### 5.9.2 Umsetzung mit Guanosin

**Ausgangsstoffe:** Methyltriethoxygerman, Guanosin, Kaliummethoxid-Lösung, 18-Crown-6, Methanol.

**Durchführung:** In 3 mL absolutem Methanol werden 0.57 g (2.01 mmol) Guanosin suspendiert, dazu werden 0.32 mL (1.00 mmol) Kaliummethoxid-Lösung (3.12 M)

## 5 Experimenteller Teil

und 0.26 g (1.00 mmol) 18-Crown-6 gegeben. Zu der fast klaren Lösung werden 0.20 mL (1.00 mmol) Methyltriethoxygerman gespritzt, es entsteht ein farbloser Niederschlag. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Der Rückstand wird abfiltriert und die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = 2.52, 4.01$  (3 C;  $\text{CH}_3$ ), 62.82, 62.91, 63.00 (6 C;  $\text{C}5'$ ), 72.44, 72.58, 72.75, 73.04 (6 C;  $\text{C}3'$ ), 75.60, 75.78, 75.93 (6 C;  $\text{C}2'$ ), 87.65, 88.05, 88.09 (6 C;  $\text{C}4'$ ), 92.37, 92.97 (6 C;  $\text{C}1'$ ), 118.09, 118.19 (6 C; C5), 135.97, 136.35, 136.63 (6 C; C8), 150.14, 150.39 (6 C; C4), 158.03, 158.09 (6 C; C2), 164.35, 164.42 (6 C; C6) ppm.

MS (FAB<sup>-</sup>):  $m/z$  (%) = 689 (4) [ $\text{M}^+ + \text{K}$ ], 650 (10) [ $\text{M}^+$ ], 459 (20), 352 (10) [ $\text{GeC}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_8^+$ ], 306 (100) [ $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{KN}_4\text{O}_5^+$ ], 283 (21) [ $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_5^+$ ], 238 (6) [ $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4^+$ ].

### 5.9.3 Umsetzung mit Cytidin

**Ausgangsstoffe:** Methyltriethoxygerman, Cytidin, Kaliummethoxid-Lösung, Methanol.

**Durchführung:** In 3 mL absolutem Methanol werden 0.49 g (2.01 mmol) Cytidin gelöst, dazu werden 0.32 mL (1.00 mmol) Kaliummethoxid-Lösung (3.12 M) gegeben. Zu der Lösung werden 0.20 mL (1.00 mmol) Methyltriethoxygerman gespritzt, die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = 2.30$  ( $\text{CH}_3^{a/a}$ ), 3.90 ( $\text{CH}_3^{s/a}$ ), 5.54 ( $\text{CH}_3^{s/s}$ ), 61.70 (1 C;  $\text{C}5'^{s/a}$ ), 61.76 (2 C;  $\text{C}5'^{s/s}$ ), 61.93 (1 C;  $\text{C}5'^{s/a}$ ), 62.12 (2 C;  $\text{C}5'^{a/a}$ ), 70.54 (1 C;  $\text{C}3'^{s/a}$ ), 70.88 (2 C;  $\text{C}3'^{s/s}$ ), 71.13 (1 C;  $\text{C}3'^{s/a}$ ), 71.60 (2 C;  $\text{C}3'^{a/a}$ ), 76.40 (2 C;  $\text{C}2'^{a/a}$ ), 76.82 (2 C;  $\text{C}2'^{s/s}$ ), 77.11 (1 C;  $\text{C}2'^{s/a}$ ), 77.28 (1 C;  $\text{C}2'^{s/a}$ ), 86.45 (2 C;  $\text{C}4'^{a/a}$ ), 86.73 (1 C;  $\text{C}4'^{s/a}$ ), 86.81 (2 C;  $\text{C}4'^{s/s}$ ), 86.94 (1 C;  $\text{C}4'^{s/a}$ ), 92.40 (1 C;  $\text{C}1'^{s/a}$ ), 92.87 (2 C;  $\text{C}1'^{a/a}$ ), 93.29 (3 C;  $\text{C}1'^{s/s}$ ), 94.26 (1 C;  $\text{C}5^s/a$ ), 94.47 (2 C;  $\text{C}5^s/s$ ), 94.58 (3 C;  $\text{C}5^s/a/a$ ), 141.27 (1 C;  $\text{C}6^s/a$ ), 141.55 (1 C;  $\text{C}6^s/a$ ), 142.09 (2 C;  $\text{C}6^s/s$ ), 142.18 (2 C;  $\text{C}6^a/a$ ), 156.78 (2 C;  $\text{C}2^s/s$ ), 156.92 (1 C;  $\text{C}2^s/a$ ), 156.97 (3 C;  $\text{C}2^s/a/a$ ), 165.98 (2 C;  $\text{C}4^a/a$ ), 166.13 (5 C;  $\text{C}4^s/s$ ) ppm.

MS (FAB<sup>-</sup>):  $m/z$  (%) = 570 (20) [ $\text{M}^+$ ], 459 (20) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_3\text{O}$ ], 306 (80) [ $\text{Ge}_1\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_7^+$ ], 199 (38), 153 (100).

### 5.9.4 Umsetzung mit Uridin

**Ausgangsstoffe:** Methyltriethoxygerman, Uridin, Kaliummethoxid-Lösung, Methanol.

**Durchführung:** In 3 mL absolutem Methanol werden 0.49 g (2.01 mmol) Uridin gelöst, dazu werden 0.32 mL (1.00 mmol) Kaliummethoxid-Lösung (3.12 M) gegeben. Zu der Lösung werden 0.20 mL (1.00 mmol) Methyltriethoxygerman gespritzt, die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = 2.36$  ( $\text{CH}_3^{a/a}$ ), 3.81 ( $\text{CH}_3^{s/a}$ ), 5.52 ( $\text{CH}_3^{s/s}$ ), 61.77 (1 C;  $\text{C}5^{s/a}$ ), 61.83 (2 C;  $\text{C}5^{s/s}$ ), 61.95 (2 C;  $\text{C}5^{a/a}$ ), 62.06 (1 C;  $\text{C}5^{s/a}$ ), 70.76 (2 C;  $\text{C}3^{a/a}$ ), 71.08 (2 C;  $\text{C}3^{s/s}$ ), 71.25 (1 C;  $\text{C}3^{s/a}$ ), 71.67 (1 C;  $\text{C}3^{s/a}$ ), 76.17 (2 C;  $\text{C}2^{a/a}$ ), 76.42 (2 C;  $\text{C}2^{s/s}$ ), 76.58 (1 C;  $\text{C}2^{s/a}$ ), 76.72 (1 C;  $\text{C}2^{s/a}$ ), 86.54 (2 C;  $\text{C}4^{a/a}$ ), 86.98 (3 C;  $\text{C}4^{s/a}$ ), 87.24 (1 C;  $\text{C}4^{s/a}$ ), 91.77 (1 C;  $\text{C}1^{s/a}$ ), 91.89 (2 C;  $\text{C}1^{s/s}$ ), 91.99 (2 C;  $\text{C}1^{a/a}$ ), 92.44 (1 C;  $\text{C}1^{s/a}$ ), 100.97 (1 C;  $\text{C}5^{s/a}$ ), 101.14 (2 C;  $\text{C}5^{s/s}$ ), 101.21 (3 C;  $\text{C}5^{a/a}$ ), 141.24 (1 C;  $\text{C}6^{s/a}$ ), 141.39 (1 C;  $\text{C}6^{s/a}$ ), 141.77 (2 C;  $\text{C}6^{s/s}$ ), 141.92 (2 C;  $\text{C}6^{a/a}$ ), 151.15 (2 C;  $\text{C}2^{s/s}$ ), 151.50 (3 C;  $\text{C}2^{s/a}$ ), 151.63 (1 C;  $\text{C}2^{s/a}$ ), 165.23 (2 C;  $\text{C}4^{s/s}$ ), 165.37 (1 C;  $\text{C}4^{s/a}$ ), 165.40 (1 C;  $\text{C}4^{s/a}$ ), 165.46 (2 C;  $\text{C}4^{a/a}$ ) ppm.

## 5.10 Methylsilicate mit cyclischen Diolen in Lösung

### 5.10.1 Umsetzungen mit 1,4-Anhydroerythritol

**Ausgangsstoffe:** Methyltrimethoxysilan, 1,4-Anhydroerythritol, Kaliummethoxid-Lösung, Methanol.

**Durchführung:** 0.21 g (2.02 mmol) 1,4-Anhydroerythritol werden in 3 mL absolutem Methanol gelöst, es werden in je vier verschiedene Ansätze 0.08 mL (0.25 mmol), 0.16 mL (0.50 mmol), 0.24 mL (0.75 mmol) und 0.32 mL (1.00 mmol) Kaliummethoxid-Lösung gegeben, zu jeder Reaktionslösung spritzt man 0.15 mL (1.00 mmol) Methyltrimethoxysilan. Die Reaktionslösungen rühren zwei Stunden bei Raumtemperatur.

0.25 mmol Base:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -1.08$  ( $\text{CH}_3$ ), 71.05 (Edukt/ 2 C; C2, C3), 71.82 (4 C; C2, C3), 71.89 (Edukt/ 2 C; C1, C4), 75.41 (4 C; C1, C4) ppm.

$^{29}\text{Si}$ -NMR (53.7 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -77.68$  ppm.

0.50 mmol Base:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -1.23$  ( $\text{CH}_3$ ), 71.03 (Edukt/ 2 C; C2, C3), 71.78 (4 C; C2, C3), 71.87 (Edukt/ 2 C; C1, C4), 75.40 (4 C; C1, C4) ppm.

$^{29}\text{Si}$ -NMR (53.7 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -77.86$  ppm.

## 5 Experimenteller Teil

0.75 mmol Base:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -2.82$  ( $\text{CH}_3^{a/a}$ ),  $-1.13$  ( $\text{CH}_3^{s/a}$ ),  $-0.96$  ( $\text{CH}_3^{s/s}$ ), 71.05 (Edukt/ 2 C; C2, C3), 71.51 (6 C;  $\text{C}2^{a/a}_{s/a}$ ,  $\text{C}3^{a/a}_{s/a}$ ), 71.89 (Edukt/ 2 C; C1, C4), 72.01 (2 C;  $\text{C}2^{s/a}$ ,  $\text{C}3^{s/a}$ ), 72.17 (4 C;  $\text{C}2^{s/s}$ ,  $\text{C}3^{s/s}$ ), 75.22 (6 C;  $\text{C}1^{a/a}_{s/a}$ ,  $\text{C}4^{a/a}_{s/a}$ ), 75.70 (6 C;  $\text{C}1^{s/a}_{s/s}$ ,  $\text{C}4^{s/a}_{s/s}$ ) ppm.

$^{29}\text{Si}$ -NMR (53.7 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -77.08^{a/a}$ ,  $-77.91^{s/a}$ ,  $-78.19^{s/s}$  ppm.

