

Übergangsmetallkomplexe von Kohlenhydratderivaten

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2007

vorgelegt von
Ulrich Heber

Tag der mündlichen Prüfung 15. Oktober 2007

Dekan Prof. Dr. L. Wesemann

1. Berichterstatter Prof. Dr. Th. Ziegler

2. Berichterstatter Prof. Dr. L. Wesemann

Meiner Familie und Ines
in Liebe und Dankbarkeit gewidmet

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. Th. Ziegler für die Überlassung des interessanten Themas sowie die hervorragende Betreuung dieser Arbeit und die vielen Freiheiten bei der Bearbeitung des Themas.

Herrn Dr. G. Lemanski für die Unterstützung, Diskussionsbereitschaft sowie für das Korrekturlesen.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Ziegler für die gute Atmosphäre und gute Zusammenarbeit.

Meinen Praktikanten für das Nachziehen der Edukte.

Frau P. Krüger und Frau A. Just für die Durchführung der Elementaranalysen.

Den Herren H. Bartholomä und R. Müller für die Aufnahme der FAB-Massenspektren.

Herrn. G. Nicholson für die Messung der FT-ICR-Massenspektren.

Frau Dipl. Chem. Sonja Tragl für die Messungen und Rechnungen der Einkristalle.

Der Firma SOHENA GmbH für die finanzielle Unterstützung.

Meiner Familie, ganz besonders meinen Eltern, die mir dieses Studium ermöglicht haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Allgemeiner Teil	3
2.1	(η^6 -Aren)-Cr(CO) ₃ -Komplexe in der organischen Synthese	3
2.1.1	Allgemeine Eigenschaften von (η^6 -Aren)-Cr(CO) ₃ -Komplexen	3
2.1.2	Aktivierung des aromatischen Rings	4
2.1.2.1	Nucleophile Substitution am aromatischen Ring . . .	4
2.1.2.2	Lithiierung des aromatischen Rings	5
2.1.3	Aktivierung der benzylichen Position	6
2.1.4	Stereochemie	6
2.1.5	Aren-Chromtricarbonyl-Komplexe in der Katalyse	8
2.2	Synthese von Chromtricarbonylkomplexen	9
2.2.1	Direkte Komplexierung	9
2.2.2	Komplexierung in inerten Lösungsmitteln	9
2.2.3	Umkomplexierung durch Ligandenaustausch	9
2.2.4	Komplexierung von Pyridin	10
2.2.5	Dekomplexierung	10
2.2.6	Nomenklatur	10
2.3	Spektroskopische Daten von Chromkomplexen	12
2.3.1	NMR-Spektren	12
2.3.2	IR-Spektren	12
2.4	Nicht-klassische Wasserstoffbrückenbindungen	12
2.5	Synthese von Phenylglycosiden	13
2.5.1	Aktivierung mit <i>p</i> -Toluolsulfonsäure	14
2.5.2	Reaktion unter Phasen-Transfer-Katalyse (PTC)	14
2.5.3	C-Glucoside	16

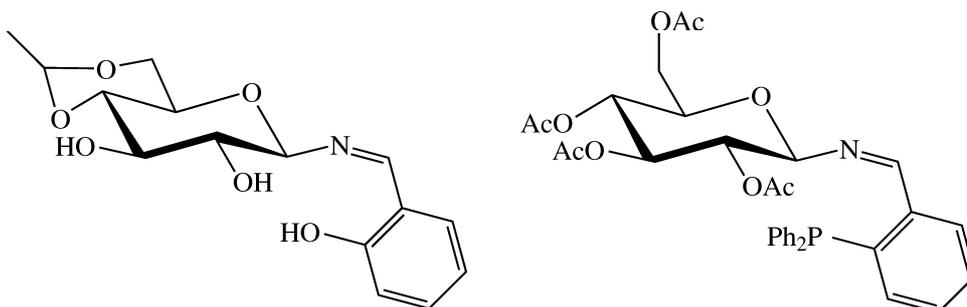
2.5.4	α -Phenyl- <i>O</i> -Glucoside	16
2.5.5	<i>O</i> -Glycosylierung von Hydroxypyridinen	17
2.5.6	<i>N</i> -Glucoside	17
2.5.7	Enzymatische Spaltung von Phenyl- β - <i>D</i> -Glucosiden	18
2.6	Übergangsmetallkomplexe mit stickstoff- und sauerstoffhaltigen Li- ganden	19
2.6.1	Zweizählige Liganden	19
2.6.2	Glucosamin als Ligand von Übergangsmetallen	20
2.6.3	Übergangsmetallkomplexe von Terpyridin	22
3	Ergebnisse und Diskussion	23
3.1	Kohlenhydrat-Aren-Chromtricarbonyl-Komplexe	23
3.1.1	Synthesen	23
3.1.1.1	Chrom-Komplexe von Phenyl- <i>O</i> -Glucosiden	23
3.1.1.2	Komplexierung von Verbindung 4	26
3.1.1.3	Chromkomplexe mit anderen Heteroatomen	27
3.1.1.4	<i>N</i> - und <i>S</i> -Glucoside	29
3.1.1.5	Synthese chiraler Komplexe	30
3.1.1.6	Enzymspaltung von Verbindung 14	33
3.1.2	Kristallstrukturen	35
3.1.2.1	Referenzdaten von Aren-Chromtricarbonylkomplexen und α - <i>D</i> -Glucose	35
3.1.2.2	Kristallstruktur von Tricarbonyl[(2',3',4',6'-tetra- <i>O</i> - acetyl- β - <i>D</i> -glucopyranosyloxymethyl)- η^6 -benzol]chrom (6)	38
3.1.2.3	Kristallstruktur von Tricarbonyl[(2',3',4',6'-tetra- <i>O</i> - acetyl- α - <i>D</i> -glucopyranosyloxymethyl)- η^6 -benzol]chrom (7)	42

3.1.2.4	Kristallstruktur von Tricarbonyl[(2',3',4',6'-tetra- <i>O</i> -acetyl- β -D-glucopyranosyloxy)- η^6 -benzol]chrom (8) . . .	43
3.1.2.5	Kristallstruktur von Tricarbonyl[(2',3',4',6'-tetra- <i>O</i> -acetyl- β -D-glucopyranosyl)- η^6 -benzol]chrom (9)	47
3.1.2.6	Kristallstruktur von Tricarbonyl[(2',3',4',6'-tetra- <i>O</i> -acetyl- α -D-glucopyranosyloxy)- η^6 -benzol]chrom (11)	49
3.1.2.7	Kristallstruktur von Tricarbonyl[(2',3',4',6'-tetra- <i>O</i> -methyl- β -D-glucopyranosyloxy)- η^6 -benzol]chrom (16)	51
3.1.2.8	Kristallstruktur von Tricarbonyl[(2',3',4',6'-tetra- <i>O</i> -acetyl- β -D-glucopyranosylthio)- η^6 -benzol]chrom (27)	52
3.1.2.9	Kristallstrukturen der Verbindungen 29a und 29b . . .	53
3.1.3	NMR- und IR-Spektren	58
3.2	Substituierte Glucosaminderivate als potentielle zweizählige Liganden	59
3.3	ÜM-Komplexe von kohlenhydratsubstituiertem Terpyridin	64
3.3.1	Synthesen	64
3.3.2	NMR-Spektren	68
4	Experimenteller Teil	71
4.1	Synthese der Verbindungen aus Kap. 3.1	74
4.2	Synthese der Verbindungen aus Kap. 3.2	95
4.3	Synthese der Verbindungen aus Kap. 3.3	103
5	Zusammenfassung	107
6	Anhang	113
6.1	Kristallstrukturdaten Verbindung 6	113
6.2	Kristallstrukturdaten Verbindung 7	126
6.3	Kristallstrukturdaten Verbindung 8	134
6.4	Kristallstrukturdaten Verbindung 9	142

6.5	Kristallstrukturdaten Verbindung 11	150
6.6	Kristallstrukturdaten Verbindung 16	158
6.7	Kristallstrukturdaten Verbindung 27	165
6.8	Kristallstrukturdaten Verbindung 29a	173
6.9	Kristallstrukturdaten Verbindung 29b	181
6.10	Bezifferung der Verbindungen	189
6.11	Abkürzungen	193
7	Literaturverzeichnis	197

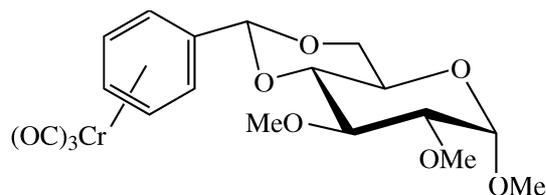
1 Einleitung und Aufgabenstellung

Kohlenhydratmoleküle sind als Vertreter des sog. "chiral pools"^[1,2] nicht nur Ausgangsstoffe für die Synthese chiraler Verbindungen, sondern finden in den letzten Jahren gehäuft Anwendung als chirale Liganden von Übergangsmetallen.^[3] Zur Komplexierung von beispielsweise Zink, Nickel oder Kupfer können ein oder mehrere deprotonierte Hydroxylfunktionen verwendet werden. Um Monosaccharidmoleküle mit katalytisch aktiven Übergangsmetallen wie Titan, Palladium oder Platin zu komplexieren, können diese mit stickstoff- oder phosphorhaltigen Resten funktionalisiert werden. Anwendung finden solche Komplexe z.B. in der asymmetrischen 1,2-Addition, der Heck-Reaktion oder bei der Hydroborierung.^[4-6] Beispiele für solche Liganden sind hier abgebildet.^[7,8]



Seit ihrer Entdeckung durch Fischer und Öfele^[9] in den 1950er Jahren haben Aren-Chromtricarbonylkomplexe eine breite Anwendung in der organischen Synthese gefunden.^[10] Die Komplexierung mit einem Chromtricarbonylfragment erlaubt Reaktionen, wie beispielsweise die nucleophile aromatische Substitution oder die Deprotonierung in benzyli-scher Position, die ohne die Komplexierung nicht oder nur sehr schwer möglich wären. Ausgenutzt wurde dies zur Synthese von diversen Naturstoffen, insbesondere solchen mit einem hochsubstituierten Benzol- oder Cyclohexan-grundgerüst.^[11] Von großem Vorteil ist zudem die leichte Entfernung des Chromtricarbonylfragments vom modifizierten aromatischen Ring durch milde Oxidations-

mittel wie Jod, Licht/Luftsaauerstoff oder Cer(IV)-Salze. Planar-chirale Aren-Chromtricarbonylkomplexe wurden in den letzten Jahren vermehrt auf dem Gebiet der asymmetrischen Katalyse eingesetzt.^[12] Als einzige bislang bekannte Aren-Chromtricarbonylkomplexe mit Kohlenhydratresten sind Vertreter der Glucose bekannt, bei denen der aromatische Ring von 4,6-*O*-Benzylidenacetalen komplexiert ist.^[13,14]



Ziel dieser Arbeit war nun die Synthese von kohlenhydrathaltigen Übergangsmetallkomplexen. Da, wie das obige Beispiel des chromkomplexierten Benzylidenacetals zeigt, eine Komplexierung von kohlenhydrat-substituierten Aromaten möglich ist, sollte ein Ziel die Umsetzung verschiedener Phenylglycoside zu Chromtricarbonylkomplexen und deren Untersuchung bezüglich eines sterischen oder elektronischen Einflusses der Komplexierung des aromatischen Rings auf den Kohlenhydratrest sein. Aufgrund der reaktivitätsverändernden Eigenschaften könnten diese Komplexe neue Funktionalisierungsmöglichkeiten an Kohlenhydratmolekülen eröffnen.

Des Weiteren sollten stickstoff- oder sauerstoffhaltige Reste ans anomere Zentrum des Glucosamins gebunden werden, um später als zweizählige Chelatliganden zur Komplexierung mit verschiedenen Übergangsmetallen zu dienen. Als dritter Ansatz sollte das Terpyridin *O*-glucosidisch mit Glucose verknüpft werden und daraus Übergangsmetallkomplexe synthetisiert werden. Aufgrund seiner Fähigkeit, Koordinationsverbindungen mit einer großen Anzahl an Metallkationen einzugehen, eignet sich das Terpyridin besonders gut als Chelatligand. Übergangsmetallkomplexe des Terpyridins besitzen zudem oft besondere photophysikalische Eigenschaften.

2 Allgemeiner Teil

2.1 (η^6 -Aren)-Cr(CO)₃-Komplexe in der organischen Synthese

2.1.1 Allgemeine Eigenschaften von (η^6 -Aren)-Cr(CO)₃-Komplexen

Aren-chromtricarbonylkomplexe sind klassische 18-Elektronenkomplexe. Dabei liefert das Chrom(0) sechs Elektronen, der Benzolring ebenfalls sechs und die Carbonyleinheiten tragen je zwei Elektronen zum Komplex bei. Die Haptizität η ist sechs, d.h. das Chromatom ist gleichmäßig an alle sechs Kohlenstoffatome des Benzolkerns gebunden.

Die Komplexierung und damit die "Störung" des aromatischen Systems bewirkt eine Aufhebung der Entartung der Bindungslängen des Benzolrings.^[15] Diese alternieren leicht zwischen 0,02-0,04 Å um die Bindungslänge von 1,4 Å in unsubstituiertem Benzol. Die Geometrie des komplexierten Aromaten wird häufig als sog. "piano-stool"-Konfiguration bezeichnet.^[16,17] Damit will man die räumliche Lage der Cr(CO)₃-Einheit am aromatischen Ring beschreiben: Die CO-Liganden stehen wie die drei Beine eines Klavierhockers vom Chromatom ab, das sich mittig unterhalb der "Sitzfläche", also des Aromaten, befindet. Abhängig von Art und Anzahl der Substituenten am Ring können die Carbonyl-Gruppen ekliptisch oder gestaffelt zu den Kohlenstoffatomen des Benzolkerns stehen.^[18]

Die Komplexierung eines aromatischen Systems mit Cr(CO)₃ hat starke Auswirkungen sowohl auf die Reaktivität des Rings als auch auf die der benzyliischen Position, was als Übersicht in Abb. 2.1 dargestellt ist.^[19]

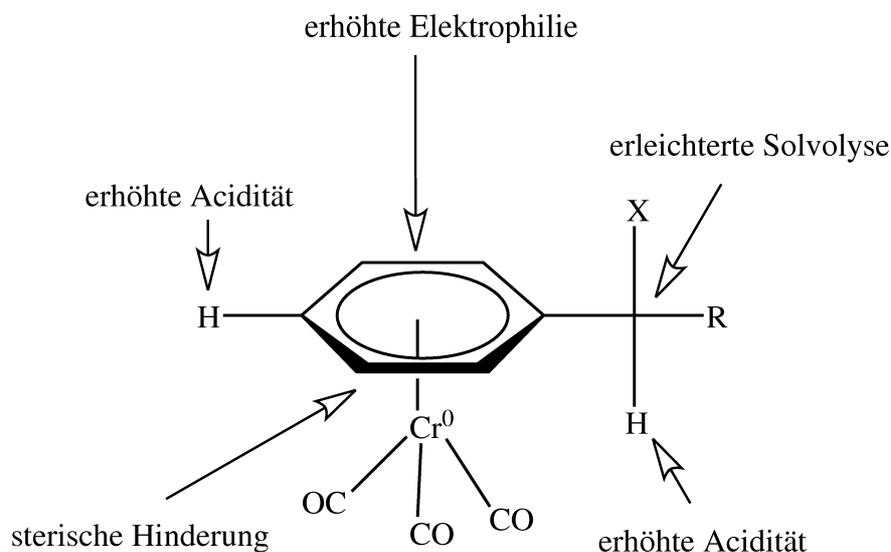


Abbildung 2.1. Reaktivität von (Aren)-Cr(CO)₃-Komplexen.

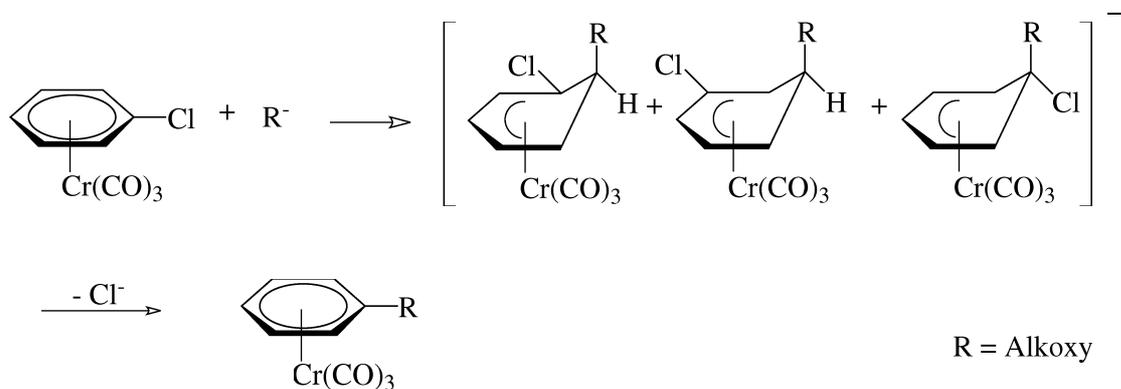
In den folgenden Unterkapiteln soll eine kurze Übersicht über die Reaktivität von Chromtricarbonylkomplexen und ihre Anwendung in der organischen Synthese gegeben werden.

2.1.2 Aktivierung des aromatischen Rings

2.1.2.1 Nucleophile Substitution am aromatischen Ring

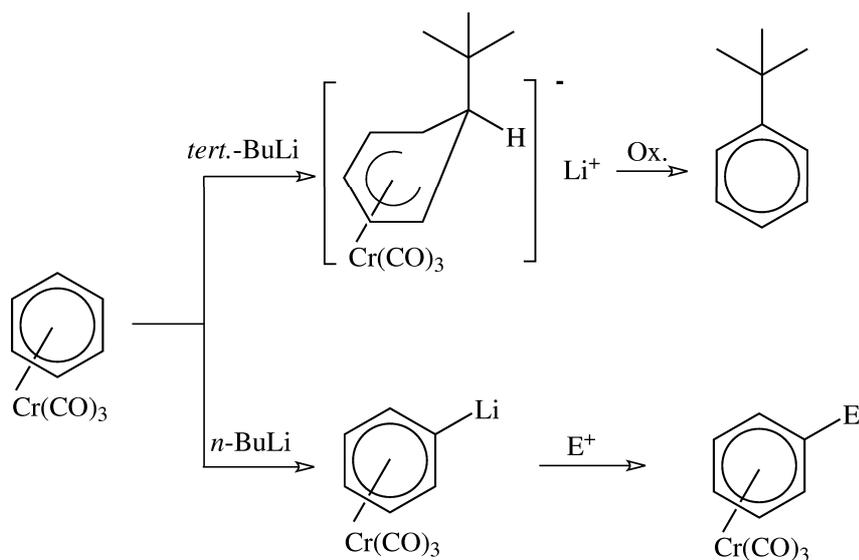
Die stark elektronenziehende Wirkung des Cr(CO)₃-Fragments bewirkt eine Erhöhung der Elektrophilie des aromatischen Rings und dadurch umgekehrt eine wesentlich leichtere nucleophile Substitution am Benzolkern (S_N_{ar}) im Vergleich zu nicht-komplexierten Spezies.^[20] Der Einfluss der Komplexierung kann mit der elektronenziehenden Wirkung eines *p*-Nitro-Substituenten verglichen werden.^[21,22] Als Austrittsgruppe wird üblicherweise Chlorid oder Fluorid verwendet, wobei Fluor eine noch stärkere Austrittstendenz zeigt als Chlor.^[23] Chlorierte Aromaten sind jedoch einfacher herzustellen als fluorierte, deshalb überwiegt deren Verwendung als Substrat zur nucleophilen aromatischen Substitution. Der Mechanismus der Substi-

tution ist zweistufig: Im ersten Schritt greift das Nucleophil auf der dem Metall abgewandten Seite am Ring an. Der zweite, geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist der Austritt des Halogenids (hier Chlorid) aus der endo-Position.^[24]



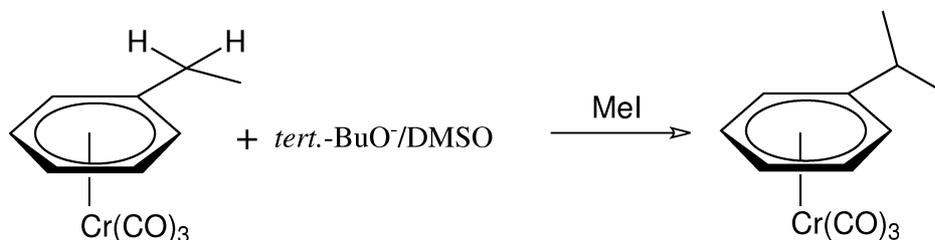
2.1.2.2 Lithiierung des aromatischen Rings

Die Komplexierung bewirkt eine erhöhte Acidität der Ringprotonen. Dadurch ist eine Lithiierung ebenso wie die S_Nar wesentlich erleichtert im Vergleich zu nicht-komplexierten Aromaten. Eine Umsetzung mit *n*-BuLi oder MeLi ergibt die lithiierte Verbindung, welche dann mit Elektrophilen (E^+) weiterreagieren kann. Die Reaktion mit *tert.*-BuLi hingegen ergibt direkt die alkylierte Verbindung.^[25,26]



2.1.3 Aktivierung der benzylicchen Position

Die Komplexbildung mit $\text{Cr}(\text{CO})_3$ führt zu einer Stabilisierung sowohl einer negativen als auch einer positiven Ladung in benzyliccher Position. Die Stabilisierung der negativen Ladung lässt sich wie die erhöhte Elektrophilie des aromatischen Rings (Kap. 2.1.2.1) mit den stark elektronenziehenden Eigenschaften des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments erklären. Die benzylicchen Protonen sind so wesentlich acider,^[27] was nach der Deprotonierung eine Umsetzung mit Elektrophilen ermöglicht.^[28] So lässt sich Ethylbenzol nach der Komplexbildung mit Chromtricarbonyl leicht zum Cumol- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ methylieren.



Die Stabilisierung einer positiven Ladung in benzyliccher Position lässt sich durch eine Überlappung von besetzten d-Orbitalen des Chroms mit dem leeren p-Orbital des benzylicchen Kohlenstoffs erklären. Ein großer Teil liegt jedoch auch als exocyclische Doppelbindung vor (siehe Abb. 2.2).^[29]

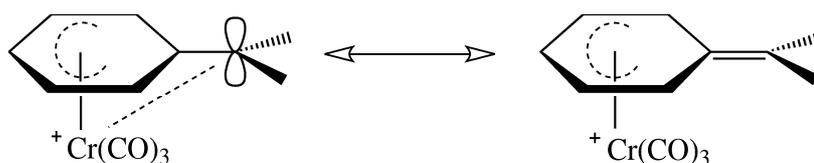


Abbildung 2.2. Stabilisierung einer positiven Ladung in benzyliccher Position

2.1.4 Stereochemie

Die Komplexbildung eines aromatischen Rings hat neben den Reaktivitätsunterschieden auch stereochemische Konsequenzen: Während ein unkomplexierter aromati-

schers Ring planar ist und damit immer eine Spiegelebene in der Ringebene besitzt, werden durch die Komplexierung die beiden Seiten des Aromaten unterscheidbar. Bei der Komplexierung prochiraler aromatischer Ringe (das sind u.a. alle unsymmetrisch substituierten *o*- und *m*-Benzol-Derivate) geht das letzte Symmetrieelement, die Spiegelebene in der Ringebene, verloren, was eine Chiralität der entsprechenden Chromkomplexe zur Folge hat.^[30]

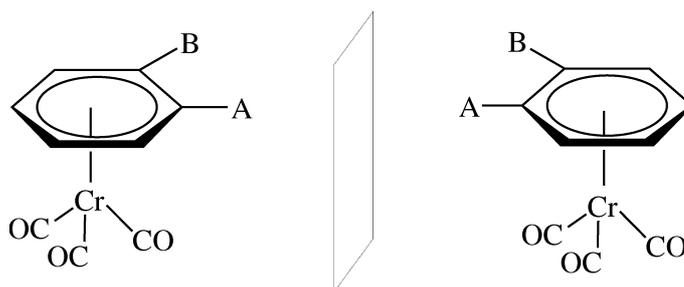
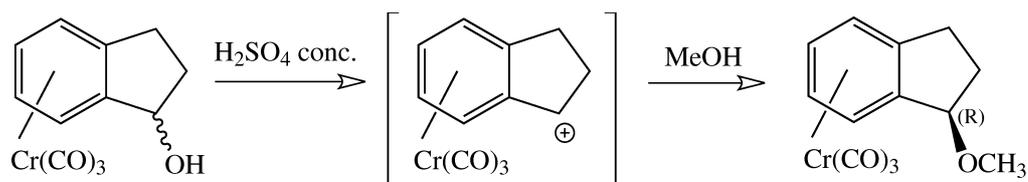


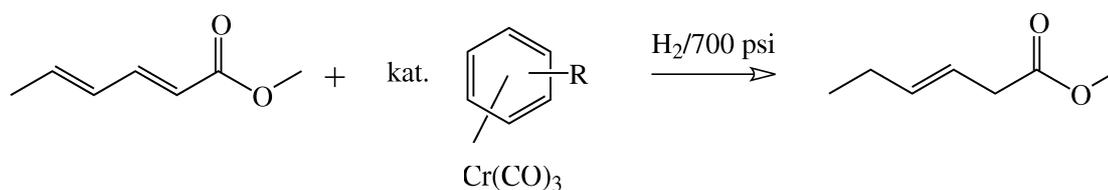
Abbildung 2.3. Chiralität unsymmetrisch substituierter Benzol-Chromtricarbonylkomplexe mit zwei beliebigen Resten A und B

Auf diese Eigenschaft wird im folgenden Kapitel näher eingegangen. In der organischen Synthese wird zudem noch der hohe sterische Anspruch des Chromtricarbonyl-Restes ausgenutzt: Reaktionen finden bevorzugt auf der dem Metallatom abgewandten Seite statt. So können Reaktionen auch an Substituenten oft unter hoher Stereoselektivität ablaufen. Ein Beispiel für eine solche Reaktion ist die Umsetzung von chromkomplexiertem 3-Hydroxyindan zu (*3R*)-Tricarbonyl[(3-methoxy)- η^6 -indan]chrom. Dabei wird durch Dehydroxylierung mit konz. H₂SO₄ zuerst das benzyli-sche Kation gebildet, welches dann vom Nucleophil (MeOH) ausschließlich von der metallabgewandten Seite aus angegriffen wird.^[31]



2.1.5 Aren-Chromtricarbonyl-Komplexe in der Katalyse

Chromtricarbonylkomplexe werden beispielsweise als Katalysatoren für die Hydrierung von Methylsorbat eingesetzt.^[32] Im Vergleich zu sonst verwendeten Eisencarbonyl-Katalysatoren liefern sie selektiv das Methyl-3-hexenoat während die Eisencarbonyl-Katalysatoren eine Mischung der 2-, 3- und 4- ungesättigten Derivate erzeugen.



Eine weitere Anwendung finden unsymmetrisch substituierte Aren-Chrom-Tricarbonyl-Komplexe als chirale Liganden für Übergangsmetallkatalysatoren in der asymmetrischen Synthese.^[12]

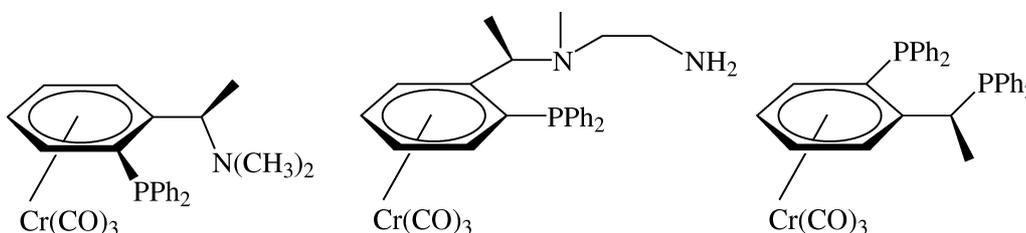


Abbildung 2.4. $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe als chirale Liganden

Beispielsweise können die in Abb. 2.4 dargestellten Verbindungen^[33,34] über die Stickstoff- und/oder Phosphoratome an den Seitenketten an katalytisch aktive Übergangsmetalle wie Palladium, Platin oder Rhodium komplexieren und dann in Cross-coupling-Reaktionen^[35] oder z.B. in der Tsuji-Trost-Reaktion^[36,37] eingesetzt werden.

2.2 Synthese von Chromtricarbonylkomplexen

2.2.1 Direkte Komplexierung

Die einfachste Methode ist die direkte Umsetzung von flüssigen Aromaten mit Chromhexacarbonyl unter Rückfluss. Probleme bereitet hierbei oftmals sublimierendes Chromhexacarbonyl, welches umständlich und aufwendig wieder in das Reaktionsgefäß zurückgeführt werden muss.^[38] Aus diesem Grund wird diese Methode heute nur noch selten angewandt.

2.2.2 Komplexierung in inerten Lösungsmitteln

Die Komplexierung in inerten Lösungsmitteln hat sich in den letzten Jahren zur Standardmethode der Komplexierung mit Chromhexacarbonyl entwickelt.^[39] Hierbei werden die Aromaten in hochsiedenden Lösungsmitteln wie Di-*n*-butylether (Bu₂O), Dioxan oder Decalin unter Zusatz von ca. 10 % THF mit Chromhexacarbonyl umgesetzt. Der Zusatz von THF verhindert das Sublimieren des Chromhexacarbonyls durch Ausbildung einer schwachen Donor-Bindung zum Chrom. Nachteil hierbei ist die relativ hohe Reaktionstemperatur (ca. 140 °C), die für thermisch instabile Edukte ungeeignet ist. Eine Durchführung der Komplexierung in der Mikrowelle konnte die langen Reaktionszeiten (bis zu 24 h oder länger) auf 1-2 h herabsetzen, jedoch muss auch bei dieser Methode trotzdem noch auf 140 °C erhitzt werden.^[40]

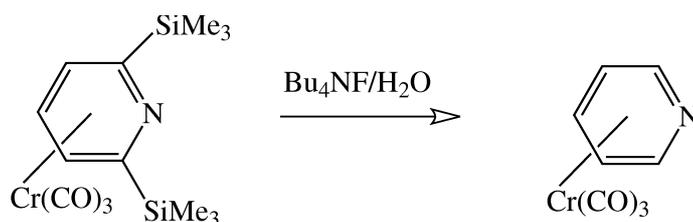
2.2.3 Umkomplexierung durch Ligandenaustausch

Bei der Umkomplexierung werden Chromtricarbonyl-Komplexe mit schwach bindenden Stickstoff-Donor- oder aromatischen Liganden eingesetzt, die leicht durch einen (anderen) aromatischen Ring verdrängt werden können.^[41] Häufig wird der Triacetonitril-Komplex (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ benutzt, der allerdings durch die schwache Komplexierung der Acetonitrilliganden sehr oxidationsempfindlich und damit insta-

bil ist. Ein Beispiel für einen schwach bindenden aromatischen Liganden ist der Naphthalin-Cr(CO)₃-Komplex, der als Substrat zur Umkomplexierung verwendet werden kann. Das Naphthalin kann sehr leicht durch andere Aromaten ersetzt werden. Als großen Vorteil diese Methode erweisen sich die milden Reaktionsbedingungen, da der Ligandenaustausch meist schon bei RT stattfindet.

2.2.4 Komplexierung von Pyridin

Da das Stickstoffatom des Pyridins aufgrund seiner Donor-Bindung zum Chromatom des Cr(CO)₆ eine direkte Umsetzung verhindert, muss das Stickstoffatom durch zwei in ortho-Stellung eingeführte Trimethylsilyl-Gruppen sterisch abgeschirmt werden.^[42] Nach der so ermöglichten Komplexierung können diese Gruppen mit Tetra-butylammoniumfluorid wieder entfernt werden.



2.2.5 Dekomplexierung

Eine Entfernung des Chromtricarbonylfragments wird durch Oxidation des Chroms erreicht. Dazu eignen sich beispielsweise Licht/Luftsaauerstoff,^[28] Jod,^[43] eine wässrige Cer(IV)-Lösung^[26] oder auch andere Oxidationsmittel wie DMD.^[44]

2.2.6 Nomenklatur

Aren-Chromtricarbonylkomplexe werden seit 1999 nach IUPAC, wie folgendes Beispiel (Abb. 2.5) zeigt, bezeichnet:^[45]

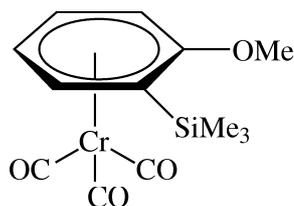


Abbildung 2.5. Tricarbonyl[(1-methoxy-2-trimethylsilyl)- η^6 -benzol]chrom

Für alle im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen wurde diese IUPAC Nomenklatur verwendet. Da jedoch für viele Verbindungen in der Literatur eine eher halbsystematische vereinfachte Bezeichnung üblich ist, werden diese Begriffe im Text ebenfalls benutzt. So wird z.B. anstatt der korrekten IUPAC Nomenklatur "Tricarbonyl(η^6 -benzol)chrom" die gebräuchlichere Bezeichnung "Benzol-Chromtricarbonyl" verwendet.

Die Stereochemie (vgl. Kap. 2.1.4) wird nach dem Cahn-Ingold-Prelog-System (CIP) angegeben.^[46,47] Für das Beispiel aus Abb. 2.5 geht man nach CIP für planare Chiralität folgendermassen vor: Man schaut aus der Perspektive des Atoms mit der höchsten Priorität, hier Chrom, auf das chirale Element, also die Ringebene. Die Substituenten der Ringebene werden nach der Priorität sortiert, im Falle von CIP nach der Ordnungszahl, was für das obige Beispiel eine *R*-Konfiguration ergibt. Der Buchstabe *p* für das Symmetrieelement wird vorangestellt und ergibt dann (*pR*)-Tricarbonyl[(1-methoxy-2-trimethylsilyl)- η^6 -benzol]chrom. Befindet sich der Chromtricarbonylrest auf der anderen Seite des Rings, ändert sich die Konfiguration entsprechend zu (*pS*).

2.3 Spektroskopische Daten von Chromkomplexen

2.3.1 NMR-Spektren

Die Komplexbildung bewirkt eine Hochfeldverschiebung der aromatischen Protonen im ^1H -NMR-Spektrum um 1-2,5 ppm. Dies ist durch eine Verringerung des diamagnetischen Ringstromes des Aromaten durch die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheit zu erklären.^[48]

Im ^{13}C -NMR-Spektrum bewirkt die Komplexbildung ebenfalls eine Hochfeldverschiebung der Signale des aromatischen Rings um 20-40 ppm. Dies ist auf elektronische Effekte, basierend auf der Rückbindung durch das Metallatom, zurückzuführen.^[49]

2.3.2 IR-Spektren

In IR-Spektren von Chromkomplexen ist ein charakteristisches Bandenpaar zweier Carbonyl-Streckschwingungen zu erkennen: die A_1 -Bande bei 1940-2000 cm^{-1} und die E -Bande bei 1850-1940 cm^{-1} . Bei stark elektronenziehenden Substituenten sind für beide Schwingungen die Werte bei höheren Wellenzahlen angesiedelt, umgekehrt für elektronenschiebende Reste bei niedrigeren Wellenzahlen (z.B. Benzoesäuremethylester- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ 1992 bzw. 1930 cm^{-1} , Anisol- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ 1975 bzw. 1903 cm^{-1}).^[50]

2.4 Nicht-klassische Wasserstoffbrückenbindungen

Unter "klassischen" Wasserstoffbrücken versteht man die Bindung eines kovalent gebundenen Protons, beispielsweise einer OH-, NH-, NH_2 -, COOH-, oder CONH_2 -Gruppe, zu einem sog. H-Akzeptor wie z.B. Sauerstoffatome in Alkoholen, Ethern und Carbonylen oder Stickstoffatomen in Aminen oder Heterocyclen. Im Gegensatz dazu versteht man unter nicht-klassischen Wasserstoffbrückenbindungen die Bindung zwischen dem Proton einer C-H-Einheit und einem Heteroatom A.^[51] Das Heteroatom A kann neben Sauerstoff (Carbonyl-O, Ether-O) auch N oder Cl sein. Entscheidend ist dabei der Abstand des H-Atoms zum H-Akzeptor A, der kürzer als

die Summe der van-der-Waals-Radien der beteiligten Atome sein muss.

Als weitere Klassifizierungsmöglichkeit kann die Bindungsenergie von Wasserstoffbrücken herangezogen werden:^[52] Die Bindungsenergie von schwachen H-Brücken beträgt max. -4 kcal/mol, im Vergleich zu -4 bis -15 kcal/mol bei sog. starken H-Brücken (z.B. bei O-H...O) und sogar -15 bis -40 kcal/mol bei sehr starken H-Brücken (z.B. bei F-H...F). Die Länge von schwachen H-Brücken liegt zwischen 2,0 und 3,0 Å. Im Falle der starken H-Brücken betragen die Längen zwischen 1,5 und 2,2 Å. Die Winkel C-H...A können zwischen 90 und 180° liegen (bei starken H-Brücken zwischen 130 und 180°).

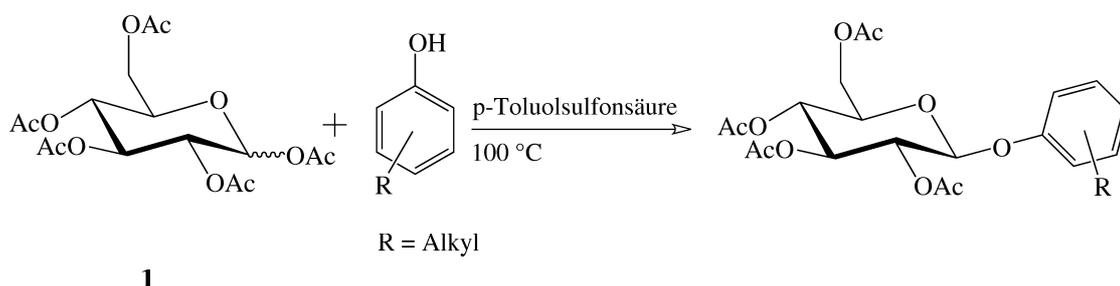
Das Phänomen einer nicht-klassischen Wasserstoffbrückenbindung C-H...O konnte häufig in Kristallstrukturen von Aren-Übergangsmetallkomplexen zwischen einer C-H Einheit und dem Sauerstoffatom eines (terminalen oder verbrückenden) Carbonylliganden am Metall beobachtet werden.^[53-55] Im Falle einer nicht-klassischen Wasserstoffbrückenbindung ausgehend von einem Sauerstoffatom eines terminalen Carbonylliganden am Chrom bedeutet das einen Abstand zu einem H-Atom, der kürzer als 2,8 Å ist. Der Winkel $\angle \text{C}\equiv\text{O}\cdots\text{H}$ sollte dabei etwa 120° betragen, damit sichergestellt ist, dass die H-Brücke im Bereich des freien Elektronenpaares des Sauerstoffatoms liegt. In der Praxis beobachtet man jedoch Winkel zwischen 80 und 170°. Der Durchschnittswert für die Länge der H-Brücke beträgt 2,64 Å.^[56]

2.5 Synthese von Phenylglycosiden

Zusätzlich zu den weit verbreiteten Glycosylierungsmethoden wie Koenigs-Knorr,^[57] Helferich,^[58] BF₃-Aktivierung^[59] oder die Trichloracetimidatmethode,^[60] kann man Phenylglucoside auch unter anderen, speziellen Reaktionsbedingungen herstellen.^[61] Im Folgenden wird eine Übersicht über die in der Arbeit verwendeten Glycosylierungsmethoden zur Einführung eines Aromaten am anomeren Zentrum gegeben, der später als Ligand zur Komplexbildung mit Cr(CO)₃ dient.

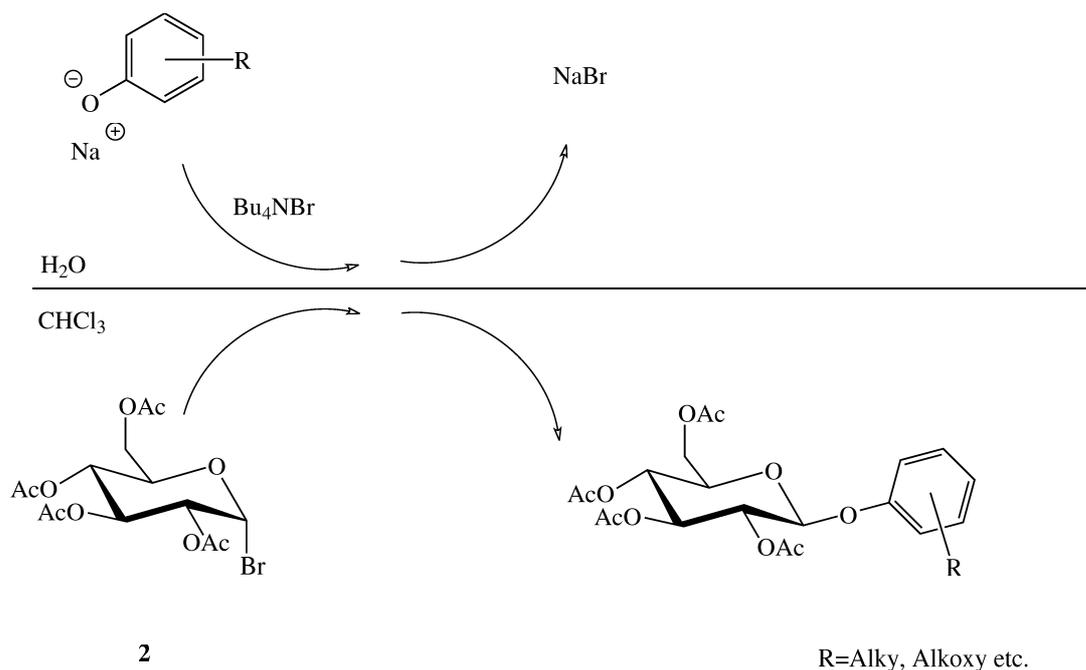
2.5.1 Aktivierung mit *p*-Toluolsulfonsäure

Phenol oder alkylsubstituierte Phenole können in der Schmelze bei ca. 100 °C mit Penta-*O*-acetylglucose^[62] (**1**) unter Verwendung einer katalytischen Menge *p*-Toluolsulfonsäure zum entsprechenden Phenyl-tetra-*O*-acetyl-glucosid umgesetzt werden.^[63] Die bei der Reaktion entstehende Essigsäure wird kontinuierlich abdestilliert. Bei dieser Reaktion entsteht selektiv das β -Anomer.

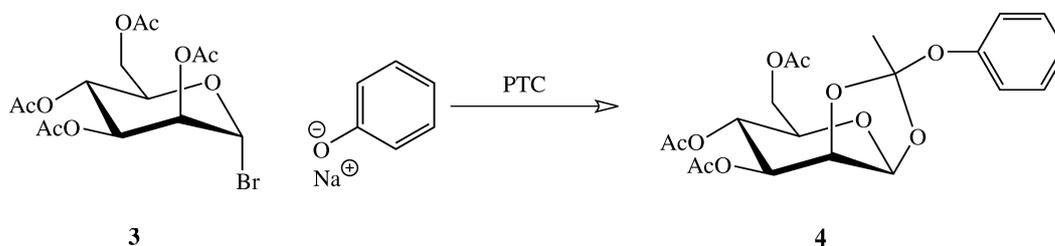


2.5.2 Reaktion unter Phasen-Transfer-Katalyse (PTC)

Aufgrund niedriger pK_s -Werte (pK_s Phenol = 10) können Phenole leicht mit einer äquimolaren Menge Base (NaOH, Na_2CO_3 etc.) deprotoniert werden. Die Deprotonierung des Phenols ist notwendig, um die Nucleophilie des Sauerstoffatoms zu erhöhen und so einen Angriff am anomeren C-Atom des Zuckers zu ermöglichen. Phenolate sind durch die Salzbildung schlecht in organischen Lösungsmitteln jedoch gut in Wasser löslich. Mit Hilfe eines Phasentransferkatalysators wie Benzyltriethylammoniumchlorid oder -bromid kann das in Wasser gelöste Phenolat mit der in Chloroform gelösten Acetobromglucose^[64] (**2**) reagieren.^[65] Das ermöglicht einen S_N2 -artigen Angriff des Nucleophils am anomeren C-Atom der Acetobromglucose (**2**). Durch den Phasentransferkatalysator wird das austretende Bromid in die wässrige Phase überführt. Dieser S_N2 -artige Mechanismus bedingt die bevorzugte Bildung des β -Glucosids.