1.00 mmol Base:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -2.82$  ( $\text{CH}_3^{a/a}$ ),  $-1.13$  ( $\text{CH}_3^{s/a}$ ),  $-0.96$  ( $\text{CH}_3^{s/s}$ ), 71.05 (Edukt/ 2 C; C2, C3), 71.49 (6 C;  $\text{C}2^{a/a}_{s/a}$ ,  $\text{C}3^{a/a}_{s/a}$ ), 71.92 (Edukt/ 2 C; C1, C4), 72.00 (2 C;  $\text{C}2^{s/a}$ ,  $\text{C}3^{s/a}$ ), 72.17 (4 C;  $\text{C}2^{s/s}$ ,  $\text{C}3^{s/s}$ ), 75.17 (4 C;  $\text{C}1^{a/a}$ ,  $\text{C}4^{a/a}$ ), 75.20 (2 C;  $\text{C}1^{s/a}$ ,  $\text{C}4^{s/a}$ ), 75.60 (4 C;  $\text{C}1^{s/s}$ ,  $\text{C}4^{s/s}$ ), 75.69 (2 C;  $\text{C}1^{s/a}$ ,  $\text{C}4^{s/a}$ ) ppm.

$^{29}\text{Si}$ -NMR (53.7 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -77.13^{a/a}$ ,  $-77.95^{s/a}$ ,  $-78.22^{s/s}$  ppm.

### 5.10.2 Umsetzungen mit *cis*-1,2-Cyclopentandiol

**Ausgangsstoffe:** Methyltrimethoxysilan, *cis*-1,2-Cyclopentandiol, Kaliummethoxid-Lösung, Methanol.

**Durchführung:** 0.20 g (1.96 mmol) *cis*-1,2-Cyclopentandiol werden in 3 mL absolutem Methanol gelöst, es werden in je vier verschiedene Ansätze 0.08 mL (0.25 mmol), 0.16 mL (0.50 mmol), 0.24 mL (0.75 mmol), 0.32 mL (1.00 mmol), 0.64 mL (2.00 mmol), 0.96 mL (3.00 mmol) und 1.28 mL (4.00 mmol) Kaliummethoxid-Lösung (3.12 M) gegeben, zu jeder Reaktionslösung spritzt man 0.15 mL (1.00 mmol) Methyltrimethoxysilan. Die Reaktionslösungen rühren zwei Stunden bei Raumtemperatur.

0.25 mmol Base:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -10.50$ ,  $-8.58$ ,  $-8.49$  (Edukt/  $\text{CH}_3$ ),  $-0.27$  ( $\text{CH}_3$ ), 18.81 (Edukt/ 1 C; C5), 21.42 (2 C; C5), 29.84 (Edukt/ 2 C; C1, C4), 34.71 (4 C; C1, C4), 72.69 (4 C; C2, C3), 73.46 (Edukt/ 2 C; C2, C3) ppm.

$^{29}\text{Si}$ -NMR (53.7 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -38.72$  (Edukt+ $\text{KOCH}_3$ ),  $-47.56$  (Edukt),  $-80.94$  ppm.

0.50 mmol Base:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -10.51$ ,  $-8.59$  (Edukt/  $\text{CH}_3$ ),  $-0.32$  ( $\text{CH}_3$ ), 18.82 (Edukt/ 1 C; C5), 21.41 (2 C; C5), 29.84 (Edukt/ 2 C; C1, C4), 34.72 (4 C; C1, C4), 72.67 (4 C; C2, C3), 73.47 (Edukt/ 2 C; C2, C3) ppm.

## 5 Experimenteller Teil

0.75 mmol Base:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -2.02$  (CH<sub>3</sub>),  $-0.16$  (CH<sub>3</sub>),  $1.93$  (CH<sub>3</sub>),  $18.82$  (Edukt/ 1 C; C5),  $21.42$  (2 C; C5),  $29.86$  (Edukt/ 2 C; C1, C4),  $34.73$  (4 C; C1, C4),  $72.28, 73.07$  (4 C; C2, C3),  $73.49$  (Edukt/ 2 C; C2, C3) ppm.

1.00 mmol Base:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -2.03$  (CH<sub>3</sub>),  $-0.28$  (CH<sub>3</sub>),  $2.04$  (CH<sub>3</sub>),  $18.83$  (Edukt/ 1 C; C5),  $21.42$  (2 C; C5),  $29.87$  (Edukt/ 2 C; C1, C4),  $34.73$  (4 C; C1, C4),  $72.26, 73.10$  (4 C; C2, C3),  $73.49$  (Edukt/ 2 C; C2, C3) ppm.

2.00 mmol Base:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -7.24$  (Edukt/ CH<sub>3</sub>),  $19.02$  (Edukt/ 1 C; C5),  $21.47$  (2 C; C5),  $30.13$  (Edukt/ 2 C; C1, C4),  $34.88$  (4 C; C1, C4),  $72.21, 73.07$  (4 C; C2, C3),  $73.57$  (Edukt/ 2 C; C2, C3) ppm.

3.00 mmol Base:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -7.21$  (Edukt/ CH<sub>3</sub>),  $-0.18$  (CH<sub>3</sub>),  $19.02$  (Edukt/ 1 C; C5),  $21.47$  (2 C; C5),  $30.12$  (Edukt/ 2 C; C1, C4),  $34.88$  (4 C; C1, C4),  $72.24, 73.07$  (4 C; C2, C3),  $73.58$  (Edukt/ 2 C; C2, C3) ppm.

4.00 mmol Base:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -7.40$  (Edukt/ CH<sub>3</sub>),  $-0.23$  (CH<sub>3</sub>),  $18.96$  (Edukt/ 1 C; C5),  $21.41$  (2 C; C5),  $30.21$  (Edukt/ 2 C; C1, C4),  $34.90$  (4 C; C1, C4),  $72.15, 73.05$  (4 C; C2, C3),  $73.56$  (Edukt/ 2 C; C2, C3) ppm.

$^{29}\text{Si}$ -NMR (53.7 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -40.63$  (Edukt),  $-80.93$  ppm.

### 5.10.3 Umsetzung mit *cis*-1,2-Cyclohexandiol

**Ausgangsstoffe:** Methyltrimethoxysilan, *cis*-1,2-Cyclohexandiol, Kaliummethoxid-Lösung, Methanol.

**Durchführung:** 3 mL Methanol werden mit 0.32 mL (1.00 mmol, 3.12 M) Kaliummethoxid-Lösung versetzt, dazu werden 0.23 g (1.98 mmol) *cis*-1,2-Cyclohexandiol gegeben. Anschließend werden in die Lösung 0.15 mL (1.00 mmol) Methyltrimethoxysilan getropft und eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -10.37$  (Edukt/ CH<sub>3</sub>),  $21.22, 21.56$  (C4/C5),  $29.51, 30.59$  (C3/C6),  $68.96, 70.35$  (C1/C2) ppm.

$^{29}\text{Si}$ -NMR (53.7 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -38.80, -40.79, -47.66$  (Edukt),  $-84.59$  ppm.

## 5.11 Methylsilicate mit Methylpentosiden in Lösung

### 5.11.1 Umsetzung mit Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid

**Ausgangsstoffe:** Methyltrimethoxysilan, Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid, Kaliummethoxid-Lösung, Methanol.

**Durchführung:** In 3 mL absoluten Methanol werden 0.33 g (2.01 mmol) Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid und 0.32 mL (1.00 mmol) Kaliummethoxid-Lösung (3.12 M) gegeben. Zu der Reaktionslösung werden 0.15 mL (1.00 mmol) Methyltrimethoxysilan getropft, es entsteht eine farblose Lösung.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -2.65$  (CH<sub>3</sub>),  $-1.22$  (CH<sub>3</sub><sup>s/a</sup>),  $-0.70$  (CH<sub>3</sub>), 53.55 (6 C; C6), 63.70, 63.74, 63.79 (6 C; C5), 72.74, 73.01, 73.07, 73.29 (6 C; C3), 76.64, 76.67, 77.30, 77.34 (6 C; C2), 88.37, 88.45, 88.80, 88.90 (6 C; C4), 110.46, 110.69, 111.21, 111.29 (6 C; C1) ppm.

$^{29}\text{Si}$ -NMR (53.7 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -40.60$  (Edukt),  $-74.31$ ,  $-75.49$ ,  $-75.87$ ,  $-76.86$ ,  $-77.91$ ,  $-78.36$  ppm.

### 5.11.2 Umsetzung mit Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid

**Ausgangsstoffe:** Methyltrimethoxysilan, Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid, Kaliummethoxid-Lösung, 18-Crown-6, Methanol.

**Durchführung:** In 3 mL absoluten Methanol werden 0.33 g (2.01 mmol) Methyl- $\beta$ -D-ribofuranosid, 0.32 mL (1.00 mmol) Kaliummethoxid-Lösung (3.12 M) und 0.26 g (1.00 mmol) 18-Crown-6 gegeben. Zu der entstandenen Suspension werden 0.15 mL (1.00 mmol) Methyltrimethoxysilan gespritzt, es entsteht eine farblose Lösung.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -10.42$  (Edukt/ CH<sub>3</sub>),  $-1.36$ ,  $-1.21$  (CH<sub>3</sub>), 54.15, 54.34 (C6), 61.26, 62.69, 63.29 (C5), 66.33, 66.59, 66.77, 66.85, 66.99, 69.22, 69.29, 71.04 (C2, C3, C4), 101.61, 101.93, 102.05 (C1) ppm.

$^{29}\text{Si}$ -NMR (53.7 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -38.81$ ,  $-40.77$ ,  $-47.63$  (Edukt),  $-81.97$ ,  $-82.27$ ,  $-82.64$  ppm.

### 5.11.3 Umsetzung mit Methyl- $\beta$ -L-arabinopyranosid

**Ausgangsstoffe:** Methyltrimethoxysilan, Methyl- $\beta$ -L-arabinopyranosid, Kaliummethoxid-Lösung, 18-Crown-6, Methanol.

**Durchführung:** In 3 mL absoluten Methanol werden 0.33 g (2.01 mmol) Methyl- $\beta$ -L-arabinopyranosid, 0.32 mL (1.00 mmol) Kaliummethoxid-Lösung (3.12 M) und 0.26 g (1.00 mmol) 18-Crown-6 gegeben. Zu der entstandenen Suspension werden 0.15 mL (1.00 mmol) Methyltrimethoxysilan gespritzt, es entsteht eine farblose Lösung.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -10.41$  (Edukt/  $\text{CH}_3$ ),  $-1.25$ ,  $0.92$ ,  $1.70$  ( $\text{CH}_3$ ),  $54.09$ ,  $54.20$  (C6),  $61.55$ ,  $61.73$ ,  $62.37$  (C5),  $68.28$ ,  $68.45$ ,  $68.87$ ,  $69.14$ ,  $69.39$ ,  $70.07$ ,  $70.39$ ,  $70.94$ ,  $71.33$ ,  $71.66$ ,  $71.89$  (C2, C3, C4),  $99.93$ ,  $100.18$ ,  $100.42$  (C1) ppm.

$^{29}\text{Si}$ -NMR (53.7 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -38.84$ ,  $-40.75$ ,  $-47.66$  (Edukt),  $-82.82$ ,  $-82.98$ ,  $-83.74$  ppm.

### 5.11.4 Umsetzung mit Methyl- $\beta$ -D-xylopyranosid

**Ausgangsstoffe:** Methyltrimethoxysilan, Methyl- $\beta$ -D-xylopyranosid, Kaliummethoxid-Lösung, 18-Crown-6, Methanol.

**Durchführung:** In 3 mL absolutem Methanol werden 0.33 g (2.01 mmol) Methyl- $\beta$ -D-xylopyranosid 0.32 mL (1.00 mmol) Kaliummethoxid-Lösung (3.12 M) und 0.26 g (1.00 mmol) 18-Crown-6 gegeben. Zu der entstandenen Suspension werden 0.15 mL (1.00 mmol) Methyltrimethoxysilan gespritzt, es entsteht eine klare Lösung, die sich über Nacht gelb verfärbt.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -10.47$  (Edukt/  $\text{CH}_3$ ),  $55.43$  (Edukt/ C6),  $65.42$  (Edukt/ C5),  $69.82$  (Edukt/ C4),  $73.30$  (Edukt/ C2),  $76.61$  (Edukt/ C3),  $104.47$  (Edukt/ C1) ppm.

$^{29}\text{Si}$ -NMR (53.7 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -38.89$ ,  $-40.96$ ,  $-47.72$  (Edukt) ppm.

## 5.12 Methylsilicate mit Monosacchariden in Lösung

Ein Großteil der unten angegebenen NMR-Daten beschränkt sich auf die Resonanzen der Methylgruppe, eine genauere Zuordnung der übrigen Signale war in diesen Fällen nicht zweifelsfrei möglich.

### 5.12.1 Umsetzung mit D-Erythrose

**Ausgangsstoffe:** Methyltrimethoxysilan, D-Erythrose, Kaliummethoxid-Lösung, Methanol.

**Durchführung:** Ca. 0.4 mmol D-Erythrose werden in 1 mL Methanol gelöst. Zu der

gelblichen Lösung werden 0.06 mL (0.20 mmol, 3.12 M) Kaliummethoxid-Lösung gegeben. Danach werden 0.03 mL (0.20 mmol) Methyltrimethoxysilan zugetropft und die Lösung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -0.79$  (CH<sub>3</sub>) ppm.

### 5.12.2 Umsetzung mit D-Threose

**Ausgangsstoffe:** Methyltrimethoxysilan, D-Threose (0.1065 M in H<sub>2</sub>O), Kaliumhydroxid, destilliertes Wasser.

**Durchführung:** 3.75 mL (0.40 mmol) D-Threose (0.1065 M in H<sub>2</sub>O) werden mit 0.1 mL (2 M) Kaliumhydroxidlösung versetzt, dazu werden 0.03 mL (0.20 mmol) Methyltrimethoxysilan gegeben. Die farblose Lösung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Innerhalb von zwei Tagen trübt sich die Lösung leicht.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -5.10, -4.81$  (CH<sub>3</sub>) ppm.

### 5.12.3 Umsetzung mit L-Arabinose

**Ausgangsstoffe:** Methyltrimethoxysilan, L-Arabinose, Kaliummethoxid-Lösung, Methanol.

**Durchführung:** 3 mL Methanol werden mit 0.32 mL (1.00 mmol, 3.12 M) Kaliummethoxid-Lösung versetzt, dazu werden 0.30 g (2.00 mmol) L-Arabinose gegeben. Anschließend werden zu der Suspension 0.15 mL (1.00 mmol) Methyltrimethoxysilan getropft. Nach ca. 10 Minuten entsteht eine farblose Lösung.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -0.95, -0.90, -0.72, -0.50, 0.22, 0.61, 0.94$  (CH<sub>3</sub>) ppm.

$^{29}\text{Si}$ -NMR (53.7 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -79.75, -79.16, -79.05, -78.70, -78.34, -77.84, -76.14, -75.90$  ppm.

### 5.12.4 Umsetzung mit D-Lyxose

**Ausgangsstoffe:** Methyltrimethoxysilan, D-(-)-Lyxose, Kaliummethoxid-Lösung, Methanol.

**Durchführung:** 3 mL Methanol werden mit 0.32 mL (1.00 mmol, 3.12 M) Kaliummethoxid-Lösung versetzt, dazu werden 0.30 g (2.00 mmol) D-(-)-Lyxose gegeben. Anschließend werden zu der Suspension 0.15 mL (1.00 mmol) Methyltrimethoxysilan

getropft. Nach ca. 10 Minuten entsteht eine farblose Lösung.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -2.11, -1.23, -1.02, -0.93, -0.90, -0.50, -0.33, 0.03, 0.49, 1.02$  ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{29}\text{Si}$ -NMR (53.7 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -79.18, -78.92, -78.02, -77.66$  ppm.

### 5.12.5 Umsetzung mit D-Ribose

**Ausgangsstoffe:** Methyltrimethoxysilan, D-Ribose, Kaliummethoxid-Lösung, Methanol.

**Durchführung:** 3 mL Methanol werden mit 0.32 mL (1.00 mmol, 3.12 M) Kaliummethoxid-Lösung versetzt, dazu werden 0.30 g (2.00 mmol) D-Ribose gegeben. Anschließend werden zu der Suspension 0.15 mL (1.00 mmol) Methyltrimethoxysilan getropft. Nach ca. 10 Minuten entsteht eine farblose Lösung.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -1.13, -0.92, -0.85, -0.47, 0.01$  ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{29}\text{Si}$ -NMR (53.7 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -77.71, -77.18, -76.29, -76.01, -75.20$  ppm.

### 5.12.6 Umsetzung mit D-Xylose

**Ausgangsstoffe:** Methyltrimethoxysilan, D-Xylose, Kaliummethoxid-Lösung, 18-Crown-6, Methanol.

**Durchführung:** 0.30 g (2.00 mmol) D-Xylose werden in 3 mL Methanol suspendiert, dazu werden 0.32 mL (1.00 mmol, 3.12 M) Kaliummethoxid-Lösung gegeben, es bildet sich ein weißer Niederschlag, der sich durch Zugabe von 0.26 g (1.00 mmol) 18-Crown-6 teilweise wieder auflöst. Nach Zugabe von 0.15 mL (1.00 mmol) Trimethoxysilan erhält man eine farblose Lösung, nach ca. 1.5 Stunden fällt im Reaktionskolben ein Niederschlag aus. Im NMR-Rohr bleibt die Lösung klar.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -1.05, -0.97, -0.22, -0.02, 0.04, 1.29$  ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{29}\text{Si}$ -NMR (53.7 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -79.82, -79.34, -79.10, -78.34, -78.18, -78.01$  ppm.

### 5.12.7 Umsetzung mit D-Glucose

**Ausgangsstoffe:** Methyltrimethoxysilan, D-(+)-Glucose Monohydrat, Kaliummethoxid-Lösung, 18-Crown-6, Methanol.

**Durchführung:** 0.40 g (2.02 mmol) D-(+)-Glucose Monohydrat werden in 3 mL Methanol aufgeschlämmt, dazu werden 0.32 mL (1.00 mmol, 3.12 M) Kaliummethoxid-Lösung gegeben, es bildet sich ein weißer Niederschlag, der sich auch durch Zugabe von 0.26 g (1.00 mmol) 18-Crown-6 nicht wieder auflöst. Nach Zugabe von 0.15 mL (1.00 mmol) Trimethoxysilan erhält man eine farblose Suspension, die sich nach einigen Tagen langsam gelb färbt.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -0.92, 0.40, 0.86, 1.21, 2.92$  (CH<sub>3</sub>) ppm.

$^{29}\text{Si}$ -NMR (53.7 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -77.33, -77.63, -77.79, -77.99, -78.12, -78.59, -78.90$  ppm.

### 5.12.8 Umsetzung mit D-Mannose

**Ausgangsstoffe:** Methyltrimethoxysilan, D-Mannose, Kaliummethoxid-Lösung, Methanol.

**Durchführung:** 0.36 g (2.00 mmol) D-Mannose werden in 3 mL Methanol nahezu vollständig gelöst, dazu werden 0.32 mL (1.00 mmol, 3.12 M) Kaliummethoxid-Lösung gegeben, nach Zugabe von 0.15 mL (1.00 mmol) Methyltrimethoxysilan entsteht eine fast vollständig klare Lösung.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -0.59, -0.53$  (CH<sub>3</sub>) ppm.

$^{29}\text{Si}$ -NMR (53.7 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -77.97, -77.87, -77.51, -76.98, -76.54, -76.29$  ppm.

### 5.12.9 Umsetzung mit D-Ribulose

**Ausgangsstoffe:** Methyltrimethoxysilan, D-Ribulose, Kaliummethoxid-Lösung, Methanol.

**Durchführung:** 0.25 g (1.67 mmol) D-Ribulose werden in 3 mL Methanol gelöst, dazu werden 0.27 mL (0.85 mmol, 3.12 M) Kaliummethoxid-Lösung gegeben, nach Zugabe von 0.12 mL (0.85 mmol) Methyltrimethoxysilan entsteht eine leicht gelbliche Lösung.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -0.85, -0.15$  (CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>29</sup>Si-NMR (53.7 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -79.19, -77.68, -77.39, -76.84, -76.68, -76.49, -75.71$  ppm.

### 5.12.10 Umsetzung mit D-Xylulose

**Ausgangsstoffe:** Methyltrimethoxysilan, D-Xylulose, Kaliummethoxid-Lösung, Methanol.

**Durchführung:** Ca. 3 mmol D-Xylulose werden in 3 mL Methanol gelöst, dazu werden 0.32 mL (1.00 mmol, 3.12 M) Kaliummethoxid-Lösung und 0.15 mL (1.00 mmol) Methyltrimethoxysilan gegeben. Die dunkelgelbe Lösung rührt eine Stunde bei Raumtemperatur.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.5 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -0.94, -0.35, 1.01$  (CH<sub>3</sub>) ppm.

### 5.12.11 Umsetzung mit D-Fructose

**Ausgangsstoffe:** Methyltrimethoxysilan, D-Fructose, Kaliummethoxid-Lösung, Methanol.

**Durchführung:** 0.36 g (2.00 mmol) D-Fructose werden in 3 mL Methanol gelöst, dazu werden 0.32 mL (1.00 mmol, 3.12 m) und 0.15 mL (1.00 mmol) Methyltrimethoxysilan gespritzt. Die farblose Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (67.9 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -0.23$  (CH<sub>3</sub><sup>a/a</sup>), 1.11 (CH<sub>3</sub><sup>s/a</sup>), 3.12 (CH<sub>3</sub><sup>s/s</sup>), 61.95, 62.16, 62.38 (6 C; C6), 65.35, 65.38, 65.87 (6 C; C1), 77.73, 77.97, 78.62, 78.79, 79.47, 79.67, 80.25, 80.35, 80.82, 80.98, 85.08, 86.17 (18 C; C3, C4, C5), 104.73 (2 C; C2<sup>s/s</sup>), 104.83 (1 C; C2<sup>s/a</sup>), 106.65 (2 C; C2<sup>a/a</sup>), 107.10 (1 C; C2<sup>s/a</sup>) ppm.