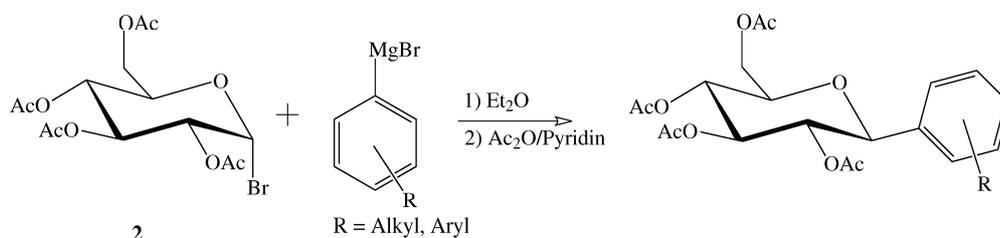
Bei der Umsetzung von Acetobrommannose (**3**) mit Phenol unter Phasentransferbedingungen entsteht nicht das zu erwartende Phenylmannosid, sondern der Orthoester (**4**).^[65]



1,2-Orthoester werden in der Kohlenhydratchemie als Ausgangsverbindungen zur selektiven trans-Glycosilierung verwendet.^[66] Die Synthese erfolgt sonst üblicherweise durch Umsetzung eines Glycosylbromids mit dem entsprechenden Alkohol (Phenol) unter Zusatz von z.B. sym-Collidin oder Tetrabutylammoniumbromid.^[67] Die Reaktion mit Nucleophilen zu Glycosiden wird durch schwache Lewis- oder Brønstedtsäuren katalysiert.^[68]

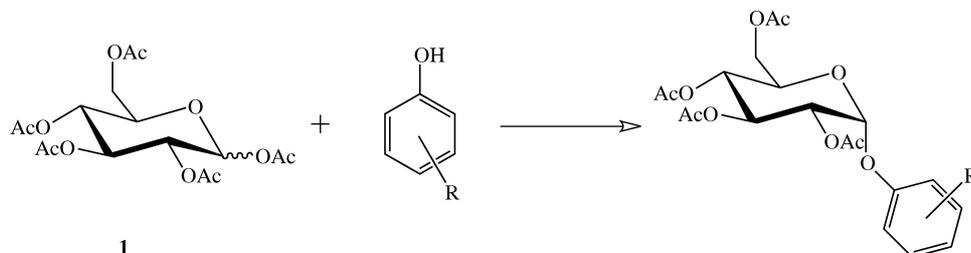
2.5.3 C-Glucoside

Zur Synthese von Phenyl-C-Glucosiden kann, falls die weiteren Substituenten am Benzol es zulassen, eine Grignard^[69]-analoge Reaktion verwendet werden. Dabei wird Acetobromglucose (**2**) mit einer 10-fachen Menge an dem aus dem entsprechenden Brombenzolderivat und Magnesium erzeugten Grignard-Reagenz in Diethylether umgesetzt und man erhält so das entsprechende C-Glucosid. Da die Acetylschutzgruppen ebenfalls mit dem Phenylmagnesiumbromid reagieren, müssen diese nach erfolgter Reaktion wieder eingeführt werden. Bei dieser Reaktion entsteht selektiv das β -Anomere.



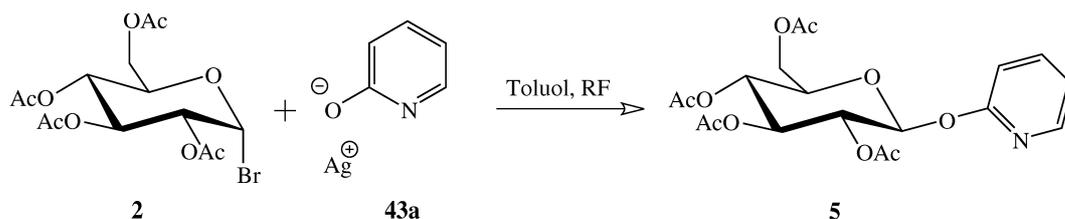
2.5.4 α -Phenyl-*O*-Glucoside

Die bisher beschriebenen Reaktionen dienen zur selektiven Synthese der β -Anomere der Phenyl-Glucoside. Die α -Derivate lassen sich durch Umsetzung von Penta-*O*-acetylglucose (**1**) mit dem entsprechenden Phenol unter Zusatz von starken Lewis-Säuren wie TiCl_4 oder SnCl_4 herstellen.^[70] Eine weitere Möglichkeit ist, anstatt der in Kap. 2.5.1 verwendeten *p*-Toluolsulfonsäure Zinkchlorid zu verwenden. Hier entsteht bei gleicher Reaktionsführung das α -Anomer.



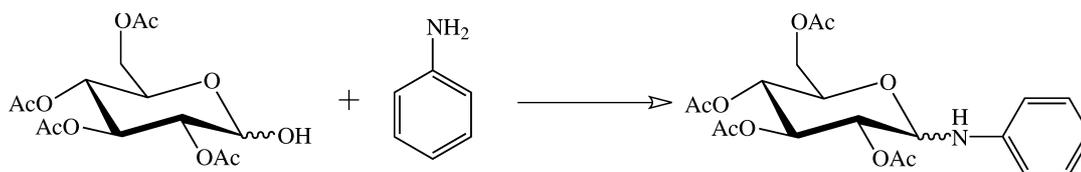
2.5.5 O-Glycosylierung von Hydroxypyridinen

Hydroxypyridine liegen, mit Ausnahme des 3-Hydroxypyridins, lösungsmittelabhängig überwiegend in der Keto-Form vor. Bei einer Reaktion der Hydroxypyridine unter PTC-Bedingungen, wie in Kap. 2.5.2 beschrieben, wird das anomere C-Atom der Acetobromglucose (**2**) jedoch nicht vom Sauerstoffatom angegriffen, sondern es bildet sich aufgrund der starken Nucleophilie des Stickstoffatoms fast ausschließlich das entsprechende N-Glucosid. Eine O-Glycosylierung muss deshalb über einen anderen Syntheseweg durchgeführt werden. Zuerst wird durch Umsetzung des 2-Hydroxypyridins (**43**) mit Silbernitrat in alkalischer Lösung das Silbersalz (**43a**) hergestellt, welches dann in wasserfreiem Toluol unter Rückfluss mit Acetobromglucose (**2**) zum β -Hydroxypyridinglucosid (**5**) umgesetzt werden kann.^[71]



2.5.6 N-Glucoside

Anilin oder seine am Ring substituierten Derivate können durch Umsetzung mit Tetra-O-acetylglucose in die entsprechenden N-Glucoside überführt werden.^[72] Probleme bereiten hierbei die schlechte Stereoselektivität und die Trennung der entstehenden Anomerenmischung. Die N-Glucoside unterliegen säurekatalysiert einer Mutarotation,^[73] was eine Chromatographie am leicht sauren Kieselgel erschwert. Eine andere Möglichkeit stellt die direkte Umsetzung von D-Glucose mit Anilin und anschließender Acetylierung dar.^[74] Die dabei entstehende Anomerenmischung wird durch mehrmalige Kristallisation getrennt.



2.5.7 Enzymatische Spaltung von Phenyl- β -D-Glucosiden

Phenyl- β -D-glucopyranoside lassen sich in wässriger Lösung mit β -Glucosidase enzymatisch spalten.^[75] Die dazu verwendbaren β -Glucosidasen werden aus den verschiedensten Spezies isoliert, beispielsweise aus Pflanzen, Pilzen oder Bakterien.^[76] Die enzymatische Spaltung wird üblicherweise in gepufferter wässriger Lösung durchgeführt. Bei der Reaktion entsteht D-Glucose und das entsprechende Phenol-Derivat. Eine kinetische Untersuchung wird zweckmäßig mit dem *p*-Nitrophenylglucosid durchgeführt, da das entstehende *p*-Nitrophenol stark UV-absorbierend ist und so der Reaktionsverlauf UV-spektroskopisch verfolgt werden kann. Die beste Methode, eine Enzymkinetik zu bestimmen, ist die Methode der Anfangssteigungen. Hierbei wird in mehreren Experimenten mit möglichst stark unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen die Reaktionsgeschwindigkeit in den ersten Minuten der enzymatischen Abbaureaktion bestimmt. Durch Auftragung von $1/v_0$ (v_0 = Anfangsgeschwindigkeit) gegen $1/[S]$ ($[S]$ = Substratkonzentration) kann man aus dem erhaltenen Diagramm die Maximalgeschwindigkeit (v_{max}) und die Michaelis-Menten-Konstante (K_M) ablesen (Lineweaver-Burk-Linearisierung^[77]).

2.6 Übergangsmetallkomplexe mit stickstoff- und sauerstoffhaltigen Liganden

2.6.1 Zweizählige Liganden

2-(2'-Aminoethyl)-pyridin (AEPy), 1,1'-Biphenyl-2,2'-diamin (bpda), 2-(2'-Amino-phenyl)-pyridin (AEP), oder daraus synthetisierte Schiff'sche Basen^[78] werden häufig in der Komplexchemie von Übergangsmetallen, wie z.B. Ruthenium,^[79] Eisen,^[80] Kupfer^[81] oder Palladium,^[82] als zweizählige Donor-Liganden eingesetzt (siehe Abb. 2.6).

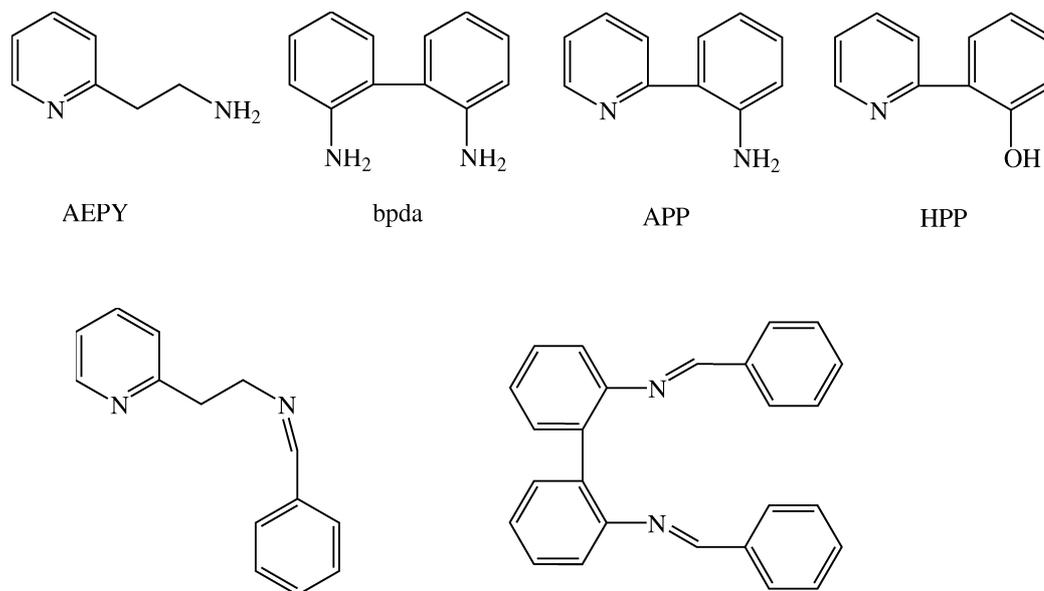


Abbildung 2.6. Beispiele für zweizählige Liganden

In Abb. 2.7 sind je ein Beispiel für einen Palladium-^[82] und einen Rutheniumkomplex^[79] zu sehen.

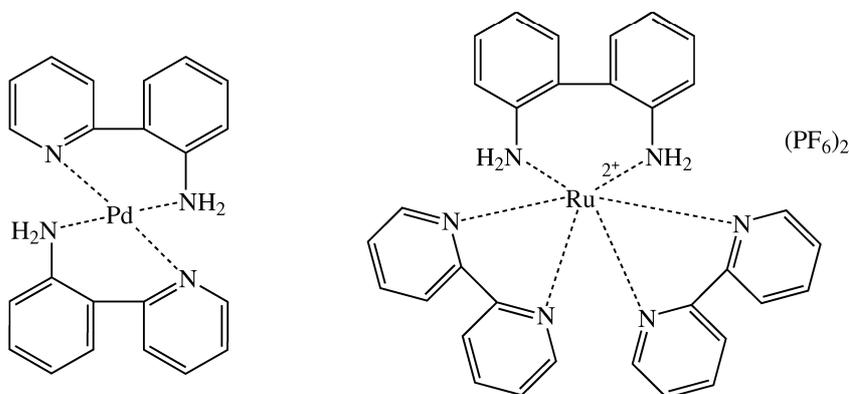


Abbildung 2.7. Beispiele für Ruthenium- und Palladium-Komplexe mit zweizähligen Liganden^[79,82]

Verwendung finden solche Komplexe u.a. in der katalytischen Oxidation von Alkanen.^[83] Im Fall der Eisen(II)- bzw. Kobalt(II)-Komplexe der Schiff'schen Base von bpda (Abb. 2.6 rechts unten) tritt zudem eine Atropisomerie der beiden Imin-Phenylringe auf, was diese Verbindungen als chirale Katalysatoren für die Olefinpolymerisation interessant macht.^[78]

Das 2-(2-Hydroxyphenyl)-pyridin (HPP) (Abb. 2.6) wird in der Komplexchemie als Ligand u.a. für Komplexe des Chroms, Nickels oder Rutheniums verwendet.^[84]

2.6.2 Glucosamin als Ligand von Übergangsmetallen

Glucosamin-Komplexe sind vom Kupfer(II), Nickel(II) und Kobalt(II) bekannt.^[85] An der Komplexbildung bei diesen Komplexen sind sowohl das Stickstoffatom als auch ein Sauerstoffatom des Kohlenhydratmoleküls beteiligt. In wässriger Lösung liegt beispielsweise der Kupfer-Komplex in folgender Konformation vor (siehe Abb. 2.8):^[86]

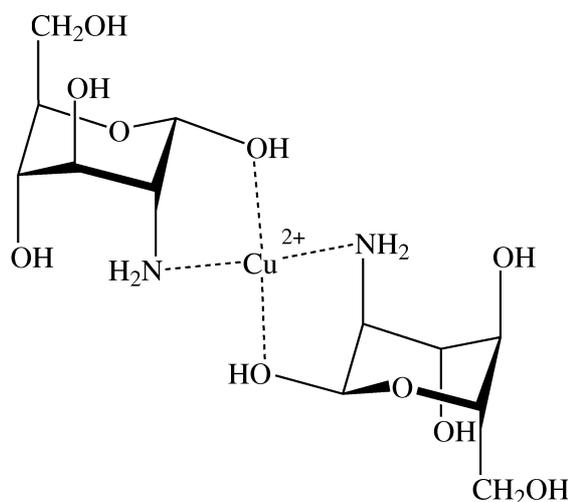


Abbildung 2.8. Kupfer(II)-Glucosamin-Komplex

Abhängig vom pH-Wert können die OH-Funktionen des Zuckermoleküls auch deprotoniert sein, was allerdings nichts an der Konformation des Komplexes ändert. Das β -1,4-verknüpfte Polymer des Glucosamins, das Chitosan, kann aufgrund seiner chelatbildenden Eigenschaften genutzt werden, um Zink, Cadmium, Blei oder Kupfer aus Meerwasser zu isolieren.^[87] Ein Beispiel für einen weiteren Glucosaminligand ist die 1-[(2-Aminoethyl)amino]-2-amino-1,2-dideoxy-D-glucose (D-GlcN-en), also ein mit einer Ethylendiamineinheit glycosiliertes Glucosamin (siehe Abb. 2.9). Von dieser Verbindung sind ein Zink(II)- und ein Nickel(II)-Komplex mit je zwei Liganden bekannt.^[88,89] Dabei sind von jedem Ligand alle drei Stickstoffatome an der Komplexierung beteiligt.

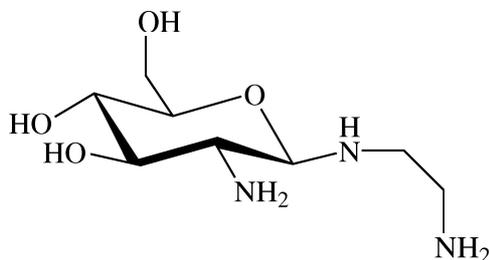


Abbildung 2.9. D-GlcN-en

2.6.3 Übergangsmetallkomplexe von Terpyridin

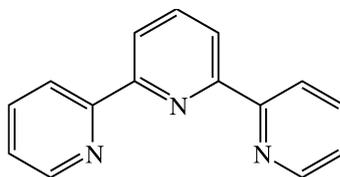


Abbildung 2.10. Terpyridin

Terpyridin (2,6-Di-2-pyridyl-pyridin) bildet mit den meisten Übergangsmetallen, beispielsweise Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Ruthenium, Quecksilber oder Mangan, stabile Komplexe.^[90–103] Auch sind Komplexe mit Lanthaniden und Actiniden bekannt.^[104] Komplexe des Rutheniums, Zinks, Eisens oder Kupfers mit substituierten Terpyridinliganden finden Verwendung in der Herstellung von macrocyclischen oder supramolekularen Strukturen.^[105–107] Als einziges Beispiel für ein kohlenhydratsubstituiertes Terpyridin-Molekül ist ein über zwei lineare Linker mit Galactose substituiertes Terpyridin bekannt (siehe Abb. 2.11).^[108]

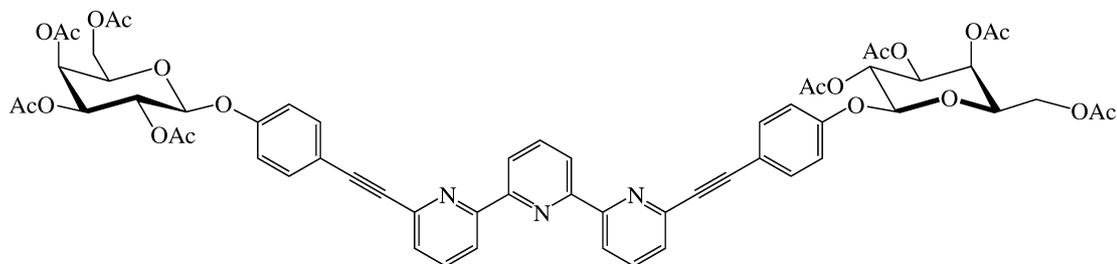


Abbildung 2.11. Galactose-substituiertes Terpyridin

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Kohlenhydrat-Aren-Chromtricarbonyl-Komplexe

3.1.1 Synthesen

3.1.1.1 Chrom-Komplexe von Phenyl-*O*-Glucosiden

In früheren Arbeiten^[109] konnten bereits 4 Kohlenhydrat-Aren-Chromtricarbonylkomplexe (**6-9**) synthetisiert werden (siehe Abb. 3.1).

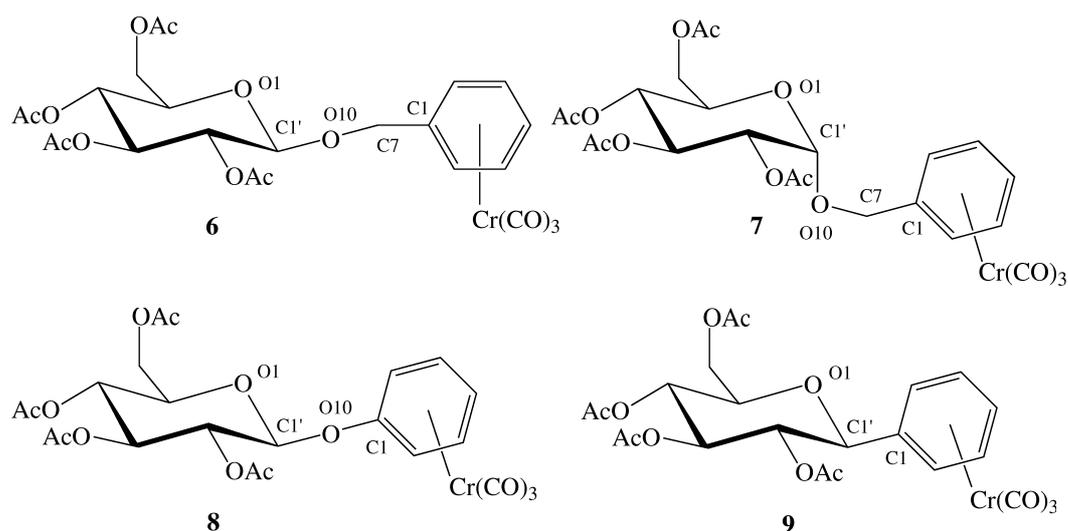


Abbildung 3.1. Chromtricarbonylkomplexe **6-9**

Um die Reihe der Glucopyranosyl-Aren-Chromtricarbonyl-Komplexe zu erweitern wurden die Komplexe **11**, **13** und **16** durch Reaktion der Verbindungen **10**,^[70] **12**^[110] und **15**^[111] mit Chromhexacarbonyl in Di-*n*-butylether/THF (9 : 1) bei 140 °C synthetisiert. Im Gegensatz zu den Synthesen der Verbindungen **6-9**, **11** und **13** verkürzte sich die Reaktionsdauer bei der Synthese von Verbindung **16** deutlich von

60-70 h auf 16 h. Ausschlaggebend dafür war die Verwendung einer neuen Charge Chromhexacarbonyl, das sich vom bisher verwendeten in Aussehen und Reaktivität deutlich unterschied.

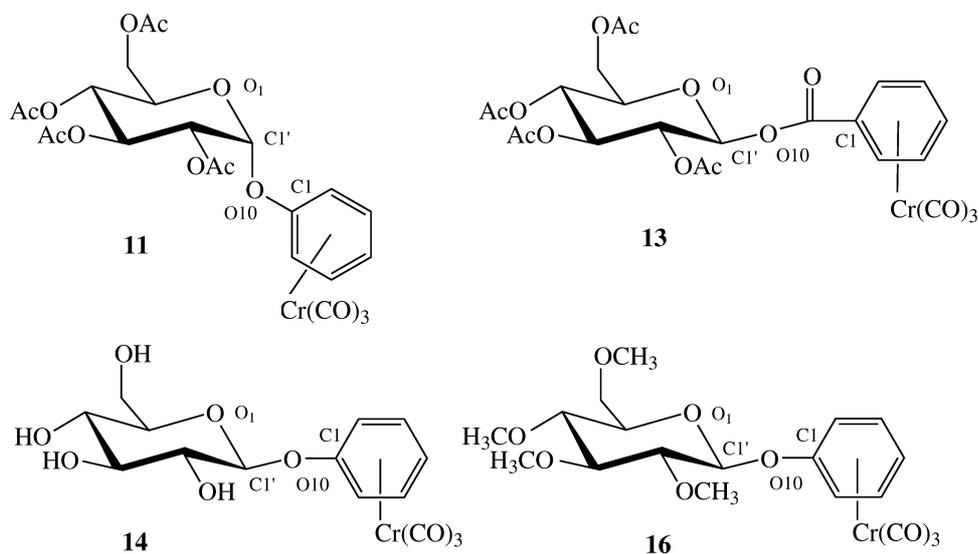


Abbildung 3.2. Chromtricarbonylkomplexe **11**, **13**, **14** und **16**

Reaktionszeiten und Ausbeuten sind in Tab. 3.1 zusammengefasst. Eine direkte Komplexierung von Phenyl- β -D-Glucose^[112] mit Chromhexacarbonyl zu Verbindung **14** war zwar möglich, es konnte jedoch säulenchromatographisch keine Abtrennung des Produkts von bei der Komplexierung entstandenem Chromoxidgrün (Cr_2O_3) erreicht werden. Komplex **14** ließ sich dennoch durch Zemplèn-Entschützung^[113] aus Verbindung **8** in quantitativer Ausbeute darstellen.

3.1 Kohlenhydrat-Aren-Chromtricarbonyl-Komplexe

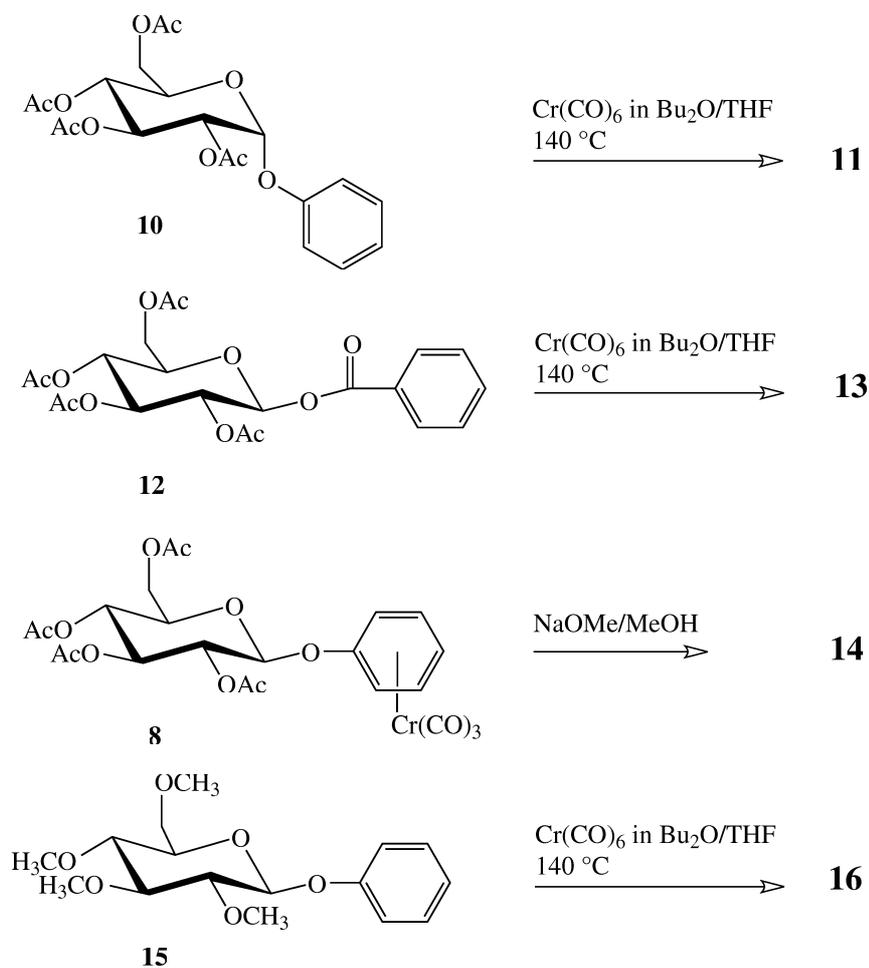


Abbildung 3.3. Synthese der Verbindungen **11**, **13**, **14** und **16**

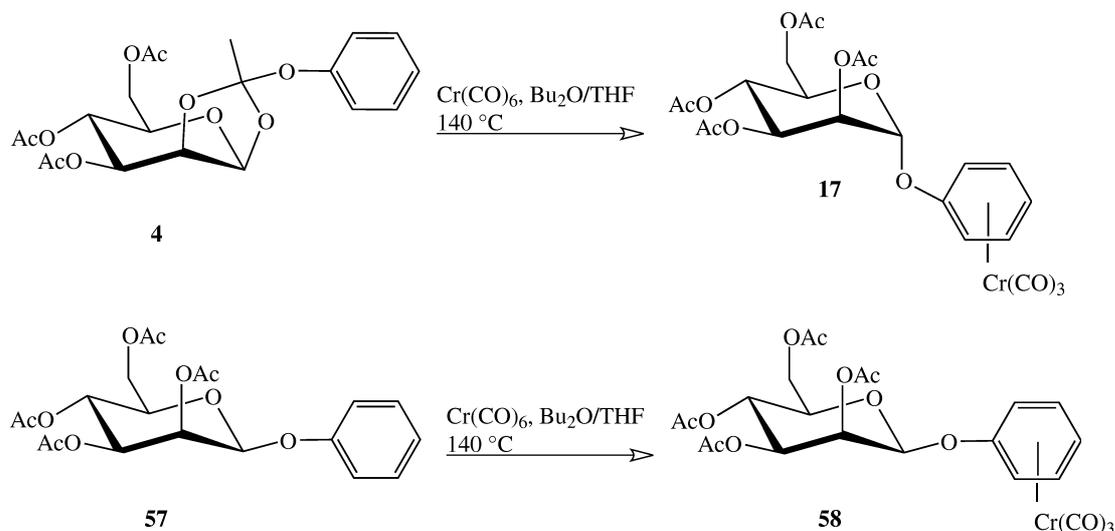
Tabelle 3.1. Reaktionsdauer und Ausbeuten bei der Synthese der Chromkomplexe **11**, **13** und **16**

Komplex	Reaktionsdauer in [h]	Ausbeute in [%]
11	70	53
13	67	30
16	16	19

Alle Versuche, einen Kohlenhydrat-Aren-Chromtricarbonylkomplex durch nucleophile Substitution an Chlor- oder Fluorbenzol-Chromtricarbonyl mit 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-D-glucose unter Zusatz einer Base zu erzeugen, waren nicht erfolgreich.

3.1.1.2 Komplexierung von Verbindung 4

Orthoester (**4**) (siehe Kap. 2.5.2) wurde mit Chromhexacarbonyl in Bu₂O/THF (9 : 1) bei 140 °C 40 h umgesetzt. Bei der Analyse des in 47 %iger Ausbeute erhaltenen Produktes **17** stellte sich heraus, dass in den NMR-Spektren die charakteristischen Signale der Orthoesterfunktion fehlten. Da für vergleichbare Orthoester der Glucose bekannt ist, dass sie bei höherer Temperatur (170 °C) zum Phenylglucosid umlagern,^[114] kann auch für Verbindung **4** angenommen werden, dass aufgrund der hohen Reaktionstemperatur bei der Komplexierung eine Umlagerung zum Phenyl- α -mannosid stattfindet, welches mit Chromhexacarbonyl komplexiert. Zum Beweis wurde eine kleine Menge des erhaltenen Komplexes mit Jod in Chloroform dekomplexiert und NMR-spektroskopisch untersucht. Hierbei stellte sich heraus, dass tatsächlich das Phenyl-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- α -D-mannosid entstanden ist, die Kopplungskonstante $J_{H1',C1'}$ liegt mit 173.9 Hz im typischen Bereich für α -Mannoside.^[115] Als Gegenbeweis wurde das Phenyl-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-mannosid^[116] (**57**) synthetisiert und mit Chromhexacarbonyl in 35 % Ausbeute zu Verbindung **58** komplexiert. Die NMR-Daten dieses Komplexes stimmen mit denen des Produktes aus der Orthoester-Komplexierung, wie zu erwarten, nicht überein. Damit konnte gezeigt werden, dass Verbindung **17** durch Umlagerung des Orthoesters entstanden sein muss. Ein Chromkomplex des Orthoesters konnte trotz Verkürzung der Reaktionsdauer nicht erhalten werden.



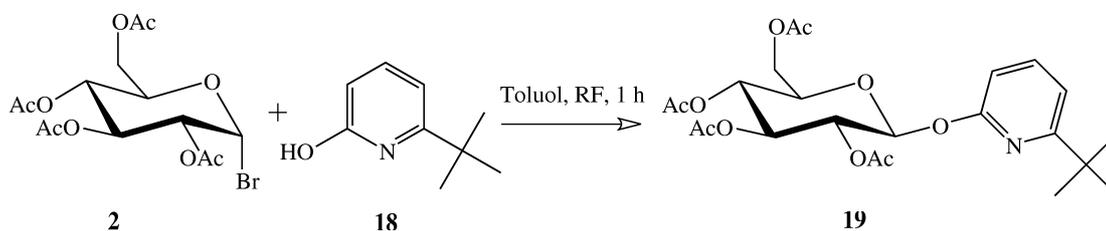
3.1.1.3 Chromkomplexe mit anderen Heteroatomen

Bei dem Versuch, ein Stickstoffatom als Heteroatom in das zu komplexierende aromatische System einzuführen, stellte die bereits bekannte und in Kap. 2.5.5 vorgestellte Verbindung **5** ein leicht zugängliches Startmaterial dar. In Verbindung **5** ist eine ortho-Position des Pyridins mit einem Kohlenhydratrest substituiert. Wie sich jedoch herausstellte war es hier nicht möglich, den Pyridinring mit Chromtricarboxyl zu komplexieren. Der Kohlenhydratrest schirmt das Stickstoffatom nicht hinreichend ab, so dass sich eine Donor-Bindung zum Chrom ausbilden kann, die dann eine Komplexbildung unterbindet.

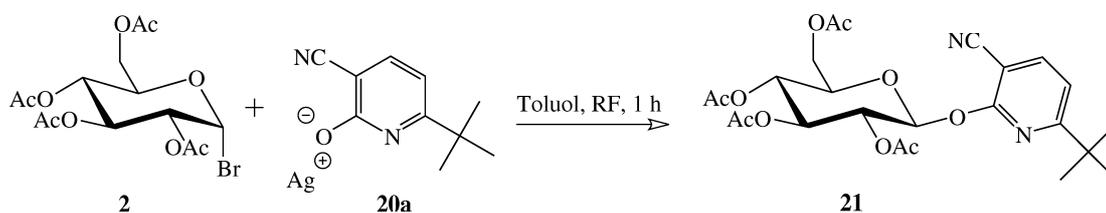
Um zusätzlich die zweite ortho-Stellung des Pyridin-Rings zu substituieren und so das Stickstoffatom sterisch zusätzlich abzuschirmen, wurde Verbindung **19** nach Helferich aus 6-*tert.*-Butyl-2-hydroxypyridin^[117] (**18**) und Acetobromglucose (**2**) in 41 % Ausbeute synthetisiert. Diese Reaktion ist insofern bemerkenswert da, wie in Kapitel 2.5.5 erwähnt, eine Umsetzung von Acetobromglucose (**2**) mit 2- oder 4-Hydroxypyridinen nicht zum O-Glucosid, sondern immer zum N-Glucosid führt. Die Entstehung von **19** spricht daher für eine sterische Abschirmung des Stickstoffatoms, so dass die OH-Gruppe reagieren kann. Trotz der nun zweiten sterisch blockierten

3 Ergebnisse und Diskussion

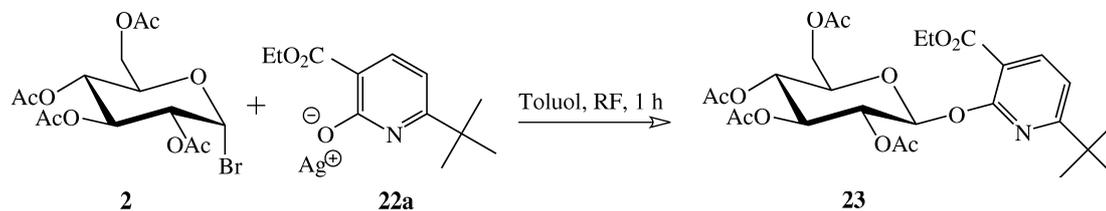
Ortho-Position konnte auch hier durch Umsetzung von Verbindung **19** mit Chromhexacarbonyl unter den bekannten Bedingungen kein Chromkomplex erhalten werden.



Um zwei weitere Versuche zu unternehmen, ein Pyridin-glucosid zu komplexieren, wurden zwei bei der Synthese von 6-*tert*-Butyl-2-hydroxypyridin (**18**) isolierten Zwischenstufen glycosiliert und mit Chromhexacarbonyl umgesetzt. 6-*tert*-Butyl-3-cyano-2-hydroxypyridin^[117] (**20**) wurde zuerst mit Silbernitrat in wässriger alkalischer Lösung zum Silbersalz (**20a**) und dieses anschließend mit Acetobromoglucose (**2**) in wasserfreiem Toluol zu Verbindung **21** in 25 % Ausbeute umgesetzt.



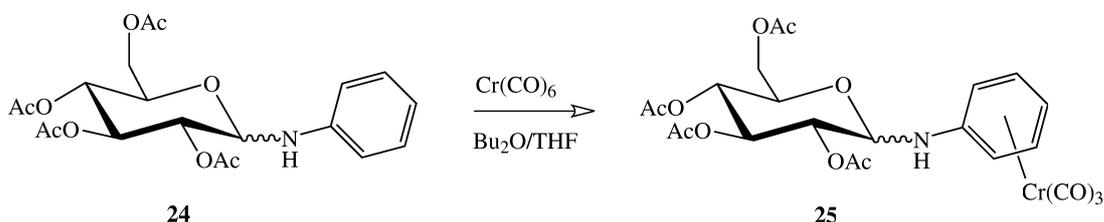
Von dieser Verbindung konnte kein Chromkomplex erhalten werden. 6-*tert*-Butyl-2-hydroxy-3-pyridincarbonsäureethylester^[118] (**22**) wurde ebenfalls als Silbersalz (**22a**) mit Acetobromoglucose (**2**) in Toluol in 74 % Ausbeute zu Verbindung **23** umgesetzt.



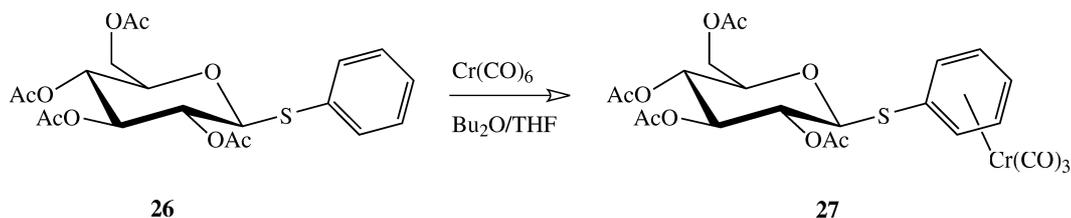
Auch Verbindung **23** konnte unter den bekannten Bedingungen nicht komplexiert werden.

3.1.1.4 N- und S-Glucoside

Der Chromtricarbonylkomplex des Anilins ist seit langem bekannt und lässt sich durch direkte Komplexierung mit Chromhexacarbonyl herstellen.^[119] Dasselbe gilt auch für das N-Glucosid des Anilins: Es kann problemlos komplexiert werden. Es konnte jedoch sowohl nach den in Kap. 2.5.6 vorgestellten Synthesen, als auch bei der direkten Umsetzung^[120,121] von Anilin mit Acetobromglucose (**2**) nur ein Gemisch der anomeren Anilinglucoside **25** erhalten werden.^[122] Auch durch mehrere Chromatographie- und Kristallisationsversuche konnte keines der beiden Anomeren in Reinform erhalten werden. Aus diesem Grund wurde zur Komplexierung eine Anomerenmischung ($\alpha:\beta = 1:2$) (**24**) eingesetzt. Die Komplexierung der eingesetzten Mischung war erfolgreich, im Komplex **25** findet sich eine verändertes Anomerenverhältnis ($\alpha:\beta = 1:1,3$). Die Ausbeute der Komplexierung betrug 46 %. Kristallisationsversuche der komplexierten Anomerenmischung (**25**) führten ebenfalls nicht zum Erhalt eines der beiden Anomeren.

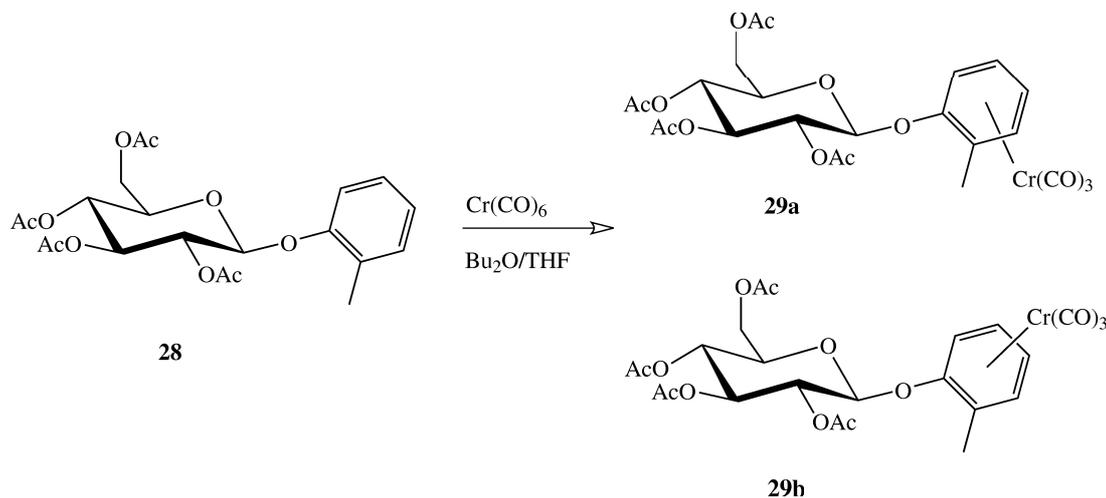


Das schwefelhaltige Analogon zu den O- und N-Phenylglucosiden, das Phenyl-tetraacetyl-thio-glucosid (**26**) lässt sich auch problemlos komplexieren. Verbindung **26** wurde aus Pentaacetylglucose (**1**) und Thiophenol unter BF_3 -Aktivierung hergestellt. Die Komplexierung zu Verbindung **27** wurde in 16 h bei 140°C mit einer Ausbeute von 49 % durchgeführt.



3.1.1.5 Synthese chiraler Komplexe

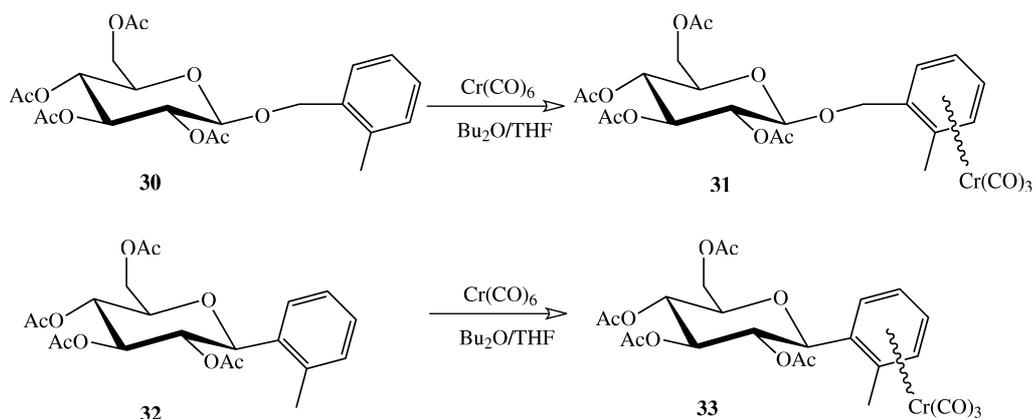
Wie in Kapitel 2.1.4 erwähnt, sind unsymmetrisch substituierte Aromaten prochiral bezüglich einer Komplexierung mit Chromtricarbonyl. Das am einfachsten zu synthetisierende prochirale Phenylglucosid ist das *o*-Cresyl-tetra-*O*-acetyl-glucosid (**28**), also verglichen mit Verbindung **8** eine zusätzliche *o*-Methyl-Substitution am aromatischen Ring. Bei der Umsetzung mit Chromhexacarbonyl können so zwei Diastereomere (**29a**) und (**29b**) entstehen, bei denen der aromatische Ring jeweils von unterschiedlichen Seiten komplexiert ist. Synthetisiert wurde **28** durch Umsetzung von Acetobromglucose (**2**) und *o*-Cresol mittels PTC. Die Komplexierung unter den üblichen Bedingungen erfolgte mit einer Gesamtausbeute von 76 %. Es entstanden Verbindung **29a** und **29b** im Verhältnis 7:3 (bestimmt aus NMR-Daten).



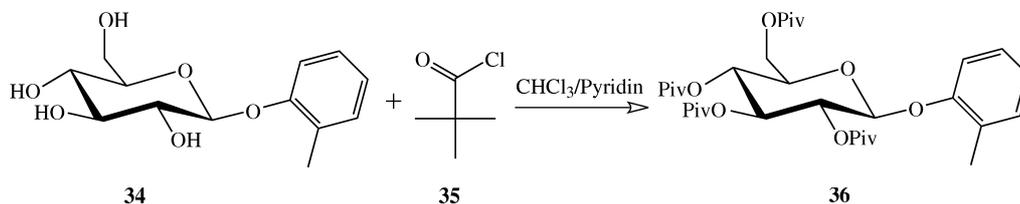
Durch langsame Kristallisation aus Ethanol konnte **29a** in Reinform erhalten werden. Von Verbindung **29b** konnten lediglich einige wenige Kristalle aus der Mutterlauge

isoliert werden, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Menge war jedoch für weitere Analytik nicht ausreichend.

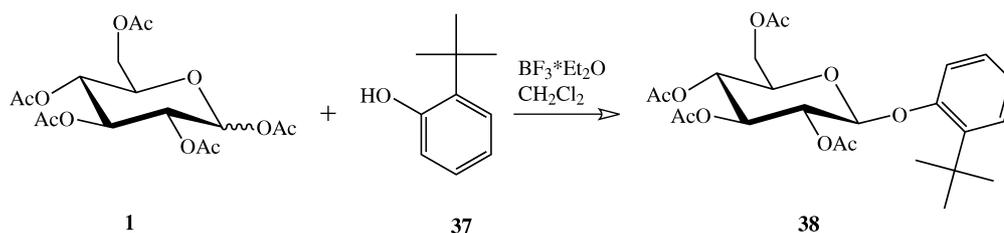
Die Tatsache, dass die Verbindungen **29a** und **29b** nicht in gleichem Verhältnis entstehen lässt vermuten, dass die Seite der Komplexbildung durch den Kohlenhydratrest beeinflusst wird. Um den Einfluss der räumlichen Nähe des Kohlenhydratrestes auf die Orientierung des Chromtricarbonyl-Fragments bei der Komplexbildung zu untersuchen, wurden zwei weitere unsymmetrisch substituierte Phenylglucoside einer Komplexbildung unterzogen. In Verbindung **30** ist der aromatische Ring um eine CH₂-Einheit weiter vom Kohlenhydratring entfernt, in Verbindung **32**^[123] ist das anomere Kohlenstoffatom direkt mit dem aromatischen Ring verbunden und somit verkürzt gegenüber Verbindung **29a/b**. Verbindung **30** wurde aus Acetobromglucose (**2**) und *o*-Methylbenzylalkohol nach Helferich in 25 %-iger Ausbeute synthetisiert, Verbindung **32** nach der in Kap. 2.5.3 erwähnten Methode zur C-Glycosylierung. Die Ausbeuten der Komplexbildungen betragen jeweils 42 %. In beiden Fällen entstand jeweils eine Diastereomerenmischung wie bei Verbindung **29**. Das Verhältnis der Diastereomere, welches aus den Integrationsverhältnissen im NMR-Spektrum bestimmt werden kann, beträgt im Falle des Diastereomerenmischungs **31** 1:1 und im Falle des Diastereomerenmischungs **33** 1,4:1. Es konnte in beiden Fällen weder chromatographisch noch durch Kristallisation eine Trennung der jeweiligen diastereomeren Verbindungen erreicht werden. Aus diesen beiden Experimenten konnte also keine weitere Erkenntnis über den Einfluss des Kohlenhydratrestes auf die Komplexbildung gewonnen werden. Die Verlängerung des Abstandes führt zu einer Verringerung des Einflusses des Kohlenhydratrestes und zu einem Diastereomerenverhältnis von 1:1, während die Verkürzung des Abstandes ebenfalls nicht zur selektiven Bildung eines der beiden Diastereomere führt.