<sup>29</sup>Si-NMR (53.7 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -77.93, -76.79, -76.49$  ppm.

## 5.13 Methylsilicate mit Nucleosiden in Lösung

### 5.13.1 Umsetzung mit Adenosin

**Ausgangsstoffe:** Methyltrimethoxysilan, Adenosin, Kaliummethoxid-Lösung, Methanol.

**Durchführung:** In 3 mL absolutem Methanol werden 0.53 g (1.98 mmol) Adenosin

## 5 Experimenteller Teil

suspendiert, dazu werden 0.32 mL (1.00 mmol) Kaliummethoxid-Lösung (3.12 M) gegeben. Zu der Reaktionsmischung werden 0.15 mL (1.00 mmol) Methyltrimethoxysilan gespritzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Filtrat wird NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -1.77$  ( $\text{CH}_3^{a/a}$ ), 0.53 ( $\text{CH}_3^{s/a}$ ), 3.00 ( $\text{CH}_3^{s/s}$ ), 62.05 (Edukt/ 1 C; C5'), 62.56 (3 C; C5'<sup>s/s</sup>/<sub>s/a</sub>), 62.67 (1 C; C5'<sup>s/a</sup>), 62.73 (2 C; C5'<sup>a/a</sup>), 71.18 (Edukt/ 1 C; C3'), 72.22 (1 C; C3'<sup>s/a</sup>), 72.51 (2 C; C3'<sup>s/s</sup>), 72.61 (1 C; C3'<sup>s/a</sup>), 72.88 (2 C; C3'<sup>a/a</sup>), 74.24 (Edukt/ 1 C; C2'), 76.71 (2 C; C2'<sup>a/a</sup>), 76.74 (1 C; C2'<sup>s/a</sup>), 77.24 (1 C; C2'<sup>s/s</sup>), 77.37 (2 C; C2'<sup>s/s</sup>), 86.68 (Edukt/ 1 C; C4'), 87.86 (2 C; C4'<sup>a/a</sup>), 87.98 (1 C; C4'<sup>s/a</sup>), 88.27 (2 C; C4'<sup>s/s</sup>), 88.48 (1 C; C4'<sup>s/a</sup>), 89.91 (Edukt/ 1 C; C1'), 92.41 (2 C; C1'<sup>s/s</sup>), 92.54 (1 C; C1'<sup>s/a</sup>), 92.95 (2 C; C1'<sup>a/a</sup>), 93.24 (1 C; C1'<sup>s/a</sup>), 119.16 (2 C; C5<sup>a/a</sup>), 119.34 (2 C; C5<sup>s/a</sup>), 119.50 (2 C; C5<sup>s/s</sup>), 140.10 (1 C; C8<sup>s/a</sup>), 140.19 (2 C; C8<sup>s/s</sup>), 140.41 (Edukt/ 1 C; C8), 140.48 (1 C; C8<sup>s/a</sup>), 140.56 (2 C; C8<sup>a/a</sup>), 148.33 (2 C; C4<sup>a/a</sup>), 148.40 (2 C; C4<sup>s/s</sup>), 148.50 (1 C; C4<sup>s/a</sup>), 148.62 (1 C; C4<sup>s/a</sup>), 151.84 (1 C; C2<sup>s/a</sup>), 151.89 (1 C; C2<sup>s/a</sup>), 152.00 (2 C; C2<sup>s/s</sup>), 152.04 (2 C; C2<sup>a/a</sup>), 155.89 (1 C; C6<sup>s/a</sup>), 155.94 (2 C; C6<sup>a/a</sup>), 155.98 (1 C; C6<sup>s/a</sup>), 156.06 (2 C; C6<sup>s/s</sup>) ppm.

### 5.13.2 Umsetzung mit Guanosin

**Ausgangsstoffe:** Methyltrimethoxysilan, Guanosin, Kaliummethoxid-Lösung, 18-Crown-6, Methanol.

**Durchführung:** In 7 mL absolutem Methanol werden 0.57 g (2.01 mmol) Guanosin suspendiert, dazu werden 0.32 mL (1.00 mmol) Kaliummethoxid-Lösung (3.12 M) und 0.26 g (1.00 mmol) 18-Crown-6 gegeben. Zu der Suspension werden über eine Spritze 0.15 mL (1.00 mmol) Methyltrimethoxysilan gegeben. Die Suspension rührt drei Stunden bei Raumtemperatur, das Filtrat wird NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -5.73$  (Edukt/ 3 C; CH<sub>3</sub>), 62.46 (Edukt/ 1 C; C5'), 62.92, 63.17 (6 C; C5'), 71.71 (Edukt/ 1 C; C3'), 73.25, 73.34, 76.02 (13 C; C2', C3'), 86.76, 87.60, 87.69, 88.09, 88.13 (7 C; C1'), 89.85, 93.54, 93.83 (7 C; C4'), 118.71, 188.76 (7 C; C5), 135.75 (Edukt/ 1 C; C8), 136.27, 136.33 (6 C; C8), 150.17 (7 C; C4), 159.14, 159.66 (7 C; C2), 165.97, 166.70 (7 C; C6) ppm.

$^{29}\text{Si}$ -NMR (53.7 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -75.10, -76.35, -77.09$  ppm.

**MS** (FAB<sup>-</sup>):  $m/z$  (%) = 643 (1) [M+K<sup>+</sup>-3], 603 (9) [M<sup>+</sup>-3].

### 5.13.3 Umsetzung mit Cytidin

**Ausgangsstoffe:** Methyltrimethoxysilan, Cytidin, Kaliummethoxid-Lösung, Methanol.

**Durchführung:** In 3 mL absolutem Methanol werden 0.49 g (2.01 mmol) Cytidin gelöst, dazu werden 0.32 mL (1.00 mmol) Kaliummethoxid-Lösung (3.12 M) gegeben. Zu der Reaktionslösung werden 0.15 mL (1.00 mmol) Methyltrimethoxysilan gespritzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -1.93$  ( $\text{CH}_3^{a/a}$ ), 0.52 ( $\text{CH}_3^{s/a}$ ), 3.16 ( $\text{CH}_3^{s/s}$ ), 60.55 (Edukt/ 1 C; C5'), 61.89 (1 C; C5' $^{s/a}$ ), 61.93 (4 C; C5' $^{a/a}$  $_{s/s}$ ), 62.07 (1 C; C5' $^{s/a}$ ), 69.34 (Edukt/ 1 C; C3'), 71.29 (2 C; C3' $^{a/a}$ ), 71.50 (1 C; C3' $^{s/a}$ ), 71.77 (2 C; C3' $^{s/s}$ ), 72.00 (1 C; C3' $^{s/a}$ ), 74.80 (Edukt/ 1 C; C2'), 76.96 (1 C; C2' $^{a/a}$ ), 77.32 (2 C; C2' $^{s/s}$ ), 77.63 (2 C; C2' $^{s/a}$ ), 78.00 (1 C; C2' $^{s/a}$ ), 84.35 (Edukt/ 1 C; C4'), 86.95 (1 C; C4' $^{a/a}$ ), 87.19 (1 C; C4' $^{s/a}$ ), 87.32 (2 C; C4' $^{s/s}$ ), 87.49 (2 C; C4' $^{s/a}$ ), 90.64, 93.10, 93.67, 94.02, 94.08, 94.22, 94.38, 94.45 (Edukt/ 2 C; C1', C5)(6 C; C1')(6 C; C5), 141.25 (1 C; C6 $^{s/a}$ ), 141.43 (2 C; C6 $^{a/a}$ ), 142.13 (1 C; C6 $^{s/a}$ ), 142.31 (2 C; C6 $^{s/s}$ ), 156.60–157.00 (6 C; C2), 165.98 (1 C; C4 $^{s/a}$ ), 166.06 (1 C; C4 $^{s/a}$ ), 166.11 (4 C; C4 $^{s/a}$  $_{s/a}$ ) ppm.

### 5.13.4 Umsetzung mit Uridin

**Ausgangsstoffe:** Methyltrimethoxysilan, Uridin, Kaliummethoxid-Lösung, 18-Crown-6, Methanol.

**Durchführung:** In 3 mL absolutem Methanol werden 0.49 g (2.01 mmol) Uridin nahezu vollständig gelöst, dazu werden 0.32 mL (1.00 mmol) Kaliummethoxid-Lösung (3.12 M) und 0.26 g (1.00 mmol) 18-Crown-6 gegeben. Zu der fast klaren Lösung werden 0.15 mL (1.00 mmol) Methyltrimethoxysilan gespritzt, es entsteht eine klare Lösung, die über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wird.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, Methanol, 25 °C):  $\delta = -1.06$  ( $\text{CH}_3^{a/a}$ ), 1.01 ( $\text{CH}_3^{s/a}$ ), 3.49 ( $\text{CH}_3^{s/s}$ ), 61.32 (Edukt/ 1 C; C5'), 62.47 (6 C; C5'), 71.80–72.30 (2 C; C3' $^{s/s}$ ), 71.91 (1 C; C3' $^{s/a}$ ), 71.97 (1 C; C3' $^{s/a}$ ), 72.20 (2 C; C3' $^{a/a}$ ), 74.40 (Edukt/ 1 C; C2'), 76.52 (2 C; C2' $^{a/a}$ ), 76.67 (1 C; C2' $^{s/a}$ ), 76.96 (2 C; C2' $^{s/s}$ ), 77.02 (1 C; C2' $^{s/a}$ ), 84.99 (Edukt/ 1 C; C4'), 87.33 (2 C; C4' $^{a/a}$ ), 87.52 (1 C; C4' $^{s/a}$ ), 87.59 (2 C; C4' $^{s/s}$ ), 87.71 (1 C; C4' $^{s/a}$ ), 90.14 (Edukt/ 1 C; C1'), 93.35 (2 C; C1' $^{s/s}$ ), 93.52 (1 C; C1' $^{s/a}$ ), 93.71 (2 C; C1' $^{a/a}$ ), 93.86 (1 C; C1' $^{s/a}$ ), 101.50 (3 C; C5 $^{a/a}$  $_{s/a}$ ), 101.56 (1 C; C5 $^{s/a}$ ), 101.62 (2 C; C5 $^{s/s}$ ), 101.70 (Edukt/ 1 C; C5), 140.94 (Edukt/ 1 C; C6), 142.27 (2 C; C6 $^{s/s}$ ), 142.55 (2 C; C6 $^{s/a}$ ), 142.88 (2 C; C6 $^{a/a}$ ), 152.59 (2 C; C2 $^{s/s}$ ), 152.79 (1 C; C2 $^{s/a}$ ), 152.92 (3 C; C2 $^{s/a}$  $_{a/a}$ ), 154.41 (Edukt/ 1 C; C2), 167.44 (2 C; C4 $^{s/s}$ ), 167.66 (1 C; C4 $^{s/a}$ ), 167.81 (3 C; C4 $^{s/a}$  $_{a/a}$ ), 169.50 (Edukt/ 1 C; C4) ppm.