Ein weiterer Einfluss auf die Komplexierung könnte noch die Änderung der Schutzgruppen der OH-Funktionen des Kohlenhydratrestes haben. Pivaloyl-Schutzgruppen sind sterisch wesentlich anspruchsvoller als die bisher verwendeten Acetyl-Funktionen und könnten deshalb einen Einfluss auf die Seite der Komplexierung haben. Aus diesem Grund wurde Verbindung **36** durch Umsetzung von *o*-Cresyl- β -D-glucose^[63] (**34**) mit Pivaloylchlorid (**35**) in Pyridin/Chloroform in 86 % Ausbeute synthetisiert.

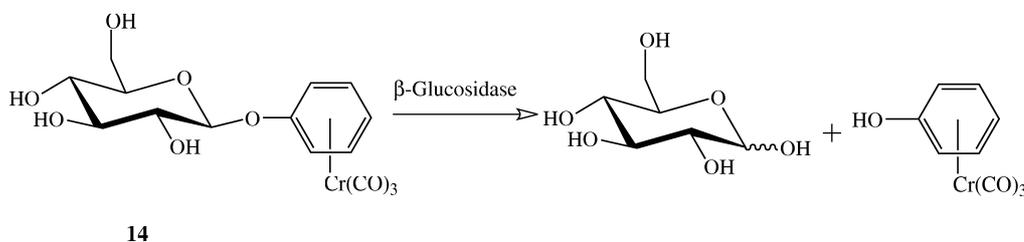


Es zeigte sich jedoch, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen ($\text{Bu}_2\text{O/THF}$, 16 h bei 140 °C) keine Komplexierung erfolgte. Als letzte Variable wurde der Substituent am aromatischen Ring variiert. Anstatt einem Methylrest wurde ein *tert.*-Butylrest eingeführt. Verbindung **38** wurde aus Pentaacetylglucose (**1**) und *o-tert.*-Butylphenol (**37**) unter BF_3 -Aktivierung in 31 % Ausbeute synthetisiert. Auch in diesem Fall konnte kein Chromkomplex isoliert werden.



3.1.1.6 Enzymspaltung von Verbindung 14

Wie in Kap. 2.5.7 beschrieben, können Phenylglucoside enzymatisch gespalten werden. Daraus ergab sich die interessante Fragestellung, ob ein chromkomplexiertes Phenylglucosid sich einer enzymatischen Abbaureaktion unterziehen lässt, oder ob das Enzym durch die Komplexierung mit Chromtricarboxyl eventuell inhibiert wird. In einem ersten Experiment wurde Verbindung **14** in wässriger Phosphatpufferlösung mit β -Glucosidase aus Mandeln^[124] (Mandel-Emulsin) umgesetzt, welches durch Mischen mit Kieselgur (1+14) desaktiviert wurde.^[125] Aus diesem Reaktionsansatz konnte nach Beendigung der Enzymspaltung der Chromkomplex des Phenols isoliert werden. Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur^[126] überein.



Wie in Kap. 2.5.7 erwähnt, wird zur kinetischen Untersuchung meist das *p*-Nitrophenylglucosid benutzt. Aufgrund der stark elektronenziehenden Eigenschaft des Nitrosubstituenten ist eine Komplexierung von Nitroaromaten mit Chromtricarboxyl nicht möglich.^[39] Ebenso verhält es sich mit dem *p*-Nitrophenylglucosid.^[127] Es konnte unter den bekannten Bedingungen nicht komplexiert werden. Da jedoch der Chromkomplex des Phenylglucosids (**14**) ebenfalls stark UV-absorbierend ist, konnte die Abbaureaktion dennoch UV-spektroskopisch verfolgt werden. Dazu wur-

de zuerst ein Konzentration-Extinktions-Diagramm von Verbindung **14** erstellt, aus dem später die Konzentrationsabnahme des Substrates in der Reaktionslösung über die Extinktion bestimmt werden konnte (Abb. 3.4). Deutlich zu sehen ist die für enzymatische Reaktionen typische schnelle Konzentrationsabnahme zu Beginn der Reaktion. Nach ca. 70 min. ist die Hälfte des Substrates umgesetzt.

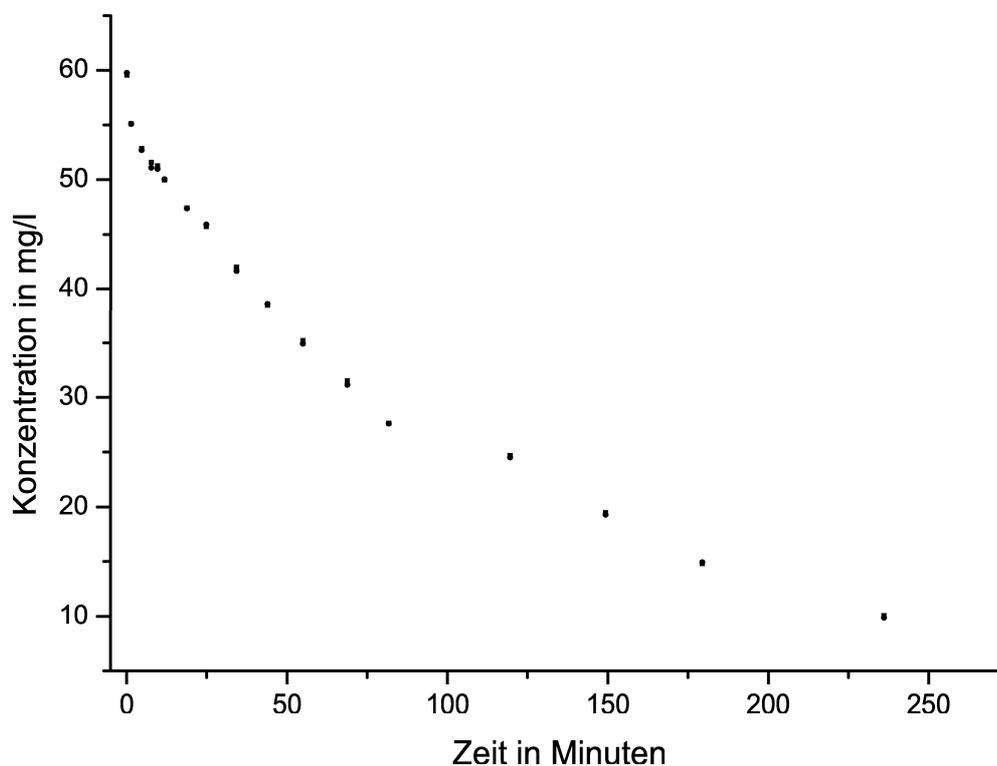


Abbildung 3.4. Enzymatische Abbaureaktion von Verbindung **14**

Da Komplex **14** bereits in sehr geringen Konzentrationen (ca. $60 \mu\text{g/ml}$) eine starke Extinktion aufweist, ist die Bestimmung von v_{max} und K_M über die Methode der Anfangssteigungen nicht möglich, da sich die Anfangskonzentrationen in einem nur sehr eingeschränkten Bereich variieren lassen. Eine höhere Konzentration bewirkt

eine höhere Extinktion, dadurch wird jedoch die Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetz (Proportionalität von Konzentration und Extinktion) verletzt, das nur bis zu Extinktionen von Werten bis ca. 1 Gültigkeit hat. Eine Verwendung von noch geringeren Konzentrationen ist ebenfalls nicht möglich, da in diesem Bereich Wäge- und Verdünnungsfehler zu stark ins Gewicht fallen und eine Reproduzierbarkeit unmöglich machen.

3.1.2 Kristallstrukturen

3.1.2.1 Referenzdaten von Aren-Chromtricarbonylkomplexen und α -D-Glucose

Im folgenden Unterkapitel sind die Bindungslängen, -winkel und andere strukturelle Daten von literaturbekannten Aren-Chromtricarbonylkomplexen und α -D-Glucose zusammengefasst, die als Referenz für die Diskussion der erhaltenen Kristallstrukturen der Kohlenhydrat-Aren-Chromtricarbonyl-Komplexe dienen sollen.

Aren-Chromtricarbonylkomplexe

Am Beispiel der Kristallstruktur von Benzol-Chromtricarbonyl^[128,129](siehe Abb. 3.5) werden die Bindungslängen und -winkel von Aren-Chromtricarbonylkomplexen vorgestellt.^[18]

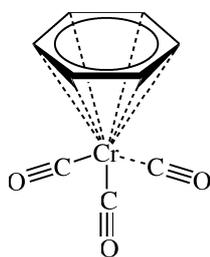


Abbildung 3.5. Benzol-Chromtricarbonyl

Durch die Komplexierung wird die Entartung der C-C-Bindungslängen des aromatischen Rings aufgehoben. Sie alternieren zwischen 1,40 und 1,42 Å im Benzol-Chromtricarbonyl, wobei die Bindungslänge von unkomplexiertem Benzol 1,40 Å beträgt.^[130] Bei monosubstituierten komplexierten Aromaten variieren die C-C-Abstände zwischen 1,38 und 1,44 Å. Die Distanz zwischen dem Chromatom und den Kohlenstoffatomen des aromatischen Rings beträgt zwischen 1,8 und 2,2 Å, die Distanz zwischen dem Chromatom und den Carbonylkohlenstoffatomen beträgt je ca. 1,8 Å. Die Winkel im aromatischen Ring alternieren leicht um $120 \pm 0,5^\circ$, die Winkel zwischen zwei Carbonylkohlenstoffatomen und dem Chromatom liegen zwischen $\angle \text{C-Cr-C} = 86\text{-}89^\circ$, die Winkel zwischen dem Chromatom und den Carbonylliganden sind annähernd linear ($\angle \text{Cr-C}\equiv\text{O} = \text{ca. } 178^\circ$).^[131,132]

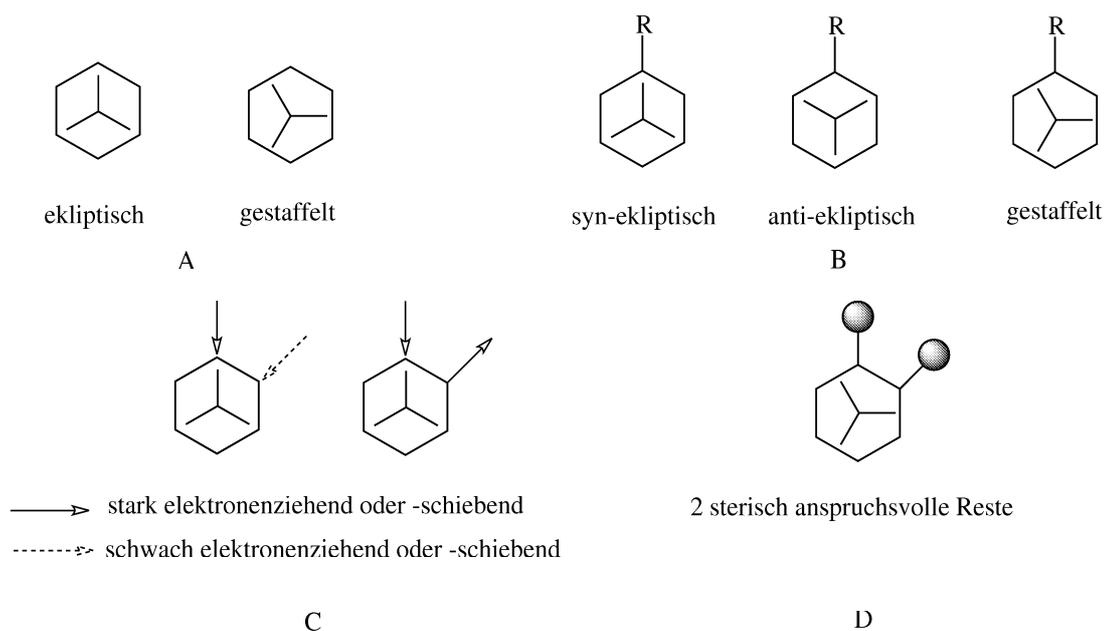


Abbildung 3.6. Konformere von Aren-Chromtricarbonylkomplexen
 (schematisch)^[133]

Beim Blick entlang der Verbindungslinie zwischen dem Chromatom und der Ringmitte sind mehrere Konformationen möglich (siehe Abb. 3.6). Die räumliche Anordnung

des Chromtricarbonylrestes bezüglich des aromatischen Rings ist von mehreren Faktoren abhängig:^[133] Im unsubstituierten Benzolkomplex ist die gestaffelte Konformation energetisch der ekliptischen leicht bevorzugt (Abb. 3.6 A). In monosubstituierten Komplexen wird die syn-ekliptische Konformation bei elektronenschiebenden Resten bevorzugt, bei elektronenziehenden die anti-ekliptische. Im Falle der elektronenziehenden Substituenten werden auch gestaffelte Konformationen beobachtet (Abb. 3.6 B). Bei disubstituierten Aromaten tritt eine syn-ekliptische Konformation bezüglich des am stärksten elektronenschiebenden Restes auf. Nur bei zwei sterisch sehr anspruchsvollen Resten in ortho-Position ist eine gestaffelte Anordnung begünstigt (Abb. 3.6 D).

α -D-Glucose

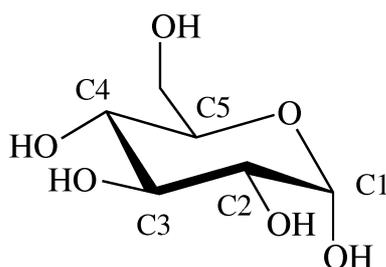


Abbildung 3.7. α -D-Glucose

Die C-C-Bindungslängen in α -D-Glucose (siehe Abb. 3.7) betragen 1,54 ($\pm 0,02$) Å.^[134] Die Abstände der Atome C1 bzw. C5 zum Ringsauerstoffatom betragen 1,42 bzw. 1,40 Å. Die Winkel im Ring sind alle nah am Tetraederwinkel von $109,5^\circ$.

3.1.2.2 Kristallstruktur von Tricarbonyl[(2',3',4',6'-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyloxymethyl)- η^6 -benzol]chrom (**6**)

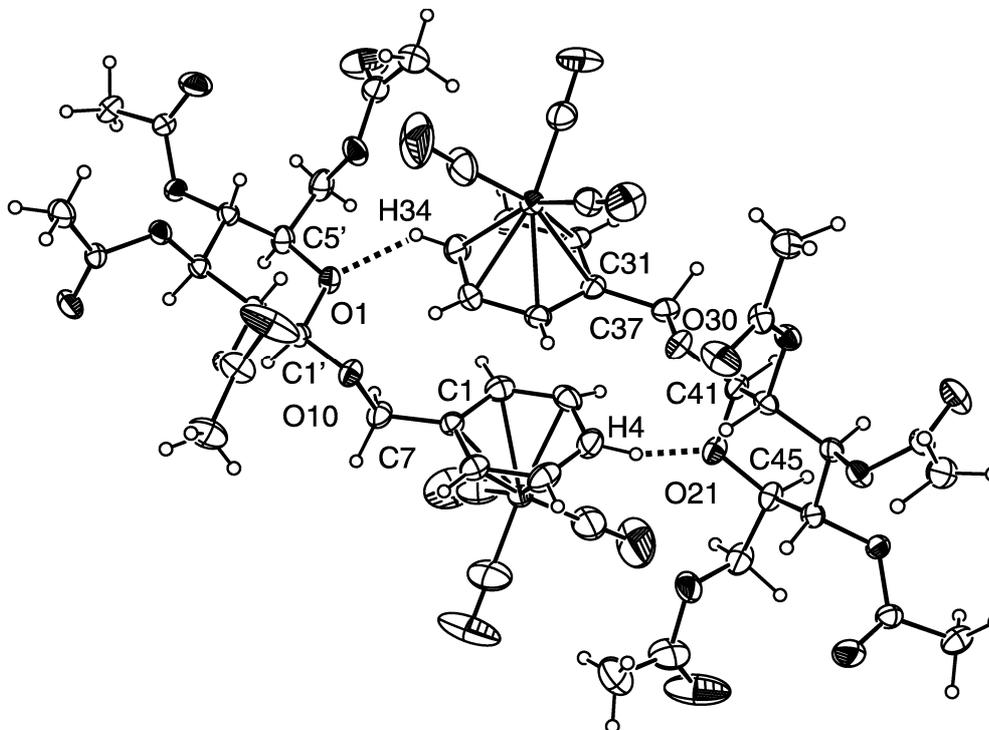


Abbildung 3.8. ORTEP-Plot der asymmetrischen Einheit, bestehend aus zwei Molekülen, von Verbindung **6** (**6a** links unten, **6b** rechts oben). Wasserstoffatome sind nicht dargestellt, Ellipsoide mit 30 %

Die asymmetrische Einheit in der Kristallstruktur von Verbindung **6** enthält zwei Moleküle. Die Cr(CO)₃-Einheiten stehen in Molekül **6b** gestaffelt zu den Ringkohlenstoffatomen, während sie in Molekül **6a** leicht von der ideal gestaffelten Konformation abweichen. Die gestaffelte Konformation ist insofern unerwartet, da sie eigentlich nur bei stark elektronenziehenden Resten oder sterisch stark beanspruchten Aromaten auftritt.^[135–138] Alle anderen geometrischen Daten der beiden komplexierten Aromaten liegen im Normalbereich, d.h. der Abstand zwischen dem Chromatom und den Ringkohlenstoffatomen beträgt je ca. 2,2 Å, die Winkel zwischen

zwei Carbonyl-Kohlenstoffatomen und dem Chrom (\angle C-Cr-C) betragen ca. 89° , die Abstände zwischen Chrom und Carbonyl-C betragen ca. $1,8 \text{ \AA}$ und die Winkel \angle Cr-C-O sind annähernd 180° . Bindungslängen und -winkel der zwei Kohlenhydratringe sind beinahe identisch und liegen ebenfalls im für Glucose üblichen Bereich. Signifikante Unterschiede zwischen den zwei Molekülen finden sich in der Umgebung der benzyllischen CH_2 -Gruppe (C7 bzw. C37). Die deutlichste Differenz zeigt sich im Torsionswinkel C1'-O10-C7-C1 bzw. C41-O30-C37-C31, der sich um 10° in den zwei Molekülen unterscheidet. Abstände und Winkel der zwei Moleküle **6a** und **6b** sind in Tab. 3.2 gegenübergestellt.

Tabelle 3.2. Vergleich ausgewählter Strukturdaten in [\AA] bzw. [$^\circ$] der zwei Moleküle **6**

	6a		6b
Abstände			
C1'-O10	1,375	C41-O30	1,378
O10-C7	1,427	O30-C37	1,407
C7-C1	1,491	C37-C31	1,477
Winkel			
C1'-O10-C7	112,8	C41-O30-C37	113,2
C1-C7-O10	108,4	C31-C37-O30	112,6
C1'-O10-C7-C1	147,8	C41-O30-C37-C31	157,9

Die zwei komplexierten Ringe stehen sich fast parallel gegenüber, der Winkel zwischen den beiden Ringebenen beträgt lediglich ca. $5,3^\circ$. Die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheit befindet sich jeweils auf der dem anderen Ring abgewandten Seite. Der Abstand der Mittelpunkte beider Ringe beträgt $3,627 \text{ \AA}$, der Winkel zwischen dem Vektor der

Ringnormalen und der Verbindungslinie der Mittelpunkte beträgt ca. 16° . Diese geometrischen Daten lassen auf eine nicht unerhebliche π - π -Wechselwirkung schließen.^[139] Eine Besonderheit hierbei ist die relativ selten vorkommende "face-to-face"-Anordnung, also die deckungsgleiche Anordnung der beiden aromatischen Ringe. Viel häufiger kommt eine horizontal versetzte Anordnung vor, wobei die Ringe hier um ca. eine C-C-Bindungslänge gegeneinander verschoben sind. Die Stärke der π - π -Wechselwirkung ist umso größer, je elektronenärmer die Aromaten sind,^[140] da die "Elektronenwolken" der aromatischen Ringe auch eine elektrostatische Abstoßung bewirken und diese in elektronenarmen Systemen entsprechend geringer ausfällt. Dies ist in Verbindung **6** der Fall, da beide Benzolkerne mit dem stark elektronenziehenden $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Rest komplexiert sind. Es kann davon ausgegangen werden, dass die π - π -Wechselwirkung der zwei aromatischen Ringe in Verbindung **6** die Anordnung bei der Kristallbildung dominiert und die Umgebung des Rings, d.h. die relativ flexible benzyliche CH_2 -Bindung zu einer leichten Änderung von Bindungslängen und -winkel zwingt.

Eine weitere Besonderheit ist die jeweils relativ kurze Distanz zwischen den para-ständigen Wasserstoffatomen (H4 bzw. H34) der aromatischen Ringe und dem Ringsauerstoffatom des Kohlenhydratrings des jeweiligen Nachbarmoleküls (O1 bzw. O21). Sie beträgt für **6a** 2,659 Å, für **6b** 2,680 Å. Eine solch kurze Distanz deutet auf eine Wasserstoffbrückenbindung hin. Dies wäre der Fall, wenn sich die H-Atome im Bereich eines freien Elektronenpaares des Sauerstoffs befänden. Um dies zu verifizieren, müssen die zwei Winkel C1'-O1-H34 (C41-O21-H4) bzw. C5'-O1-H34 (C45-O21-H4) betrachtet werden.^[141] Da der Ringsauerstoff formal sp^3 -hybridisiert ist, steht ein Elektronenpaar axial, das andere äquatorial zum Ring, mit einem nach der VSEPR-Theorie^[142] leicht größeren Winkel als der ideale Tetraederwinkel von $109,5^\circ$. Die gemessenen Winkel betragen zwischen dem Kohlenhydratring von Molekül **6a** (Abb. 3.8 links unten) und dem H-Atom des aromatischen Rings von Molekül **6b** (Abb. 3.8 rechts oben): $\angle \text{C1}'\text{-O1-H34} = 101,9^\circ$, $\angle \text{C5}'\text{-O1-H34} = 123,7^\circ$. Das aromatische

H-Atom befindet sich also im Bereich des axialen freien Elektronenpaares des Sauerstoffatoms O1. Im anderen Fall, also der H-Brücke zwischen dem Ringsauerstoff von **6b** und dem H4-Atom des aromatischen Rings von Molekül **6a** betragen die Winkel: $\angle \text{C41-O21-H4} = 122,8^\circ$ sowie $\angle \text{C41-O21-H4} = 105,6^\circ$. Hier befindet sich das H-Atom im Bereich des äquatorialen freien Elektronenpaares des Ringsauerstoffatoms O21. In beiden Fällen kann also von einer nicht-klassischen Wasserstoffbrückenbindung ausgegangen werden. Auch diese beiden Wasserstoffbrückenbindungen tragen dazu bei, dass zwei geometrisch leicht unterschiedliche Moleküle von Verbindung **6** paarweise kristallisieren.

Interessanterweise konnte das Phänomen der "face-to-face"-Anordnung zweier komplexierter Benzolkerne und die damit verbundene Paarbildung in allen folgenden Kristallstrukturen der Aren-Chromtricarbonylkomplexe nicht mehr beobachtet werden, obwohl es sich um sehr ähnliche Systeme handelt.

3.1.2.3 Kristallstruktur von Tricarbonyl[(2',3',4',6'-tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosyloxymethyl)- η^6 -benzol]chrom (7)

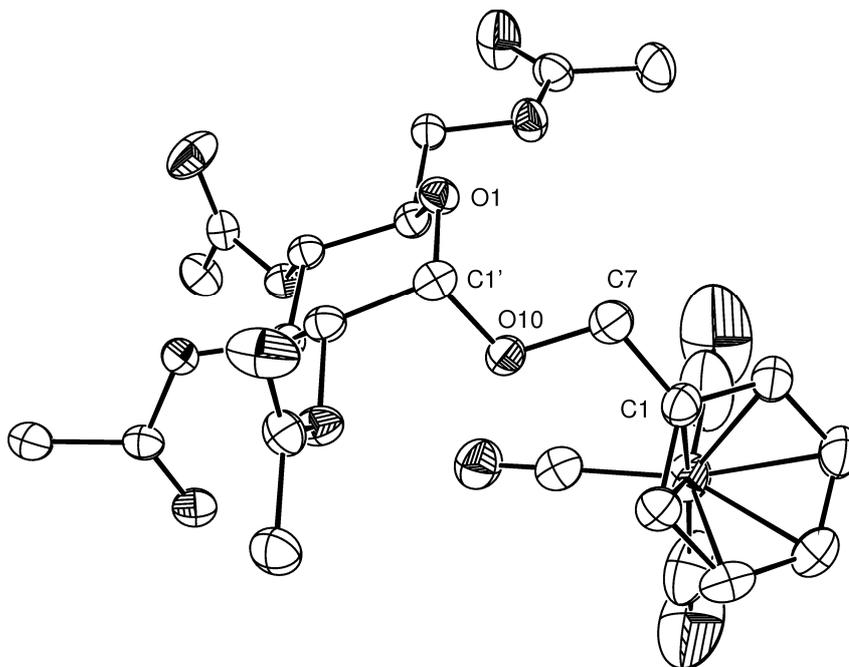


Abbildung 3.9. ORTEP-Plot von Verbindung 7, Ellipsoide mit 30 %, Wasserstoffe nicht abgebildet

Die Bindungslängen und -winkel sowohl des Kohlenhydratrings als auch des aromatischen Rings liegen im erwarteten Bereich (siehe Kap. 3.1.2.1). Im Vergleich zu Verbindung 6, dem β -Anomeren, sind die Bindungslängen C1'-O10 (1,395 Å) und C7-O10 (1,434 Å) leicht verlängert. Die Cr(CO)₃-Einheiten stehen gestaffelt zu den Kohlenstoffatomen des Benzolrings, vergleichbar mit Molekül 6a. In der Kristallstruktur von Verbindung 7 findet sich eine relativ kurze, nicht-klassische Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem Carbonyl-O-Atom (O13) und einem H-Atom (H26b) der Acetyl-Gruppe an C4' des Nachbarmoleküls (Abb. 3.10). Der Abstand C≡O...H beträgt 2,212 Å, der Winkel \angle C≡O...H beträgt 161,6°, der Winkel \angle

C-H \cdots O 159,8°. Eine weitere H-Brücke mit einem Abstand von 2,676 Å lässt sich zwischen O13 und einem H-Atom der Acetyl-Gruppe an C2' eines anderen Kohlenhydratrings finden, wobei die Winkel \angle C-H \cdots O 124,5° bzw. \angle C \equiv O \cdots H 155,9° betragen.

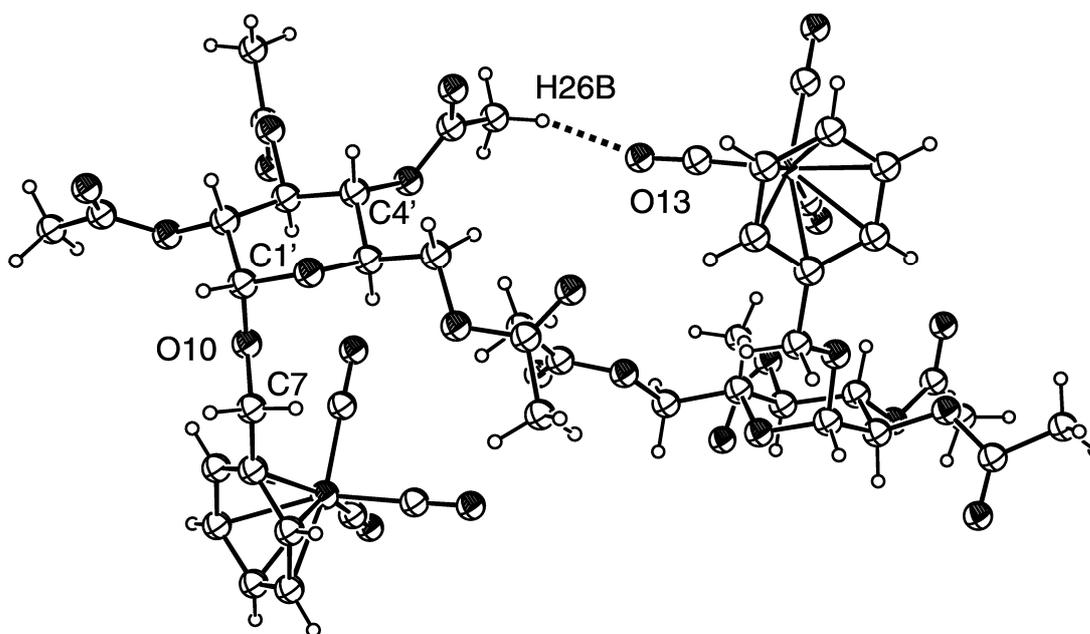


Abbildung 3.10. H-Brücke (gestrichelt) in Verbindung 7

3.1.2.4 Kristallstruktur von Tricarbonyl[(2',3',4',6'-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyloxy)- η^6 -benzol]chrom (8)

Da für diese Verbindung vergleichbare Kristallstrukturen existieren, soll hier nochmals ausführlich die Auswirkung der Komplexierung auf die Geometrie des Moleküls diskutiert werden. Generell lässt sich sagen, dass die Komplexierung des *O*-glycosidisch verknüpften Benzolkerns wenig Auswirkungen auf die Geometrie des Kohlenhydratrings hat. Sowohl die Bindungslängen als auch die Winkel entsprechen den in der Literatur angegebenen Parametern für Kohlenhydratrings (siehe Kap. 3.1.2.1). Ebenso sind die Bindungslängen und -winkel der glycosidischen Bindung mit denen ähnlicher Verbindungen vergleichbar. Als Vergleich dienen Phenyl- β -D-

glucosid^[143] (**X**), Phenyl-tetra-*O*-acetyl- β -D-galactopyranosid^[144] (**Y**) und acetylgeschütztes *p*-Nitrophenylglucosid^[145] (**Z**), welches durch seine *p*-Nitro-Substitution einen ähnlichen elektronischen Einfluss auf den aromatischen Ring hat wie die Komplexierung mit Chromtricarbonyl (vgl. Kap. 2.1.2.1). Das Galactosederivat ist das einzige in der CSD^[146] zu findende Phenyl- β -D-hexapyranosyltetraacetat. Aus den verglichenen Daten ergibt sich, dass lediglich der Abstand zwischen C1 und O10 im Vergleich zu den unkomplexierten Phenylglycosiden minimal verkürzt ist (siehe Tab. 3.3).

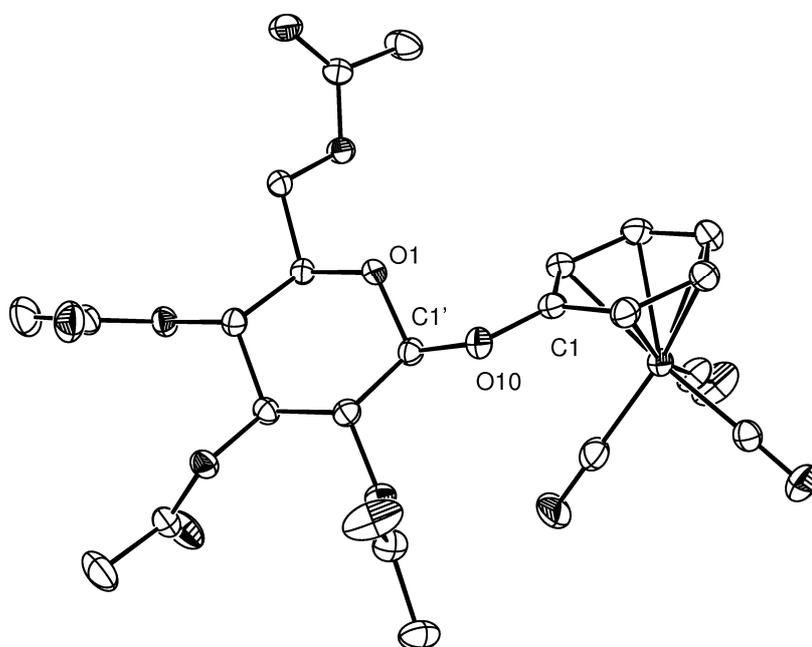
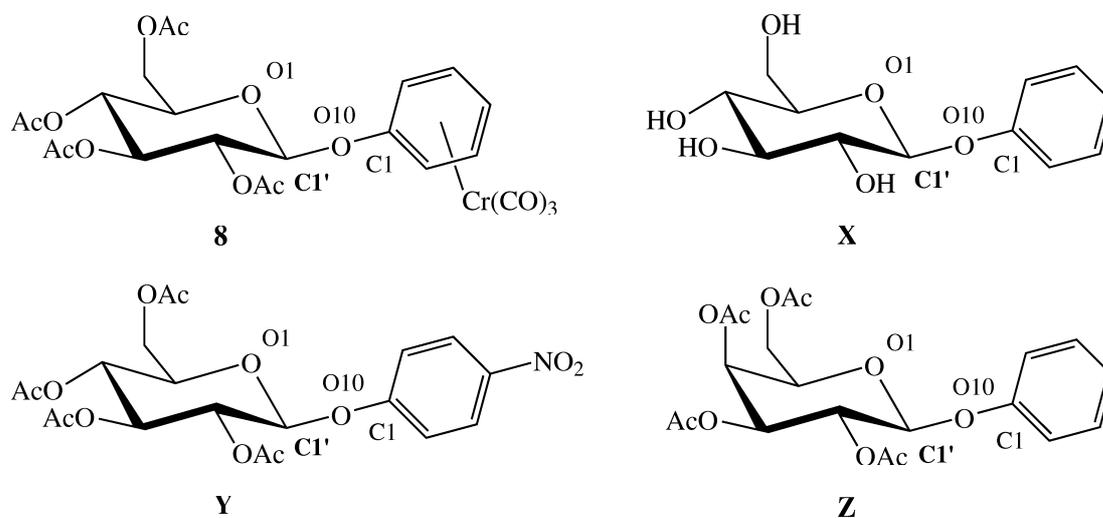


Abbildung 3.11. ORTEP-Plot von Verbindung **8**, Ellipsoide mit 30 %, Wasserstoffe nicht abgebildet

Abbildung 3.12. Verbindungen **8**, **X**, **Y** und **Z**Tabelle 3.3. Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **8** mit den Verbindungen **X**, **Y** und **Z**

Bindung	8	Verbindung X	Verbindung Y	Verbindung Z
C1'-O10	1,417	1,394	1,408	1,395
O1-C1'	1,418	1,434	1,417	1,414
O10-C1	1,360	1,388	1,383	1,404
C1'-O10-C1	119,1	118,0	117,7	120,3
O1-C1'-O10	106,7	107,4	107,9	107,4

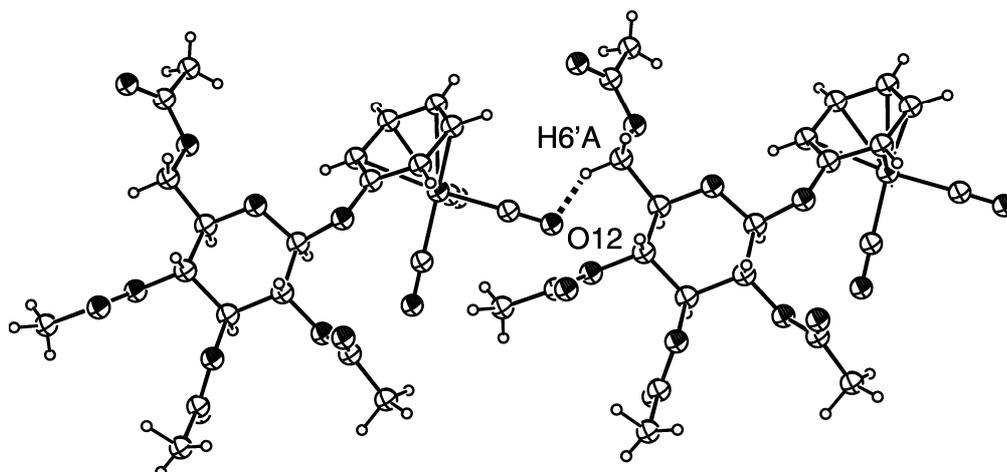


Abbildung 3.13. Nicht-klassische Wasserstoffbrückenbindung in Verbindung **8**

In der Kristallstruktur von Verbindung **8** tritt eine nicht-klassische Wasserstoffbrückenbindung von einem Carbonyl-O (O12) zum H6'a eines benachbarten Kohlenhydratmoleküls auf (siehe Abb. 3.13). Der O \cdots H-Abstand beträgt 2,628 Å, der Winkel C-H \cdots O beträgt 123°, der Winkel C \equiv O \cdots H beträgt 101,5°. Eine weitere H-Brücke befindet sich zwischen O11 und einem H-Atom (H22a) der Acetyl-Gruppe an C2' eines anderen Kohlenhydratrings. Die Cr(CO)₃-Liganden stehen in der Aufsicht ekliptisch zu C1/C3/C5, wie es für monosubstituierte Aromaten zu erwarten ist (vgl. Abb. 3.6).

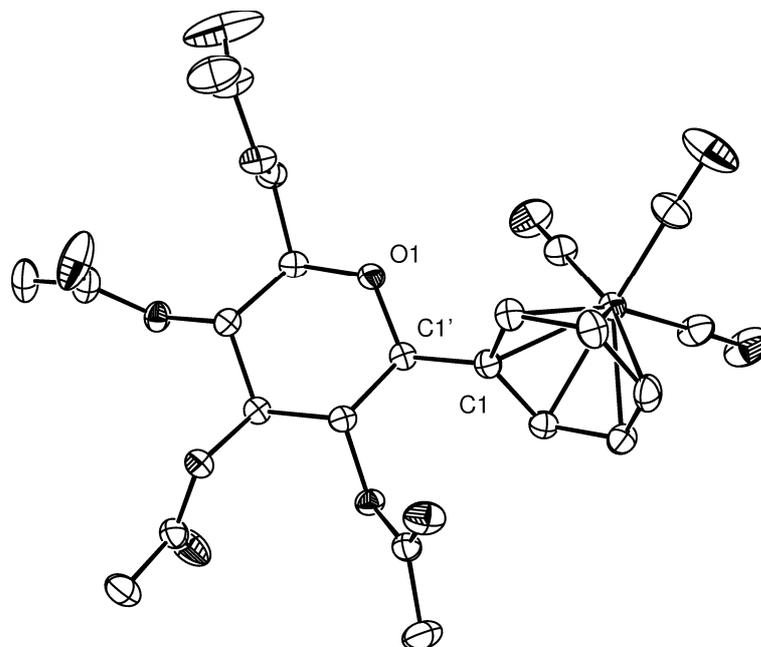
3.1.2.5 Kristallstruktur von Tricarbonyl[(2',3',4',6'-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)- η^6 -benzol]chrom (**9**)

Abbildung 3.14. ORTEP-Plot von Verbindung **9**, Ellipsoide mit 30 %, Wasserstoffe nicht abgebildet

In der Aufsicht auf den Benzolring steht der Kohlenhydratrest syn-ekliptisch zu den Carbonyl-Liganden des Chromatoms, was in Einklang steht mit bekannten monosubstituierten, nicht mit elektronenziehenden Resten substituierten Aromaten. Alle Bindungslängen und -winkel liegen im Normalbereich. Der Abstand C1-C1' entspricht mit 1,506 Å dem einer normalen C-C-Einfachbindung, genauso wie der Winkel O1-C1'-C1 mit 109,3° dem eines sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom entspricht. Auch in dieser Kristallstruktur treten mehrere H-Brücken auf: Zwischen Carbonyl-O 11 und H6, sowie zwischen Carbonyl-O 13 und H22a eines benachbarten Moleküls liegt jeweils eine H-Brücke. Gleichzeitig ist eine H-Brücke zwischen O13 und H1' eines

weiteren Moleküls zu finden. Eine andere H-Brücke befindet sich zwischen O12 und H2' eines dritten benachbarten Moleküls (Abb. 3.15). Die Daten der vier Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tab. 3.4 zusammengefasst:

Tabelle 3.4. H-Brücken in Verbindung 9

H-Brücke	Abstand O···H [in Å]	\angle C-H···O [in °]	\angle C≡O···H [in °]
O11-H6	2,714	129,5	126,3
O13-H22a	2,719	127,1	118,9
O13-H1'	2,720	150,5	118,4
O12-H2'	2,632	164,2	130,3

Die Wasserstoffbrücken zwischen den Protonen H1' und H2' zu Chrom-Carbonyl-Sauerstoffatomen sind die einzigen Beispiele für nicht-klassische Wasserstoffbrückenbindungen von Kohlenhydratringprotonen zu ÜM-Carbonyl-Sauerstoffen.

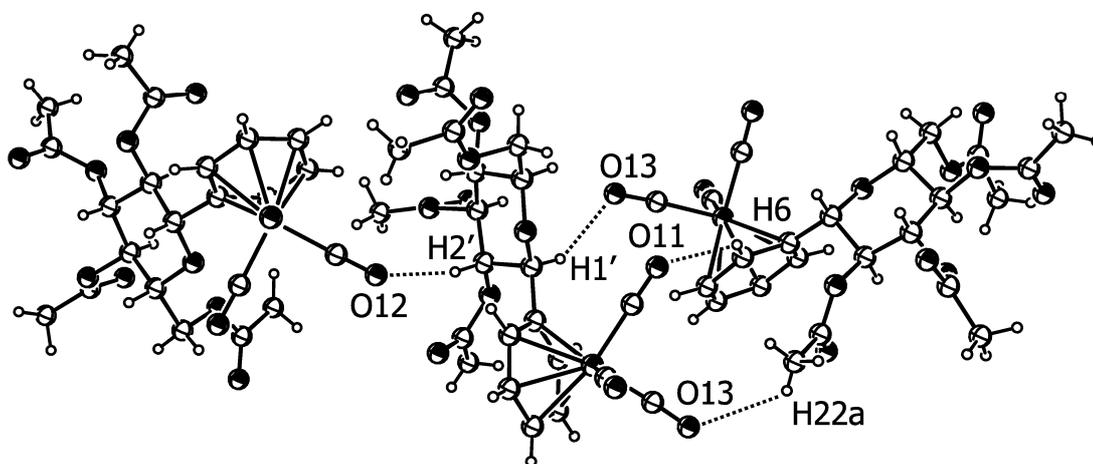


Abbildung 3.15. H-Brücken (gestrichelt) in Verbindung 9

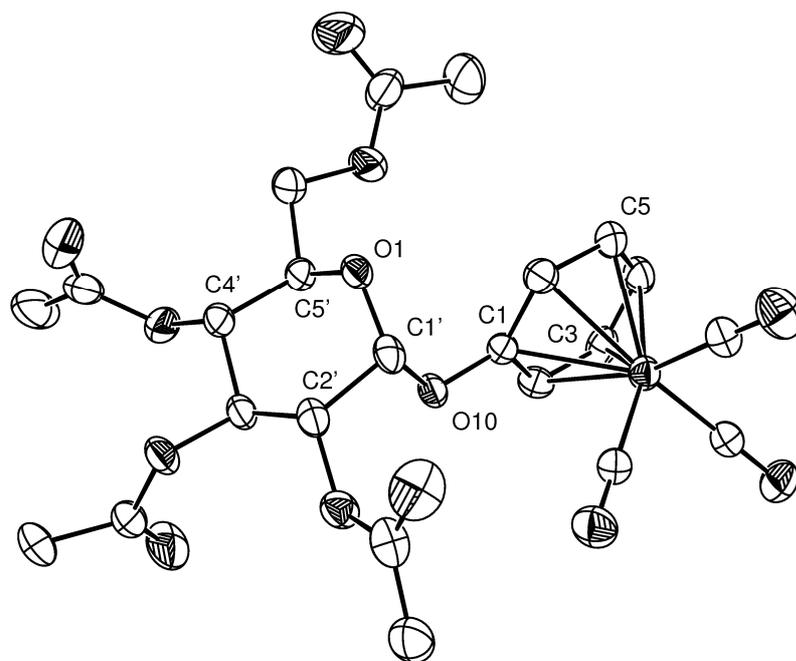
3.1.2.6 Kristallstruktur von Tricarbonyl[(2',3',4',6'-tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosyloxy)- η^6 -benzol]chrom (**11**)

Abbildung 3.16. ORTEP-Plot von Verbindung **11**, Ellipsoide mit 30 %, Wasserstoffe nicht abgebildet

Die Bindungslängen und -winkel sowohl des Kohlenhydratrings als auch des komplexierten aromatischen Rings liegen innerhalb der normalen Parameter. Die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheiten stehen syn-ekliptisch zu C1, C3 und C5. Je zwei komplexierte Benzolringe sind parallel, jedoch horizontal versetzt zueinander angeordnet. Die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheiten befinden sich im Zwischenraum der beiden aromatischen Ringe, was die Ausbildung von H-Brücken zwischen den Molekülen möglich macht: In der Kristallstruktur findet sich ein "Netzwerk" von drei nicht-klassischen H-Brücken zwischen jeweils zwei benachbarten komplexierten Ringen: Von zwei Chrom-Carbonyl-Sauerstoffatomen (O11/O12) aus geht je eine H-Brücke zu zwei benachbarten Was-

serstoffatomen (H4/H5) des zweiten Rings. Von einem Carbonyl-Sauerstoff dieses Ringes (O13) geht eine H-Brücke zu einem H-Atom des ersten Rings (H3) (siehe Abb. 3.17). Sowohl Längen als auch die Winkel liegen in dem für nicht-klassische Wasserstoffbrücken typischen Bereich (vgl. Kap. 3.1.2.1). Die Längen und Winkel der H-Brücken sind in Tab. 3.5 zusammengefasst.