## 5.14 Kristallstrukturbestimmung

Kristalle wurden in Paraffinöl polarisationsoptisch geprüft und für Tieftemperaturmessungen mit Lithelen-Schliff fett, für Raumtemperaturmessungen mit Zweikomponentenkleber an einem Glasfaden fixiert. Die röntgenographischen Messungen wurden an einem IPDS-Flächendetektor (*Stoe*) bzw. CCD-Flächendetektor (*Enraf-Nonius*) durchgeführt (Mo-K $\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\lambda = 71.073$  pm). Die Temperaturregelung wurde durch einen kalten Stickstoffstrom gewährleistet.

Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-97,<sup>81</sup> SIR97<sup>82</sup>). Mittels Differenz-Fourier-Rechnungen (SHELXL-97<sup>83</sup>) wurden die Strukturen mit vollständiger Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F_o^2 - F_c^2$  verfeinert.

Zur Berechnung der Abstände und Winkel diente das Programm PLATON,<sup>84</sup> zur graphischen Darstellung der Kristallstrukturen die Programme ORTEP<sup>85</sup> und SCHA-KAL.<sup>86</sup> Bei Kristallen geringer Größe wurde auf eine Absorptionskorrektur verzichtet. Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen sind den entsprechenden Tabellen (Tabellen 6.2, 6.3, 6.4 und 6.5) im Anhang zu entnehmen. Die dort angegebenen Güteparameter der Strukturverfeinerung sind wie folgt definiert:

$$R(F) = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad R_{int} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o \rangle^2|}{\sum F_o^2} \quad (5.1)$$

$$R_w(F^2) = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}} \quad S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{N_{hkl} - N_{Parameter}}} \quad (5.2)$$

Der Wichtungsfaktor  $w$  wird folgendermaßen beschrieben:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP} \quad (5.3)$$

mit

$$P = \frac{\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2}{3} \quad (5.4)$$

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

## 5 Experimenteller Teil

Die in den CIFs (*crystallographic information files*) angegebenen  $U_{iso}$ - und  $U_{ij}$ -Werte sind definiert über die isotropen Auslenkungsparameter beziehungsweise anisotropen Auslenkungstensoren der allgemeinen Form  $T = -(\ln(f) - \ln(f_o))$  ( $f$ : Atomfaktor,  $f_o$ : Atomfaktor bezogen auf ruhende Atome) mit:

$$T_{aniso} = -2\pi^2 \left( \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^* \right) \quad T_{iso} = 8\pi^2 U_{iso} \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2} \quad (5.5)$$

Der Koeffizient  $U_{eq}$  ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors definiert:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left( \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^* \right) \quad (5.6)$$

$shift/error_{max}$  gibt die maximale Parameterverschiebung dividiert durch die Standardabweichung im letzten Verfeinerungszyklus an. Der Wert der maximalen Restelektronendichte nach dem letzten Verfeinerungszyklus wird mit max. Restdichte bezeichnet. Mit Hilfe des  $x$ -Parameters nach Flack konnte die Chiralität der eingesetzten Liganden überprüft beziehungsweise bestätigt werden.

## 6 Anhang

### 6.1 Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

**Tabelle 6.1:** Übersicht über die Kurzbezeichnungen der im Archiv des Arbeitskreises Prof. Dr. P. Klüfers hinterlegten Strukturen.

Verbindung	Archivierungskürzel
1 {Ge( <i>cis</i> -CptdH <sub>-2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub>	h063
2 Ge(OCH <sub>3</sub> )(AnErytH <sub>-2</sub> ) (AnErytH <sub>-1</sub> )	hn025
3 Ge(EthdH <sub>-2</sub> ) <sub>2</sub> (Ethd) <sub>2</sub>	in164
4 Ge(BchxdH <sub>-2</sub> ) <sub>2</sub>	kn164
5 K <sub>2</sub> [Ge <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (D-Thre1,2,3,4H <sub>-4</sub> ) <sub>2</sub> ] · 2CH <sub>3</sub> OH · 2H <sub>2</sub> O	in410
6 K <sub>2</sub> [Ge <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (L-Thre1,2,3,4H <sub>-4</sub> ) <sub>2</sub> ] · (18c6)	jn017
7 K <sub>2</sub> [Ge <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (Xylt1,2,3,4H <sub>-4</sub> ) <sub>2</sub> ] · 2(18c6) · 1.67H <sub>2</sub> O	kn092

## 6 Anhang

**Tabelle 6.2:** Angaben zu den Strukturbestimmungen von **1** und **2**.

	{Ge( <i>cis</i> -CptdH <sub>-2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ( <b>1</b> )	Ge(OCH <sub>3</sub> )(AnErytH <sub>-2</sub> ) (AnErytH <sub>-1</sub> ) ( <b>2</b> )
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> GeO <sub>7</sub>
<i>M<sub>r</sub></i> /g mol <sup>-1</sup>	545.68	308.83
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /Å	10.188(2)	5.7318(3)
<i>b</i> /Å	10.804(2)	9.6753(5)
<i>c</i> /Å	9.5510(19)	10.5215(6)
$\alpha$ /°	90	73.873(2)
$\beta$ /°	93.98(3)	88.491(2)
$\gamma$ /°	90	84.679(3)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	1048.8(4)	558.11(5)
<i>Z</i>	2	2
$\rho_{\text{ber}}$ /g cm <sup>-3</sup>	1.7280(7)	1.83774(16)
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	2.912	2.767
Kristallgröße/mm	0.18 × 0.18 × 0.13	0.32 × 0.10 × 0.06
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Stoe IPDS	KappaCCD
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Anode	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.75	4.125
$\theta$ -Bereich/°	2.00–26.03	3.57–27.37
Reflexe für Metrik	3652	12085
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Reflexe gemessen	7075	8609
unabh. Reflexe	1903	2497
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0840	0.0629
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.1007	0.0633
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	1201	2236
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.0277, 0	0.0572, 11.5464
Verfeinerung	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>
Extinktionsparameter	–	0.030(7)
Parameter	136	156
<i>restraints</i>	0	0
<i>R</i> ( <i>F</i> <sub>obs</sub> )	0.0353	0.0841
<i>R<sub>w</sub></i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.0718	0.2426
<i>S</i>	0.798	1.215
<i>shift</i> / <i>error</i> <sub>max</sub>	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å <sup>-3</sup>	0.564	3.150 <sup>b</sup>
min. Restdichte/e Å <sup>-3</sup>	–0.562	–0.824

<sup>a</sup> Die Lagen und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei *U*<sub>iso</sub> an das Trägeratom gekoppelt ist.

<sup>b</sup> Restelektronendichte liegt 1.9 Å vom Germaniumatom entfernt.

## 6 Anhang

**Tabelle 6.3:** Angaben zu den Strukturbestimmungen von **3** und **4**.

	Ge(EthdH <sub>-2</sub> ) <sub>2</sub> (Ethd) <sub>2</sub> ( <b>3</b> )	Ge(BchxdH <sub>-2</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>4</b> )
Summenformel	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> GeO <sub>8</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> GeO <sub>4</sub>
<i>M<sub>r</sub></i> /g mol <sup>-1</sup>	316.89	465.18
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /Å	4.9200(3)	11.1879(2)
<i>b</i> /Å	7.2620(4)	11.2119(2)
<i>c</i> /Å	8.6030(5)	18.9091(4)
$\alpha$ /°	71.866(3)	103.0354(10)
$\beta$ /°	85.030(3)	94.0217(9)
$\gamma$ /°	84.270(4)	90.0585(9)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	290.15(3)	2304.75(8)
<i>Z</i>	1	4
$\rho_{\text{ber}}$ /g cm <sup>-3</sup>	1.80183(19)	1.34065(5)
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	2.669	1.356
Kristallgröße/mm	0.14 × 0.04 × 0.03	0.20 × 0.14 × 0.06
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.050	3.025
$\theta$ -Bereich/°	3.24–27.50	3.20–25.00
Reflexe für Metrik	12790	9580
Absorptionskorrektur	numerisch	multiscan
Transmissionsfaktoren	0.7876–0.9366	–
Reflexe gemessen	4802	15265
unabh. Reflexe	1301	8073
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0742	0.0393
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0610	0.0567
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	1274	6413
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0, 0.2669	0.0761, 5.9672
Verfeinerung	a	a
Parameter	81	523
<i>restraints</i>	0	0
<i>R</i> ( <i>F</i> <sub>obs</sub> )	0.0339	0.0648
<i>R</i> <sub>w</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.0723	0.1680
<i>S</i>	1.083	1.069
<i>shift</i> / <i>error</i> <sub>max</sub>	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å <sup>-3</sup>	0.451	2.365 <sup>b</sup>
min. Restdichte/e Å <sup>-3</sup>	-1.269	-0.853

<sup>a</sup> Die Lagen und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei *U*<sub>iso</sub> an das Trägeratom gekoppelt ist.

<sup>b</sup> Restelektronendichte liegt 1.4 Å von O18 entfernt.

## 6 Anhang

**Tabelle 6.4:** Angaben zu den Strukturbestimmungen von 5 und 6.

	K <sub>2</sub> [Ge <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (D-Thre1,2,3,4H <sub>-4</sub> ) <sub>2</sub> ] · 2CH <sub>3</sub> OH · 2H <sub>2</sub> O (5)	K <sub>2</sub> [Ge <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (L-Thre1,2,3,4H <sub>-4</sub> ) <sub>2</sub> ] · (18c6) (6)
Summenformel	C <sub>10</sub> H <sub>26</sub> Ge <sub>2</sub> K <sub>2</sub> O <sub>14</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> Ge <sub>2</sub> K <sub>2</sub> O <sub>16</sub>
$M_r / \text{gmol}^{-1}$	593.72	785.98
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1$	$P2_12_12$
$a / \text{Å}$	7.82170(10)	10.7389(2)
$b / \text{Å}$	14.2404(3)	14.2634(2)
$c / \text{Å}$	8.9102(2)	9.9422(2)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	96.4130(10)	90
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{Å}^3$	986.24(3)	1522.88(5)
Z	2	2
$\rho_{\text{ber}} / \text{g cm}^{-3}$	1.99934(6)	1.71407(6)
$\mu / \text{mm}^{-1}$	3.538	2.319
Kristallgröße/mm	$0.21 \times 0.18 \times 0.10$	$0.18 \times 0.15 \times 0.10$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	3.750	4.125
$\theta$ -Bereich/ $^\circ$	3.29–27.48	3.14–27.49
Reflexe für Metrik	12769	8991
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	–	0.7300–0.8387
Reflexe gemessen	15790	16579
unabh. Reflexe	4402	3485
$R_{\text{int}}$	0.0491	0.0336
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0390	0.0322
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	4168	3265
$x, y$ (Wichtung)	0.0742, 0.8311	0.0195, 0.2606
Verfeinerung	a	a
Flack-Parameter	0.005(12)	–0.008(7)
Parameter	231	192
<i>restraints</i>	2	0
$R_w(F^2)$	0.1077	0.0492
S	1.039	1.057
$\text{shift} / \text{error}_{\text{max}}$	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$	0.929	0.198
min. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$	–0.930	–0.339

<sup>a</sup> Die Lagen und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei  $U_{\text{iso}}$  an das Trägeratom gekoppelt ist.