Tabelle 3.5. Längen und Winkel der H-Brücken in Verbindung **11**

H-Brücke	Länge O...H in [Å]	Winkel C-H...O in [°]	Winkel C≡O...H in [°]
O11...H4	2,594	154,4	94,5
O12...H5	2,668	142,5	118,9
O13...H3	2,656	133,4	125,6

Eine interessante Beobachtung ist, dass die von C1'-C2'-C4'-C5' des Kohlenhydratrings aufgespannte Ebene mit einem Winkel von 90° senkrecht zum komplexierten Benzolkern steht. Aus diesem Grund liegen sowohl die Atome des aromatischen Rings, als auch das anknüpfende Sauerstoffatom und die ersten 2 Atome (C1' bzw. C2') des Kohlenhydratrings in einer Ebene.

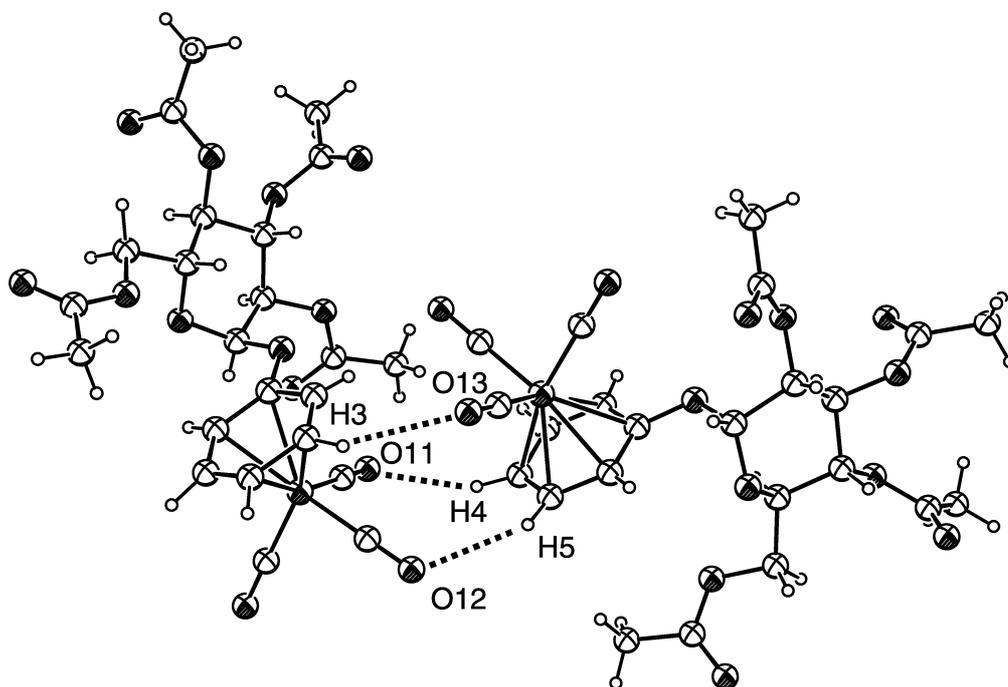


Abbildung 3.17. H-Brücken in Verbindung 11

3.1.2.7 Kristallstruktur von Tricarbonyl[(2',3',4',6'-tetra-*O*-methyl- β -D-glucopyranosyloxy)- η^6 -benzol]chrom (16)

In dieser Kristallstruktur findet sich eine H-Brücke vom Carbonyl-O 13 zum H5 des benachbarten Aromaten. Die Länge beträgt 2,498 Å, der Winkel $\angle \text{C-H}\cdots\text{O} = 166,2^\circ$, der Winkel $\angle \text{C}\equiv\text{O-H} = 158,3^\circ$ (siehe Abb. 3.18). Von diesem Sauerstoffatom geht eine weitere H-Brücke zu einem Wasserstoffatom (H24b) der Methyl-Schutzgruppe an C2' eines anderen benachbarten Moleküls (Länge 2,668 Å, $\angle \text{C-H}\cdots\text{O} = 156,6^\circ$, $\angle \text{C}\equiv\text{O}\cdots\text{H} = 105,0^\circ$). Noch eine H-Brücke findet sich zwischen dem Carbonyl-O-Atom O11 und H6 eines weiteren aromatischen Rings (Länge 2,696 Å, $\angle \text{C-H}\cdots\text{O} = 155,7^\circ$, $\angle \text{C}\equiv\text{O}\cdots\text{H} = 153,4^\circ$). Die Abstände und Winkel des komplexierten Benzolkerns sowie des Kohlenhydratrings entsprechen mit nur geringen Abweichungen denen des komplexierten acetylierten β -D-Phenylglucosids **8**. Im Gegensatz zu Verbindung **8** stehen die Carbonylliganden jedoch gestaffelt zu den

Kohlenstoffatomen des komplexierten Rings, vergleichbar mit Verbindung **6a**.

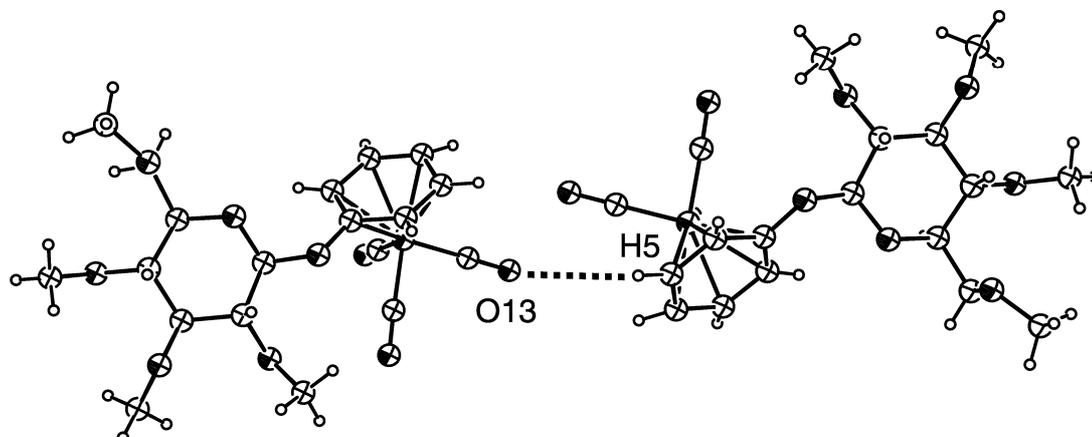


Abbildung 3.18. H-Brücke in Verbindung **16**

3.1.2.8 Kristallstruktur von Tricarbonyl[(2',3',4',6'-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosylthio)- η^6 -benzol]chrom (**27**)

In der Kristallstruktur lagern sich die aromatischen Ringe stapelförmig mit der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheit jeweils zwischen den Ringen an (siehe Abb. 3.19). Jedoch sind die Abstände zwischen dem Ring und den benachbarten Carbonyl-O-Atomen zu lang ($\geq 3,37 \text{ \AA}$) um von einer Wechselwirkung mit dem aromatischen System, wie sie bei Aren-Chromtricarbonylkomplexen auftreten kann,^[147,148] zu sprechen, die im Allgemeinen bis zu einer Distanz von max. $3,3 \text{ \AA}$ reicht.^[149] Außerdem stimmt der Winkel zwischen der Ringebene und den CO-Liganden nicht mit den Literaturangaben überein, der bei ca. 90° liegen sollte. Er beträgt hier aber lediglich ca. 53° .

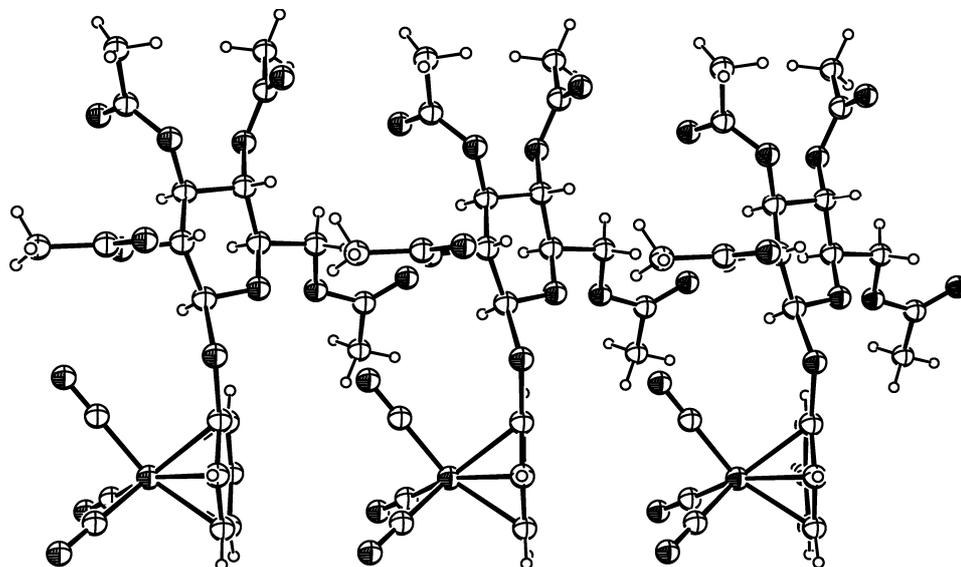


Abbildung 3.19. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **27**

Die Carbonylliganden stehen wie in Verbindung **6a** gestaffelt zu den Kohlenstoffatomen des komplexierten Rings. Auch hier finden sich zwei Wasserstoffbrücken. Eine zwischen Carbonyl-O 13 und H22a der Acetylgruppe an C2' des benachbarten Kohlenhydratrings (Länge 2,709 Å, $\angle \text{C-H}\cdots\text{O} = 138,2^\circ$, $\angle \text{C}\equiv\text{O}\cdots\text{H} = 93,5^\circ$), die zweite befindet sich zwischen O12 und H6'a eines weiteren Kohlenhydratrings mit der Länge 2,660 Å und den Winkeln $\angle \text{C-H}\cdots\text{O} = 126,3^\circ$ bzw. $\angle \text{C}\equiv\text{O}\cdots\text{H} = 104,1^\circ$.

3.1.2.9 Kristallstrukturen der Verbindungen **29a** und **29b**

Auf den beiden ORTEP-Plots der zueinander diastereomeren Verbindungen **29a** und **29b** (siehe Abb. 3.20 und 3.21) ist deutlich die räumliche Anordnung des Chromtricarboxylfragments zum jeweiligen Benzolkern, wie in Kapitel 2.1.4 beschrieben, zu sehen.

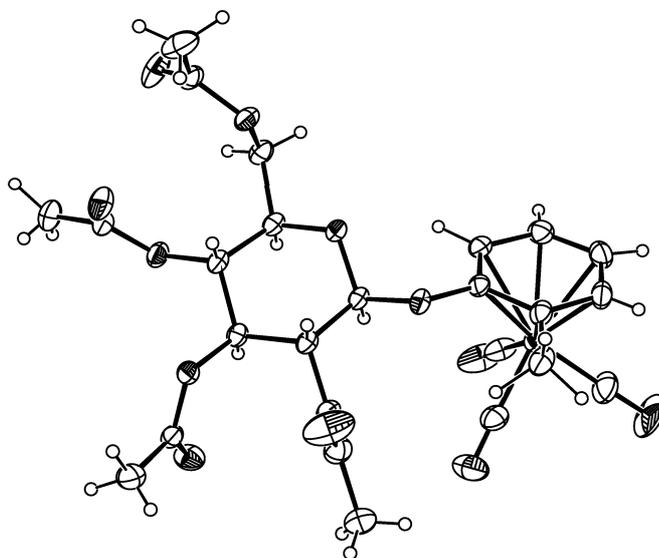


Abbildung 3.20. ORTEP-Plot von Verbindung **29a**

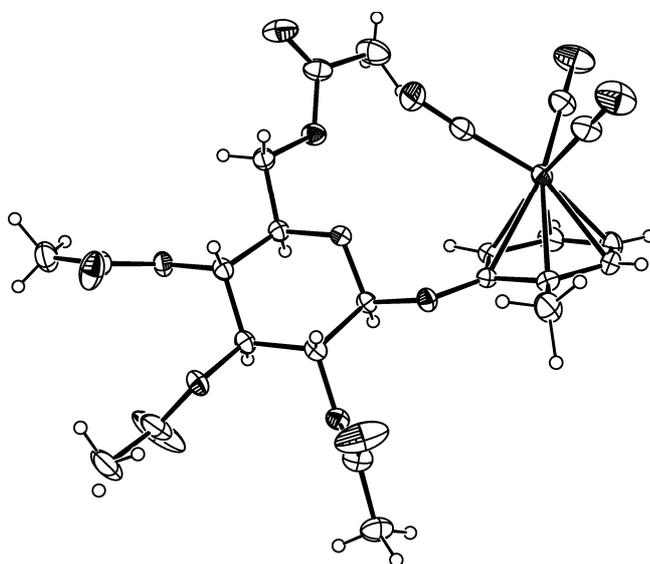


Abbildung 3.21. ORTEP-Plot von Verbindung **29b**

Bindungslängen und -winkel von Verbindung **29a** liegen im erwarteten Bereich und entsprechen mit nur minimalen Abweichungen denen von Verbindung **8**, also der Verbindung ohne zusätzlicher Methylgruppe am aromatischen Ring. Die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Reste stehen gestaffelt zu den Kohlenstoffatomen des aromatischen Rings. Ein Carbonylligand steht dabei zwischen den zwei Resten des Rings, was normalerweise weder für disubstituierte komplexierte Aromaten noch für Komplexe mit zwei sterisch anspruchsvollen Resten beobachtet wird. Im ersten Fall wird gewöhnlich eine ekliptische Stellung bezüglich des stärker elektronenschiebenden Restes beobachtet, im zweiten Fall ist eine gestaffelte Konformation wahrscheinlich (vgl. Kap. 3.6 C und D). Eine mögliche Erklärung für das Auftreten dieser Konformation könnte das Vorhandensein einer intramolekularen H-Brücke zwischen dem Carbonyl-Sauerstoffatom O11 und einem H-Atom (H22b) der Acetylgruppe an C2' des Kohlenhydratrings sein (siehe Abb. 3.22). Die Länge beträgt 2,45 Å, der Winkel $\angle \text{C}\equiv\text{O}\cdots\text{H}$ beträgt $133,5^\circ$, der Winkel $\angle \text{C}-\text{H}\cdots\text{O} = 123,7^\circ$.

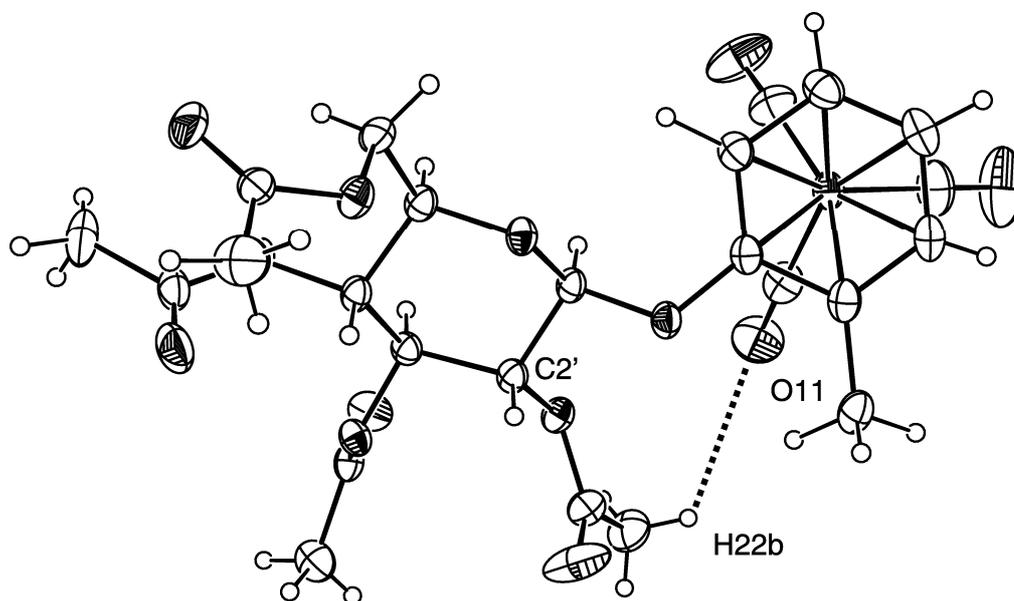


Abbildung 3.22. Konformation und intramolekulare H-Brücke in Verbindung **29a**

In der Kristallstruktur von **29a** findet sich außerdem eine intermolekulare nicht-klassische H-Brücke zwischen einem Chrom-Carbonyl-O (O13) und einem Wasserstoffatom (H24a) der Acetylschutzgruppe an C3' des benachbarten Kohlenhydratrings mit einer Länge von 2,423 Å. Die Winkel betragen 162,5° ($\angle \text{C}\equiv\text{O}\cdots\text{H}$) sowie 129,1° ($\angle \text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$) (siehe Abb. 3.23).

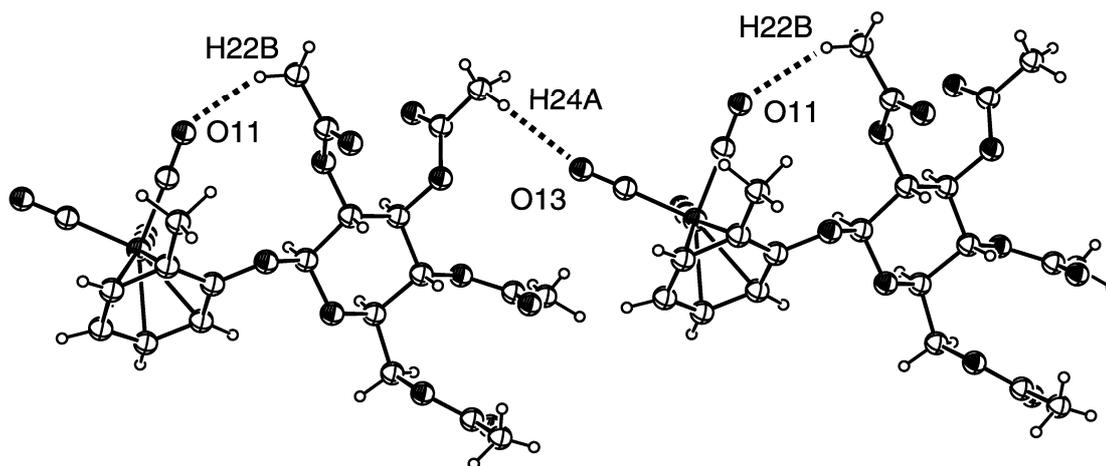


Abbildung 3.23. H-Brücke in Verbindung **29a**

Eine weitere H-Brücke mit der Länge 2,687 Å und den Winkeln $\angle \text{C}\equiv\text{O}\cdots\text{H} = 89,4^\circ$, sowie $\angle \text{C}-\text{H}\cdots\text{O} = 113,3^\circ$, findet sich zwischen O12 und H22a an der Acetylgruppe von C2'.

Die Daten für Bindungslängen und -winkel von Verbindung **29b** entsprechen der von Verbindung **29a** und liegen damit ebenfalls im Normalbereich. Die Carbonylliganden stehen wie in Verbindung **29a** gestaffelt, jedoch nicht mit einem Liganden zwischen den zwei Substituenten sondern wie normalerweise für zwei sterisch anspruchsvolle Reste beobachtet wird (siehe Abb. 3.6 D). In der Kristallstruktur von Verbindung **29b** findet sich eine H-Brücke zwischen einem Chrom-Carbonyl-Sauerstoffatom (O13) zum H1' am anomeren C-Atom des benachbarten Kohlenhydratrings. Die Länge beträgt 2,64 Å, die Winkel betragen 127,2° ($\angle \text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$) sowie 165,7° ($\angle \text{C}\equiv\text{O}\cdots\text{H}$) (Abb. 3.24).

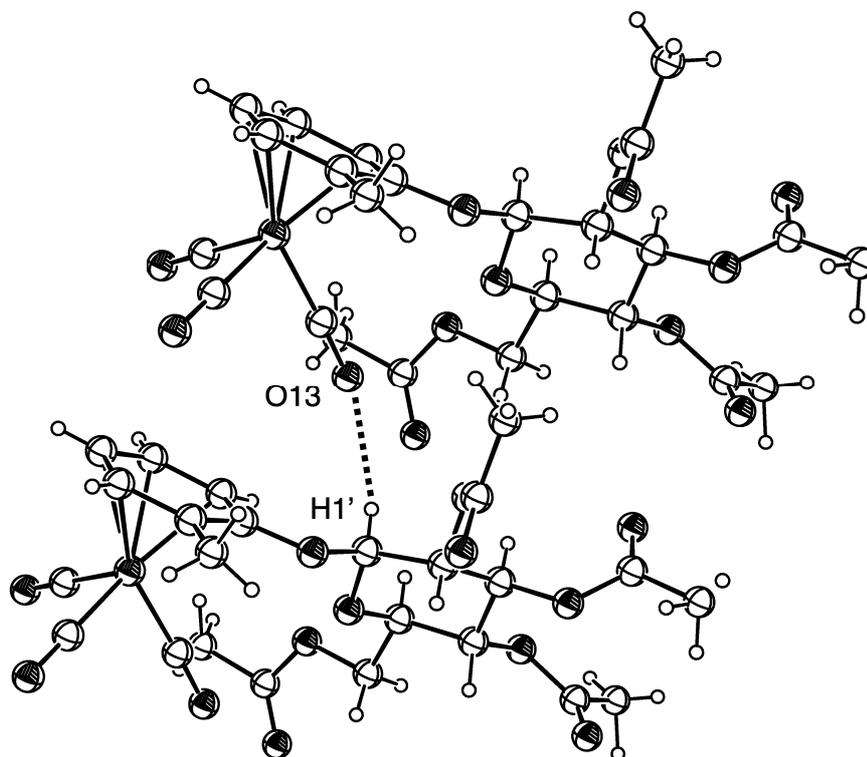


Abbildung 3.24. H-Brücken in Verbindung 29b

Eine weitere Wasserstoffbrücke liegt zwischen Carbonyl-O 11 und H6'a eines anderen Kohlenhydratrings (Länge 2,699 Å, $\angle \text{C-H}\cdots\text{O} = 128,7^\circ$, $\angle \text{C}\equiv\text{O}\cdots\text{H} = 167,3^\circ$). In der Überstruktur sind wie in Verbindung 27 die komplexierten Aromaten stapelförmig, mit den Chromtricarbonyleinheiten im Zwischenraum, angeordnet. Jedoch kann auch hier aufgrund der geometrischen Anordnung nicht von einer Wechselwirkung zwischen den aromatischen Ringen und den Carbonyl-Sauerstoffatomen gesprochen werden. Der kürzeste Abstand O13-C1 beträgt zwar 3,178 Å, jedoch befindet sich das Sauerstoffatom nicht über dem Ring, sondern ragt seitlich hinaus.

3.1.3 NMR- und IR-Spektren

NMR-Spektren von Verbindung 13

Eine Komplexierung lässt sich auch anhand der NMR-Spektren verfolgen. Wichtig dabei ist, dass sowohl die Spektren der Ausgangsverbindung als auch die des Komplexes im selben Lösungsmittel aufgenommen werden, um eine eventuelle Verschiebung der Signale durch Lösungsmittelleffekte auszuschließen. Als Beispiel werden die ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren der unkomplexierten Verbindung **12** und dem Chromkomplex **13** ausführlich besprochen. Im ^1H -NMR-Spektrum verschieben sich die Signale der aromatischen Protonen von 8,0 ppm bzw. 7,7-7,5 ppm im Edukt (**12**) ins hohe Feld nach 6,2 ppm, 6,0 und 5,7 ppm im Chromkomplex (**13**) (siehe Tab. 3.6). Diese Hochfeldshifts liegen damit im Bereich der für Chromkomplexe beobachteten Verschiebungen (vgl. Kap. 3.1.2.1). Die Signale der Protonen des Kohlenhydratrings weisen hingegen keine signifikanten Änderungen auf. Auch die Kopplungskonstanten dieser Protonen bleiben unverändert, was zeigt, dass die Geometrie des Kohlenhydratrings nicht durch die Komplexierung des aromatischen Rings beeinflusst wird.

Tabelle 3.6. Vergleich der ^1H -NMR-Spektren in Aceton- d_6 der Verbindungen **12** und **13**

Signal [ppm]	H-arom.	H1'	H2'	H3'	H4'	H5'	H6'a	H6'b
Verbindung 12	8,0/7,7-7,5	6,14	5,28	5,65	5,17	4,24	4,31	4,13
Verbindung 13	6,2/6,0/5,7	6,08	5,19	5,48	5,16	4,24	4,31	4,11

Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist ebenfalls eine Verschiebung der Signale des aromatischen Rings ins hohe Feld zu beobachten: Von 134-129 ppm im Spektrum des Edukts verschieben sich die Signale zu 97-89 ppm im Spektrum des Komplexes. Die Verschiebung des Signals von C1 (129 ppm \rightarrow 89 ppm) ist mit einer Differenz von 40

ppm am oberen Ende des in der Literatur beschriebenen Bereichs für Signalverschiebungen in komplexierten Aromaten (vgl. Kap. 2.3.1). Des Weiteren wird durch die Komplexierung die magnetische Äquivalenz der Kohlenstoffatompaaare 2/6 und 3/5 aufgehoben, aus diesem Grund sind statt 4 nun 6 Aromatensignale zu sehen. Das Signal des benzoylischen Carbonyl-Kohlenstoffatoms bleibt unverändert bei 164 ppm, ebenso wie die Signale der Kohlenhydratkohlenstoffatome.

Das Merkmal, dass sich lediglich bei den Signalen der Atome des aromatischen Rings eine deutliche Veränderung zeigt, während die Signale der Atome des Kohlenhydratrings weitestgehend unverändert bleiben, lässt sich auch in den NMR-Spektren aller anderen bereits vorgestellten Chromkomplexen beobachten.

IR-Spektrum von Verbindung 13

Im Festkörper-Infrarot-Spektrum sind die zwei charakteristischen Banden der Carbonyl-Streckschwingungen von Aren-Chromtricarbonylkomplexen zu erkennen: Die A_1 -Bande bei 1975 cm^{-1} und die E-Bande bei 1902 cm^{-1} (vgl. Kap. 2.3.2).

Diese zwei Banden treten mit leicht veränderten Wellenzahlen auch in den IR-Spektren aller anderen im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Chromkomplexe auf.

3.2 Substituierte Glucosaminderivate als potentielle zweizählige Liganden

Verglichen mit den in Kap. 2.6.1 erwähnten zweizähligen Liganden (Abb. 2.6) könnte Glucosamin, welches mit einem stickstoff- oder sauerstoffhaltigen Aglycon substituiert ist, ebenfalls als Ligand von Übergangsmetallen fungieren. Die Chiralität des Kohlenhydratrings könnte entsprechende Übergangsmetallkomplexe interessant für die asymmetrische Katalyse machen. Des Weiteren könnte durch Entfernen der

Schutzgruppen an den Hydroxylfunktionen des Kohlenhydratrings eine Löslichkeit entsprechender Komplexe in Wasser erreicht werden. Beispiele für solche substituierte Glucosaminmoleküle sind die in Abb. 3.25 abgebildeten Verbindungen **42**, **47**, **51** und **52**.

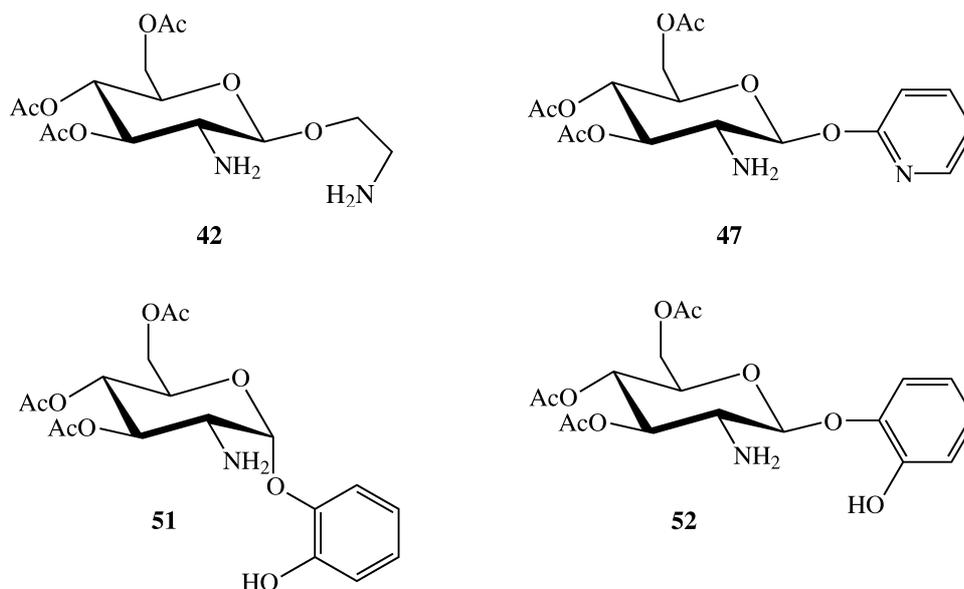
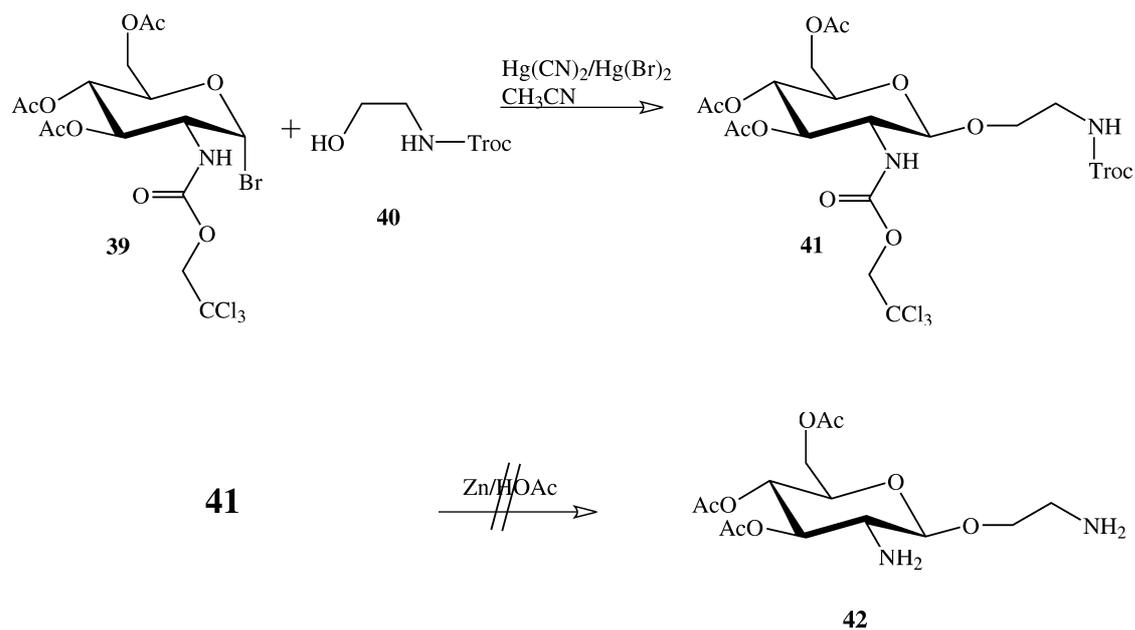


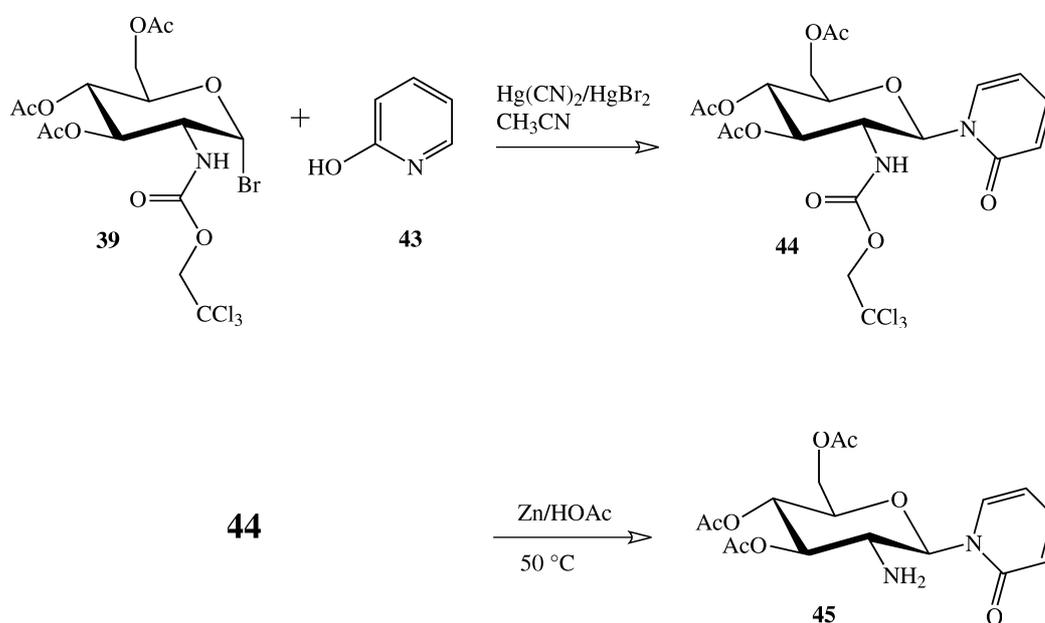
Abbildung 3.25. Verbindungen **42**, **47**, **51** und **52**

Die Synthese für Verbindung **42** geht aus vom N-Troc-geschützten Glucosamintriacetyl bromid^[150] (**39**). Dies wurde zuerst mit Troc-geschütztem Aminoethanol^[151] (**40**) unter Helferich-Bedingungen zu Verbindung **41** umgesetzt. Die anschließende Kristallisation aus Ethanol lieferte (**41**) in 52 %iger Ausbeute. Bei der Entschützung mit Zink in Eisessig bei 50 °C zu Verbindung **42** stellte sich heraus,^[150] dass unter diesen Bedingungen die glycosidische Bindung gespalten wird und so kein Produkt erhalten werden konnte. Auch ein Herabsetzen der Reaktionstemperatur führte nicht zum Erfolg.

3.2 Substituierte Glucosaminderivate als potentielle zweizählige Liganden



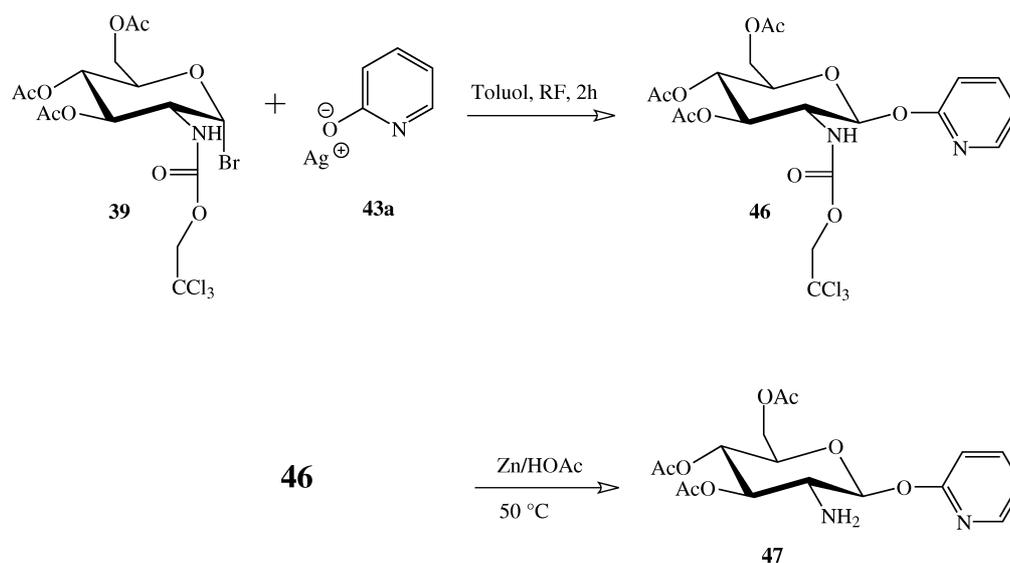
Die Umsetzung von Verbindung **39** mit 2-Hydroxypyridin (**43**) unter Helferich-Bedingungen lieferte nach Kristallisation aus Ethanol das N-Glucosid **44** in 48 % Ausbeute .



Die Entschützung zu Verbindung **45** gelang problemlos mit Zink in Eisessig in 67 %

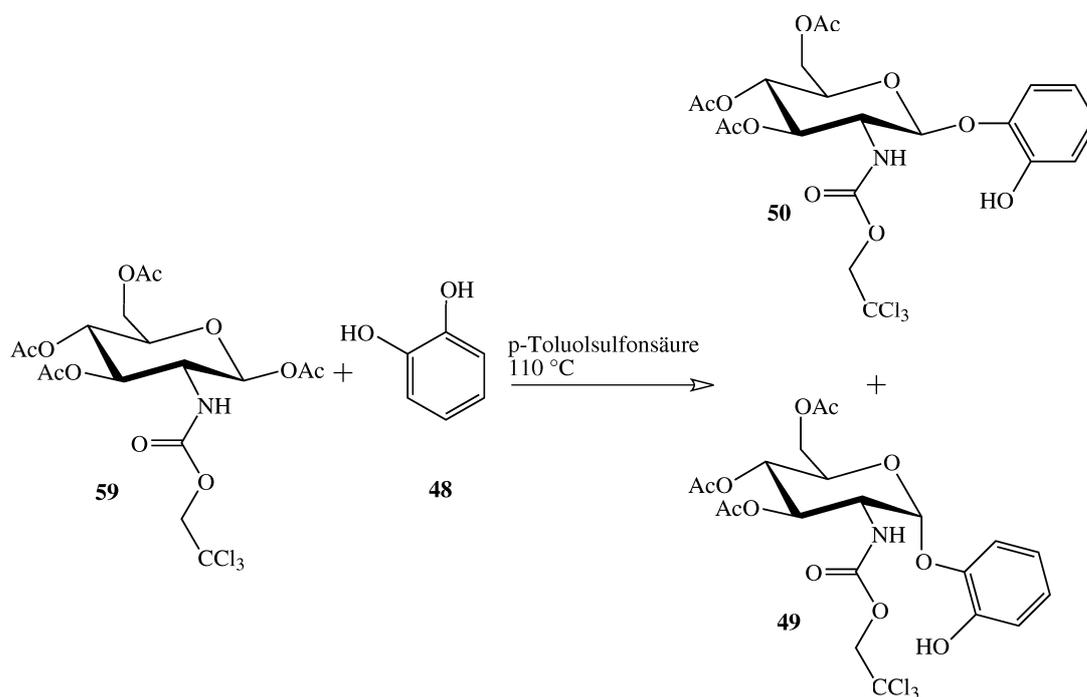
Ausbeute.

Das Hydroxypyridin-*O*-glucosid des Glucosamins (**47**) konnte auf folgendem Wege erhalten werden: Zuerst wurde durch Umsetzung von **39** mit dem Silbersalz des 2-Hydroxypyridins (**43a**) und anschließender Kristallisation aus Ethanol Verbindung **46** in 48 % Ausbeute erhalten. Das Entfernen der Troc-Schutzgruppe mit Zink und Eisessig zu Verbindung **47** erfolgte in 87 % Ausbeute.



Die beiden anomeren Verbindungen **49** und **50** wurden durch Umsetzung von **59** mit Brenzkatechin (**48**) unter Verwendung einer katalytischen Menge *p*-Toluolsulfonsäure in der Schmelze in 13 % Ausbeute für Verbindung **49**, bzw. 30 % für Verbindung **50** erhalten. Sie konnten säulenchromatographisch an Kieselgel getrennt werden.

3.2 Substituierte Glucosaminderivate als potentielle zweizählige Liganden



Die Entschützung zu den Verbindungen **51** und **52** mit Zink in Eisessig erfolgte in quantitativer (Verbindung **51**) bzw. 51 %iger (Verbindung **52**) Ausbeute.

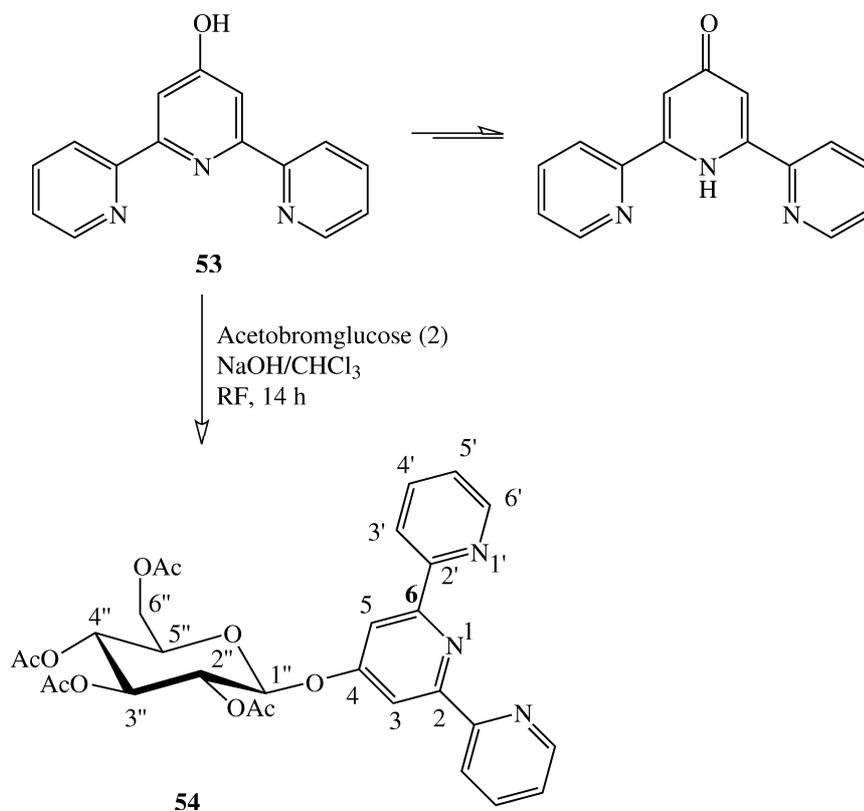
Erste Versuche mit Verbindung **47** zeigten im Massenspektrum das Entstehen eines Palladiumkomplexes. Weitere Komplexierungsversuche wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgenommen.

3.3 ÜM-Komplexe von kohlenhydrat-substituiertem Terpyridin

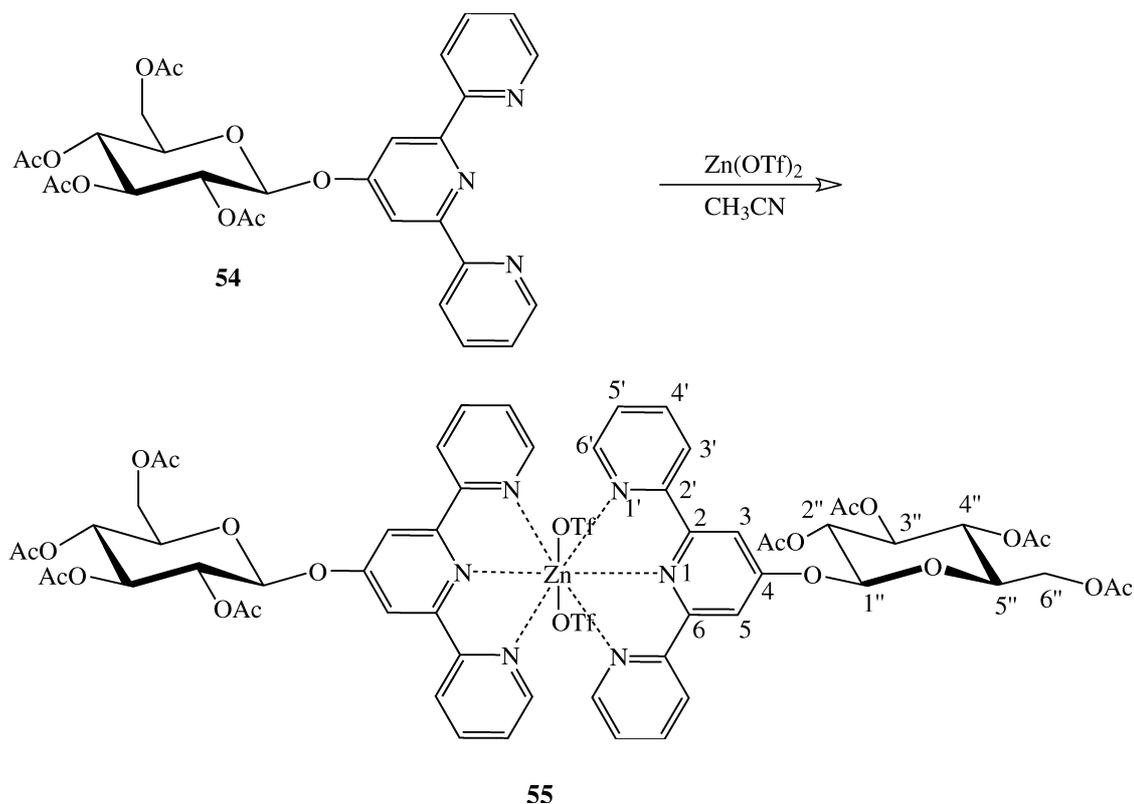
3.3.1 Synthesen

Terpyridin ist ein dreizähliger Chelat-Ligand, von dem Komplexe mit fast allen Übergangsmetallen bekannt sind (vgl. Kap. 2.6.3). Zur Einführung eines Zuckermoleküls in dieses System besteht ein möglicher Weg darin, ein mit einer Hydroxyfunktion versehenes Terpyridin über eine *O*-glycosidische Verknüpfung an das anomere Zentrum eines Kohlenhydratmoleküls zu binden. Im Vergleich zu den Glucosaminliganden (Kap. 3.2) ist hierbei der Kohlenhydratring nicht direkt an einer möglichen Komplexierung mit einem Metall beteiligt, sondern befindet sich in der Peripherie des Moleküls bezogen auf das Metallzentrum. Zur Herstellung eines kohlenhydrat-substituierten Terpyridinliganden führte eine Glycosilierung nach Helferich nicht zum Erfolg, da das Hydroxyterpyridin^[152] (**53**) vorwiegend in der Keto-Form vorliegt. Auch eine Umsetzung unter BF_3 -Aktivierung, trotz großem Überschuss an BF_3 um die Desaktivierung durch die basischen Stickstoffatome auszugleichen, war nicht möglich. Erst die Reaktionsführung unter PTC-Bedingungen von Hydroxyterpyridin (**53**) mit Acetobromglucose (**2**) führte in 27 % Ausbeute zur gewünschten Verbindung **54**.

3.3 ÜM-Komplexe von kohlenhydratsubstituiertem Terpyridin



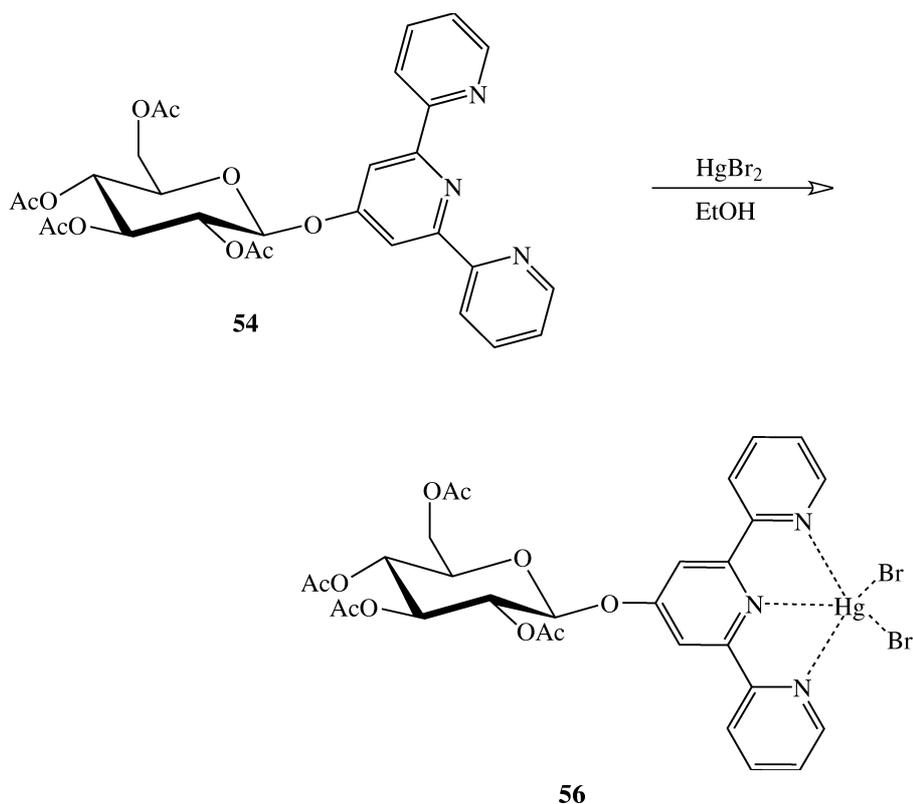
Von Ligand **54** konnten ein Zink- und ein Quecksilberkomplex synthetisiert werden. Die Synthese des Zink-Komplexes **55** erfolgte in quantitativer Ausbeute durch Zugabe von Zink(II)-Triflat zu einer Lösung des Liganden **54** in Acetonitril (Verhältnis Ligand/Zink 2:1). Farblose Kristalle wurden durch Übersichtung der Acetonitril-Lösung mit Diisopropylether erhalten. Diese Kristalle eigneten sich jedoch aufgrund zu starker Verwachsungen nicht zur Röntgenstrukturanalyse.



Beim erhaltenen Komplex **55** handelt es sich um einen Zink-Komplex mit zwei kohlenhydratsubstituierten Terpyridin-Liganden. In den NMR-Spektren ist eine vollständige Umsetzung des Liganden (**54**) mit Zink-Triflat im Verhältnis 2:1 zu beobachten, da sich die entsprechenden Signale sowohl im ¹H- als auch im ¹³C-NMR-Spektrum vollständig um die charakteristischen Beträge verschieben. Die Elementaranalyse bestätigt zudem die Komplexbildung mit 2 Liganden.

Der Quecksilberkomplex **56** wurde durch Zugabe einer heißen Lösung von HgBr₂ in Ethanol zu einer siedenden Lösung von **54** in Ethanol synthetisiert. Beim langsamen Abkühlen entstanden farblose Kristalle in 74 % Ausbeute.

3.3 ÜM-Komplexe von kohlenhydratsubstituiertem Terpyridin



Die vorliegende Struktur von Verbindung **56** entspricht bekannten Terpyridin-Quecksilber-Komplexen, in denen das Quecksilberatom mit einem Ligand und zwei Halogeniden komplexiert,^[153–156] wie die Elementaranalyse eindeutig bestätigt. In der Literatur ist auch eine Kristallstruktur bekannt, in der das Hg-Atom mit zwei Terpyridinmolekülen komplexiert.^[157]

3.3.2 NMR-Spektren

Verbindung 55

Durch Vergleichen der NMR-Spektren von Ligand **54** und dem Zink-Komplex **55** kann gezeigt werden, wie sich die Komplexierung auf den Ligand auswirkt. Die gewählte Nummerierung entspricht nicht der IUPAC-Nomenklatur für Terpyridine, da die beiden "seitlichen" Pyridinringe magnetisch identisch sind, wurde die in Kap. 3.3.1 zu sehende Bezifferung verwendet. Die signifikanteste Verschiebung im ^1H -NMR-Spektrum betrifft $\text{H6}'$. Das Signal verschiebt sich um 0,86 ppm ins hohe Feld (von 8,68 ppm im Edukt zu 7,82 ppm im Komplex). Da sich dieses Proton als einziges in unmittelbarer Nachbarschaft zu einem komplexierten Stickstoffatom ($\text{N1}'$) befindet, kann davon ausgegangen werden, dass dieses Stickstoffatom komplexiert. Dieses Ergebnis entspricht Ergebnissen von Dobrawa et. al.,^[105] die sowohl einen Zink-Terpyridin-Komplex mit zwei Liganden, als auch einen Komplex in der sog. "offenen Form", also mit nur einem Liganden untersucht haben. In diesem Fall verschiebt sich das Signal für das $\text{H6}'$ -Atom im dimeren Komplex von 8,74 nach 7,80 ppm. Das Signal im monomeren Komplex ist bei 8,9 ppm zu finden. Ausgehend davon kann wiederum angenommen werden, dass der dimere Komplex vorliegt. Bei allen anderen H-Atomen des Terpyridingerüsts findet sich nur eine minimale Verschiebung der Signale um max. 0,3 ppm sowohl ins hohe als auch ins tiefe Feld.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind alle Signale der Terpyridin-Kohlenstoffatome im Vergleich zum unkomplexierten Molekül leicht verschoben. Am wenigsten betroffen ist $\text{C6}'$, das entsprechende Kohlenstoffatom zu dem im ^1H -NMR am stärksten verschobenen Signal. Hier verschiebt sich das Signal lediglich von 150,1 ppm zu 149,5 ppm. Die am stärksten verschobenen Signale sind die der Kohlenstoffatome $\text{C2}/\text{C6}$ und $\text{C2}'$, die sich von 158,4 und 156,0 ppm nach 152,9 und 148,8 ppm verschieben, wobei eine genaue Zuordnung der Signale zum jeweiligen Kohlenstoffatom mit den aufgenommenen Spektren nicht möglich ist. Dies wäre mit einem HMBC-Spektrum

möglich. Sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum bleiben die Signale der Atome der Kohlenhydratreste unverändert.

Verbindung 56

Im ^1H -NMR-Spektrum des Hg-Komplexes **56** sind die Signale von H3, H6', H4' und H5' des Terpyridingerüsts um 0,1-0,4 ppm tieffeldverschoben im Vergleich zum unkomplexierten Liganden **54**. Das Signal von H3' ist um 0,1 ppm ins hohe Feld verschoben. Insgesamt sind die Beträge der Verschiebungen geringer als im Zink-Komplex **55**. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist die Situation ähnlich wie beim Zink-Komplex **55**. Das Signal des C6'-Atoms ist nicht verschoben, alle anderen Signale sind, wie beim Zink-Komplex, leicht verändert. Wiederum am stärksten betroffen sind die Signale der Kohlenstoffatome C2/C6 und C2', sie verschieben sich von 158,4 und 156,2 ppm nach 153,3 und 149,3 ppm im Komplex. Eine genaue Zuordnung ist, wie bei Verbindung **55**, hier ebenfalls nicht möglich.

4 Experimenteller Teil

Zur Durchführung und Auswertung der Versuche sowie zur Isolierung und Charakterisierung der Produkte wurden die folgenden Geräte verwendet:

Schmelzpunktbestimmung

Büchi B-540. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Polarimeter

Perkin-Elmer Polarimeter 341. Die Bestimmung der Drehwerte erfolgte in einer 10 cm Glasküvette bei 20°C.

NMR Spektroskopie

Die ^1H -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AC 250 (250 MHz), einem Bruker Avance 400 (400 MHz) oder auf einem Bruker AMX 600 (600 MHz) aufgenommen. Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AC 250 (62,5 MHz), einem Bruker Avance 400 (100 MHz) oder auf einem Bruker AMX 600 (150 MHz) aufgenommen. Als interner Standard wurde Tetramethylsilan (TMS) verwendet. Chemische Verschiebungen δ werden in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben. Die Auswertung der Protonenspektren erfolgte nach erster Ordnung. Die ^{13}C -NMR-Spektren sind ^1H -breitbandenkoppelt. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Aufnahme von DEPT-Spektren sowie Korrelationsspektren (H,H-COSY und HSQC).

Massenspektrometrie

FAB: Finnigan MAT TSQ 70. Zur Ionisierung wurden Xenonatome verwendet.

FT-ICR-MS

Bruker Daltonic APEX 2. Die Ionisierung erfolgte mittels Ionenspray-Ionisation (ESI).

IR-Spektren

Bruker Tensor 27. Die Spektren wurden entweder in Transmission als KBr-Pressling oder als ATR-Spektren vom Feststoff gemessen.

UV-Spektren

Shimadzu UV 2102 PC. Die Spektren wurden in Lösung in einer 1 cm Quarzglas-
kuvette aufgenommen.

Elementaranalysen

Euro EA 3000 der Firma HEKAtech GmbH.

Analytische Dünnschichtchromatographie (DC)

Zur Dünnschichtchromatographie wurden POLYGRAM SIL G/UV₂₅₄ Fertigfolien der Firma Machery & Nagel verwendet. Die Detektion erfolgte entweder durch Verkohlung nach Besprühen mit ethanolischer Schwefelsäurelösung (5 %ig) und/oder UV-Licht (254 nm).

Präperative Säulenchromatographie

Es wurden Säulen verschiedener Größe, gepackt mit Kieselgel (0,032-0,063 mm) der Firma Machery & Nagel, verwendet. Die verwendeten Laufmittel werden in den jeweiligen Vorschriften angegeben.

Röntgenstrukturanalyse

Die Kristalle wurden auf einem Einkristalldiffraktometer IPDS der Firma STOE (Mo-K α -Strahlung, $\lambda=71,073$ pm) bei 220 K gemessen. Die Strukturlösung über direkte Methoden und die Strukturverfeinerung erfolgten mit den Programmen SHELXS^[158] bzw. SHELXL^[159] aus dem Programmpaket SHELX-97. Die Strukturen wurden mit PLATON^[160] überprüft und mit ORTEP-3^[161,162] dargestellt.

Arbeitsweise, Lösungsmittel und Reagentien

Alle Komplexierungen wurden unter Argon-Schutzgasatmosphäre nach der Standard-Schlenktechnik^[163,164] durchgeführt. Bei den Komplexierungen mit Chromhexacarbonyl wurde zudem in dunkel eingefärbten Kolben gearbeitet. Die Trocknung der Lösungsmittel erfolgte nach den üblichen Methoden. Sämtliche Lösungsmittel und Reagentien wurden, falls hier nicht anders aufgeführt, von der Chemikalienversorgung der Universität Tübingen bezogen. Von folgenden Firmen wurden die Chemikalien bezogen: **Air Liquide**: Argon 4.8; **Acros**: Bu₂O, HgBr₂, *p*-Toluolsulfonsäure; **Deutero-GmbH**: Aceton-d₆, Acetonitril-d₃, CDCl₃, Methanol-d₄; **Fluka**: Benzyltriethylammoniumbromid, BF₃*Et₂O, Chromhexacarbonyl, Drierite[®], 2-Hydroxypyridin, *o*-Methylbenzylalkohol, Natriummethanolat-Lsg (5,4 M), Pivaloylchlorid, Zink-Triflat; **J.T. Baker**: Acetonitril; **Merck**: Silbernitrat, Zink-Pulver; **Riedel-de-Haën**: Di-isopropylether, Pyridin; **Roth**: Essigsäure, Natriumjodid; **Sigma-Aldrich**: β -Glucosidase from Almonds (EC 3.2.1.21).

4.1 Synthese der Verbindungen aus Kap. 3.1

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Komplexierung von Phenylglycosiden mit Chromhexacarbonyl (AAV-Cr)

Eine Lösung des Phenylglycosids und einer äquimolaren Menge an Chromhexacarbonyl in Di-*n*-butylther/THF (9:1) wird bei 140 °C unter Argonatmosphäre und Lichtausschluss gerührt. Nach Beenden der Reaktion wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Die bei der anschließenden Säulenchromatographie an Kieselgel anfallenden Fraktionen werden unter Argonatmosphäre aufgefangen und das Lösungsmittel rasch entfernt.

Tricarbonyl[(2',3',4',6'-tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosyloxy)- η^6 -benzol]chrom (**11**)

Nach AAV-Cr werden 1,5 g (3,5 mmol) Verbindung **10** und 0,78 g (3,5 mmol) Cr(CO)₆ in 100 ml Bu₂O/THF (9:1) für 70 h umgesetzt. Anschließende Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/EE 7:3) und langsame Kristallisation aus Ethanol liefert Verbindung **11** als gelbe Kristalle. Diese Kristalle eigneten sich zur Röntgenstrukturanalyse.

Aubeute	1,03 g (1,84 mmol, 53 %)
Smp.:	134-137 °C (Ethanol)
$[\alpha]_D^{20}$:	+134,1° (c=1.0, Toluol)
IR (KBr-Pulver):	$\nu = 1968 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 1896 \text{ cm}^{-1}$
FAB-MS:	m/z 583 (M+Na) ⁺ , m/z 504 (M-2CO) ⁺ , m/z 476 (M-3CO) ⁺
EA ber. für C ₂₃ H ₂₄ O ₁₃ Cr (560,42):	C 49,29; H 4,32
Gef.:	C 49,23; H 4,25

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 5.91\text{-}5.71$ (m, 4 H, $H\text{-arom.}$), 5.28 (t, 1 H, $H\text{-arom.}$), 5.67 (d, 1 H, $J_{1',2'} = 3.44$ Hz, $1'\text{-H}$), 5.53 (t, 1 H, $J_{3',4'} = 9.73$ Hz, $3'\text{-H}$), 5.15 (t, 1 H, $J_{4',5'} = 9.76$ Hz, $4'\text{-H}$), 5.10 (dd, 1 H, $J_{2',3'} = 10.61$ Hz, $2'\text{-H}$), 4.26 (dd, 1 H, $6'\text{a-H}$), 4.18-4.10 (m, 2 H, $5'\text{-H}$, $6'\text{b-H}$), 2.02, 2.01, 2.00, 1.99 (4s, 12 H, COCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 234.1$ (3 C, Cr-CO), 170.3, 170.1, 170.0, 169.7 (4 C, OCOCH_3), 140.6 ($C1$), 96.3 ($C1'$), 97.3, 96.7, 89.5, 84.9, 82.3 (5 C, $C2$, $C3$, $C4$, $C5$, $C6$), 70.6 ($C3'$), 70.5 ($C2'$), 70.4 ($C5'$), 69.3 ($C4'$), 62.8 ($C6'$), 20.6, 20.5 (4 C, COCH_3).

Tricarbonyl[(2',3',4',6'-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyloxycarbonyl)- η^6 -benzol]chrom (13)

Nach AAV-Cr werden 1,0 g (2,2 mmol) Verbindung **12** und 487 mg (3,5 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 100 ml $\text{Bu}_2\text{O}/\text{THF}$ (9:1) für 67 h umgesetzt. Anschließende Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/EE 7:3) und Kristallisation aus Ethanol liefert Verbindung **13** als orangefarbenen amorphen Feststoff.

Ausbeute	390 mg (0,66 mmol, 30 %)
Smp.:	117 °C (Ethanol)
$[\alpha]_D^{20}$:	+6,5° (c=1.0, Toluol)
IR (KBr-Pulver):	$\nu = 1975 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 1902 \text{ cm}^{-1}$
FAB-MS:	m/z 611 ($\text{M}+\text{Na}$) ⁺ , m/z 506 ($\text{M}-3\text{CO}$) ⁺
EA ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_{14}\text{Cr}$ (588,44):	C 48,99; H 4,11
Gef.:	C 48,94; H 4,09

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 6.28$ (d, 2 H, $H\text{-arom.}$), 6.21 (d, 1 H, $H\text{-arom.}$), 6.08 (d, 1 H, $J_{1',2'} = 8.33$ Hz, $1'\text{-H}$), 5.70 (t, 2 H, $H\text{-arom.}$) 5.48 (t, 1 H, $J_{3',4'} = 9.6$ Hz, $3'\text{-H}$), 5.19 (dd, 1 H, $J_{2',3'} = 8.59$ Hz, $2'\text{-H}$), 5.14 (dd, 1 H, $J_{4',5'} = 9.86$ Hz, $4'\text{-H}$), 4.23 (m, 1 H, $5'\text{-H}$), 4.31 (dd, 1 H, $6'\text{a-H}$), 4.11 (dd, 1 H, $6'\text{b-H}$), 2.02, 2.01,

2.00, 1.98 (4s, 12 H, COCH₃).

¹³C-NMR (Aceton-d₆): δ(ppm) = 232.1 (3 C, Cr-CO), 170.6, 170.2, 170.0, 169.9 (4 C, OCOCH₃), 164.6 (1 C, OCO-Ph), 97.7, 96.7, 96.3, 92.3, 92.0 (5 C, C2, C3, C4, C5, C6), 93.4 (C1'), 89.3 (C1) 73.3 (C5'), 73.0 (C3'), 70.9 (C2'), 68.9 (C4'), 62.4 (C6'), 20.6, 20.5 (4 C, COCH₃).

Tricarbonyl[(β-D-glucopyranosyloxy)-η⁶-benzol]chrom (14)

Eine Suspension von 3,2 g (5,7 mmol) **8** in 100 ml wasserfreiem Methanol wird mit 0,1 ml einer 1 M Natriummethanolatlösung versetzt und bei RT unter Argonatmosphäre gerührt, bis die Reaktion beendet ist (DC-Kontrolle PE/EE 3:2). Während der Reaktion löst sich das Produkt vollständig. Nach Beenden der Reaktion wird mit schwach saurem Ionentauscher neutralisiert, filtriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt.

Ausbeute	2,2 g (5,7 mmol, quant.)
Smp.:	ab ca. 150 °C Zersetzung
[α] _D ²⁰ :	-67,4° (c=1.0, Methanol)
IR (ATR):	ν = 1950 cm ⁻¹ , ν = 1867 cm ⁻¹
FAB-MS:	m/z 392 (M) ⁺ , m/z 308 (M-3CO) ⁺
FT-ICR-MS [M+Na] ⁺ :	m/z 415,00916
Gemessen:	m/z 415,00915

¹H-NMR (Methanol-d₄): δ(ppm) = 5.68-5.64 (m, 2 H, H-arom.), 5.54-5.52 (d, 2 H, H-arom.), 5.07 (t, 1 H, H-arom.), 4.78 (d, 1 H, J_{1',2'} = 7.58 Hz, 1'-H), 3.92-3.89 (m, 1 H, 6'a-H), 3.69 (dd, 1 H, 6'b-H), 3.45-3.33 (m, 4 H, 2'-H, 3'-H, 4'-H, 5'-H).

¹³C-NMR (Methanol-d₄): δ(ppm) = 234.5 (3 C, Cr-CO), 141.7 (C1), 102.4 (C1'), 96.2, 95.8, 88.4, 84.2, 82.4 (5 C, C2, C3, C4, C5, C6), 78.2, 77.5, 74.4, 71.1 (4 C,

$C2'$, $C3'$, $C4'$, $C5'$), 62.4 ($C6'$).

Tricarbonyl[(2',3',4',6'-tetra-*O*-methyl- β -D-glucopyranosyloxy)- η^6 -benzol]chrom (16)

Nach AAV-Cr werden 1,5 g (4,8 mmol) Verbindung **15** und 1,06 g (4,8 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 100 ml $\text{Bu}_2\text{O}/\text{THF}$ (9:1) für 16 h umgesetzt. Anschließende Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/EE 7:3) und langsame Kristallisation aus Ethanol liefert Verbindung **16** als gelbe Kristalle. Diese Kristalle eigneten sich zur Röntgenstrukturanalyse.

Ausbeute	400 mg (0,89 mmol, 19 %)
Smp.:	126-129 °C (Ethanol)
$[\alpha]_D^{20}$:	-60,0° (c=1.0, Toluol)
IR (KBr-Pulver):	$\nu = 1963 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 1893 \text{ cm}^{-1}$
FAB-MS:	m/z 472 (M+H+Na) ⁺ , m/z 448 (M) ⁺ , m/z 364 (M-3CO) ⁺
EA ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_9\text{Cr}$ (448,38):	C 50,89; H 5,40
Gef.:	C 51,39 ; H 5,42

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 5.84\text{-}5.77$ (m, 2 H, *H*-arom.), 5.57 (t, 1 H, *H*-arom.), 5.18 (t, 1 H, *H*-arom.), 4.91 (d, 1 H, $J_{1',2'} = 7.58 \text{ Hz}$, 1'-*H*), 3.64-3.55 (m, 3 H, 5'-*H*, 6'a-*H*, 6'b-*H*), 3.24 (t, 1 H, $J_{3',4'} = 8.85 \text{ Hz}$, 3'-*H*), 3.13 (t, 1 H, $J_{4',5'} = 9.35 \text{ Hz}$, 4'-*H*), 3.08 (t, 1 H, $J_{2',3'} = 8.58 \text{ Hz}$, 2'-*H*), 3.58, 3.56, 3.49, 3.33 (4s, 12 H, COCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 234.3$ (3 C, Cr-CO), 141.3 (C1), 101.1 ($C1'$), 96.7, 96.1, 88.4, 83.3, 81.1 (5 C, $C2$, $C3$, $C4$, $C5$, $C6$), 86.8 ($C3'$), 84.1 ($C2'$), 79.7 ($C4'$), 75.5 ($C5'$), 71.8 ($C6'$), 60.9, 60.6, 60.4, 59.2 (4 C, COCH_3).

Umsetzung von Orthoester (4) mit Chromhexacarbonyl

Nach AAV-Cr werden 1,0 g (2,4 mmol) Verbindung **4** und 0,52 g (2,4 mmol) Cr(CO)₆ in 100 ml Bu₂O/THF (9:1) für 41,5 h umgesetzt. Anschließende Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/EE 7:3) ergibt drei Fraktionen. Die erste besteht aus 80 mg eines komplexierten Phenol-Derivats, die zweite (30 mg) zersetzt sich sofort nach Entfernen des Lösungsmittels zu Chromoxidgrün. Die dritte Fraktion ergibt nach Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum Verbindung **17** als gelben amorphen Feststoff.

Ausbeute:	630 mg (1,1 mmol, 47 %)
Smp.:	129-131 °C (Ethanol)
$[\alpha]_D^{20}$:	+62,0° (c=1.0, Toluol)
IR (ATR):	$\nu = 1957 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 1867 \text{ cm}^{-1}$
FT-ICR-MS [M+Na] ⁺ :	m/z 583,05031
Gemessen:	m/z 583,04976

¹H-NMR (Aceton-d₆): δ (ppm) = 5.89 (d, 2 H, *H*-arom.), 5.75 (d, 1 H, *H*-arom.), 5.70 (d, 1 H, *H*-arom.), 5.59 (s, 1 H, 1'-*H*), 5.40-5.25 (m, 4 H, 2'-*H*, 3'-*H*, 4'-*H*, *H*-arom.), 4.29-4.16 (m, 3 H, 5'-*H*, 6'a-*H*, 6'b-*H*), 2.14, 2.04, 2.03, 1.97 (4s, 12 H, COCH₃).

¹³C-NMR (Aceton-d₆): δ (ppm) = 234.4 (3 C, Cr-CO), 170.6, 170.5, 170.1, 170.0 (4 C, OCOCH₃), 140.3 (*C*1), 97.6 (*C*1'), 96.7, 96.3, 89.1, 83.8, 82.3 (5 C, *C*2, *C*3, *C*4, *C*5, *C*6), 71.0 (*C*5'), 69.4, 69.2, 66.0 (*C*2', *C*3', *C*4'), 62.6 (*C*6'), 20.6, 20.5 (4 C, COCH₃).

Phenyl-2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-mannopyranosid (57)Smp.: 170 °C (Ethanol), Lit.^[63] 169 °C) $[\alpha]_D^{20} = -64,4^\circ$ (c=1.0, CHCl₃), Lit.^[63] $-62,9^\circ$ (c=2,0)

¹H-NMR (Aceton-d₆): δ (ppm) = 7.31 (dd, 2 H, *H*-arom.), 7.05 (d, 3 H, *H*-arom.), 5.68 (s, 1 H, $J_{1',2'} = 0.76$ Hz 1'-*H*), 5.66 (t, 1 H, $J_{2',3'} = 2.02$ Hz, 2'-*H*), 5.31 (dd, 1 H, $J_{3',4'} = 10.1$ Hz, 3'-*H*), 5.25 (t, 1 H, 4'-*H*), 4.28 (dd, 1 H 6'a-*H*), 4.17-4.12 (m, 2 H, 6'b-*H*, 5'-*H*), 2.18, 2.05, 2.01, 1.96 (4s, 12 H, COCH₃).

¹³C-NMR (Aceton-d₆): δ (ppm) = 170.6, 170.6, 170.2, 170.1 (4 C, COCH₃), 157.6 (C1), 130.2, 123.4, 117.2, (5 C, C2, C3, C4, C5, C6), 96.6 (C1', $J_{H1',C1'} = 161.8$ Hz), 72.9 (C5'), 71.6 (C3'), 69.8 (C2'), 66.8 (C4'), 63.1 (C6'), 20.6, 20.6, 20.5 (4 C, COCH₃).

Tricarbonyl[(2',3',4',6'-tetra-O-acetyl- β -D-mannopyranosyloxy)- η^6 -benzol]chrom (58)

Nach AAV-Cr werden 1,0 g (2,4 mmol) Verbindung **57** und 0,52 g (2,4 mmol) Cr(CO)₆ in 100 ml Bu₂O/THF (9:1) 41,5 h umgesetzt. Anschließende Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/EE 7:3) ergibt nach Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum Verbindung **58** als gelben amorphen Feststoff.

Ausbeute: 470 mg (0,84 mmol, 35 %)

Smp.: ab ca. 60 °C langsame Zersetzung

 $[\alpha]_D^{20}$: $-84,7^\circ$ (c=1.0, Toluol)FT-ICR-MS [M+Na]⁺: m/z 583,05031

Gemessen: m/z 583,05025

¹H-NMR (Aceton-d₆): breite Multipletts im Bereich zwischen 6 und 4 ppm. Proto-

nen der Acetylschutzgruppen bei ca. 2 ppm.

^{13}C -NMR (Aceton- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 234.3$ (3 C, Cr-CO), 170.7, 170.4, 170.2, 170.1 (4 C, OCOCH_3), 140.8 (C1), 97.3, 96.5, 96.2, 88.2, 83.6, 80.9 (6 C, C1', C2, C3, C4, C5, C6), 73.0 (C5'), 71.1, 69.2, 66.5 (3 C, C2', C3', C4'), 63.0 (C6'), 20.6, 20.5, 20.4 (4 C, COCH_3).

2-(2',3',4',6'-Tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyloxy)-6-tert.-butylpyridin (19)

Eine Suspension von 2,7 g (6,6 mmol) Acetobromglucose (**2**), 1,0 g (6,6 mmol) 6-tert.-Butyl-2-hydroxypyridin (**18**), 1,67 g (6,6 mmol) $\text{Hg}(\text{CN})_2$, 4 g Drierite[®] sowie einer Spatelspitze HgBr_2 in wasserfreiem Acetonitril wird 72 h bei RT gerührt (DC-Kontrolle PE/EE 3:2). Die Reaktionslösung wird mit Chloroform verdünnt, filtriert und das Filtrat je dreimal mit 1-molarer Natriumjodid-Lösung und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/EE 2:1) liefert Verbindung **19** als farblosen Feststoff.

Ausbeute	1,3 g (2,7 mmol, 41 %)
Smp.:	51-53 °C (Ethanol)
$[\alpha]_D^{20} =$	+5,3° (c=1.0, CHCl_3)
FAB-MS:	m/z 482 (M+H) ⁺
FT-ICR-MS [M+H] ⁺ :	m/z 482,20207
Gemessen:	m/z 482,20097

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 7.54$ (t, 1 H, *H*-arom.), 6.98 (d, 1 H, *H*-arom.), 6.59 (d, 1 H, *H*-arom.), 6.21 (d, 1 H, $J_{1',2'} = 8.08$ Hz, 1'-*H*), 5.38 (t, 1 H, $J_{3',4'} = 9.1$ Hz, 3'-*H*), 5.33 (t, 1 H, $J_{2',3'} = 9.35$ Hz, 2'-*H*), 5.18 (t, 1 H, $J_{4',5'} = 9.85$ Hz, 4'-*H*), 4.25 (dd, 1 H, 6'a-*H*), 4.11 (dd, 1 H, 6'b-*H*), 3.94-3.90 (m, 1 H, 5'-*H*), 2.05, 2.04, 2.02,

2.00 (4s, 12 H, COCH₃), 1.32 (s, 9 H, C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ(ppm) = 170.7, 170.3, 169.4, 169.4 (4 C, OCOCH₃), 167.1, 159.9, 139.5, 113.5, 108.1 (5 C, C2, C3, C4, C5, C6), 93.2 (C1'), 73.3 (C3'), 72.3 (C5'), 70.5 (C4'), 68.4 (C2'), 62.0 (C6'), 37.2 (C(CH₃)₃), 29.9 (3 C, C(CH₃)₃), 20.6 (4 C, COCH₃).

6-*tert.*-Butyl-4-cyano-2-hydroxypyridin-Silber (**20a**)

2,92 (16,5 mmol) 6-*tert.*-Butyl-4-cyano-2-hydroxypyridin (**20**) und 660 mg (16,5 mmol) NaOH werden in 30 ml H₂O gelöst und unter Rühren 2,8 g (16,5 mmol) Silbernitrat in 10 ml H₂O zugetropft. Die Lösung wird anschließend noch 30 min. bei RT gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit H₂O, wenig Ethanol und Diethylether gewaschen und im Exsiccator über P₂O₅ getrocknet. Ausbeute 2,77 g (9,8 mmol, 60 %). Die entstandene Verbindung **20a** wird sofort weiterverarbeitet.

2-(2',3',4',6'-Tetra-*O*-acetyl-β-D-glucopyranosyloxy)-6-*tert.*-butyl-3-cyanopyridin (**21**)

4,0 g (9,7 mmol) Acetobromglucose (**2**) und 2,77 g (9,8 mmol) 6-*tert.*-Butyl-4-cyano-2-hydroxypyridin-Silber (**20a**) werden in wasserfreiem Toluol 60 min. unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird die Reaktionslösung vom gelblichen Niederschlag durch einen Faltenfilter abgetrennt und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (PE/EE 7:3) gereinigt. Man erhält nach Kristallisation aus Diethylether Verbindung **21** als farblosen Feststoff.

Ausbeute:	1,25 g (2,5 mmol, 25 %)
Smp.:	56-58 °C (Diethylether)
$[\alpha]_D^{20}$:	-3,0° (c=1.0, CHCl ₃)
FAB-MS:	m/z 507 (M+H) ⁺
EA ber. für C ₂₄ H ₃₀ O ₁₀ N ₂ (506,50):	C 56,91; H 5,97; N 5,53
Gef.:	C 57,27; H 6,18; N 4,91

¹H-NMR (Aceton-d₆): δ (ppm) = 8.14 (d, 1 H, *H*-arom.), 7.34 (d, 1 H, *H*-arom.), 6.50 (d, 1 H, $J_{1',2'} = 8.34$ Hz, 1'-*H*), 5.51 (t, 1 H, $J_{3',4'} = 9.6$ Hz, 3'-*H*), 5.32 (t, 1 H, $J_{2',3'} = 9.35$ Hz, 2'-*H*), 5.16 (t, 1 H, $J_{4',5'} = 9.34$ Hz, 4'-*H*), 4.28-4.21 (m, 2 H, 5'-*H*, 6'a-*H*), 4.13-4.10 (m, 1 H, 6'b-*H*), 2.09, 2.02, 1.98, 1.97 (4xs, 12 H, COCH₃), 1.39 (s, 9 H, C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (Aceton-d₆): δ (ppm) = 173.6 (*C*-arom.), 170.6, 170.3, 170.0, 169.4 (4 C, OCOCH₃), 161.2, 145.1, 115.2, 94.6 (4 C, *C*-arom.), 114.9 (C≡N), 94.7 (C1'), 73.4 (C3'), 73.2 (C5'), 71.1 (C2'), 69.2 (C4'), 62.8 (C6'), 38.8 (C(CH₃)₃), 29.9 (3 C, C(CH₃)₃), 20.6, 20.5, 20.4 (4 C, COCH₃).

6-*tert.*-Butyl-3-ethoxycarbonyl-2-hydroxypyridin-Silber (22a)

2,0 g (8,97 mmol) 6-*tert.*-Butyl-3-ethoxycarbonyl-2-hydroxypyridin (**22**) und 1,5 ml (10 mmol) Triethylamin werden in Chloroform gelöst. Dazu wird eine Lösung von 1,53 g (9 mmol) Silbernitrat in Wasser gegeben und die Reaktionsmischung 5 h bei 70 °C und anschließend 12 h bei RT gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Ausbeute 1,6 g (4,8 mmol, 66 %). Die entstandene Verbindung **22a** wird sofort weiterverarbeitet.

2-(2',3',4',6'-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyloxy)-6-*tert.*-butyl-3-ethoxycarbonylpyridin (23)

2,0 g (4,8 mmol) Acetobromglucose (**2**) und 1,6 g (4,8 mmol) 6-*tert.*-Butyl-3-ethoxycarbonyl-2-hydroxypyridin-Silber (**22a**) werden in wasserfreiem Toluol 60 min. unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird die Lösung vom gelblichen Niederschlag durch einen Faltenfilter abgetrennt und nach Entfernen des Lösungsmittels das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (PE/EE 7:3) gereinigt. Die anschließende Kristallisation aus EtOH liefert Verbindung **23** als farblosen Feststoff.

Ausbeute	1,97 g (3,56 mmol, 74 %)
Smp.:	128 °C (Ethanol)
$[\alpha]_D^{20}$:	+12,2° (c=1.0, CHCl ₃)
FAB-MS:	m/z 576 (M+Na) ⁺ , m/z 554 (M+H) ⁺
FT-ICR-MS [M+Na] ⁺ :	m/z 576,20515
Gemessen:	m/z 576,20527

¹H-NMR (Aceton-d₆): δ (ppm) = 8.14 (d, 1 H, *H*-arom.), 7.23 (d, 1 H, *H*-arom.), 6.45 (d, 1 H, $J_{1',2'}=8.34$ Hz, 1'-*H*), 5.49 (t, 1 H, $J_{3',4'}=9.35$ Hz, 3'-*H*), 5.31 (t, 1 H, $J_{2',3'}=9.6$ Hz, 2'-*H*), 5.14 (t, 1 H, 4'-*H*), 4.32-4.21 (m, 4 H, CO₂CH₂, 5'-*H*, 6'a-*H*), 4.11-4.08 (m, 1 H, 6'b-*H*), 2.02, 1.98, 1.97, 1.96 (4s, 12 H, COCH₃), 1.38 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.32 (s, 3 H, CH₂CH₃).

¹³C-NMR (Aceton-d₆): δ (ppm) = 172.0 (CO₂Et), 170.6, 170.3, 170.0, 169.5 (4 C, OCOCH₃), 165.4, 158.9, 142.9, 114.4, 113.0 (5 C, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆), 94.2 (C_{1'}), 73.7 (C_{3'}), 73.0 (C_{5'}), 71.3 (C_{2'}), 69.3 (C_{4'}), 62.9 (C_{6'}), 61.6 (CO₂CH₂CH₃), 38.3 (C(CH₃)₃), 30.0 (3 C, C(CH₃)₃), 20.6, 20.5 (4 C, COCH₃), 14.4 (CH₂CH₃).

Tricarbonyl{[N-(2',3',4',6'-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)]- η^6 -anilin}chrom (25)

Nach AAV-Cr werden 1,0 g (2,36 mmol) Verbindung **24** ($\alpha:\beta = 1:2$) und 520 mg (3,5 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 100 ml $\text{Bu}_2\text{O}/\text{THF}$ (9:1) für 24 h umgesetzt. Anschließende Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/EE 7:3) und Kristallisation aus Ethanol liefert das Anomerengemisch **25** ($\alpha:\beta = 1:1,3$) als gelben amorphen Feststoff.

Ausbeute	600 mg (1,07 mmol, 46 %)
IR (ATR):	$\nu = 1954 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 1867 \text{ cm}^{-1}$
FAB-MS:	m/z 559 (M^+), m/z 475 ($\text{M}-3\text{CO}$) ⁺
EA ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_{12}\text{NCr}$ (559,44):	C 49,38; H 4,50; N 2,50
Gef.:	C 49,36; H 4,57; N 2,41

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): breite Multipletts im Bereich zwischen 6 und 4 ppm. Protonen der Acetylschutzgruppen bei ca. 2 ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 235.2, 235.1$ (Cr- CO), 170.7, 170.6, 170.3, 170.2, 170.0, 169.9 (OCOCH_3), 131.9, 131.4, 98.1, 97.7, 86.1, 85.4, 82.2, 80.3, 79.8, 79.8, 78.4, 77.5, 73.8, 72.8, 71.5, 70.6, 69.6, 69.5, 69.2, 67.8, 66.0, 62.8, 62.6 (24 C, C-arom, C-Zuckerring), 20.6, 20.5 (COCH_3).

Tricarbonyl[(2',3',4',6'-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosylthio)- η^6 -benzol]chrom (27)

Nach AAV-Cr werden 1,0 g (2,27 mmol) Verbindung und 0,50 g (2,27 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 100 ml $\text{Bu}_2\text{O}/\text{THF}$ (9:1) für 24 h umgesetzt. Anschließende Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/EE 7:3) und langsame Kristallisation aus Ethanol liefert Verbindung **27** als gelbe Kristalle. Diese Kristalle eigneten sich zur Röntgenstrukturanalyse.

Ausbeute	640 mg (1,1 mmol, 49 %)
Smp.:	123 °C (Ethanol)
$[\alpha]_D^{20}$:	-143,6° (c=1.0, Toluol)
IR (KBr-Pulver):	$\nu = 1972 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 1888 \text{ cm}^{-1}$
FAB-MS:	m/z 599 (M+Na) ⁺ , m/z 576 (M) ⁺ , m/z 492 (M-3CO) ⁺
EA ber. für C ₂₃ H ₂₄ O ₁₂ SCr (576,49):	C 47,92; H 4,20; S 5,56
Gef.:	C 47,85; H 4,10; S 5,54

¹H-NMR (Aceton-d₆): δ (ppm) = 5.90-5.66 (m, 5 H, *H*-arom.), 5.35 (t, 1 H, $J_{3',4'} = 9.35 \text{ Hz}$, 3'-*H*), 5.06 (d, 1 H, $J_{1',2'} = 10.1 \text{ Hz}$), 1'-*H*, 5.02 (t, 1 H, 4'-*H*), 4.96 (t, 1 H, $J_{2',3'} = 10.1 \text{ Hz}$, 2'-*H*), 4.20 (d, 2 H, 6'a-*H*, 6'b-*H*), 4.10-4.05 (m, 1 H, 5'-*H*), 2.06, 2.05, 2.00, 1.95 (4s, 12 H, COCH₃).

¹³C-NMR (Aceton-d₆): δ (ppm) = 233.4 (3 C, Cr-CO), 170.7, 170.2, 170.0, 169.9 (4 C, OCOCH₃), 102.8 (*C*1), 100.7, 100.1, 94.4, 94.2, 94.0 (5 C, *C*2, *C*3, *C*4, *C*5, *C*6), 85.5 (*C*1'), 76.4 (*C*5'), 74.2 (*C*3'), 70.4 (*C*2'), 68.9 (*C*4'), 62.8 (*C*6'), 20.7, 20.6, 20.5, 20.4 (4 C, COCH₃).

Tricarbonyl{[2-(2',3',4',6'-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyloxy)]- η^6 -toluol}chrom (**29**)

Nach AAV-Cr werden 2,5 g (5,7 mmol) Verbindung **28** und 1,25 g (5,7 mmol) Cr(CO)₆ in 100 ml Bu₂O/THF (9:1) für 70 h umgesetzt. Anschließende Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/EE 7:3) liefert die diastereomeren Verbindungen **29a** und **29b** als gelbe amorphe Feststoffe. Das Verhältnis **29a** : **29b** beträgt ca. 7 : 3 (aus NMR-Daten bestimmt). Durch langsame Kristallisation aus Ethanol konnte Verbindung **29a** in Reinform erhalten werden. Gesamtausbeute **29a** und **29b**: 2,47 g (4,3 mmol, 76 %).

Analytische Daten für Verbindung 29a:

Smp.:	194-197 °C (Ethanol)
$[\alpha]_D^{20}$:	-130,5° (c=1.0, Aceton)
IR (ATR):	$\nu = 1956 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 1873 \text{ cm}^{-1}$
FAB-MS:	m/z 597 (M+Na) ⁺ , m/z 574 (M) ⁺ , m/z 490 (M-3CO) ⁺
EA ber. für C ₂₄ H ₂₆ O ₁₃ Cr (574,45):	C 50,18; H 4,56
Gef.:	C 50,34; H 4,57

¹H-NMR (Aceton-d₆): δ (ppm) = 5.81 (d, 1 H, *H*-arom.), 5.74 (d, 1 H, *H*-arom.), 5.65 (t, 1 H, *H*-arom.), 5.49 (t, 1 H, $J_{3',4'} = 9.56 \text{ Hz}$, 3'-*H*), 5.35 (d, 1 H, $J_{1',2'} = 7.91 \text{ Hz}$, 1'-*H*), 5.30 (t, 1 H, *H*-arom.), 5.19 (t, 1 H, $J_{2',3'} = 9.63 \text{ Hz}$, 2'-*H*), 4.96 (t, 1 H, $J_{4',5'} = 9.68 \text{ Hz}$, 4'-*H*), 4.39-4.38 (m, 1 H, 5'-*H*), 4.36-4.22 (m, 2 H, 6'a-*H*, 6'b-*H*), 2.85 (s, 3 H, Ph-CH₃), 2.08, 2.00, 2.00, (3s, 12 H, COCH₃).