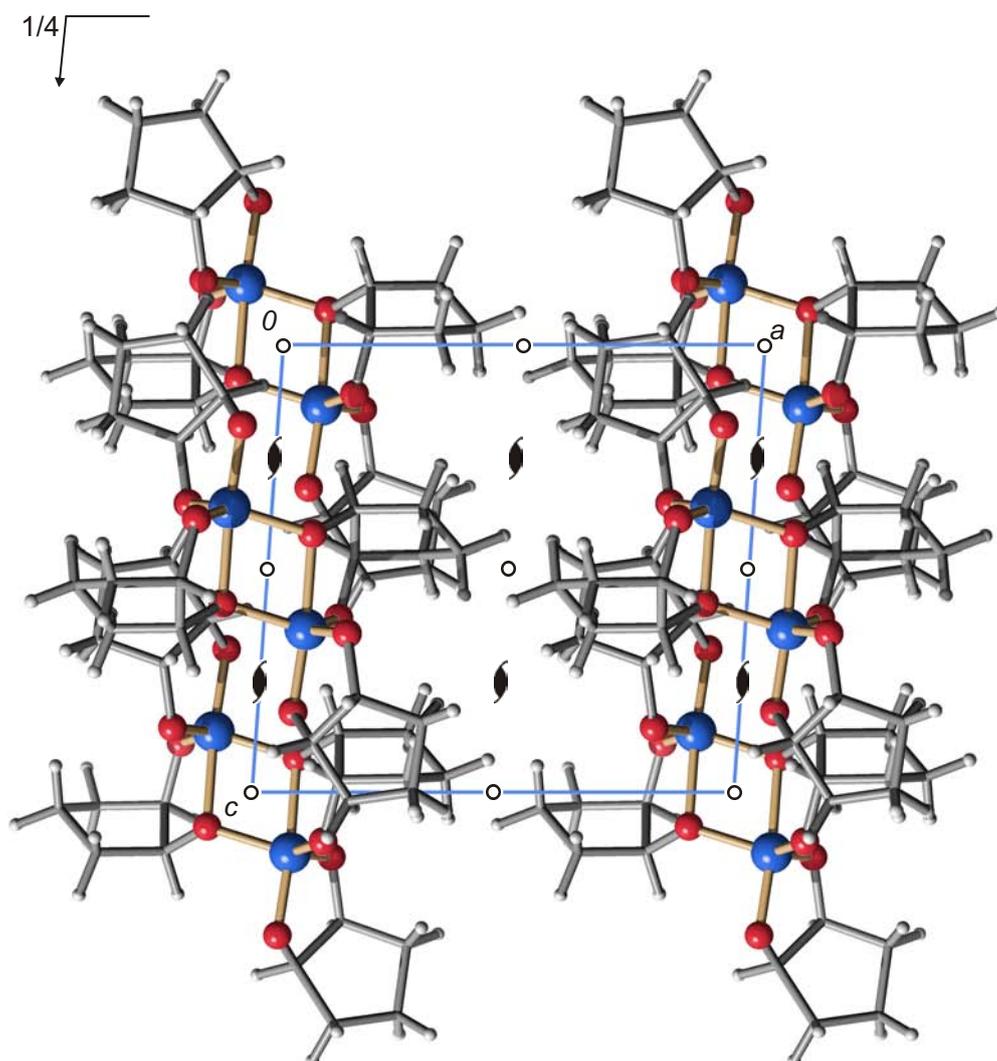
## 6 Anhang

**Tabelle 6.5:** Angaben zu der Strukturbestimmung von 7.

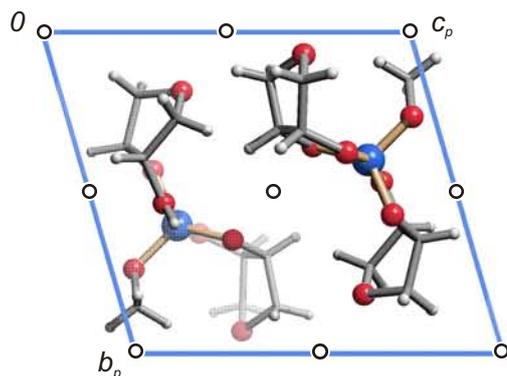
	K <sub>2</sub> [Ge <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (Xylt <sub>1,2,3,4</sub> H <sub>-4</sub> ) <sub>2</sub> ] · 2(18c6) · 1.67H <sub>2</sub> O (7)
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>69.35</sub> Ge <sub>2</sub> K <sub>2</sub> O <sub>25.68</sub>
$M_r$ /g mol <sup>-1</sup>	1112.55
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>C m c 2</i> <sub>1</sub>
$a$ /Å	18.1779(3)
$b$ /Å	11.2331(2)
$c$ /Å	23.6216(4)
$V$ /Å <sup>3</sup>	4823.39(14)
$Z$	4
$\rho_{\text{ber}}$ /g cm <sup>-3</sup>	1.53208(4)
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	1.503
Kristallgröße/mm	0.15 × 0.10 × 0.07
Temperatur/K	200(2)
Diffraktometer	'KappaCCD'
Strahlung	MoK $\alpha$
Anode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	3.025
$\theta$ -Bereich/°	3.35–27.45
Reflexe für Metrik	3050
Absorptionskorrektur	keine
Reflexe gemessen	5388
unabh. Reflexe	5388
$R_{\text{int}}$	0.057
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0276
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	4735
$x, y$ (Wichtung)	0.0447; 8.9879
Verfeinerung	<sup>a</sup>
Flack-Parameter	0.0(2)
Parameter	327
<i>restraints</i>	1
$R(F_{\text{obs}})$	0.0450
$R_w(F^2)$	0.1112
$S$	1.080
<i>shift/error</i> <sub>max</sub>	0.001
max. Restdichte/e Å <sup>-3</sup>	0.501
min. Restdichte/e Å <sup>-3</sup>	-0.536

<sup>a</sup> Die Lagen und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei  $U_{\text{iso}}$  an das Trägeratom gekoppelt ist.

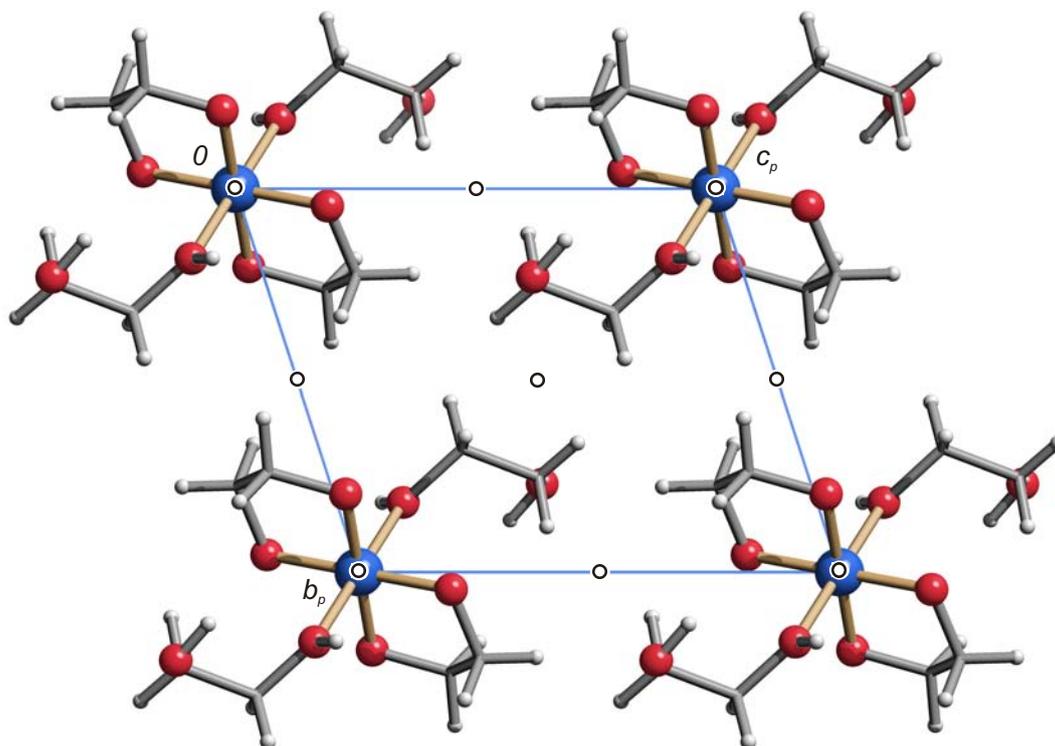
## 6.2 Abbildungen zu den Kristallstrukturen



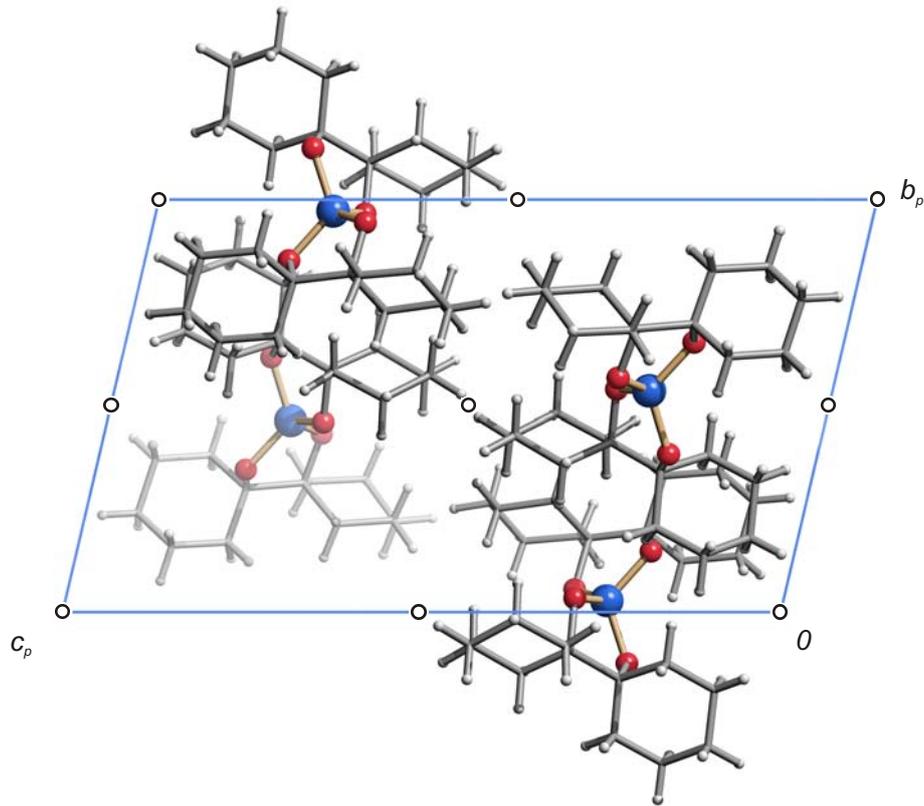
**Abbildung 6.1:** Die Kristallstruktur von  $\{\text{Ge}(\text{cis-CptdH}_{-2})_2\}_2$  (1) mit Blickrichtung entlang  $[0\bar{1}0]$ . Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe  $P2_1/c$  eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Germanium (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau).