¹³C-NMR (Aceton-d₆): δ (ppm) = 234.5 (3 C, Cr-CO), 170.6, 170.5, 170.0, 169.8 (4 C, OCOCH₃), 138.3 (*C*1), 101.0 (*C*1'), 98.7, 97.6, 94.0, 90.0, 81.7 (5 C, *C*2, *C*3, *C*4, *C*5, *C*6), 72.7, (2 C, *C*3', *C*5'), 71.2 (*C*2'), 68.9 (*C*4'), 62.4 (*C*6'), 20.6, 20.5 (4 C, COCH₃), 16.0 (Ph-CH₃).

NMR-Daten für Verbindung 29b:

¹H-NMR (Aceton-d₆): nicht auswertbar.

¹³C-NMR (Aceton-d₆): δ (ppm) = 234.5 (3 C, Cr-CO), 170.6, 170.5, 170.0, 169.8 (4 C, OCOCH₃), 138.4 (*C*1), 100.3 (*C*1'), 99.8, 96.8, 93.2, 90.9, 84.0 (5 C, *C*2, *C*3, *C*4, *C*5, *C*6), 72.9, (2 C, *C*3', *C*5'), 71.5 (*C*2'), 69.1 (*C*4'), 62.8 (*C*6'), 20.6, 20.5 (4 C, COCH₃), 16.0 (Ph-CH₃).

2-(2',3',4',6'-Tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyloxymethyl)-toluol (30)

Eine Suspension von 5,0 g (12,2 mmol) Acetobromglucose (**2**), 1,5 g (12,2 mmol) *o*-Methyl-benzylalkohol, 3,0 g (12,2 mmol) Hg(CN)₂, 4 g Drierite[®] sowie einer Spatelspitze HgBr₂ in wasserfreiem Acetonitril wird 72 h bei RT gerührt (DC-Kontrolle PE/EE 3:2). Die Reaktionslösung wird mit Chloroform verdünnt, filtriert und das Filtrat je dreimal mit 1 M Natriumjodid-Lösung und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/EE 2:1) liefert Verbindung **30** als farblosen Feststoff.

Ausbeute	1,4 g (3,1 mmol, 25 %)
Smp.:	55 °C (Ethanol)
$[\alpha]_D^{20}$:	-50,4° (c=1.0, Chloroform)
FAB-MS:	m/z 452 (M) ⁺
EA ber. für C ₂₂ H ₂₈ O ₁₀ (452,45):	C 58,40; H 6,24
Gef.:	C 58,42; H 6,21

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 7.25-7.15 (m, 4 H, *H*-arom.), 5.16 (t, 1 H, $J_{3',4'} = 9.1$ Hz, 3'-*H*), 5.10 (t, 1 H, $J_{4',5'} = 9.6$ Hz, 4'-*H*), 5.05 (t, 1 H, $J_{2',3'} = 9.6$ Hz, 2'-*H*), 4.90 (d, 1 H, CH₂-H), 4.63 (d, 1 H, CH₂-H), 4.49 (d, 1 H, $J_{1',2'} = 7.83$ Hz, 1'-*H*), 4.27 (dd, 1 H, 6'a-*H*), 4.18 (d, 1 H, 6'b-*H*), 3.68-3.63 (m, 1 H, 5'-*H*), 2.30 (s, 3 H, Ph-CH₃), 2.16, 2.11, 1.99, 1.97 (4s, 12 H, COCH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 170.6, 170.2, 169.4, 169.2 (4 C, OCOCH₃), 137.0, 134.2, 130.3, 129.0, 128.4, 125.8 (6 C, C1, C2, C3, C4, C5, C6), 98.7 (C1'), 72.8 (C3'), 71.7 (C5'), 71.2 (C2'), 69.1 (Ph-CH₂), 68.4 (C4'), 61.9 (C6'), 30.9 (Ph-CH₃), 20.7, 20.5, 28.6 (4 C, COCH₃).

Tricarbonyl{[2-(2',3',4',6'-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyloxymethyl)]- η^6 -toluol}chrom (31)

Nach AAV-Cr werden 1,4 g (3,1 mmol) Verbindung **30** und 0,68 g (3,1 mmol) Cr(CO)₆ in 100 ml Bu₂O/THF (9:1) für 15 h umgesetzt. Anschließende Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/EE 7:3) liefert die Diastereomerenmischung **31** als gelben amorphen Feststoff. Das Verhältnis der beiden Diastereomeren beträgt ca. 1:1 (aus NMR-Daten bestimmt).

Ausbeute:	770 mg (1,3 mmol, 42 %)
FAB-MS:	m/z 588 (M) ⁺ , m/z 504 (M-3CO) ⁺
IR (ATR):	$\nu = 1950 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 1870 \text{ cm}^{-1}$
EA ber. für C ₂₅ H ₂₈ O ₁₃ Cr (588,48):	C 51,02; H 4,80
Gef.:	C 51,50; H 4,90

¹H-NMR (Aceton-d₆): δ (ppm) = 5.78 (t, 2 H, *H*-arom.), 5.72-5.66 (m, 2 H, *H*-arom.), 5.57-5.48 (m, 4 H, *H*-arom.), 5.28 (t, 2H, 3'-*H*), 5.09-5.03 (m, 2 H, 4'-*H*), 4.97-4.93 (m, 4 H, J_{1',2'} = 8.12 Hz, 1'-*H*, 2'-*H*), 4.84 (d, 1 H, CH₂-*H*), 4.64 (d, 1 H, CH₂-*H*), 4.49 (d, 1 H, CH₂-*H*), 4.40 (d, 1 H, CH₂-*H*), 4.31-4.25 (m, 2 H, 6'a-*H*), 4.18-4.14 (m, 2 H, 6'b-*H*), 4.02 (m, 2 H, 5'-*H*), 2.25, 2.23 (2xs, 6 H, Ph-CH₃), 2.03, 2.00, 1.97, 1.94 (4s, 24 H, COCH₃).

¹³C-NMR (Aceton-d₆): δ (ppm) = 234.4, 234.3 (6 C, Cr-CO), 170.7, 170.7, 170.3, 170.2, 170.0, 169.9, 169.7, 169.6 (8 C, OCOCH₃), 111.5, 110.5, 106.2, 105.6 (4 C, C1/C2), 100.8, 100.0 (2 C, C1'), 97.8, 96.3, 96.1, 96.1, 95.7, 95.6, 92.3, 92.0 (8 C, C3-C6), 73.4, 73.3 (2 C, C3'), 72.5 (2 C, C5'), 72.0, 71.9 (2 C, C2'), 69.3, 69.2, 69.0, 67.9 (4 C, CH₂), 62.6 (2 C, C6'), 20.6, 20.5, (8 C, COCH₃), 18.2, 18.0 (Ph-CH₃).

Tricarbonyl{[2-(2',3',4',6'-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucoopyranosyl)]- η^6 -toluol}chrom (33)

Nach AAV-Cr werden 650 mg (1,54 mmol) Verbindung **32** und 338 mg (1,54 mmol) Cr(CO)₆ in 100 ml Bu₂O/THF (9:1) für 16 h umgesetzt. Anschließende Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/EE 7:3) liefert die Diastereomerenmischung **33** als gelben amorphen Feststoff. Das Verhältnis der beiden Diastereomeren beträgt ca. 1,4:1 (aus NMR-Daten bestimmt).

Ausbeute:	350 mg (0,63 mmol, 42 %)
FAB-MS:	m/z 558 (M) ⁺ , m/z 474 (M-3CO) ⁺
IR (ATR):	$\nu = 1957 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 1866 \text{ cm}^{-1}$
FT-ICR-MS [M+Na] ⁺ :	m/z 581,07216
Gemessen:	m/z 581,07208

¹H-NMR (Aceton-d₆): breite Multipletts im Bereich zwischen 6 und 4 ppm. Protonen der Methylgruppen am Aromat bei 2,3 und 2,4 ppm, Protonen der Acetylschutzgruppen bei ca. 2 ppm.

¹³C-NMR (Aceton-d₆): $\delta(\text{ppm}) = 234.3, 234.1$ (6 C, Cr-CO), 170.7, 170.6, 170.3, 170.1, 169.3 (OCOCH₃), 110.7, 110.7, 108.4, 105.6, 95.9, 95.8, 95.6, 95.5, 94.1, 94.0, 91.5, 91.0, 78.2, 76.6, 76.4, 75.1, 74.8, 74.4, 73.7, 70.1, 69.7, 69.3, 63.3, 63.0 (24 C, C-arom, C-Zuckerring), 20.8, 20.6, 20.4, 20.3 (COCH₃), 19.4, 18.7 (Ph-CH₃).

2-(2',3',4',6'-Tetra-*O*-pivaloyl- β -D-glucoopyranosyloxymethyl)-toluol (36)

422 mg (1,56 mmol) *o*-Cresyl- β -D-glucoopyranose (**34**) werden bei 0 °C in ca. 20 ml Pyridin gelöst und langsam 1,6 ml (13 mmol) Pivaloylchlorid (**35**) zugetropft. Anschließend wird 12 h bei RT gerührt. Nach Beenden der Reaktion wird mehrmals mit Ethanol und Toluol coevaporiert, bis das Pyridin und das Pivaloylchlorid ent-

fernt sind. Nach Kristallisation aus Ethanol erhält man Verbindung **36** als farblose Nadeln.

Aubbeute:	810 mg (1,34 mmol, 86 %)
Smp.:	135 °C (Ethanol)
$[\alpha]_D^{20}$:	-18,1° (c=1.0, CHCl ₃)
FAB-MS:	m/z 499 (M-C ₇ H ₈ O) ⁺
EA ber. für C ₃₃ H ₅₀ O ₁₀ (606,74):	C 65,32; H 8,31
Gef.:	C 65,23; H 8,33

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 7.14-7.07 (m, 2 H, *H*-arom.), 6.96-6.91 (m, 2 H, *H*-arom.), 5.44 (t, 1 H, $J_{3',4'} = 9.35$ Hz, 3'-*H*), 5.39 (t, 1 H, $J_{2',3'} = 9.6$ Hz, 2'-*H*), 5.18 (t, 1 H, 4'-*H*), 5.14 (d, 1 H, $J_{1',2'} = 7.83$ Hz, 1'-*H*), 4.25 (d, 1 H, 6'a-*H*), 4.05 (dd, 1 H, 6'b-*H*), 3.93-3.89 (m, 1 H, 5'-*H*), 2.17 (s, 3 H, Ph-CH₃) 1.21, 1.18, 1.14, 1.14 (4s, 36 H, C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 178.0, 177.1, 176.5, 176.4 (4 C, OCO-Piv.), 154.8, 131.0, 127.7, 126.6, 122.6, 113.8 (6 C, C1, C2, C3, C4, C5, C6), 98.8 (C1'), 72.4 (C5'), 72.2 (C3'), 71.0 (C2'), 68.0 (C4'), 62.2 (C6'), 38.8, 38.7 (4 C, COC(CH₃)₃), 27.1, 27.0 (12 C, COC(CH₃)₃), 16.0 (Ph-CH₃).

1-(2',3',4',6'-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyloxy)-2-*tert.*-butylbenzol (**38**)

5,0 ml (30 mmol) 2-*tert.*-Butylphenol (**37**) und 13 g (30 mmol) Pentaacetylglucose (**1**) werden in 100 ml Dichlormethan (abs.) gelöst. Zu dieser Lösung werden langsam 4,5 ml (33 mmol) BF₃*Et₂O zugetropft und 24 h bei RT gerührt. Nach Beenden der Reaktion wird dreimal mit Wasser, dreimal mit ges. NaHCO₃-Lsg. und nochmals mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Kristallisation aus Ethanol liefert Verbindung **38** als farblose Kristalle.

Ausbeute	4,5 g (9 mmol, 31 %)
Smp.:	193-195 °C (Ethanol)
$[\alpha]_D^{20}$:	-33,8° (c=1.0, CHCl ₃)
FAB-MS:	m/z 331 (M-C ₁₀ H ₁₄ O) ⁺
EA ber. für C ₂₄ H ₃₂ O ₁₀ (480,50):	C 59,99; H 6,71
Gef.:	C 59,32; H 6,79
FT-ICR-MS [M+Na] ⁺ :	m/z 503,18877
Gemessen:	m/z 503,18660

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 7.31 (dd, 1 H, *H*-arom.), 7.16 (ddd, 1 H, *H*-arom.), 6.99 (t, 2 H, *H*-arom.), 5.39 (t, 1 H, $J_{2',3'} = 9.09$ Hz, 2'-*H*), 5.32 (t, 1 H, $J_{3',4'} = 9.01$ Hz, 3'-*H*), 5.27 (d, 1 H, $J_{1',2'} = 7.58$ Hz, 1'-*H*), 5.19 (t, 1 H, 4'-*H*), 4.27 (dd, 1 H, 6'a-*H*), 4.18 (dd, 1 H, 6'b-*H*), 3.94-3.89 (m, 1 H, 5'-*H*), 2.06, 2.05, 2.03, 2.00 (4s, 12 H, OCH₃), 1.33 (s, 9 H, C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 170.5, 170.3, 169.4, 169.3 (4 C, OCOCH₃), 155.2, 138.6, 127.1, 127.0, 122.5, 114.0 (5 C, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆), 97.3 (C_{1'}), 73.2 (C_{3'}), 71.9 (C_{5'}), 71.3 (C_{2'}), 68.4 (C_{4'}), 62.1 (C_{6'}), 34.7 (C(CH₃)₃), 29.8 (3 C, C(CH₃)₃), 20.7, 20.6 (4 C, COCH₃).

Enzymatische Spaltung von Verbindung 14

Vorbereiten des Enzyms: 165 mg β -Glucosidase aus Mandeln wird mit 2,31 g Kieselgur (1:14) in Wasser vorsichtig vermischt und das Wasser anschließend am Hochvakuum entfernt.

Herstellung der Pufferlösung: Zu 500 ml einer 0,05 M Citronensäurelösung wird solange eine 0,1 M Dinatriumhydrogenphosphatlösung zugegeben, bis pH 5 erreicht ist (ca. 500 ml).

Erstellung eines Konzentrations-Extinktions-Diagramm: Um später die Kon-

zentrationsabnahme anhand der Extinktion im UV-Spektrum zu bestimmen, wurde ein Konzentrations-Extinktions-Diagramm erstellt. Dazu wurden definierte Mengen an Verbindung **14** eingewogen und die Extinktion bei zwei verschiedenen Wellenlängen (310 und 320 nm) bestimmt und jeweils eine Ausgleichsgerade erstellt (siehe Tab. 4.1, 4.2 und Abb. 4.1). Mit Hilfe dieser Ausgleichsgeraden kann anhand der Extinktion die Konzentration von Verbindung **14** während der Reaktion bestimmt werden.

Tabelle 4.1. Konzentrationen und Extinktionen bei 310 nm

Konz in mg/l	55,25	49,1	44,2	40,18	36,83	34	31,57	29,47
Extinktion	0,8949	0,7888	0,7011	0,6284	0,573	0,5212	0,4751	0,4352
Konz in mg/l	27,63	26						
Extinktion	0,4068	0,3721						

Tabelle 4.2. Konzentrationen und Extinktionen bei 320 nm

Konz in mg/l	55,25	49,1	44,2	40,18	36,83	34	31,57	29,47
Extinktion	0,7824	0,6879	0,6128	0,5527	0,4975	0,4569	0,419	0,3829
Konz in mg/l	27,63	26						
Extinktion	0,3574	0,3297						

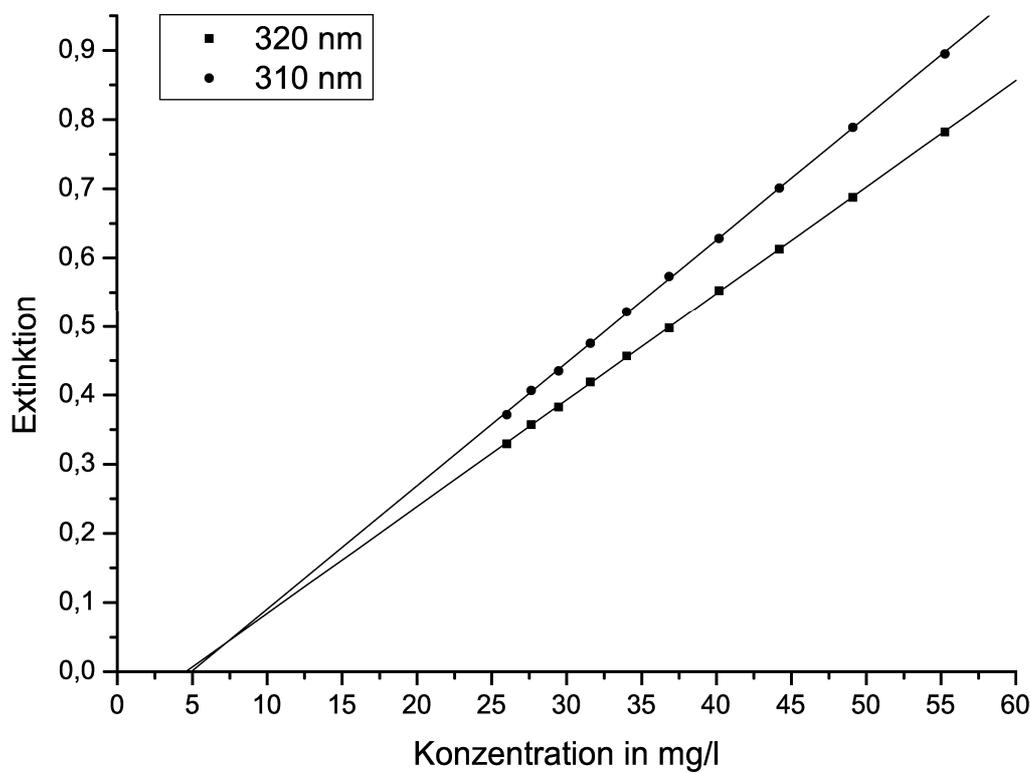


Abbildung 4.1. Konzentrations-Extinktions Diagramm bei 2 Wellenlängen

Durchführung der Konzentrations-Zeit-Messung: 14,9 mg (0,038 mmol) von Verbindung **14** werden in 62,5 ml Pufferlösung gelöst und mit Wasser auf 400 ml aufgefüllt (Konz. = 59,6 mg/l). Davon wurde 1 ml entnommen und UV-spektroskopisch vermessen. Nach Zugabe von 40 mg der Enzym-Kieselgur-Mischung wurde zu bestimmten Zeiten je 1 ml Reaktionslösung entnommen, von den unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und ebenfalls UV-spektroskopisch vermessen. Aus den Extinktions-Zeit-Diagrammen bei 320 und 310 nm wurde die zugehörige Konzentration bestimmt (Tab. 4.3 und Tab. 4.4). Die Zeit für 0 Sekunden ist vor der Zugabe des Enzyms.

Tabelle 4.3. Extinktion und Konzentrationsverlauf der Enzymreaktion bei 310 nm

Zeit in [s]	0	82	278	458	577	706	1120
Extinktion	0,97	0,90	0,86	0,83	0,83	0,80	0,76
Konz. in [mg/l]	59,54	55,12	52,87	51,59	51,29	49,98	47,41
Zeit in s	1487	2049	2630	3301	4127	4900	7173
Extinktion	0,73	0,66	0,60	0,54	0,47	0,41	0,35
Konz. in [mg/l]	45,72	41,99	38,51	35,19	31,49	27,63	24,70
Zeit in s	8957	10762	14164				
Extinktion	0,26	0,18	0,09				
Konz. in [mg/l]	19,46	14,84	10,05				

Tabelle 4.4. Extinktion und Konzentrationsverlauf der Enzymreaktion bei 320 nm

Zeit in s	0	82	278	458	577	706	1120
Extinktion	0,85	0,78	0,74	0,72	0,72	0,70	0,66
Konzentration in mg/l	59,78	55,11	52,70	51,09	51,01	50,03	47,36
Zeit in s	1487	2049	2630	3301	4127	4900	7173
Extinktion	0,64	0,57	0,53	0,47	0,41	0,36	0,31
Konzentration in mg/l	45,91	41,65	38,63	34,91	31,14	27,60	24,52
Zeit in s	8957	10762	14164				
Extinktion	0,23	0,16	0,08				
Konzentration in mg/l	19,29	14,93	9,88				

Das Konzentrations-Zeit-Diagramm ist in Kap. 3.1.1.6 abgebildet.

4.2 Synthese der Verbindungen aus Kap. 3.2

[2-N-(2,2,2-Trichlorethoxycarbonyl)-ethyl]-3,4,6-tri-O-acetyl-2-(2,2,2-trichlorethoxycarbonylamino)-2-desoxy- β -D-glucopyranosid (**41**)

Eine Suspension von 10,5 g (18,8 mmol) Verbindung **39**, 4,5 g (18,8 mmol) N-Troce-ethanolamin (**40**), 4,75 g (18,5 mmol) Hg(CN)₂, 4 g Drierite[®] sowie einer Spatelspitze HgBr₂ in 200 ml wasserfreiem Acetonitril wird 24 h bei RT gerührt. Nach Beenden der Reaktion wird die Reaktionslösung mit Chloroform verdünnt, filtriert und das Filtrat je dreimal mit 1 M Natriumjodid-Lösung und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Kristallisation aus EtOH liefert Verbindung **41** als farblosen Feststoff.

Ausbeute:	6,8 g (9,77 mmol, 52 %)
Smp.:	136-138 °C(Ethanol)
$[\alpha]_D^{20}$:	0° (c=1.0, CHCl ₃)
FAB-MS:	m/z 523 (M-Troc) ⁺
EA ber. für C ₂₀ H ₂₆ Cl ₆ N ₂ O ₁₂ (699,14):	C 34,36 ; H 3,75; N 4,01
Gef.:	C 34,46 ; H 3,82; N 4,18

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 7.02 (d, 1H, C2-NH), 6.69 (s, 1 H, CH₂-NH), 5.25 (t, 1 H, J_{3,4} = 9.6 Hz, 3-H), 5.00 (t, 1 H, J_{4,5} = 9.85 Hz, 4-H), 4.92 (d, 1 H, CH₂-H), 4.86 (d, 1 H, J_{1,2} = 8.33 Hz, 1-H), 4.83 (d, 1 H, CH₂-H), 4.77 (d, 1 H, CH₂-H), 4.26 (dd, 1 H, CH₂-H), 4.14 (dd, 1 H, CH₂-H), 3.90-3.86 (m, 2 H, 5-H, 6a-H), 3.80-3.73 (m, 1 H, 6b-H), 3.68 (t, 1 H, 2-H), 3.40 (bs, 1 H, CH₂-NH), 2.03, 1.99, 1.93 (3s, 12 H, OCH₃)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 170.7, 170.3, 170.0 (3 C, OCOCH₃), 155.5, 155.3 (2 C, CO-Troc), 101.5 (C1), 97.0, 96.9 (2 C, CCl₃), 74.8, 74.7 (2 C, CH₂-Troc), 73.4 (C3), 72.4 (C5), 69.7 (C4), 69.0 (O-CH₂), 62.8 (C6), 56.8 (C2), 41.6 (CH₂-NH), 20.7, 20.6 (3 C, COCH₃).

N-(3',4',6'-Tri-*O*-acetyl-2'-(2,2,2-trichlorethoxycarbonylamino)-2'-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-2-pyridon (44)

Eine Suspension von 10,0 g (18,5 mmol) Verbindung **39**, 1,75 g (18,5 mmol) 2-Hydroxypyridin (**43**), 4,66 g (18,5 mmol) Hg(CN)₂, 4 g Drierite[®] sowie einer Spatelspitze HgBr₂ in 200 ml wasserfreiem Acetonitril wird 24 h bei RT gerührt. Nach Beenden der Reaktion wird die Reaktionslösung mit Chloroform verdünnt, filtriert und das Filtrat je dreimal mit 1 M Natriumjodid-Lösung und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Kristallisation aus EtOH liefert Verbindung **44** als farblosen Feststoff.

Ausbeute:	5,0 g (9 mmol, 48 %)
Smp.:	158 °C (Ethanol)
$[\alpha]_D^{20}$:	+37,8° (c=1.0, CHCl ₃)
FAB-MS:	m/z 557 (M+H) ⁺ , m/z 462 (M-C ₅ H ₅ NO) ⁺
EA ber. für C ₂₀ H ₂₃ Cl ₃ N ₂ O ₁₀ (557,76):	C 43,07; H 4,16; N 5,02
Gef.:	C 43,34; H 4,56; N 4,30

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 7.50 (dd, 1 H, *H*-arom.), 7.33-7.29 (m, 1 H, *H*-arom.), 6.89 (bs, 1 H, N-*H*), 6.58 (d, 1 H, *H*-arom.), 6.41 (d, 1 H, J_{1',2'} = 9.85 Hz, 1'-*H*), 6.27 (t, 1 H, *H*-arom.) 5.74 (t, 1 H, J_{3',4'} = 9.6 Hz, 3'-*H*), 5.21 (t, 1 H, J_{4',5'} = 9.85 Hz, 4'-*H*), 4.62 (d, 1 H, CH₂-*H*), 4.52 (d, 1 H, CH₂-*H*) 4.31 (dd, 1 H, 6'a-*H*), 4.18 (t, 1 H, J_{2',3'} = 10.1 Hz, 2'-*H*), 4.13 (dd, 1 H, 6'b-*H*), 4.04-4.00 (m, 1 H, 5'-*H*), 2.10, 2.06, 2.04 (3s, 9 H, COCH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 170.6, 170.3, 169.5 (3 C, COCH₃), 162.6 (CO-Troc), 154.7, 140.3, 132.8, 120.6, 107.0, (5 C, C2, C3, C4, C5, C6), 95.5 (C(Cl)₃), 80.3 (C1'), 75.0 (C5'), 74.2 (CH₂), 73.0 (C3'), 68.3 (C4'), 61.9 (C6'), 55.6 (C2'), 20.7,

20.6 (3 C, COCH₃).

[N-(3',4',6'-Tri-*O*-acetyl-2'-amino-2'-desoxy)- β -D-glucopyranosyl)]-2-pyridon (45)

1,5 g (2,7 mmol) Verbindung **44** werden mit 4,7 g (72 mmol) Zink-Pulver in 20 ml Eisessig 2 h bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird die Lösung vom Zink abfiltriert, vorsichtig mit Chloroform nachgewaschen und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in ca. 50 ml Chloroform aufgenommen und mit ges. NaHCO₃-Lsg. neutralisiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum erhält man Verbindung **45** als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 700 mg (1,8 mmol, 67 %)

Smp.: 160-162 °C (Ethanol)

$[\alpha]_D^{20}$: +72,6° (c=1.0, CHCl₃)

FAB-MS: m/z 405 (M+Na)⁺, 383 (M+H)⁺

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 7.37-7.32 (m, 2 H, *H*-arom.), 6.60 (d, 1 H, H-arom.), 6.30 (t, 1 H, H-arom.), 6.19 (s, 1 H, $J_{1',2'} = 9,6$ Hz, 1'-*H*), 5.20 (t, 1 H, $J_{3',4'} = 9,85$ Hz, 3'-*H*), 5.09 (t, 1 H, $J_{4',5'} = 9,6$ Hz, 4'-*H*), 4.28 (dd, 1 H, 6'a-*H*), 4.15-4.09 (m, 1 H, 6'b-*H*), 3.99-3.95 (m, 1 H, 5'-*H*), 3.00 (t, 1 H, $J_{2',3'} = 9,85$ Hz, 2'-*H*), 2.09, 2.08, 2.06 (3s, 9H, COCH₃), 1.52 (bs, 2 H, NH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 170.6; 170.5; 169.8; (3 C, COCH₃), 162.4; 139.7; 132.2; 120.9; 106.9; (5 C, C2, C3, C4, C5, C6), 82.4 (C1'), 75.9 (C3'), 75.0 (C5'), 68.5 (C4'), 62.1 (C6'), 57.0 (C2') 20.7, 20.7, 20.6 (3 C, COCH₃).

2-(3',4',6'-Tri-*O*-acetyl-2'-(2,2,2-trichlorethoxycarbonylamino)-2'-desoxy- β -D-glucopyranosyloxy)-pyridin (46)

6,0 g (11 mmol) Verbindung **39** und 2,2 g (11 mmol) 2-Hydroxypyridin-Silber (**43a**) werden 2 h in 150 ml wasserfreiem Toluol unter RF gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird die Lösung von den festen Bestandteilen abfiltriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Kristallisation aus EtOH liefert Verbindung **46** als farblosen Feststoff.

Ausbeute:	2,93 g (5,27 mmol, 48 %)
Smp.:	146 °C (Chloroform)
$[\alpha]_D^{20}$:	+8,0° (c=1.0, Chloroform)
FAB-MS:	m/z 557 (M+H) ⁺
EA ber. für C ₂₀ H ₂₃ Cl ₃ N ₂ O ₁₀ (557,76):	C 43,07; H 4,16; N 5,02
Gef.:	C 42,82; H 4,13; N 4,59

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8.11 (dd, 1 H, *H*-arom.), 7.61 (ddd, 1 H, *H*-arom.), 6.96 (dd, 1 H, *H*-arom.) 6.81 (d, 1 H, *H*-arom.), 6.25 (d, 1 H, $J_{1',2'} = 8,59$ Hz, 1'-*H*), 5.69 (d, 1 H, N-*H*), 5.38 (t, 1 H, $J_{3',4'} = 10,35$ Hz, 3'-*H*), 5.19 (d, 1 H, 4'-*H*), 4.66 (s, 2 H, CH₂-*H*), 4.32 (dd, 1 H, 6'a-*H*), 4.31-4.25 (m, 1 H, 6'a-*H*), 4.15-4.08 (m, 2 H, 6'b-*H*, 2'-*H*), 3.97-3.93 (m, 1 H, 5'-*H*), 2.07, 2.05 (3s, 9 H, OCH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 170.8, 170.7, 169.5 (3 C, OCOCH₃), 161.5 (OCO-Troc), 154.3, 146.6, 139.3, 128.8, 111.7, (5 C, C2, C3, C4, C5, C6), 95.4 (CCl₃), 94.0 (C1'), 74.3 (CH₂), 72.5 (C3'), 72.3 (C5'), 68.4 (C4'), 61.8 (C6'), 55.7 (C2'), 20.7, 20.6, 20.6 (3 C, COCH₃).

2-(3',4',6'-Tri-*O*-acetyl-2'-amino-2'-desoxy- β -D-glucopyranosyloxy)-pyridin (47)

2,5 g (4,5 mmol) Verbindung **46** in 30 ml Eisessig werden mit 7,5 g Zink-Staub versetzt und 2 h bei 50 °C gerührt. Nach Beenden der Reaktion wird die Lösung vom Zink abfiltriert, vorsichtig mit Chloroform nachgewaschen und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen und mit ges. NaHCO₃-Lsg. neutralisiert. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Man erhält Verbindung **47** als leicht gelben Feststoff.

Ausbeute: 1,50 g (3,9 mmol, 87 %)

Smp.: 114-117 °C (Chloroform)

$[\alpha]_D^{20}$: +8,0° (c=1.0, Chloroform)

FAB-MS: m/z 383 (M+H)⁺

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8.17 (d, 1 H, *H*-arom.), 7.64 (ddd, 1 H, *H*-arom.), 6.99 (dd, 1 H, *H*-arom.), 6.85 (d, 1 H, *H*-arom.), 5.92 (d, 1 H, $J_{1',2'}=8,59$ Hz, 1'-*H*), 5.13-5.10 (m, 2 H, 3'-*H*, 4'-*H*), 4.33 (dd, 1 H, 6'a-*H*), 4.08 (dd, 1 H, 6'b-*H*), 3.93-3.89 (m, 1 H, 5'-*H*), 3.22-3.18 (m, 1 H, 2'-*H*), 2.10, 2.04, (3s, 9H, OCH₃), 1.53 (bs, 2 H, NH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 170.7, 170.7, 169.7 (3 C, OCOCH₃), 161.7, 146.9, 139.3, 118.8, 111.6, (5 C, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆), 97.0 (C_{1'}), 75.3, 68.6 (C_{3'}, C_{4'}), 72.2 (C_{5'}), 61.9 (C_{6'}), 55.6 (C_{2'}) 20.8, 20.7, 20.6 (3 C, COCH₃).

Synthese der Verbindungen 49 und 50

5,0 g (9,58 mmol) Verbindung **58** und 0,1 g (kat.) *p*-Toluolsulfonsäure werden zu einer Schmelze von 2,1 g (19,16 mmol) Brenzkatechin bei 110 °C gegeben und bei

dieser Temperatur 40 min. gerührt. Nach Abkühlen wird mit ca. 150 ml Chloroform verdünnt und fünfmal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/EE 3:2) liefert als erste Fraktion Verbindung **50**, als zweite Fraktion Verbindung **49**.

2-(3',4',6'-Tri-*O*-acetyl-2'-(2,2,2-trichlorethoxycarbonylamino)-2'-desoxy- α -D-glucopyranosyloxy)-phenol (49)

Ausbeute :	700 mg (1,2 mmol, 13 %)
Smp.:	51-54 °C (Chloroform)
$[\alpha]_D^{20}$:	+101,5° (c=1.0, Chloroform)
FAB-MS:	m/z 462(M-C ₆ H ₅ O ₂) ⁺
FT-ICR-MS [M+Na] ⁺ :	m/z 594,03071
Gemessen:	m/z 594,03058

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 7.23-6.80 (m, 4 H, *H*-arom.), 6.73 (d, 1 H, N-*H*), 6.53 (bs, 1 H, O-*H*), 5.69 (t, 1 H, J_{3',4'} = 9.85 Hz, 3'-*H*), 5.59 (d, 1 H, J_{1',2'} = 3.79 Hz, 1'-*H*), 5.23 (t, 1 H, J_{4',5'} = 9.85 Hz, 4'-*H*), 4.76 (d, 1 H, CH₂-*H*), 4.65 (d, 1 H, CH₂-*H*), 4.34 (dd, 1 H, J_{2',3'} = 10.61 Hz, 2'-*H*), 4.31-4.25 (m, 1 H, 6'a-*H*), 4.21-4.17 (m, 1 H, 5'-*H*), 4.13 (dd, 1 H, 6b'-*H*), 2.15, 2.13, 2.06 (3s, 9 H, COCH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 173.7, 170.7, 169.7 (3 C, OCOCH₃), 154.5 (OCO-Troc), 145.9, 143.6, 123.9, 120.3, 115.9, 115.3 (6 C, C1, C2, C3, C4, C5, C6), 97.1 (C1'), 95.3 (CCl₃), 74.6 (CH₂), 71.0 (C3'), 68.4 (C5'), 68.1 (C4'), 61.7 (C6'), 54.0 (C2'), 21.1, 20.7, 20.5 (3 C, COCH₃).

2-(3',4',6'-Tri-O-acetyl-2'-(2,2,2-trichlorethoxycarbonylamino)-2'-desoxy- β -D-glucopyranosyloxy)-phenol (50)

Ausbeute:	1,6 g (2,8 mmol, 30 %)
Smp.:	62-64 °C (Chloroform), Zersetzung
$[\alpha]_D^{20}$:	+13,1° (c=1.0, Chloroform)
FAB-MS:	m/z 462 (M-C ₆ H ₅ O ₂) ⁺
EA ber. für C ₂₁ H ₂₄ Cl ₃ NO ₁₁ (572,77):	C 44,04; H 4,22; N 2,45
Gef.:	C 44,04; H 4,20; N 2,13

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 6.99-6.91 (m, 3 H, *H*-arom.), 6.80-6.76 (m, 1 H, *H*-arom.), 6.34 (s, 1 H, O-*H*), 5,76 (d, 1 H, N-*H*) 5.29 (t, 1 H, 3'-*H*), 5.15 (t, 1 H, 4'-*H*), 5.00 (d, 1 H, J_{1',2'} = 8.34 Hz, 1'-*H*), 4.79 (d, 1 H, CH₂-*H*), 4.71 (d, 1 H, CH₂-*H*), 4.32 (dd, 1 H, 6'a-*H*), 4.20-4.17 (m, 1 H, 6'b-*H*), 4.08-4.03 (m, 1 H, 2'-*H*), 3.91-3.85 (m, 1 H, 5'-*H*), 2.10, 2.08, 2.04 (3s, 9 H, COCH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 170.7, 170.7, 169.4 (3 C, OCOCH₃), 155.1 (OCO-Troc), 147.0, 144.3, 124.7, 120.0, 116.3, 116.1 (6 C, C1, C2, C3, C4, C5, C6), 101.8 (C1'), 95.1 (CCl₃), 74.6 (CH₂), 72.0 (C5'), 71.4 (C3'), 68.3 (C4'), 61.8 (C6'), 56.3 (C2'), 20.6, 20.6, 20.5 (3 C, COCH₃).

2-(3',4',6'-Tri-O-acetyl-2'-amino-2'-desoxy- α -D-glucopyranosyloxy)-phenol (51)

117 mg (0.2 mmol) Verbindung **49** werden mit 350 mg (5,4 mmol) Zink-Pulver in 5 ml Eisessig 2 h bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird die Lösung vom Zink abfiltriert, vorsichtig mit Chloroform nachgewaschen und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in ca. 50 ml Chloroform aufgenommen und mit ges. NaHCO₃-Lsg. neutralisiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels

am Vakuum erhält man Verbindung **51** als farblosen Feststoff.

Ausbeute:	80 mg (0,2 mmol, quant.)
Smp.:	44 °C (Chloroform)
$[\alpha]_D^{20}$:	+123,8° (c=0.86, Chloroform)
FAB-MS:	m/z 398 (M+H) ⁺
FT-ICR-MS [M+H] ⁺ :	m/z 398,14456
Gemessen:	m/z 398,14278

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 7.05-7.00 (m, 2 H, *H*-arom.), 6.93 (dd, 1 H, *H*-arom.), 6.77 (t, 1 H, *H*-arom.), 5.36 (t, 1 H, $J_{3',4'} = 9.85$ Hz, 3'-*H*), 5.12 (d, 1 H, $J_{1',2'} = 4.04$ Hz, 1'-*H*), 5.07 (t, 1 H, $J_{4',5'} = 9.86$ Hz, 4'-*H*), 4.44-4.40 (m, 1 H, 5'-*H*), 4.33 (dd, 1 H, 6'a-*H*), 4.13 (dd, 1 H, 6'b-*H*), 3.20 (dd, 1 H, $J_{2',3'} = 10,36$ Hz, 2'-*H*), 2.11, 2.10, 2.06 (3 x s, 9 H, OCH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 171.3, 170.6, 169.7 (3 C, OCOCH₃), 149.2, 144.7 (2 C, C1/C2), 126.0, 121.6, 119.5, 117.2 (4 C, C-arom.), 102.8 (C1'), 73.9 (C3'), 68.6 (C5'), 68.3 (C4'), 62.0 (C6'), 54.1 (C2'), 20.8, 20.7, 20.6 (3 C, COCH₃).

2-(3',4',6'-Tri-*O*-acetyl-2'-amino-2'-desoxy- β -D-glucopyranosyloxy)-phenol (52)

670 mg (1,17 mmol) Verbindung **49** werden mit 2,0 g (30,8 mmol) Zink-Pulver in 20 ml Eisessig 2 h bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird die Lösung vom Zink abfiltriert, vorsichtig mit Chloroform nachgewaschen und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in ca. 50 ml Chloroform aufgenommen und mit ges. NaHCO₃-Lsg. neutralisiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum erhält man Verbindung **52** als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 430 mg (1,08 mmol, 92 %)
Smp.: 49-51 °C (Chloroform)
[α]_D²⁰: -6,3° (c=1.0, Chloroform)
FAB-MS: m/z 398 (M+H)⁺

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 7.13 (dd, 1 H, *H*-arom.), 7.06 (ddd, 1 H, *H*-arom.), 6.93 (dd, 1 H, *H*-arom.), 6.78 (ddd, 1 H, *H*-arom.), 5.07 (t, 1 H, $J_{4',5'} = 9.6$ Hz, 4'-*H*), 4.98 (t, 1 H, $J_{3',4'} = 9.35$ Hz, 3'-*H*), 4.51 (d, 1 H, $J_{1',2'} = 8.59$ Hz, 1'-*H*), 4.32 (dd, 1 H, 6'a-*H*), 4.13 (dd, 1 H, 6'b-*H*), 3.70-3.66 (m, 1 H, 5'-*H*), 3.07 (dd, 1 H, $J_{2',3'} = 10.36$ Hz, 2'-*H*), 2.10, 2.09, 2.02 (3s, 9 H, OCH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 171.1, 170.7, 169.5 (3 C, OCOCH₃), 149.5, 144.9 (2 C, C1, C2), 126.5, 122.4, 119.6, 117.2 (4 C, C3, C4, C5, C6), 106.2 (C1'), 75.5 (C4'), 72.1 (C5'), 68.2 (C3'), 61.9 (C6'), 55.9 (C2'), 20.7, 20.7, 20.6 (3 C, COCH₃).

4.3 Synthese der Verbindungen aus Kap. 3.3

4-(2',3',4',6'-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyloxy)-2,6-di-2-pyridyl-pyridin (54)

Eine Lösung von 5,0 g (12,16 mmol) Acetobromglucose (**2**) in 100 ml Chloroform wird mit einer Lösung von 3,0 g (12,16 mmol) Hydroxyterpyridin (**53**), 500 mg NaOH und 2,76 g BTEAB (10 mmol) 14 h unter RF gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird die organische Phase mehrmals mit 1,25 N Natronlauge und anschließend mit H₂O gewaschen. Die Lösung wird über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Kristallisation aus EtOH liefert Verbindung **54** als farblosen Feststoff

4 Experimenteller Teil

Ausbeute:	1,95 g (3,37 mmol, 27 %)
Smp.:	95-97 °C (Ethanol)
$[\alpha]_D^{20}$:	-61.2° (c=1.0, CHCl ₃)
FAB-MS:	m/z 580.1 (M+H) ⁺
EA ber. für C ₂₉ H ₂₉ N ₃ O ₁₀ (579,55):	C 60,10; H 5,04; N 7,25
Gef.:	C 59,98; H 5,04; N 7,32

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8.68 (d, 2 H, 6'-H), 8.60 (d, 2 H, 3'-H), 8.09 (s, 2 H, 3-H/5-H), 7.85 (t, 2 H, 4'-H), 7.34 (t, 2 H, 5'-H), 5.56 (t, 1 H, J_{1'',2''} = 6.57 Hz, 1''-H), 5.40-5.35 (m, 2 H, 2''-H, 3''-H), 5.22-5.17 (m, 1 H, 3''-H), 4.30-4.21 (m, 2 H, 6''a-H, 6''b-H), 4.15-4.12 (m, 1 H, 5''-H) 2.07, 2.05, 1.95 (3s, 12 H, OCH₃)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 170.7, 170.1, 169.4, 169.2 (4 C, OCOCH₃), 164.7 (C4), 157.4, 155.6 (C2/C6, C2'), 149.0 (C6'), 136.9 (C4'), 124.0 (C5'), 121.4 (C3'), 108.5 (C3/C5), 96.9 (C1''), 72.7, 70.9 (C2'', C3''), 72.3 (C5''), 68.2 (C4''), 61.9 (C6''), 20.6, 20.5 (4 C, OCH₃).

¹H-NMR (Aceton-d₆): δ (ppm) = 8.72 (d, 2 H, 6'-H), 8.67 (d, 2 H, 3'-H), 8.17 (s, 2 H, 3-H/5-H), 7.97 (ddd, 2 H, 4'-H), 7.49-7.44 (m, 2 H, 5'-H), 5.90 (d, 1 H, J_{1'',2''} = 7.83 Hz, 1''-H), 5.57 (t, 1 H, J_{3'',4''} = 9.6 Hz, 3''-H), 5.35 (dd, 1 H, J_{2'',3''} = 9.60 Hz, 2''-H), 5.17 (1 H, J_{4'',5''} = 9.85 Hz, 4''-H), 4.42-4.38 (m, 1 H, 5''-H), 4.30 (dd, 1 H, 6a''-H), 4.20 (dd, 1 H, 6b''-H), 2.06, 2.05, 2.01, 1.95 (4s, 12H, OCH₃).

¹³C-NMR (Aceton-d₆): δ (ppm) = 170.7, 170.2, 170.1, 169.8 (4 C, OCOCH₃), 165.9 (C4), 158.4, 156.2 (2 C, C2, C6, C2'), 150.1 (C-6'), 137.8 (C-4'), 125.2 (C5'), 121.8 (C3'), 109.0 (C3/C-5), 97.7 (C1''), 73.1 (C3''), 73.0 (C5''), 71.8 (C2''), 69.3 (C4''), 62.8 (C6''), 20.6, 20.6, 20.5, 20.4 (4 C, COCH₃).

¹H-NMR (Acetonitril-d₃): δ (ppm) = 8.68 (d, 2 H, 6'-H), 8.60 (d, 2 H, 3'-H), 8.04 (s, 2 H, 3-H/5-H), 7.92 (ddd, 2 H, 4'-H), 7.43-7.40 (m, 2 H, 5'-H), 5.65 (d, 1 H, J_{1'',2''}

= 7.84 Hz, 1''-H), 5.45 (t, 1 H, $J_{3'',4''} = 9.60$ Hz, 3''-H), 5.31 (dd, 1 H, $J_{2'',3''} = 9.60$ Hz, 2''-H), 5.15 (t, 1 H, $J_{4'',5''} = 9.85$ Hz, 4''-H), 4.24 (dd, 1 H, 6''a-H), 4.20-4.14 (m, 2 H, 6''b-H, 5''-H), 2.05, 2.04, 2.02, 1.93 (4s, 12 H, OCH₃).

¹³C-NMR (Acetonitril-d₃): δ (ppm) = 171.2, 170.8, 170.5, 170.3 (4 C, OCOCH₃), 165.7 (C4), 158.4, 156.0 (2 C, C2/ C6, C2'), 150.1, (C6'), 138.0 (C4'), 125.3 (C5'), 121.9 (C3'), 108.9 (C3/C5), 97.8 (C1''), 73.0 (C5''), 72.8 (C-3''), 71.6 (C2''), 69.1 (C4''), 62.7 (C6''), 20.8 (4 C, OCH₃).

Bis-[4-(2'',3'',4'',6''-tetra-O-acetyl- β -D-gluco-pyranosyloxy)-2,6-di-2-pyridyl-pyridin]-Zink(II)-bis-trifluormethansulfonat (55)

Zu einer Lösung von 61 mg (0,10 mmol) Verbindung **54** in ca. 2 ml. Acetonitril-d₃ werden 19 mg (0,05 mmol) Zink-Triflat gegeben und 3 h bei RT gerührt. Im NMR-Spektrum ist vollständige Umsetzung zu Verbindung **55** zu erkennen. Durch Überschichten von ca. 1 ml der Lösung mit Diisopropylether konnten Kristalle von Verbindung **55** erhalten werden, die sich jedoch nicht zur Röntgenstrukturanalyse eignen.

Smp.:	168-170 °C (ACN-DIPE)
$[\alpha]_D^{20}$:	-27.8° (c=0.67, CHCl ₃)
FAB-MS:	m/z 792 (M-OTf) ⁺
EA ber. für C ₆₀ H ₅₈ F ₆ N ₆ O ₂₆ S ₂ Zn (1522,66):	C 47,33; H 3,84; N 5,52; S 4,21
Gef.:	C 46,38; H 3,89; N 5,47; S 3,93

¹H-NMR (Acetonitril-d₃): δ (ppm) = 8.59 (d, 2 H, 3'-H), 8.30 (s, 2 H, 3-H/5-H), 8.15 (ddd, 2 H, 4'-H), 7.82 (d, 2 H, 6'-H), 7.41 (ddd, 2 H, 5'-H), 6.03 (d, 1 H, $J_{1'',2''} = 7.63$ Hz, 1''-H), 5.52 (t, 1 H, $J_{3'',4''} = 9.32$ Hz, 3''-H), 5.47 (dd, 1 H, $J_{2'',3''} = 9.75$ Hz, 2''-H), 5.30 (t, 1 H, $J_{4'',5''} = 9.86$ Hz, 4''-H), 4.49 (m, 1 H, 5''-H), 4.35 (dd, 1 H, 6a''-H), 4.28, (dd, 1 H, 6b''-H), 2.13, 2.07, 2.05, 1.97 (4s, 12 H, COCH₃).

^{13}C -NMR (Acetonitril- d_3): $\delta(\text{ppm}) = 171.8, 171.4, 171.1, 170.9$ (4 C, OCOCH_3), 170.2 (C_4), 152.9, 148.8 (2 C, $C_2/C_6, C_2'$), 149.5, (C_6'), 142.7 (C_4'), 129.1 (C_5'), 124.6 (C_3'), 112.7 (C_3/C_5), 98.5 (C_1''), 73.8 (C_5''), 73.4 (C_3''), 72.0 (C_2''), 69.2 (C_4''), 63.2 (C_6''), 21.4, 21.3 (4 C, COCH_3).

[4-(2'',3'',4'',6''-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyloxy)-2,6-di-2-pyridylpyridin]-Quecksilber(II)-dibromid (56)

Zu einer siedenden Lösung von 50 mg (0,086 mmol) Verbindung **54** in 5 ml Ethanol wird eine heiße Lösung von 35 mg (0,096 mmol) HgBr_2 in Ethanol zugegeben. Beim langsamen Abkühlen auf RT bilden sich farblose Nadeln von Verbindung **56**.

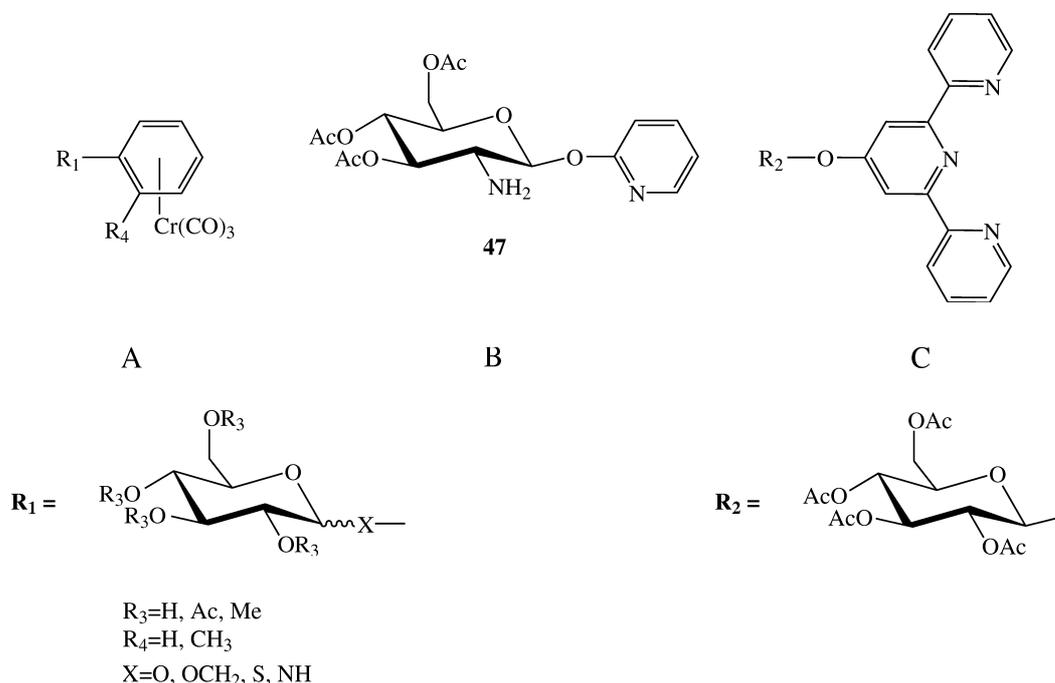
Ausbeute:	60 mg (0,064 mmol, 74 %)
Smp.:	200-202 °C (Ethanol), Zersetzung
$[\alpha]_D^{20}$:	-24,9° (c=1.0, Chloroform)
FAB-MS:	m/z 860 (M-Br) ⁺
EA ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_{10}\text{Hg}$ (939,95):	C 37,06; H 3,11; N 4,47
Gef.:	C 36,40; H 3,04; N 4,78

^1H -NMR (Aceton- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 8.77$ (m, 2 H, 6'-H), 8.62 (d, 2 H, 3'-H), 8.26 (s, 2 H, 3-H/5-H), 8.22 (ddd, 2 H, 4'-H), 7.83 (m, 2 H, 5'-H), 6.16 (d, 1 H, $J_{1,2} = 7.73$ Hz, 1''-H), 5.46 (t, 1 H, $J_{3'',4''} = 9.54$ Hz, 3''-H), 5.38 (dd, 1 H, $J_{2'',3''} = 9.70$ Hz, 2''-H), 5.23 (1 H, $J_{4'',5''} = 10.10$ Hz, 4''-H), 4.54 (m, 1 H, 5''-H), 4.30 (d, 2 H, 6a''-H, 6b''-H), 2.07, 2.06, 2.02, 1.93 (4s, 12H, OCH_3).

^{13}C -NMR (Aceton- d_6): $\delta(\text{ppm}) = 170.6, 170.3, 170.0, 169.8$ (4 C, OCOCH_3), 167.6 (C_4), 153.4, 149.4 (2 C, C_2/C_6), 150.0 (C_6'), 140.6 (C_4'), 127.5 (C_5'), 123.9 (C_3'), 112.0 (C_3/C_5), 97.7 (C_1''), 73.2 (C_5''), 73.1 (C_3''), 71.5 (C_2''), 68.9 (C_4''), 62.8 (C_6''), 20.7, 20.6, 20.6, 20.5 (4 C, COCH_3).

5 Zusammenfassung

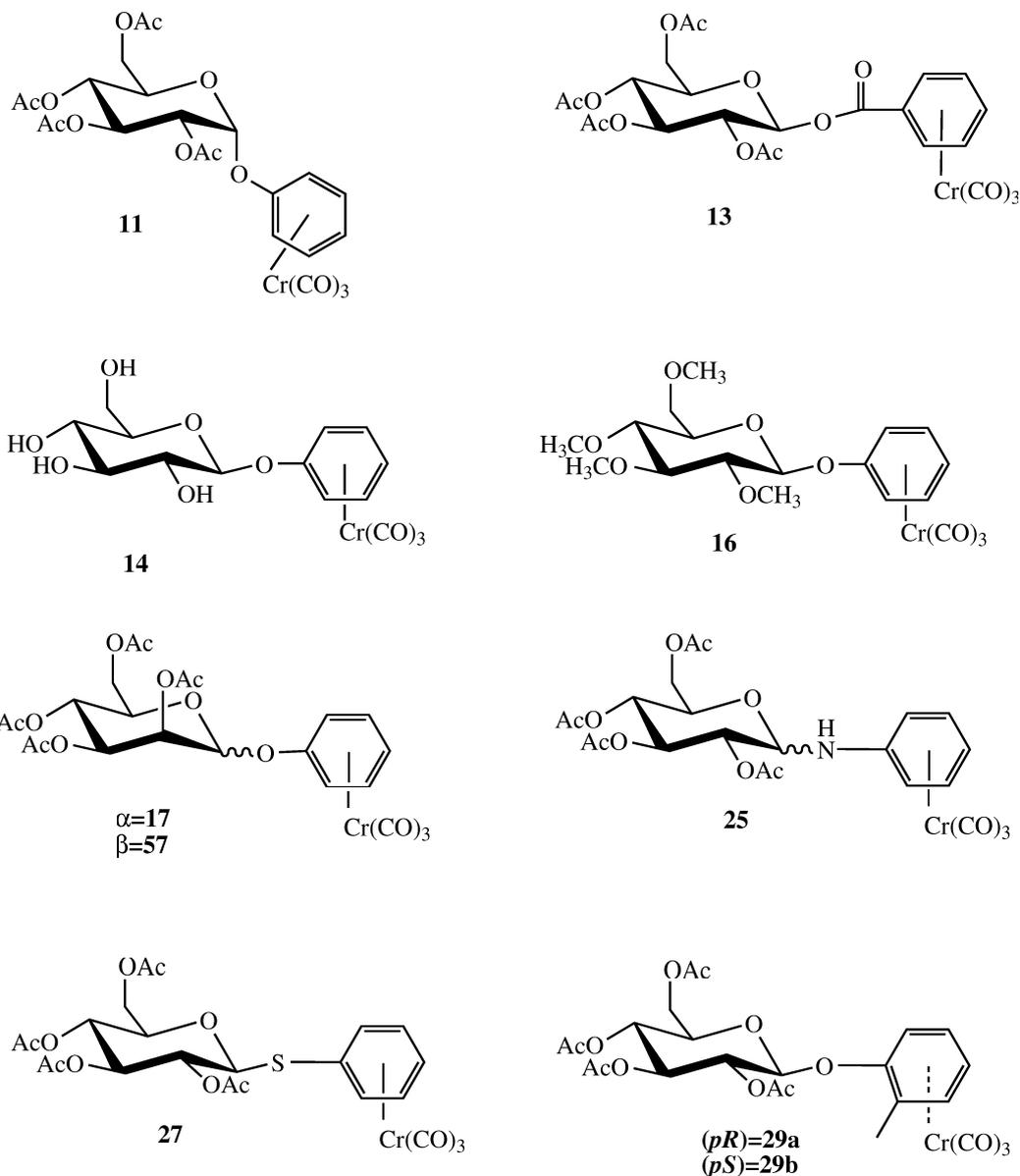
Ziel dieser Arbeit war die Synthese von kohlenhydratsubstituierten Übergangsmetallkomplexen. Dabei wurden drei verschiedene Systeme als Liganden für Übergangsmetalle verwendet: Zur spezifischen Komplexierung mit $\text{Cr}(\text{CO})_3$ wurden verschiedene Phenylglycoside zu den entsprechenden kohlenhydratsubstituierten Aren-Chromtricarbonyl-Komplexen umgesetzt (A). Ausgehend vom Glucosamin wurden zweizählige Liganden synthetisiert, bei denen der Zuckerring auch über die Aminofunktion direkt an einer Komplexierung beteiligt ist (B). Die Verbindung eines Monosaccharids mit einem Terpyridinsubstituenten als dreizähligen Stickstoff-Liganden macht es möglich, eine große Bandbreite von Metallen zu komplexieren und so den Zucker über das Terpyridin-System mit den unterschiedlichsten Metallen zu substituieren (C).



Durch Umsetzung mit Chromhexacarbonyl in Dibutylether/THF bei 140 °C konnten die bislang unbekanntenen Kohlenhydrat-Arenchromtricarbonylkomplexe **11** (53

% Ausbeute), **13** (30 %), **16** (19 %), **57** (35 %), **25** (46 %) und **27** (49 %) aus den entsprechenden Phenylglycosiden synthetisiert werden. Verbindung **14** wurde durch Zemplèn-Entschützung der acetylgeschützten Verbindung **8** in quantitativer Ausbeute erhalten. Diese Kohlenhydrat-Aren-Chromtricarbonylkomplexe sind alle gelb- bis orangefarbene, im festen Zustand relativ luftstabile, lichtempfindliche Feststoffe. In Lösung sind die Verbindungen sowohl licht- als auch luftempfindlich. Verbindung **14** konnte in wässriger Lösung mit β -Glucosidase aus Mandeln (Mandel-Emulsin) enzymatisch gespalten werden. Verbindung **17** entstand bei der Umsetzung eines Mannosyl-Orthoesters (**4**) mit Chromhexacarbonyl (47 % Ausbeute).

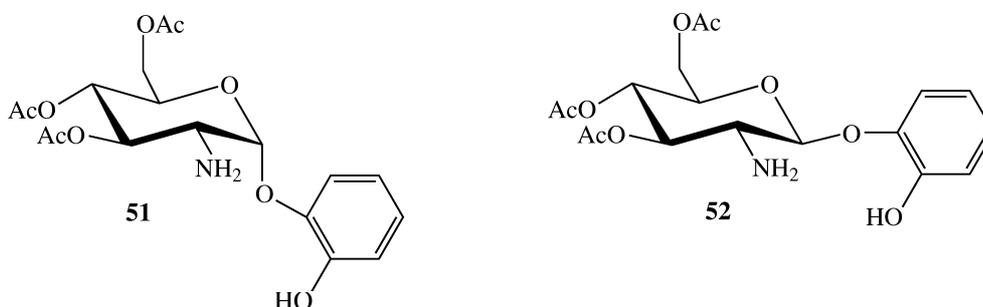
Bei der Synthese der diastereomeren Verbindungen **29a/b** (76 %) ergab sich ein Verhältnis von (*pR*)**29a**:(*pS*)**29b** = 7:3. Verbindung **29a** konnte durch Kristallisation aus Ethanol in Reinform erhalten werden. Von den Komplexen **6**, **7**, **8**, **9**, **11**, **16**, **27**, **29a** und **29b** konnten durch Kristallisation aus Ethanol geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. In diesen Kristallstrukturen wurden sog. nicht-klassische Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen der Carbonyleinheiten am Chrom und Wasserstoffatomen sowohl von benachbarten Molekülen als auch innerhalb desselben Moleküls gefunden. Auch konnte in der Kristallstruktur von Verbindung **6** eine Wasserstoffbrücke zwischen einem Ringsauerstoffatom eines Kohlenhydratrestes und einem Wasserstoffatom eines benachbarten komplexierten Aromaten nachgewiesen werden. In der Aufsicht auf die komplexierten aromatischen Ringe treten sowohl ekliptische (Verbindungen **8**, **9**, **11**) als auch gestaffelte (**6**, **7**, **16**, **27**, **29a/b**) Konformationen der Carbonylliganden bezüglich der Kohlenstoffatome des aromatischen Rings auf.



Der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Rest verändert zum Einen die Eigenschaften und Reaktivität des Phenylrings selbst und erleichtert somit z.B. die nucleophile aromatische Substitution, zum Anderen die Eigenschaften seiner Umgebung, wie z.B. die Stabilisierung von positiven und negativen Ladungen in benzyli-scher Position. Das gab Anlass zu der Hoffnung, Reaktionen wie beispielsweise eine Lithiierung des aromatischen Rings oder eine Phenylglycosidsynthese durch nucleophile Substitution an chromkomple-

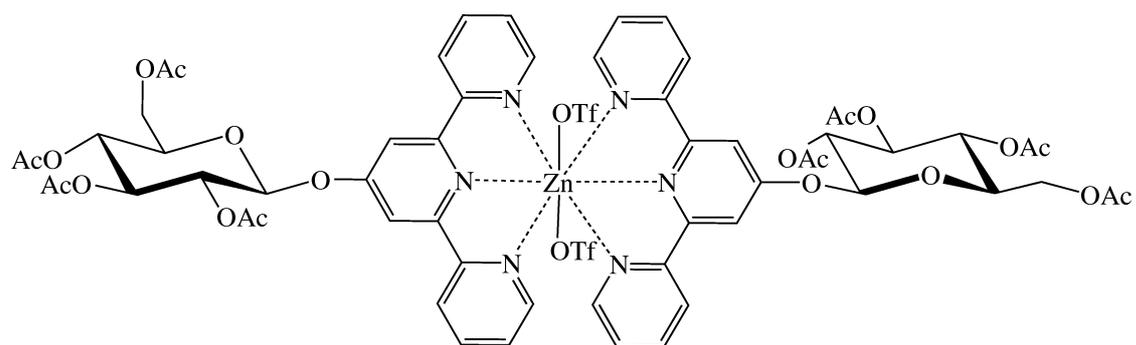
xiertem Fluorbenzol durchzuführen, die sonst nicht oder nur schwer durchführbar sind. Versuche in diese Richtung führten jedoch zu keinem Erfolg.

Glucosaminderivate stellen interessante Ligandensysteme für die Synthese chiraler Übergangsmetallkomplexe dar. Ausgehend vom Glucosamin konnten mehrere Chelatliganden mit O- und N-haltigen Aglyconen synthetisiert werden. Neben der oben abgebildeten Verbindung **47** (87 % Ausbeute) konnten die zwei Verbindungen **51** (quant.) und **52** (92 %) mit sowohl NH- als auch OH-Funktionen synthetisiert werden.

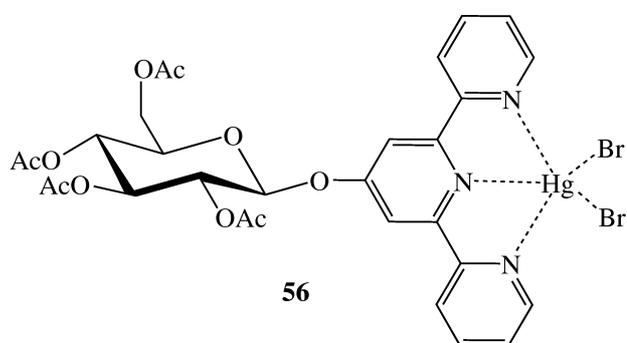


Erste Versuche, Verbindung **47** mit Palladium(II) zu komplexieren schienen erfolgversprechend.

Terpyridin, als vielseitig verwendbarer dreizähligen Ligand, konnte über eine Hydroxy-Funktion an das anomere Zentrum eines Monosaccharids gebunden werden. Mittels Phasentransferkatalyse wurde das Hydroxyterpyridin mit Acetobromglucose zu Verbindung **54** umgesetzt. Von diesem Ligand konnte ein Zink- (**55**) (quant. Ausbeute) sowie ein Quecksilberkomplex (**56**) (74 %) synthetisiert werden. Mit diesem terpyridinsubstituierten Glucosemolekül wurde ein System gefunden, das sowohl auf der Seite der zu komplexierenden Metalle als auch auf der Seite des Kohlenhydrates viele Variationsmöglichkeiten bietet.



55



56

6 Anhang

6.1 Kristallstrukturdaten Verbindung 6

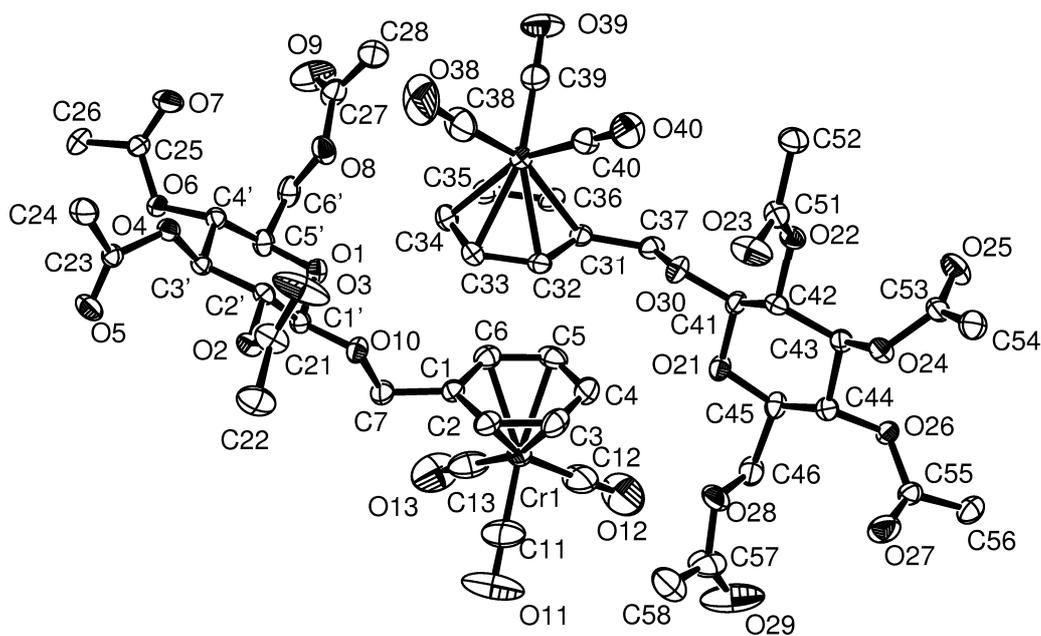


Abbildung 6.1. ORTEP-Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung 6, Wasserstoffatome sind nicht dargestellt

Formel	$C_{24} H_{26} Cr O_{13}$
Formelmass [g/mol]	574.45
Temperatur	220(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P1

Einheitszelle	$a = 763.9(1) \text{ pm}$, $\alpha = 100.99(2)^\circ$ $b = 189.3(2) \text{ pm}$, $\beta = 96.97(2)^\circ$ $c = 1614.1(1) \text{ pm}$, $\gamma = 91.03(2)^\circ$
Zellvolumen	$1.3076(4) \text{ nm}^3$
Formeleinheiten pro Zelle	2
Dichte (berechnet)	1.459 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	0.504 mm^{-1}
F(000)	596
Kristallabmessungen	$0.40 \times 0.26 \times 0.06 \text{ mm}^3$
Messbereich	$2.5^\circ \leq \theta \leq 28.11^\circ$
Bereich der Indizes	$-10 \leq h \leq 10$, $-14 \leq k \leq 14$, $-21 \leq l \leq 21$
Gemessene Reflexe	18039
Unabhängige Reflexe	11721 [$R_{int} = 0.0425$]
Vollständigkeit zu $\Theta = 28.11^\circ$	92.2 %
Absorptionskorrektur	Keine
Methode der Strukturverfeinerung	Kleinste Quadrateverfeinerung (Vollmatrix) an F^2
Daten / Restraints / Parameter	11721 / 3 / 881
Goof	0.788
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0414$, $wR_2 = 0.0826$
R-Wert (alle Daten)	$R_1 = 0.0870$, $wR_2 = 0.0917$
Absol. Strukturparameter	$0.00(2)$
Größte und kleinste Restelektronendichte	0.390 und $-0.212 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$

Tabelle 6.2. Atomkoordinaten und thermische Parameter für Verbindung 6

	x	y	z	U(eq)
Cr1	0.72968(9)	1.56049(6)	0.87854(4)	0.0494(2)
Cr2	1.28559(8)	1.05937(5)	0.84077(4)	0.03974(18)
C1	0.8615(6)	1.4406(4)	0.7817(3)	0.0376(10)
C1'	0.9220(5)	1.2928(3)	0.5724(2)	0.0336(9)
C11	0.7486(10)	1.7185(6)	0.8675(6)	0.093(2)
C12	0.6061(14)	1.6039(7)	0.9660(5)	0.116(3)
C13	0.5195(9)	1.5472(6)	0.8107(5)	0.091(2)
C2	0.9868(7)	1.5269(5)	0.8319(3)	0.0477(12)
C2'	1.0807(5)	1.2595(3)	0.5276(2)	0.0328(9)
C21	1.3441(6)	1.3894(4)	0.5545(3)	0.0553(13)
C22	1.4162(10)	1.5137(6)	0.5471(6)	0.0698(17)
C23	1.2250(5)	1.1923(4)	0.3393(2)	0.0355(9)
C24	1.3866(8)	1.1352(5)	0.3091(4)	0.0522(12)
C25	0.8342(6)	0.9000(3)	0.3285(2)	0.0387(9)
C26	0.7360(8)	0.8638(5)	0.2429(3)	0.0467(12)
C27	0.8249(8)	0.8097(4)	0.5775(3)	0.0553(13)
C28	0.9742(8)	0.7678(5)	0.6291(3)	0.0756(16)
C3	1.0123(8)	1.5392(5)	0.9203(4)	0.0609(16)
C3'	1.0208(5)	1.1832(3)	0.4403(2)	0.0333(9)
C4	0.9108(9)	1.4662(6)	0.9593(4)	0.0662(17)
C4'	0.9103(5)	1.0715(4)	0.4456(2)	0.0335(9)
C5	0.7894(8)	1.3767(5)	0.9106(4)	0.0584(16)
C5'	0.7717(6)	1.1006(4)	0.5057(3)	0.0428(11)

	x	y	z	U(eq)
C6	0.7641(7)	1.3635(5)	0.8223(3)	0.0492(13)
C6'	0.6992(7)	0.9841(6)	0.5284(4)	0.0551(13)
C7	0.8320(7)	1.4301(5)	0.6875(3)	0.0497(12)
O1	0.8431(4)	1.1794(3)	0.58360(16)	0.0391(7)
O10	0.9733(4)	1.3637(3)	0.65202(16)	0.0411(7)
O11	0.7656(8)	1.8228(5)	0.8603(6)	0.157(3)
O12	0.5379(13)	1.6341(7)	1.0283(5)	0.196(4)
O13	0.3842(7)	1.5416(6)	0.7640(4)	0.136(2)
O2	1.1760(3)	1.3715(2)	0.52063(16)	0.0381(6)
O3	1.4245(5)	1.3134(4)	0.5864(4)	0.1123(19)
O4	1.1734(3)	1.1385(2)	0.40153(15)	0.0370(6)
O5	1.1516(4)	1.2767(3)	0.31425(18)	0.0520(8)
O6	0.8209(3)	1.0221(2)	0.36230(15)	0.0357(6)
O7	0.9198(5)	0.8308(3)	0.3651(2)	0.0676(10)
O8	0.8410(5)	0.9311(3)	0.57397(19)	0.0566(9)
O9	0.7011(6)	0.7445(3)	0.5427(3)	0.1001(15)
C31	1.1434(6)	1.1919(4)	0.9287(3)	0.0364(10)
C32	1.2360(7)	1.2592(4)	0.8784(3)	0.0438(12)
C33	1.2091(8)	1.2280(5)	0.7911(3)	0.0550(14)
C34	1.0871(8)	1.1304(5)	0.7513(4)	0.0574(15)
C35	0.9972(7)	1.0648(5)	0.7983(3)	0.0537(14)
C36	1.0280(6)	1.0951(4)	0.8863(3)	0.0450(12)
C37	1.1634(6)	1.2283(4)	1.0224(3)	0.0408(11)
C38	1.4279(9)	1.0175(6)	0.7606(4)	0.0778(18)
C39	1.2628(7)	0.8967(5)	0.8483(3)	0.0575(14)
C40	1.4816(7)	1.0735(5)	0.9192(3)	0.0518(12)
C41	1.3096(5)	1.3733(3)	1.1351(2)	0.0368(9)

6.1 Kristallstrukturdaten Verbindung 6

	x	y	z	U(eq)
C42	1.4934(5)	1.4107(3)	1.1795(2)	0.0323(8)
C43	1.4788(5)	1.4852(3)	1.2665(2)	0.0331(9)
C44	1.3620(5)	1.5958(4)	1.2612(2)	0.0339(9)
C45	1.1915(6)	1.5592(4)	1.2028(3)	0.0412(10)
C46	1.0989(7)	1.6716(5)	1.1819(3)	0.0562(13)
C51	1.7414(6)	1.2834(4)	1.1583(3)	0.0401(10)
C52	1.8110(7)	1.1615(5)	1.1687(4)	0.0536(13)
C53	1.7312(5)	1.4776(4)	1.3687(2)	0.0381(10)
C54	1.9084(6)	1.5370(5)	1.3993(4)	0.0495(12)
C55	1.3501(5)	1.7662(3)	1.3774(3)	0.0393(9)
C56	1.2926(8)	1.8002(5)	1.4621(3)	0.0524(13)
C57	1.1951(8)	1.8525(5)	1.1301(5)	0.0758(19)
C58	1.3201(14)	1.8975(8)	1.0794(5)	0.093(2)
O21	1.2223(4)	1.4834(3)	1.12468(17)	0.0410(7)
O22	1.5846(3)	1.3000(2)	1.18805(16)	0.0373(6)
O23	1.8143(5)	1.3613(3)	1.1284(3)	0.0709(11)
O24	1.6507(3)	1.5334(2)	1.30735(16)	0.0366(6)
O25	1.6651(4)	1.3931(3)	1.3928(2)	0.0628(10)
O26	1.3180(3)	1.6438(2)	1.34444(15)	0.0357(6)
O27	1.4172(5)	1.8358(3)	1.3422(2)	0.0700(10)
O28	1.2083(6)	1.7306(3)	1.1336(2)	0.0772(13)
O29	1.0967(6)	1.9130(4)	1.1703(5)	0.142(2)
O30	1.3180(4)	1.3023(3)	1.05547(17)	0.0419(7)
O38	1.5251(9)	0.9871(7)	0.7097(4)	0.139(2)
O39	1.2472(6)	0.7909(4)	0.8513(3)	0.0955(15)
O40	1.6065(5)	1.0835(4)	0.9689(3)	0.0807(13)

Tabelle 6.3. Wasserstoffkoordinaten und thermische Parameter für Verbindung **6**

	x	y	z	U(eq)
H1'	0.836(5)	1.342(3)	0.534(2)	0.034(9)
H2	1.062(5)	1.577(3)	0.808(2)	0.019(9)
H2'	1.143(7)	1.208(4)	0.555(3)	0.063(15)
H22A	1.370(7)	1.570(5)	0.583(3)	0.063(18)
H22B	1.394(10)	1.544(6)	0.502(5)	0.12(3)
H22C	1.534(9)	1.521(5)	0.542(4)	0.09(2)
H24A	1.377(7)	1.128(5)	0.252(4)	0.073(16)
H24B	1.385(8)	1.059(6)	0.322(4)	0.10(2)
H24C	1.479(9)	1.191(6)	0.312(4)	0.11(2)
H26A	0.825(8)	0.884(5)	0.202(4)	0.088(18)
H26B	0.723(5)	0.771(4)	0.225(2)	0.037(11)
H3	1.109(7)	1.595(4)	0.951(3)	0.057(14)
H3'	0.954(5)	1.241(3)	0.406(2)	0.033(9)
H32	1.308(5)	1.311(4)	0.902(3)	0.035(12)
H33	1.284(5)	1.267(4)	0.761(3)	0.030(11)
H34	1.082(6)	1.108(4)	0.697(3)	0.054(14)
H35	0.922(7)	1.000(5)	0.775(3)	0.062(15)
H36	0.991(7)	1.052(4)	0.924(3)	0.057(15)
H36C	0.633(8)	0.882(5)	0.242(4)	0.075(19)
H37A	1.168(6)	1.150(4)	1.047(3)	0.049(12)
H37B	1.070(5)	1.277(4)	1.036(2)	0.033(11)
H38A	0.9844	0.8157	0.6860	0.091
H38B	1.0807	0.7794	0.6049	0.091
H38C	0.9557	0.6807	0.6301	0.091

6.1 Kristallstrukturdaten Verbindung 6

	x	y	z	U(eq)
H4	0.923(7)	1.482(4)	1.019(3)	0.063(15)
H4'	0.980(5)	1.013(3)	0.457(2)	0.032(10)
H41	1.243(5)	1.317(4)	1.170(2)	0.035(10)
H42	1.558(5)	1.465(3)	1.144(2)	0.041(10)
H43	1.430(5)	1.433(4)	1.294(2)	0.040(11)
H44	1.431(5)	1.658(3)	1.242(2)	0.021(8)
H45	1.123(6)	1.517(4)	1.238(3)	0.051(13)
H46A	1.083(6)	1.733(4)	1.240(3)	0.073(15)
H46B	0.995(7)	1.644(4)	1.145(3)	0.072(15)
H5	0.729(8)	1.356(5)	0.945(4)	0.069(19)
H5'	0.684(6)	1.138(4)	0.480(3)	0.055(13)
H52A	1.785(8)	1.113(6)	1.126(4)	0.10(2)
H52B	1.962(10)	1.182(6)	1.199(5)	0.13(2)
H52C	1.790(8)	1.121(5)	1.218(4)	0.097(19)
H54A	1.987(8)	1.487(5)	1.372(4)	0.086(19)
H54B	1.934(7)	1.536(4)	1.454(4)	0.073(16)
H54C	1.958(8)	1.598(6)	1.361(4)	0.11(2)
H56A	1.375(7)	1.766(4)	1.500(3)	0.064(15)
H56B	1.265(8)	1.892(6)	1.470(4)	0.10(2)
H56C	1.195(7)	1.755(4)	1.458(3)	0.051(14)
H58A	1.222(9)	1.868(5)	1.033(4)	0.10(2)
H58B	1.361(9)	1.986(7)	1.092(4)	0.11(2)
H58C	1.435(13)	1.874(8)	1.094(6)	0.17(4)
H6	0.680(5)	1.307(3)	0.785(2)	0.029(10)
H6'A	0.666(6)	0.936(4)	0.485(3)	0.043(12)
H6'B	0.641(8)	1.014(5)	0.565(4)	0.08(2)

	x	y	z	U(eq)
H7A	0.814(7)	1.519(5)	0.672(3)	0.090(18)
H7B	0.708(6)	1.381(4)	0.663(3)	0.049(13)

Tabelle 6.4. Bindungslängen [\AA] für Verbindung **6**

Cr1 - C11	1.769(7)	Cr2 - C38	1.789(7)
Cr1 - C12	1.787(8)	Cr2 - C39	1.806(6)
Cr1 - C13	1.817(8)	Cr2 - C40	1.824(5)
Cr1 - C4	2.189(6)	Cr2 - C36	2.198(5)
Cr1 - C1	2.194(5)	Cr2 - C32	2.199(5)
Cr1 - C6	2.198(5)	Cr2 - C33	2.201(5)
Cr1 - C2	2.200(6)	Cr2 - C34	2.218(4)
Cr1 - C5	2.204(5)	Cr2 - C31	2.219(4)
Cr1 - C3	2.212(6)	Cr2 - C35	2.232(5)
O1 - C1'	1.417(4)	O21 - C41	1.411(4)
O1 - C5'	1.421(5)	O21 - C45	1.418(5)
O10 - C1'	1.375(4)	O30 - C41	1.378(4)
O10 - C7	1.427(5)	O30 - C37	1.407(5)
O2 - C21	1.329(5)	O22 - C51	1.347(5)
O2 - C2'	1.439(5)	O22 - C42	1.424(4)
O4 - C23	1.349(4)	O24 - C53	1.351(4)
O4 - C3'	1.438(4)	O24 - C43	1.438(4)
O6 - C25	1.347(4)	O26 - C55	1.344(4)
O6 - C4'	1.433(4)	O26 - C44	1.428(4)
O8 - C27	1.338(5)	O28 - C57	1.345(6)
O8 - C6'	1.428(6)	O28 - C46	1.432(7)

O3 - C21	1.197(5)	O23 - C51	1.211(5)
O5 - C23	1.194(4)	O25 - C53	1.191(5)
O7 - C25	1.199(4)	O27 - C55	1.176(5)
O9 - C27	1.187(6)	O29 - C57	1.181(8)
O11 - C11	1.171(7)	O38 - C38	1.178(8)
O12 - C12	1.181(8)	O39 - C39	1.166(6)
O13 - C13	1.197(8)	O40 - C40	1.158(6)
C1' - C2'	1.501(5)	C41 - C42	1.508(5)
C2' - C3'	1.506(5)	C42 - C43	1.500(5)
C3' - C4'	1.491(5)	C43 - C44	1.521(5)
C4' - C5'	1.518(6)	C44 - C45	1.511(6)
C5' - C6'	1.502(7)	C45 - C46	1.498(6)
C21 - C22	1.484(7)	C51 - C52	1.471(6)
C23 - C24	1.485(6)	C53 - C54	1.477(6)
C25 - C26	1.470(6)	C55 - C56	1.468(7)
C27 - C28	1.461(7)	C57 - C58	1.465(10)
C7 - C1	1.491(6)	C37 - C31	1.477(6)
C1 - C2	1.395(6)	C31 - C36	1.379(6)
C1 - C6	1.413(7)	C31 - C32	1.430(7)
C2 - C3	1.397(7)	C36 - C35	1.386(7)
C3 - C4	1.384(9)	C35 - C34	1.369(8)
C4 - C5	1.388(9)	C34 - C33	1.404(8)
C5 - C6	1.394(8)	C33 - C32	1.374(7)

Tabelle 6.5. Bindungswinkel [°] für Verbindung 6

C11 - Cr1 - C12	90.7(4)	C38 - Cr2 - C39	89.6(3)
C11 - Cr1 - C13	88.2(3)	C38 - Cr2 - C40	87.5(3)

C12 - Cr1 - C13	86.5(4)	C39 - Cr2 - C40	88.3(2)
C11 - Cr1 - C4	126.4(3)	C38 - Cr2 - C36	154.1(3)
C12 - Cr1 - C4	88.7(3)	C39 - Cr2 - C36	90.5(2)
C13 - Cr1 - C4	145.2(3)	C40 - Cr2 - C36	118.4(2)
C11 - Cr1 - C1	110.1(3)	C38 - Cr2 - C32	117.0(3)
C12 - Cr1 - C1	159.2(3)	C39 - Cr2 - C32	153.4(2)
C13 - Cr1 - C1	93.4(3)	C40 - Cr2 - C32	91.6(2)
C4 - Cr1 - C1	79.59(18)	C36 - Cr2 - C32	66.2(2)
C11 - Cr1 - C6	146.7(3)	C38 - Cr2 - C33	91.1(3)
C12 - Cr1 - C6	121.8(3)	C39 - Cr2 - C33	154.4(2)
C13 - Cr1 - C6	87.1(2)	C40 - Cr2 - C33	117.3(2)
C4 - Cr1 - C6	66.6(2)	C36 - Cr2 - C33	78.0(2)
C1 - Cr1 - C6	37.54(18)	C32 - Cr2 - C33	36.38(18)
C11 - Cr1 - C2	89.7(3)	C38 - Cr2 - C34	92.0(3)
C12 - Cr1 - C2	149.0(4)	C39 - Cr2 - C34	117.4(2)
C13 - Cr1 - C2	124.5(3)	C40 - Cr2 - C34	154.3(2)
C4 - Cr1 - C2	66.5(2)	C36 - Cr2 - C34	65.2(2)
C1 - Cr1 - C2	37.03(17)	C32 - Cr2 - C34	65.77(19)
C6 - Cr1 - C2	66.5(2)	C33 - Cr2 - C34	37.0(2)
C11 - Cr1 - C5	162.5(3)	C38 - Cr2 - C31	154.7(2)
C12 - Cr1 - C5	93.1(3)	C39 - Cr2 - C31	115.7(2)
C13 - Cr1 - C5	109.1(3)	C40 - Cr2 - C31	91.8(2)
C4 - Cr1 - C5	36.8(2)	C36 - Cr2 - C31	36.36(16)
C1 - Cr1 - C5	67.3(2)	C32 - Cr2 - C31	37.77(18)
C6 - Cr1 - C5	36.9(2)	C33 - Cr2 - C31	66.87(19)
C2 - Cr1 - C5	78.4(2)	C34 - Cr2 - C31	77.96(19)
C11 - Cr1 - C3	96.8(3)	C38 - Cr2 - C35	117.7(3)
C12 - Cr1 - C3	112.4(4)	C39 - Cr2 - C35	91.3(2)

6.1 Kristallstrukturdaten Verbindung 6

C13 - Cr1 - C3	160.3(3)	C40 - Cr2 - C35	154.8(2)
C4 - Cr1 - C3	36.7(2)	C36 - Cr2 - C35	36.44(19)
C1 - Cr1 - C3	66.92(18)	C32 - Cr2 - C35	77.73(19)
C6 - Cr1 - C3	78.3(2)	C33 - Cr2 - C35	65.9(2)
C2 - Cr1 - C3	36.9(2)	C34 - Cr2 - C35	35.8(2)
C5 - Cr1 - C3	66.0(2)	C31 - Cr2 - C35	65.85(17)
C1' - O1 - C5'	113.2(3)	C41 - O21 - C45	113.1(3)
C1' - O10 - C7	112.8(3)	C41 - O30 - C37	113.2(3)
C21 - O2 - C2'	119.0(3)	C51 - O22 - C42	119.0(3)
C23 - O4 - C3'	119.1(3)	C53 - O24 - C43	118.3(3)
C25 - O6 - C4'	119.1(3)	C55 - O26 - C44	118.8(3)
C27 - O8 - C6'	117.8(4)	C57 - O28 - C46	121.1(5)
O10 - C1' - O1	107.3(3)	O30 - C41 - O21	107.9(3)
O10 - C1' - C2'	110.1(3)	O30 - C41 - C42	109.9(3)
O1 - C1' - C2'	107.2(3)	O21 - C41 - C42	108.0(3)
O2 - C2' - C1'	110.1(3)	O22 - C42 - C43	108.8(3)
O2 - C2' - C3'	110.0(3)	O22 - C42 - C41	108.5(3)
C1' - C2' - C3'	109.0(3)	C43 - C42 - C41	108.3(3)
O4 - C3' - C4'	107.4(3)	O24 - C43 - C42	109.8(3)
O4 - C3' - C2'	108.9(3)	O24 - C43 - C44	107.9(3)
C4' - C3' - C2'	110.9(3)	C42 - C43 - C44	110.9(3)
O6 - C4' - C3'	108.0(3)	O26 - C44 - C45	107.7(3)
O6 - C4' - C5'	107.9(3)	O26 - C44 - C43	108.1(3)
C3' - C4' - C5'	113.5(3)	C45 - C44 - C43	112.5(3)
O1 - C5' - C6'	106.4(4)	O21 - C45 - C46	107.1(3)
O1 - C5' - C4'	111.5(3)	O21 - C45 - C44	111.3(4)
C6' - C5' - C4'	111.7(4)	C46 - C45 - C44	111.7(4)
O8 - C6' - C5'	107.4(4)	O28 - C46 - C45	107.4(4)

O3 - C21 - O2	123.2(4)	O23 - C51 - O22	123.2(4)
O3 - C21 - C22	125.4(5)	O23 - C51 - C52	125.6(4)
O2 - C21 - C22	111.4(4)	O22 - C51 - C52	111.2(4)
O5 - C23 - O4	123.7(4)	O25 - C53 - O24	123.6(4)
O5 - C23 - C24	125.5(4)	O25 - C53 - C54	126.8(4)
O4 - C23 - C24	110.8(3)	O24 - C53 - C54	109.7(4)
O7 - C25 - O6	122.6(3)	O27 - C55 - O26	123.4(4)
O7 - C25 - C26	124.8(4)	O27 - C55 - C56	125.0(4)
O6 - C25 - C26	112.6(3)	O26 - C55 - C56	111.6(4)
O9 - C27 - O8	122.9(5)	O29 - C57 - O28	119.4(7)
O9 - C27 - C28	124.3(5)	O29 - C57 - C58	126.9(6)
O8 - C27 - C28	112.7(4)	O28 - C57 - C58	113.5(6)
O10 - C7 - C1	108.4(3)	O30 - C37 - C31	112.6(4)
C2 - C1 - C6	118.2(4)	C36 - C31 - C32	117.6(4)
C2 - C1 - C7	120.7(5)	C36 - C31 - C37	120.9(5)
C6 - C1 - C7	121.1(4)	C32 - C31 - C37	121.4(4)
C2 - C1 - Cr1	71.7(3)	C36 - C31 - Cr2	71.0(3)
C6 - C1 - Cr1	71.4(3)	C32 - C31 - Cr2	70.3(3)
C7 - C1 - Cr1	128.3(3)	C37 - C31 - Cr2	132.3(3)
C1 - C2 - C3	121.0(5)	C31 - C36 - C35	122.1(5)
C1 - C2 - Cr1	71.3(3)	C31 - C36 - Cr2	72.6(3)
C3 - C2 - Cr1	72.0(3)	C35 - C36 - Cr2	73.1(3)
C4 - C3 - C2	119.9(5)	C34 - C35 - C36	119.4(5)
C4 - C3 - Cr1	70.8(4)	C34 - C35 - Cr2	71.5(3)
C2 - C3 - Cr1	71.1(3)	C36 - C35 - Cr2	70.5(3)
C3 - C4 - C5	120.3(6)	C35 - C34 - C33	120.8(5)
C3 - C4 - Cr1	72.6(3)	C35 - C34 - Cr2	72.6(3)
C5 - C4 - Cr1	72.2(3)	C33 - C34 - Cr2	70.8(3)