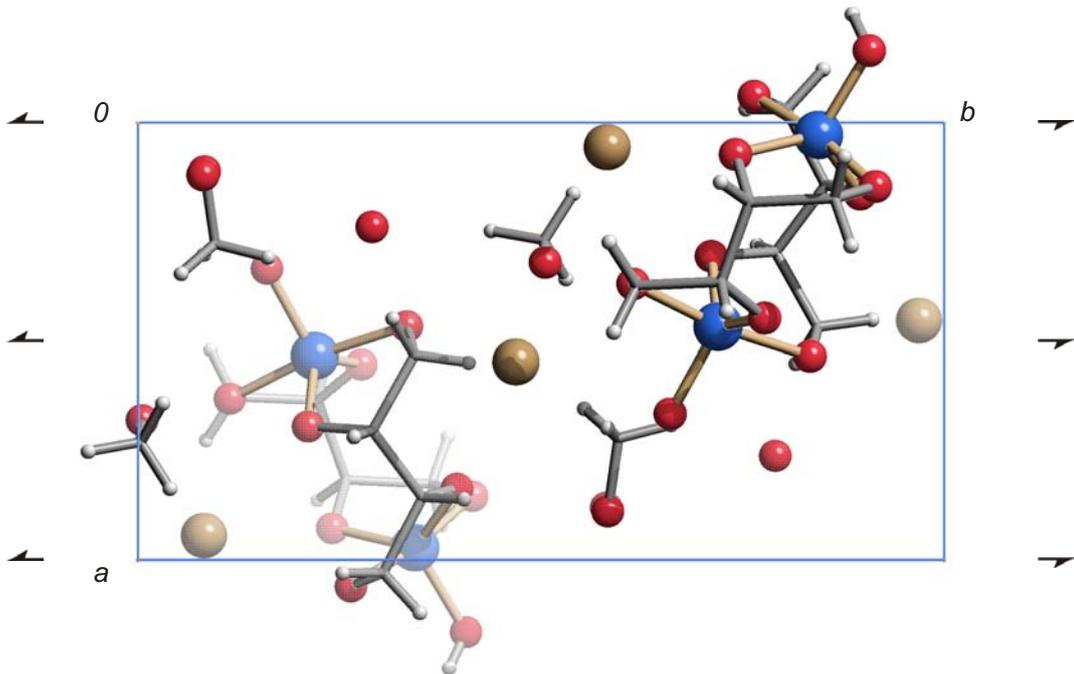
**Abbildung 6.2:** Die Kristallstruktur von  $\text{Ge}(\text{OCH}_3)(\text{AnErytH}_{-2})(\text{AnErytH}_{-1})$  (2) mit Blickrichtung entlang  $[\bar{1}00]$ . Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe  $P\bar{1}$  eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Germanium (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau).



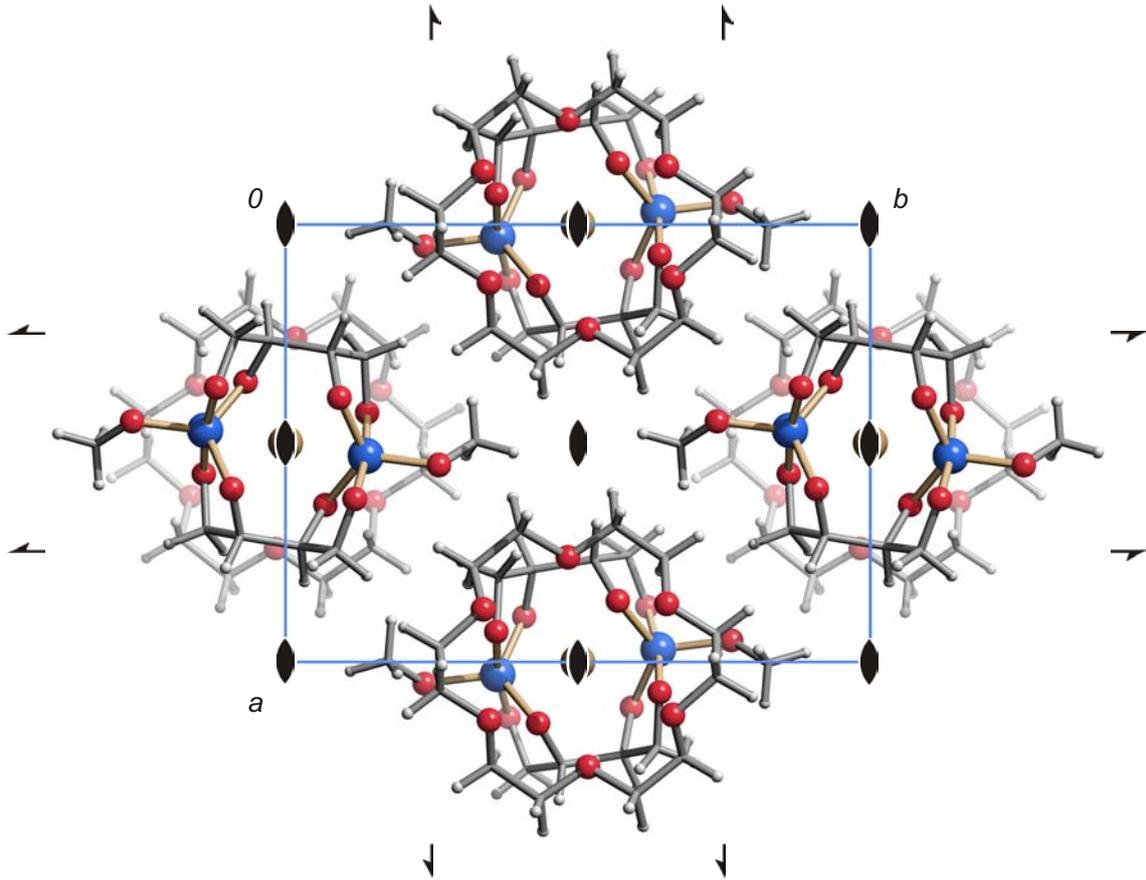
**Abbildung 6.3:** Die Kristallstruktur von  $\text{Ge}(\text{EthdH}_{-2})_2(\text{Ethd})_2$  (3) mit Blickrichtung entlang  $[\bar{1}00]$ . Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe  $P\bar{1}$  eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Germanium (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau).



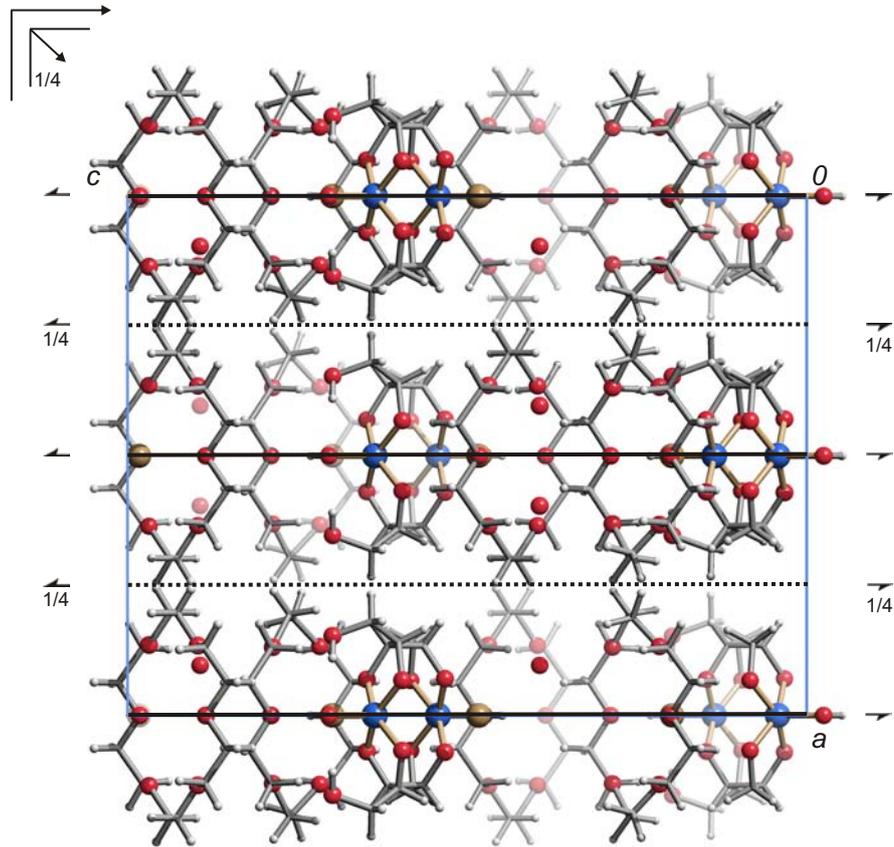
**Abbildung 6.4:** Die Kristallstruktur von  $\text{Ge}(\text{BchxdH}_{-2})_2$  (4) mit Blickrichtung entlang  $[\bar{1}00]$ . Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe  $P\bar{1}$  eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Germanium (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau).



**Abbildung 6.5:** Die Kristallstruktur von  $\text{K}_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\text{D-Thre1,2,3,4H-4})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (5) mit Blickrichtung entlang  $[00\bar{1}]$ . Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe  $P2_1$  eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Germanium (blau), Sauerstoff (rot), Kalium (braun), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau).



**Abbildung 6.6:** Die Kristallstruktur von  $\text{K}_2[\text{Ge}_2(\text{OCH}_3)_2(\text{L-Thre1,2,3,4H-4})_2] \cdot (18\text{c6})$  (6) mit Blickrichtung entlang  $[00\bar{1}]$ . Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe  $P2_12_12$  eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Germanium (blau), Sauerstoff (rot), Kalium (braun), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau).



**Abbildung 6.7:** Die Kristallstruktur von  $\text{K}_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\text{Xylt}_{1,2,3,4}\text{H}_{-4})_2] \cdot 2(18\text{c}6) \cdot 1.67\text{H}_2\text{O}$  (7) mit Blickrichtung entlang  $[0\bar{1}0]$ . Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe  $Cmc2_1$  eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Germanium (blau), Sauerstoff (rot), Kalium (braun), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau). Der Übersichtlichkeit wegen wird auf die Darstellung des zweiten fehlgeordneten Xylits verzichtet.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] K. Feyaerts, M. Van Sande, H. Guislain, *Freiberger Forschungshefte A* **1987**, 767, 17–28.
- [2] J. Satgé, J. Escudié, J. Barrau, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 283–319.
- [3] I. Omae, *Applications of Organometallic Compounds*, John Wiley & Sons Ltd. **1998**, S. 165 f.
- [4] J. Satgé, *Actualité Chimique* **2004**, 272, 31–33.
- [5] F. Rijkens, G. J. van der Kerk, A. Manten, A. K. Sijpesteijn, *Nature* **1964**, 201, 736.
- [6] M. Tsutsui, N. Kakimoto, D. D. Axtell, H. Oikawa, K. Asai, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 8287–8289.
- [7] M. Nanjo, T. Sasage, K. Mochida, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 667, 135–142.
- [8] C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter **1999**, S. 155 f.
- [9] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie-Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Walter de Gruyter **1995**, S. 449 f.
- [10] K. Benner, Dissertation, Universität Karlsruhe, **1999**.
- [11] P. Klüfers, K. Benner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625(4), 541–543.
- [12] J. Schuhmacher, Dissertation, Universität Karlsruhe, **1996**.
- [13] P. Klüfers, J. Ihringer, K. Benner, D. Marinov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5818–5822, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5950–5954.
- [14] R. Müller, L. Heinrich, *Chem. Ber.* **1962**, 95(9), 2276–2279.
- [15] H. Lavyssière, G. Dousse, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 137(3), C37–C42.
- [16] H. Lavyssière, G. Dousse, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1990**, 53(1–4), 411–22.
- [17] R. H. Cragg, M. Nazery, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 71, 225.

## 7 Literaturverzeichnis

- [18] H. Lavayssière, G. Dousse, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1991**, 63(3–4), 341–7.
- [19] E. Michels, W. P. Neumann, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 2455.
- [20] G. Dousse, H. Lavayssière, J. Satgé, *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.* **1989**, 19(1), 49–74.
- [21] S. Mazières, H. Lavayssière, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 252(1-2), 25–32.
- [22] A. C. Sau, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **1981**, 20(12), 4129–35.
- [23] A. C. Sau, R. O. Day, R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102(27), 7972–7973.
- [24] R. R. Holmes, R. O. Day, A. C. Sau, C. A. Poutasse, J. M. Holmes, *Inorg. Chem.* **1985**, 24(2), 193–199.
- [25] R. R. Holmes, R. O. Day, *Inorg. Chem.* **1986**, 25(5), 600–6.
- [26] H.-C. Chiang, S.-F. Hwang, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1995**, 51(7), 1258–1260.
- [27] R. Tacke, J. Sperlich, *Chem. Ber.* **1994**, 127(4), 643–6.
- [28] R. Tacke, J. Heermann, *Organometallics* **1997**, 16(26), 5648–5652.
- [29] M. Pathak, R. Bohra, R. C. Mehrotra, I.-P. Lorenz, H. Piotrowski, *J. Chem. Res.* **2004**, 377–380.
- [30] N. Jorgensen, T. J. R. Weakley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 10, 2051–2.
- [31] L. Martin, S. S. Turner, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9(11), 2731–2736.
- [32] P. A. W. Dean, I. G. Dance, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2001**, 57(9), 1030–1031.
- [33] C. M. S. Yoder, J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 163–164.
- [34] R. J. P. Corriu, G. Cerveau, C. Chuit, C. Reye, *Organometallics* **1988**, 7, 786–787.
- [35] J. Parr, A.M.Z. Slawin, J. D. Woollins, D. J. Williams, *Polyhedron* **1994**, 13, 3261–3263.
- [36] G. I. Kurnevich, V. B. Vishnevskii, *J. Appl. Spectrosc. (Engl. transl.)* **1970**, 3, 1201.
- [37] H.-C. Chiang, M. H. Wang, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1993**, 49(2), 244–246.

## 7 Literaturverzeichnis

- [38] H.-C. Chiang, S.-F. Hwang, *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications* **1996**, C52(1), 31–33.
- [39] G. R. Willey, U. Somasunderam, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 315(2), 191–195.
- [40] S. S. Karlov, E. Kh. Lermontova, M. V. Zabalov, A. A. Selina, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, M. Yu. Antipin, G. S. Zaitseva, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4879–4886.
- [41] C. Y. Wong, J. D. Woollins, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 130(1–2), 175–241.
- [42] J. J. Zuckerman, *J. Chem. Soc.* **1962**, 873–876.
- [43] D. Schomburg, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 65, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 52.
- [44] J. J. Zuckerman, W. Bibber, C. L. Barnes, D. van der Helm, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 501–502, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 498–499.
- [45] W. Höhle, U. Dettlaff-Weglikowska, L. Walz, H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 623–624, *Angew. Chem.* **1989**, 101(5), 615–617.
- [46] R. Müller, L. Heinrich, *Chem. Ber.* **1961**, 94(8), 1943–1951.
- [47] C. L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1205–1210.
- [48] C. L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3170–3171.
- [49] F. P. Boer, J. J. Flynn, J. W. Turley, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 6973–6977.
- [50] D. Schomburg, *Z. Naturforsch.* **1982**, 37B, 195.
- [51] D. Schomburg, *Z. Naturforsch.* **1983**, 38B, 938.
- [52] R. Tacke, R. Bertermann, A. Biller, O. Dannappel, M. Pulm, R. Willeke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 5, 795–805.
- [53] R. Tacke, C. Burschka, J. Heermann, I. Richter, B. Wagner, R. Willeke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 9, 2211–2215.
- [54] R. Tacke, R. Bertermann, C. Burschka, S. Dragota, M. Penka, I. Richter, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14493–14505.
- [55] R. Tacke, M. Pulm, I. Richter, B. Wagner, R. Willeke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 2169–2177.
- [56] R. Tacke, M. Muhleisen, P. G. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1186–1188.
- [57] M. Muhleisen, R. Tacke, *Chem. Ber.* **1994**, 127(9), 1615–1617.

## 7 Literaturverzeichnis

- [58] R. R. Holmes, R. O. Day, J. J. Harland, A. C. Sau, J. M. Holmes, *Organometallics* **1984**, *3*, 341–347.
- [59] K. C. K. Swamy, V. Chandrasekhar, J. J. Harland, J. M. Holmes, R. O. Day, R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2341–2348.
- [60] P. Klüfers, X. Kästele, F. Kopp, J. Schuhmacher, M. Vogt, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6326–6346.
- [61] F. Kopp, Dissertation, LMU München, **2006**.
- [62] E. Hey-Hawkins, U. Dettlaff-Weglikowska, D. Thiery, H. G. von Schnering, *Polyhedron* **1992**, *11*, 1789–1794.
- [63] W. Dilthey, *Chem. Ber.* **1903**, *36*, 923–930.
- [64] A. Rosenheim, W. Loewenstamm, L. Singer, *Chem. Ber.* **1903**, *36*, 1833–1839.
- [65] A. Rosenheim, O. Sorge, *Chem. Ber.* **1920**, *53*, 932–939.
- [66] J. J. Flynn, F. P. Boer, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*(21), 5756–5761.
- [67] R. J. P. Corriu, A. Boudin, G. Cerveau, C. Chuit, C. Reye, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 473–474.
- [68] R. J. P. Corriu, A. Boudin, G. Cerveau, C. Chuit, C. Reye, *Organometallics* **1988**, *7*(5), 1165–1171.
- [69] J. A. Cella, J. D. Cargioli, E. A. Williams, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 13–17.
- [70] M. Bootz, Dissertation, LMU München, **2003**.
- [71] J. A. Pople, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354–1358.
- [72] R. Tacke, J. Heermann, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*(8), 2070–2072.
- [73] P. Collins, R. Ferrier, *Monosaccharides-Their Chemistry and Their Roles in Natural Products*, Wiley New York **1995**, S. 41.
- [74] A. S. Serianni, E. L. Clark, R. Barker, *Carbohydr. Res.* **1979**, *72*, 79–91.
- [75] P. Klüfers, F. Kopp, M. Vogt, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4538–4545.
- [76] M. Vogt, Dissertation, LMU München, **2003**.
- [77] C. Vogler, Diplomarbeit, LMU München, **2002**.
- [78] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart **1995**, S. 99.

## 7 Literaturverzeichnis

- [79] K. Bock, C. Pedersen, *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry* **1983**, 41, 27–66.
- [80] X. Kästele, *unveröffentlichte Ergebnisse* **2006**.
- [81] G. M. Sheldrick, SHELXS 97: „A Program for the Solution of Crystal Structures from Diffraction Data“, Universität Göttingen, **1997**.
- [82] A. Altomare, M. C. Burla, G. M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, SIR 97: „A Program for automatic solution and refinement of crystal structures“, Campus Universitario, Bari, **1997**.
- [83] G. M. Sheldrick, SHELXL 97: „A Program for Crystal Structure Determination“, Universität Göttingen, **1997**.
- [84] A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1990**, 46, 34.
- [85] C. K. Johnson, M. N. Burnett, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 30, 565.
- [86] E. Keller, SCHAKAL 99, „A Fortran Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models“, Universität Freiburg, **1999**.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name	Constance Maria Vogler
Geburtsdatum	15. August 1977
Geburtsort	Kösching
Staatsangehörigkeit	deutsch
E-mail	constance.vogler@gmx.de

## Schulbildung

09.1983–07.1987	Grund- und Teil-Hauptschule Gerolfing
09.1987–07.1996	Katharinen-Gymnasium Ingolstadt
30.06.1996	Abschluß Allgemeine Hochschulreife

## Hochschulbildung

11.1996–10.1997	LMU München Grundstudium im Fach Chemie
11.1997–10.1998	Ruhr-Universität Bochum Grundstudium im Fach Chemie
10.1998	Diplom-Vorprüfung
11.1998–09.2001	LMU München Hauptstudium im Fach Chemie Nebenfach: Polymerchemie
01.2002	Diplom-Hauptprüfung
04.2002–10.2002	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. P. Klüfers Abschluß Diplom Chemiker
seit 11.2002	Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. P. Klüfers

## Berufstätigkeit

seit 11.2002	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Department Chemie und Biochemie der LMU München
--------------	---

## **Posterpräsentation**

Metal-Carbohydrate Coordination, J. Ihringer, P. Klüfers, O. Labisch, C. Vogler, *6<sup>th</sup> Carbohydrate Bioengineering Meeting, 2005*, Barcelona, Spanien.

Methylsilicate and Methylgermanate Coordination Compounds with Nucleoside Ligands, P. Klüfers, C. Vogler, *1<sup>st</sup> European Chemistry Congress, 2006*, Budapest, Ungarn.