6.1 Kristallstrukturdaten Verbindung **6**

C4 - C5 - C6	120.0(6)	C32 - C33 - C34	119.4(6)
C4 - C5 - Cr1	71.0(3)	C32 - C33 - Cr2	71.7(3)
C6 - C5 - Cr1	71.3(3)	C34 - C33 - Cr2	72.1(3)
C5 - C6 - C1	120.5(5)	C33 - C32 - C31	120.6(5)
C5 - C6 - Cr1	71.8(3)	C33 - C32 - Cr2	71.9(3)
C1 - C6 - Cr1	71.1(3)	C31 - C32 - Cr2	71.9(2)
O11 - C11 - Cr1	178.4(6)	O38 - C38 - Cr2	177.4(6)
O12 - C12 - Cr1	174.3(10)	O39 - C39 - Cr2	178.6(5)
O13 - C13 - Cr1	177.2(8)	O40 - C40 - Cr2	179.4(5)

6.2 Kristallstrukturdaten Verbindung 7

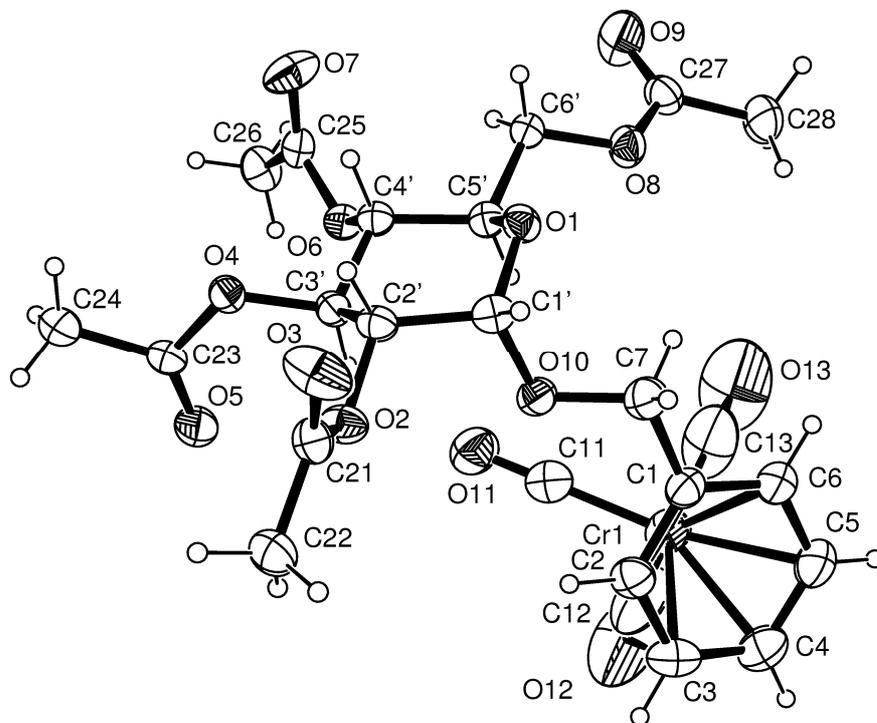


Abbildung 6.2. ORTEP-Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung 7,
Wasserstoffatome sind nicht beziffert

Formel	$C_{24} H_{26} Cr O_{13}$
Formelmass [g/mol]	574.45
Temperatur	220(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1$

Einheitszelle	$a = 1176.7(2)$ pm , $\alpha = 90^\circ$ $b = 809.94(7)$ pm, $\beta = 98.98(2)^\circ$ $c = 1423.6(2)$ pm, $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1.3402(3) nm ³
Formeleinheiten pro Zelle	2
Dichte (berechnet)	1.414 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.492 mm ⁻¹
F(000)	596
Kristallabmessungen	0.30 x 0.16 x 0.12 mm ³
Messbereich	$2.90^\circ \leq \theta \leq 28.13^\circ$
Bereich der Indizes	$-15 \leq h \leq 15$, $-10 \leq k \leq 10$, $-18 \leq l \leq 18$
Gemessene Reflexe	15881
Unabhängige Reflexe	6505 [$R_{int} = 0.0567$]
Vollständigkeit zu $\Theta = 28.13^\circ$	93.5 %
Absorptionskorrektur	Keine
Methode der Strukturverfeinerung	Kleinste Quadrateverfeinerung (Vollmatrix) an F^2
Daten / Restraints / Parameter	6505 / 1 / 423
Goof	0.898
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0581$, $wR_2 = 0.1203$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0995$, $wR_2 = 0.1328$
Absol. Strukturparameter	-0.04(3)
Größe und kleinste Restelektronendichte	0.728 und -0.399 e.Å ⁻³

Tabelle 6.7. Atomkoordinaten und thermische Parameter für Verbindung 7

	x	y	z	U(eq)
Cr1	0.10219(5)	0.52235(10)	0.36202(5)	0.0679(2)
O1	-0.3065(2)	0.6344(3)	0.14001(18)	0.0443(6)
O10	-0.2135(2)	0.6053(3)	0.29502(18)	0.0472(6)
O2	-0.4028(2)	0.4675(3)	0.35359(18)	0.0513(7)
O4	-0.47188(19)	0.2247(3)	0.21095(18)	0.0466(6)
O6	-0.30941(19)	0.1929(3)	0.08476(18)	0.0433(6)
O8	-0.1457(2)	0.6131(4)	0.00656(19)	0.0545(7)
O3	-0.5512(3)	0.6338(5)	0.3540(2)	0.0813(10)
O5	-0.3738(2)	0.0422(4)	0.3104(2)	0.0630(7)
O7	-0.4353(3)	0.1884(4)	-0.0499(2)	0.0798(10)
O9	-0.1285(3)	0.5248(7)	-0.1374(3)	0.0976(12)
O11	-0.0645(3)	0.2571(5)	0.2880(3)	0.0821(10)
O12	0.2610(5)	0.2505(9)	0.4359(7)	0.209(4)
O13	0.1909(8)	0.5116(15)	0.1794(6)	0.256(5)
C1	-0.0293(3)	0.7188(5)	0.3582(3)	0.0532(10)
C2	-0.0239(4)	0.6281(6)	0.4423(3)	0.0557(10)
C3	0.0794(4)	0.6097(7)	0.5036(4)	0.0736(14)
C4	0.1787(5)	0.6790(8)	0.4807(5)	0.0835(17)
C5	0.1757(5)	0.7693(8)	0.3988(4)	0.0787(16)
C6	0.0712(4)	0.7880(7)	0.3376(4)	0.0702(13)
C7	-0.1395(4)	0.7459(6)	0.2934(4)	0.0612(11)
C1'	-0.3191(3)	0.6290(5)	0.2376(3)	0.0457(8)
C2'	-0.4023(3)	0.4951(5)	0.2540(2)	0.0434(9)

	x	y	z	U(eq)
C3'	-0.3734(3)	0.3305(5)	0.2128(3)	0.0409(8)
C4'	-0.3513(3)	0.3487(4)	0.1121(3)	0.0394(8)
C5'	-0.2646(3)	0.4852(4)	0.1058(3)	0.0413(8)
C6'	-0.2465(3)	0.5143(6)	0.0056(2)	0.0448(8)
C21	-0.4841(3)	0.5398(6)	0.3944(3)	0.0482(8)
C22	-0.4756(5)	0.4926(9)	0.4948(4)	0.0630(13)
C23	-0.4605(3)	0.0831(4)	0.2611(3)	0.0449(9)
C24	-0.5696(4)	-0.0125(6)	0.2450(3)	0.0689(12)
C25	-0.3627(3)	0.1211(5)	0.0048(3)	0.0480(9)
C26	-0.3199(5)	-0.0496(6)	-0.0052(4)	0.0605(12)
C27	-0.0938(3)	0.6052(6)	-0.0696(3)	0.0567(10)
C28	0.0107(4)	0.7108(7)	-0.0585(4)	0.0780(14)
C11	-0.0010(4)	0.3611(7)	0.3164(4)	0.0660(12)
C12	0.1989(5)	0.3562(10)	0.4073(7)	0.121(3)
C13	0.1587(7)	0.5131(14)	0.2512(6)	0.148(4)

Tabelle 6.8. Wasserstoffkoordinaten und thermische Parameter für Verbindung 7

	x	y	z	U(eq)
H1'	-0.3506	0.7362	0.2541	0.054
H2	-0.0908	0.5792	0.4576	0.066
H2'	-0.4801	0.5276	0.2241	0.052
H22A	-0.4147	0.4141	0.5109	0.092
H22B	-0.5473	0.4428	0.5053	0.092
H22C	-0.4611	0.5880	0.5349	0.092
H24A	-0.6265	0.0476	0.2021	0.105

	x	y	z	U(eq)
H24B	-0.5972	-0.0287	0.3042	0.105
H24C	-0.5570	-0.1179	0.2174	0.105
H26A	-0.2614	-0.0752	0.0472	0.093
H26B	-0.2879	-0.0569	-0.0637	0.093
H26C	-0.3823	-0.1259	-0.0077	0.093
H28A	0.0202	0.7636	0.0028	0.117
H28B	0.0021	0.7938	-0.1073	0.117
H28C	0.0766	0.6442	-0.0633	0.117
H3	0.0821	0.5524	0.5605	0.089
H3'	-0.3063	0.2808	0.2526	0.049
H4	0.2490	0.6616	0.5208	0.099
H4'	-0.4238	0.3760	0.0705	0.047
H5	0.2425	0.8200	0.3850	0.096
H5'	-0.1912	0.4562	0.1446	0.050
H6	0.0695	0.8477	0.2817	0.085
H6'A	-0.2375	0.4095	-0.0257	0.054
H6'B	-0.3128	0.5706	-0.0297	0.054
H7A	-0.1768	0.8436	0.3122	0.072
H7B	-0.1236	0.7625	0.2287	0.072

Tabelle 6.9. Bindungslängen [\AA] für Verbindung 7

Cr1 - C13	1.806(7)	O5 - C23	1.192(4)
Cr1 - C12	1.814(8)	O7 - C25	1.194(5)
Cr1 - C11	1.832(6)	O9 - C27	1.183(5)
Cr1 - C2	2.184(4)	O11 - C11	1.155(6)

Cr1 - C4	2.191(6)	O12 - C12	1.158(9)
Cr1 - C3	2.192(5)	O13 - C13	1.145(8)
Cr1 - C6	2.201(6)	C1 - C6	1.381(6)
Cr1 - C5	2.209(6)	C1 - C2	1.398(6)
Cr1 - C1	2.214(4)	C1 - C7	1.486(6)
O1 - C5'	1.420(4)	C2 - C3	1.390(7)
O1 - C1'	1.421(4)	C3 - C4	1.380(8)
O10 - C1'	1.390(4)	C4 - C5	1.373(9)
O10 - C7	1.435(5)	C5 - C6	1.400(7)
O2 - C21	1.331(4)	C1' - C2'	1.504(6)
O2 - C2'	1.436(4)	C2' - C3'	1.517(5)
O4 - C23	1.347(4)	C3' - C4'	1.502(5)
O4 - C3'	1.438(4)	C4' - C5'	1.516(5)
O6 - C25	1.344(5)	C5' - C6'	1.494(5)
O6 - C4'	1.431(4)	C21 - C22	1.467(6)
O8 - C27	1.326(5)	C23 - C24	1.486(6)
O8 - C6'	1.429(4)	C25 - C26	1.486(6)
O3 - C21	1.179(5)	C27 - C28	1.486(6)

Tabelle 6.10. Bindungswinkel [°] für Verbindung 7

C13 - Cr1 - C12	89.0(5)	C3 - C2 - C1	120.8(4)
C13 - Cr1 - C11	88.6(3)	C3 - C2 - Cr1	71.8(3)
C12 - Cr1 - C11	86.6(3)	C1 - C2 - Cr1	72.6(2)
C13 - Cr1 - C2	147.8(4)	C4 - C3 - C2	119.9(5)
C12 - Cr1 - C2	123.0(3)	C4 - C3 - Cr1	71.6(3)
C11 - Cr1 - C2	89.91(19)	C2 - C3 - Cr1	71.2(3)
C13 - Cr1 - C4	122.3(3)	C5 - C4 - C3	120.5(5)

C12 - Cr1 - C4	89.8(3)	C5 - C4 - Cr1	72.5(4)
C11 - Cr1 - C4	148.9(2)	C3 - C4 - Cr1	71.7(3)
C2 - Cr1 - C4	66.4(2)	C4 - C5 - C6	119.3(5)
C13 - Cr1 - C3	158.6(3)	C4 - C5 - Cr1	71.1(4)
C12 - Cr1 - C3	94.2(3)	C6 - C5 - Cr1	71.2(3)
C11 - Cr1 - C3	112.8(2)	C1 - C6 - C5	121.5(5)
C2 - Cr1 - C3	37.02(17)	C1 - C6 - Cr1	72.3(3)
C4 - Cr1 - C3	36.7(2)	C5 - C6 - Cr1	71.8(4)
C13 - Cr1 - C6	88.7(4)	O10 - C7 - C1	110.2(4)
C12 - Cr1 - C6	149.4(3)	O10 - C1' - O1	111.1(3)
C11 - Cr1 - C6	123.8(2)	O10 - C1' - C2'	110.7(3)
C2 - Cr1 - C6	65.80(19)	O1 - C1' - C2'	110.1(3)
C4 - Cr1 - C6	66.0(2)	O2 - C2' - C1'	111.6(3)
C3 - Cr1 - C6	77.8(2)	O2 - C2' - C3'	106.3(3)
C13 - Cr1 - C5	93.5(3)	C1' - C2' - C3'	112.5(3)
C12 - Cr1 - C5	112.8(3)	O4 - C3' - C4'	107.5(3)
C11 - Cr1 - C5	160.5(2)	O4 - C3' - C2'	107.5(3)
C2 - Cr1 - C5	78.1(2)	C4' - C3' - C2'	111.4(3)
C4 - Cr1 - C5	36.4(2)	O6 - C4' - C3'	106.9(3)
C3 - Cr1 - C5	65.8(2)	O6 - C4' - C5'	111.3(3)
C6 - Cr1 - C5	37.0(2)	C3' - C4' - C5'	110.3(3)
C13 - Cr1 - C1	111.1(4)	O1 - C5' - C6'	107.6(3)
C12 - Cr1 - C1	159.9(3)	O1 - C5' - C4'	109.1(3)
C11 - Cr1 - C1	94.68(17)	C6' - C5' - C4'	111.7(3)
C2 - Cr1 - C1	37.06(16)	O8 - C6' - C5'	108.7(3)
C4 - Cr1 - C1	78.7(2)	O3 - C21 - O2	122.9(3)
C3 - Cr1 - C1	66.77(17)	O3 - C21 - C22	125.6(4)
C6 - Cr1 - C1	36.45(16)	O2 - C21 - C22	111.5(4)

6.2 Kristallstrukturdaten Verbindung 7

C5 - Cr1 - C1	66.52(19)	O5 - C23 - O4	123.6(3)
C5' - O1 - C1'	113.8(3)	O5 - C23 - C24	125.9(4)
C1' - O10 - C7	111.7(3)	O4 - C23 - C24	110.5(3)
C21 - O2 - C2'	118.5(3)	O7 - C25 - O6	123.1(4)
C23 - O4 - C3'	119.0(3)	O7 - C25 - C26	125.6(4)
C25 - O6 - C4'	118.5(3)	O6 - C25 - C26	111.3(4)
C27 - O8 - C6'	116.9(3)	O9 - C27 - O8	123.4(4)
C6 - C1 - C2	118.0(4)	O9 - C27 - C28	125.2(4)
C6 - C1 - C7	120.1(4)	O8 - C27 - C28	111.4(4)
C2 - C1 - C7	121.9(4)	O11 - C11 - Cr1	178.7(5)
C6 - C1 - Cr1	71.3(3)	O12 - C12 - Cr1	179.7(10)
C2 - C1 - Cr1	70.3(2)	O13 - C13 - Cr1	177.1(12)
C7 - C1 - Cr1	131.3(3)		

6.3 Kristallstrukturdaten Verbindung 8

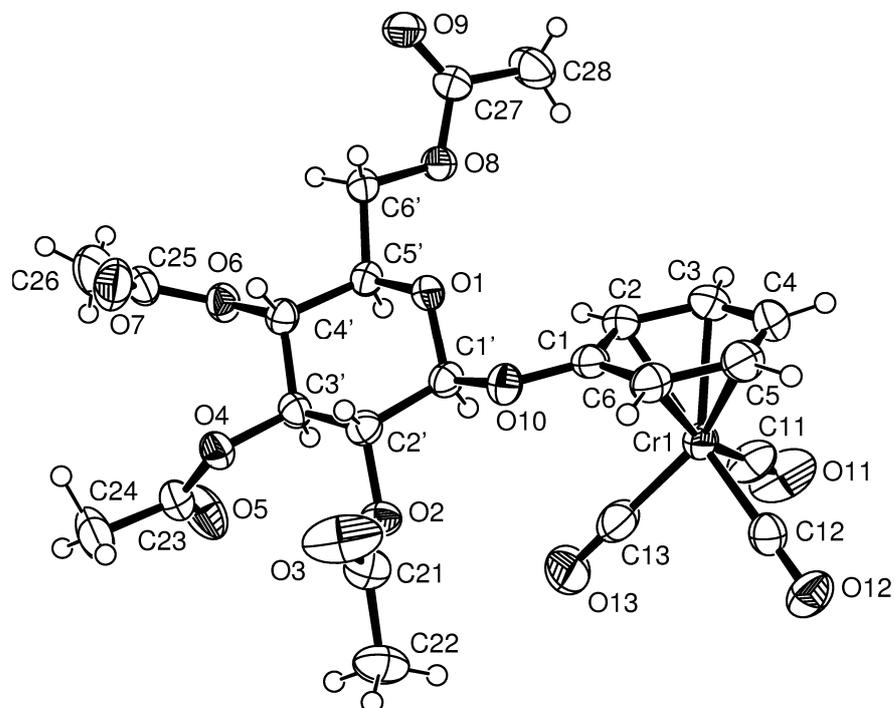


Abbildung 6.3. ORTEP-Plot von Verbindung 8, Wasserstoffatome sind nicht beziffert

Formel	$C_{23} H_{24} Cr O_{13}$
Formelmass [g/mol]	560.42
Temperatur	220(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P1

Einheitszelle	$a = 700.94(7)\text{pm}$, $\alpha = 85.20(1)^\circ$ $b = 969.2(1)\text{ pm}$, $\beta = 78.36(1)^\circ$ $c = 1043.54(9)\text{ pm}$, $\gamma = 69.23(1)^\circ$
Zellvolumem	$0.64914(11)\text{ nm}^3$
Formeleinheiten pro Zelle	1
Dichte (berechnet)	1.434 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	0.506 mm^{-1}
F(000)	290
Kristallabmessungen	$0.62 \times 0.19 \times 0.03\text{ mm}^3$
Messbereich	$3.42^\circ \leq \theta \leq 30.22^\circ$
Bereich der Indizes	$-9 \leq h \leq 9$, $-13 \leq k \leq 13$, $-14 \leq l \leq 14$
Gemessene Reflexe	12319
Unabhängige Reflexe	7011 [$R_{int} = 0.0484$]
Vollständigkeit zu $\Theta = 28.11^\circ$	91.2 %
Absorptionskorrektur	Keine
Methode der Strukturverfeinerung	Kleinste Quadrateverfeinerung (Vollmatrix) an F^2
Daten / Restraints / Parameter	7011 / 3 / 430
Goof	0.910
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0413$, $wR_2 = 0.0900$
R-Wert (alle Daten)	$R_1 = 0.0561$, $wR_2 = 0.0951$
Absol. Strukturparameter	$-0.005(14)$
Größe und kleinste Restelektronendichte	0.412 und $-0.257\text{ e.}\text{\AA}^{-3}$

Tabelle 6.12. Atomkoordinaten und thermische Parameter Verbindung 8

	x	y	z	U(eq)
Cr1	0.97768(4)	0.88189(4)	0.52042(4)	0.03426(11)
O1	1.3197(2)	1.1123(2)	0.16500(16)	0.0329(4)
O10	1.0689(3)	1.16144(19)	0.34814(16)	0.0342(4)
O2	0.7605(2)	1.28910(19)	0.18423(17)	0.0346(4)
O4	0.9197(3)	1.41417(19)	-0.04644(18)	0.0352(4)
O6	1.3284(3)	1.2333(2)	-0.17696(17)	0.0368(4)
O8	1.7034(2)	0.90793(19)	0.03975(18)	0.0359(4)
O3	0.6671(4)	1.5044(3)	0.2875(3)	0.0771(9)
O5	0.8124(4)	1.3075(3)	-0.1881(2)	0.0624(6)
O7	1.3118(4)	1.4701(3)	-0.1959(3)	0.0595(6)
O9	2.0168(3)	0.9319(2)	0.0021(2)	0.0452(5)
O11	0.9627(5)	0.5834(3)	0.4811(3)	0.0830(10)
O12	0.6037(3)	0.9134(3)	0.7317(2)	0.0518(6)
O13	0.6768(5)	1.0088(4)	0.3382(3)	0.0827(10)
C1	1.1346(3)	1.0444(3)	0.4298(2)	0.0326(5)
C6	1.0592(4)	1.0746(3)	0.5643(2)	0.0374(6)
C5	1.1183(4)	0.9624(4)	0.6575(3)	0.0454(7)
C4	1.2503(5)	0.8194(4)	0.6194(3)	0.0477(7)
C3	1.3226(4)	0.7884(4)	0.4846(3)	0.0447(6)
C2	1.2659(4)	0.8998(3)	0.3894(3)	0.0356(5)
C1'	1.1060(4)	1.1371(3)	0.2119(2)	0.0307(5)
C2'	0.9736(3)	1.2777(3)	0.1519(2)	0.0310(5)
C3'	1.0360(4)	1.2736(3)	0.0023(2)	0.0311(5)
C4'	1.2682(3)	1.2442(3)	-0.0367(2)	0.0308(5)

	x	y	z	U(eq)
C5'	1.3830(3)	1.0974(3)	0.0248(2)	0.0303(5)
C6'	1.6156(4)	1.0589(3)	-0.0024(2)	0.0324(5)
C21	0.6212(4)	1.4084(3)	0.2510(3)	0.0415(7)
C22	0.4052(4)	1.4067(4)	0.2649(3)	0.0522(8)
C23	0.8152(4)	1.4171(3)	-0.1436(3)	0.0417(6)
C24	0.7110(7)	1.5719(5)	-0.1843(6)	0.0667(10)
C25	1.3487(4)	1.3533(4)	-0.2447(3)	0.0454(7)
C26	1.4192(8)	1.3214(7)	-0.3886(4)	0.0724(12)
C27	1.9076(4)	0.8583(3)	0.0397(3)	0.0351(6)
C28	1.9821(6)	0.7047(4)	0.0922(5)	0.0578(9)
C11	0.9719(5)	0.6969(4)	0.4949(3)	0.0530(8)
C12	0.7476(4)	0.9023(3)	0.6522(3)	0.0379(6)
C13	0.7926(5)	0.9590(4)	0.4073(3)	0.0536(8)

Tabelle 6.13. Wasserstoffkoordinaten und thermische Parameter für Verbindung 8

	x	y	z	U(eq)
H1'	1.062(4)	1.060(3)	0.192(3)	0.038(7)
H2	1.308(4)	0.885(3)	0.302(3)	0.028(7)
H2'	0.991(4)	1.358(3)	0.182(3)	0.023(6)
H20A	2.073(7)	0.688(4)	0.136(4)	0.062(11)
H20B	1.875(9)	0.678(6)	0.127(6)	0.100(17)
H20C	2.043(7)	0.649(5)	0.022(5)	0.079(14)
H22A	0.308(6)	1.492(4)	0.315(4)	0.053(9)
H22B	0.370(7)	1.417(5)	0.174(5)	0.083(13)

	x	y	z	U(eq)
H22C	0.392(5)	1.310(4)	0.297(3)	0.048(9)
H24A	0.650(8)	1.623(6)	-0.110(6)	0.084(16)
H24B	0.686(7)	1.576(6)	-0.260(5)	0.078(14)
H24C	0.843(11)	1.608(7)	-0.213(6)	0.13(2)
H26A	1.471(8)	1.386(6)	-0.437(5)	0.084(14)
H26B	1.526(10)	1.265(7)	-0.413(6)	0.103(19)
H26C	1.330(10)	1.304(7)	-0.431(6)	0.108(19)
H3	1.413(5)	0.696(4)	0.453(3)	0.040(7)
H3'	0.993(5)	1.202(4)	-0.033(3)	0.049(9)
H4	1.297(5)	0.753(4)	0.677(4)	0.045(10)
H4'	1.307(4)	1.327(3)	-0.012(3)	0.032(7)
H5	1.068(5)	0.976(3)	0.750(3)	0.040(7)
H5'	1.342(4)	1.015(3)	-0.013(2)	0.018(5)
H6	0.965(4)	1.173(3)	0.587(3)	0.024(6)
H6'A	1.652(4)	1.073(3)	-0.094(3)	0.021(6)
H6'B	1.655(6)	1.122(4)	0.044(4)	0.053(9)

Tabelle 6.14. Bindungslängen [\AA] für Verbindung 8

Cr1 - C13	1.849(3)	O5 - C23	1.202(4)
Cr1 - C11	1.851(3)	O7 - C25	1.202(4)
Cr1 - C12	1.859(3)	O9 - C27	1.212(3)
Cr1 - C5	2.220(2)	O11 - C11	1.146(4)
Cr1 - C3	2.224(3)	O12 - C12	1.148(3)
Cr1 - C4	2.227(3)	O13 - C13	1.145(4)
Cr1 - C6	2.243(3)	C1 - C6	1.412(3)

Cr1 - C2	2.253(3)	C1 - C2	1.420(4)
Cr1 - C1	2.269(2)	C6 - C5	1.401(4)
O1 - C1'	1.418(3)	C5 - C4	1.403(5)
O1 - C5'	1.445(3)	C4 - C3	1.414(4)
O10 - C1	1.360(3)	C3 - C2	1.409(4)
O10 - C1'	1.417(3)	C1' - C2'	1.518(4)
O2 - C21	1.355(3)	C2' - C3'	1.534(3)
O2 - C2'	1.429(3)	C3' - C4'	1.523(3)
O4 - C23	1.359(3)	C4' - C5'	1.526(4)
O4 - C3'	1.429(3)	C5' - C6'	1.509(3)
O6 - C25	1.346(4)	C21 - C22	1.498(4)
O6 - C4'	1.441(3)	C23 - C24	1.485(5)
O8 - C27	1.338(3)	C25 - C26	1.505(5)
O8 - C6'	1.441(3)	C27 - C28	1.489(5)
O3 - C21	1.198(4)		

Tabelle 6.15. Bindungswinkel [°] für Verbindung 8

C13 - Cr1 - C11	88.63(17)	C2 - C1 - Cr1	71.09(14)
C13 - Cr1 - C12	86.86(13)	C5 - C6 - C1	119.8(3)
C11 - Cr1 - C12	86.14(12)	C5 - C6 - Cr1	70.81(16)
C13 - Cr1 - C5	138.61(14)	C1 - C6 - Cr1	72.76(14)
C11 - Cr1 - C5	132.13(15)	C6 - C5 - C4	121.1(3)
C12 - Cr1 - C5	88.94(11)	C6 - C5 - Cr1	72.59(15)
C13 - Cr1 - C3	131.55(13)	C4 - C5 - Cr1	71.86(17)
C11 - Cr1 - C3	89.29(13)	C5 - C4 - C3	119.1(3)
C12 - Cr1 - C3	141.22(12)	C5 - C4 - Cr1	71.34(18)
C5 - Cr1 - C3	66.30(11)	C3 - C4 - Cr1	71.36(18)

C13 - Cr1 - C4	164.54(12)	C2 - C3 - C4	120.7(3)
C11 - Cr1 - C4	100.15(15)	C2 - C3 - Cr1	72.78(15)
C12 - Cr1 - C4	106.27(12)	C4 - C3 - Cr1	71.58(17)
C5 - Cr1 - C4	36.80(12)	C3 - C2 - C1	119.4(2)
C3 - Cr1 - C4	37.06(12)	C3 - C2 - Cr1	70.53(15)
C13 - Cr1 - C6	104.06(13)	C1 - C2 - Cr1	72.30(13)
C11 - Cr1 - C6	166.13(13)	O10 - C1' - O1	106.71(18)
C12 - Cr1 - C6	99.92(10)	O10 - C1' - C2'	106.59(18)
C5 - Cr1 - C6	36.60(12)	O1 - C1' - C2'	110.33(19)
C3 - Cr1 - C6	78.15(11)	O2 - C2' - C1'	109.52(19)
C4 - Cr1 - C6	66.24(12)	O2 - C2' - C3'	107.56(19)
C13 - Cr1 - C2	98.95(11)	C1' - C2' - C3'	110.20(18)
C11 - Cr1 - C2	106.91(11)	O4 - C3' - C4'	110.8(2)
C12 - Cr1 - C2	165.73(10)	O4 - C3' - C2'	107.02(18)
C5 - Cr1 - C2	78.06(10)	C4' - C3' - C2'	109.51(19)
C3 - Cr1 - C2	36.69(11)	O6 - C4' - C3'	109.49(19)
C4 - Cr1 - C2	66.42(11)	O6 - C4' - C5'	108.74(18)
C6 - Cr1 - C2	66.08(9)	C3' - C4' - C5'	108.31(19)
C13 - Cr1 - C1	87.22(11)	O1 - C5' - C6'	105.79(19)
C11 - Cr1 - C1	141.48(11)	O1 - C5' - C4'	107.29(18)
C12 - Cr1 - C1	131.75(10)	C6' - C5' - C4'	113.32(19)
C5 - Cr1 - C1	65.70(10)	O8 - C6' - C5'	106.79(18)
C3 - Cr1 - C1	65.88(11)	O3 - C21 - O2	123.6(3)
C4 - Cr1 - C1	77.97(11)	O3 - C21 - C22	125.6(3)
C6 - Cr1 - C1	36.48(8)	O2 - C21 - C22	110.7(2)
C2 - Cr1 - C1	36.60(9)	O5 - C23 - O4	123.1(3)
C1' - O1 - C5'	114.55(18)	O5 - C23 - C24	126.7(3)
C1 - O10 - C1'	119.05(19)	O4 - C23 - C24	110.1(3)

6.3 Kristallstrukturdaten Verbindung 8

C21 - O2 - C2'	118.82(19)	O7 - C25 - O6	124.0(3)
C23 - O4 - C3'	118.1(2)	O7 - C25 - C26	125.2(4)
C25 - O6 - C4'	117.7(2)	O6 - C25 - C26	110.8(3)
C27 - O8 - C6'	116.01(19)	O9 - C27 - O8	123.1(3)
O10 - C1 - C6	114.9(2)	O9 - C27 - C28	124.6(3)
O10 - C1 - C2	125.3(2)	O8 - C27 - C28	112.2(3)
C6 - C1 - C2	119.9(3)	O11 - C11 - Cr1	178.1(3)
O10 - C1 - Cr1	129.59(15)	O12 - C12 - Cr1	178.4(3)
C6 - C1 - Cr1	70.76(15)	O13 - C13 - Cr1	178.9(4)

6.4 Kristallstrukturdaten Verbindung 9

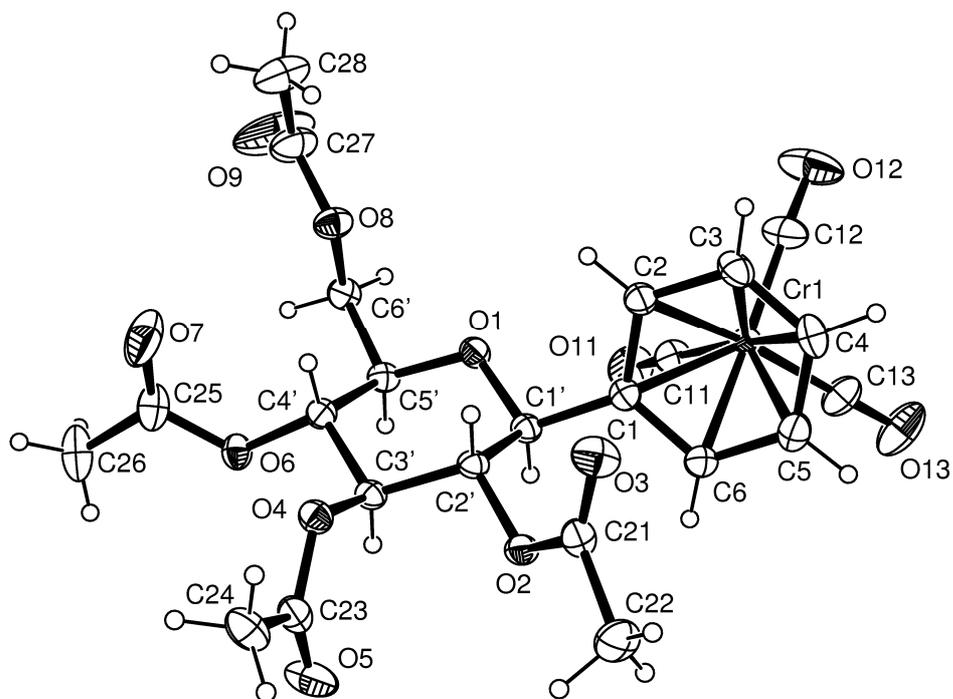


Abbildung 6.4. ORTEP-Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung 9,
Wasserstoffatome sind nicht beziffert

Formel	$C_{23} H_{24} Cr O_{12}$
Formelmass [g/mol]	544.42
Temperatur	220(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$

Einheitszelle	a = 856.97(9) pm, $\alpha = 90^\circ$ b = 1449.0(2) pm, $\beta = 90(2)^\circ$ c = 2008.5(2) pm, $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	2.4941(5) nm ³
Formeleinheiten pro Zelle	4
Dichte (berechnet)	1.450 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.521 mm ⁻¹
F(000)	1128
Kristallabmessungen	0.44 x 0.33 x 0.10 mm ³
Messbereich	$2.76^\circ \leq \theta \leq 28.11^\circ$
Bereich der Indizes	$-11 \leq h \leq 11$, $-19 \leq k \leq 19$, $-26 \leq l \leq 26$
Gemessene Reflexe	33174
Unabhängige Reflexe	6047 [$R_{int} = 0.0800$]
Vollständigkeit zu $\Theta = 28.11^\circ$	99.4 %
Absorptionskorrektur	Keine
Methode der Strukturverfeinerung	Kleinste Quadrateverfeinerung (Vollmatrix) an F^2
Daten / Restraints / Parameter	6047 / 0 / 421
Goof	0.968
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0397$, $wR_2 = 0.0863$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0500$, $wR_2 = 0.0895$
Absol. Strukturparameter	-0.008(18)
Größe und kleinste Restelektronendichte	0.515 und -0.199 e.Å ⁻³

Tabelle 6.17. Atomkoordinaten und thermische Parameter für Verbindung 9

	x	y	z	U(eq)
Cr1	0.50057(5)	0.69084(2)	0.119392(15)	0.03251(9)
O1	0.76926(18)	0.89494(10)	0.17023(8)	0.0338(3)
O2	0.4995(2)	1.02754(10)	0.06697(6)	0.0340(3)
O4	0.66743(18)	1.16645(10)	0.13222(8)	0.0350(3)
O6	0.9869(2)	1.11143(10)	0.15731(7)	0.0365(3)
O8	0.9182(2)	0.94658(13)	0.28530(8)	0.0428(4)
O3	0.2905(2)	1.00755(14)	0.13216(10)	0.0519(5)
O5	0.7054(3)	1.21354(14)	0.02722(10)	0.0672(6)
O7	0.9882(4)	1.1671(2)	0.26068(12)	0.0877(8)
O9	1.1151(4)	0.9025(4)	0.34686(15)	0.1339(18)
O12	0.5230(5)	0.53009(17)	0.21183(13)	0.0979(10)
O11	0.8432(3)	0.6774(2)	0.09377(12)	0.0707(6)
O13	0.4392(3)	0.5560(2)	0.01114(13)	0.0830(9)
C1	0.5288(2)	0.84314(13)	0.12427(11)	0.0322(4)
C2	0.4826(3)	0.81217(15)	0.18763(10)	0.0360(4)
C3	0.3456(3)	0.75783(17)	0.19322(14)	0.0429(5)
C4	0.2565(3)	0.73651(18)	0.13775(15)	0.0462(6)
C5	0.3044(3)	0.76654(18)	0.07532(14)	0.0429(5)
C6	0.4399(3)	0.81981(16)	0.06755(12)	0.0365(5)
C1'	0.6640(2)	0.90880(13)	0.11724(11)	0.0304(4)
C2'	0.6013(2)	1.00776(13)	0.12170(11)	0.0290(4)
C3'	0.7325(2)	1.07685(13)	0.11835(11)	0.0299(4)
C4'	0.8527(2)	1.05522(15)	0.17109(11)	0.0309(4)
C5'	0.9025(3)	0.95360(15)	0.16784(11)	0.0323(4)

	x	y	z	U(eq)
C6'	1.0049(3)	0.92598(16)	0.22593(11)	0.0374(4)
C21	0.3446(3)	1.02876(15)	0.08029(13)	0.0378(5)
C22	0.2573(4)	1.0607(3)	0.02052(19)	0.0572(7)
C23	0.6523(3)	1.22633(16)	0.08135(13)	0.0402(5)
C24	0.5613(4)	1.3088(2)	0.10245(18)	0.0509(6)
C25	1.0445(3)	1.16390(19)	0.20695(15)	0.0488(6)
C26	1.1874(4)	1.2141(2)	0.1851(3)	0.0640(9)
C27	0.9885(4)	0.9343(2)	0.34299(13)	0.0625(7)
C28	0.8867(6)	0.9621(4)	0.39972(17)	0.0773(11)
C12	0.5161(5)	0.59218(18)	0.17714(13)	0.0544(7)
C11	0.7131(3)	0.68237(19)	0.10468(12)	0.0445(5)
C13	0.4668(3)	0.6071(2)	0.05254(14)	0.0509(7)

Tabelle 6.18. Wasserstoffkoordinaten und thermische Parameter für Verbindung 9

	x	y	z	U(eq)
H1'	0.712(3)	0.8998(15)	0.0779(12)	0.020(5)
H2	0.539(3)	0.8317(17)	0.2252(13)	0.031(6)
H2'	0.549(2)	1.0149(13)	0.1613(11)	0.013(5)
H22A	0.166(5)	1.062(2)	0.0303(17)	0.058(10)
H22B	0.299(6)	1.119(4)	0.005(3)	0.110(16)
H22C	0.281(5)	1.031(3)	-0.014(2)	0.086(15)
H24A	0.508(5)	1.303(2)	0.1402(18)	0.067(9)
H24B	0.629(5)	1.352(3)	0.121(2)	0.088(13)
H24C	0.507(5)	1.330(3)	0.068(2)	0.078(11)

	x	y	z	U(eq)
H26A	1.204(5)	1.264(3)	0.209(2)	0.087(12)
H26B	1.278(5)	1.174(3)	0.1919(19)	0.078(11)
H26C	1.196(6)	1.220(3)	0.140(3)	0.092(15)
H28A	0.918(6)	0.925(4)	0.431(3)	0.105(16)
H28B	0.783(6)	0.978(3)	0.386(3)	0.105(16)
H28C	0.917(7)	1.013(5)	0.421(3)	0.13(2)
H3	0.321(3)	0.7386(17)	0.2331(14)	0.032(6)
H3'	0.778(3)	1.0754(15)	0.0791(11)	0.018(5)
H4	0.167(3)	0.700(2)	0.1444(14)	0.042(7)
H4'	0.814(3)	1.0658(15)	0.2128(12)	0.020(5)
H5	0.245(3)	0.7474(19)	0.0386(14)	0.041(7)
H5'	0.962(3)	0.9463(15)	0.1274(12)	0.024(5)
H6	0.477(3)	0.8361(18)	0.0283(13)	0.037(6)
H6'A	1.097(3)	0.9606(17)	0.2234(13)	0.030(6)
H6'B	1.026(3)	0.8639(17)	0.2223(12)	0.030(6)

Tabelle 6.19. Bindungslängen [\AA] für Verbindung 9

Cr1 - C13	1.833(3)	O7 - C25	1.183(4)
Cr1 - C12	1.846(2)	O9 - C27	1.182(5)
Cr1 - C11	1.849(3)	O12 - C12	1.140(3)
Cr1 - C5	2.194(3)	O11 - C11	1.139(3)
Cr1 - C6	2.202(2)	O13 - C13	1.138(3)
Cr1 - C3	2.215(3)	C1 - C2	1.406(3)
Cr1 - C1	2.222(2)	C1 - C6	1.412(3)
Cr1 - C4	2.225(3)	C1 - C1'	1.506(3)

Cr1 - C2	2.234(2)	C2 - C3	1.418(4)
O1 - C1'	1.410(3)	C3 - C4	1.386(4)
O1 - C5'	1.424(3)	C4 - C5	1.389(4)
O2 - C21	1.355(3)	C5 - C6	1.403(4)
O2 - C2'	1.432(3)	C1' - C2'	1.534(3)
O4 - C23	1.347(3)	C2' - C3'	1.507(3)
O4 - C3'	1.440(2)	C3' - C4'	1.511(3)
O6 - C25	1.347(3)	C4' - C5'	1.534(3)
O6 - C4'	1.436(3)	C5' - C6'	1.513(3)
O8 - C27	1.318(3)	C21 - C22	1.488(4)
O8 - C6'	1.436(3)	C23 - C24	1.488(4)
O3 - C21	1.181(3)	C25 - C26	1.491(4)
O5 - C23	1.193(3)	C27 - C28	1.490(5)

Tabelle 6.20. Bindungswinkel [°] für Verbindung 9

C13 - Cr1 - C12	87.64(13)	C1 - C2 - C3	118.8(2)
C13 - Cr1 - C11	89.69(12)	C1 - C2 - Cr1	71.14(12)
C12 - Cr1 - C11	88.73(15)	C3 - C2 - Cr1	70.65(13)
C13 - Cr1 - C5	85.10(11)	C4 - C3 - C2	121.1(2)
C12 - Cr1 - C5	134.13(15)	C4 - C3 - Cr1	72.20(15)
C11 - Cr1 - C5	136.34(11)	C2 - C3 - Cr1	72.17(13)
C13 - Cr1 - C6	100.27(11)	C3 - C4 - C5	119.5(2)
C12 - Cr1 - C6	166.34(12)	C3 - C4 - Cr1	71.42(15)
C11 - Cr1 - C6	102.33(11)	C5 - C4 - Cr1	70.48(15)
C5 - Cr1 - C6	37.22(10)	C4 - C5 - C6	121.1(2)
C13 - Cr1 - C3	133.32(11)	C4 - C5 - Cr1	72.88(15)
C12 - Cr1 - C3	87.83(12)	C6 - C5 - Cr1	71.69(14)

C11 - Cr1 - C3	136.60(11)	C5 - C6 - C1	119.3(2)
C5 - Cr1 - C3	65.89(11)	C5 - C6 - Cr1	71.09(14)
C6 - Cr1 - C3	78.63(10)	C1 - C6 - Cr1	72.18(12)
C13 - Cr1 - C1	135.00(12)	O1 - C1' - C1	109.37(17)
C12 - Cr1 - C1	137.19(11)	O1 - C1' - C2'	108.24(17)
C11 - Cr1 - C1	88.04(10)	C1 - C1' - C2'	108.43(16)
C5 - Cr1 - C1	66.71(9)	O2 - C2' - C3'	106.70(16)
C6 - Cr1 - C1	37.21(8)	O2 - C2' - C1'	110.83(17)
C3 - Cr1 - C1	66.45(8)	C3' - C2' - C1'	110.96(16)
C13 - Cr1 - C4	99.78(11)	O4 - C3' - C2'	107.56(16)
C12 - Cr1 - C4	101.20(14)	O4 - C3' - C4'	108.38(17)
C11 - Cr1 - C4	166.47(11)	C2' - C3' - C4'	109.86(17)
C5 - Cr1 - C4	36.64(10)	O6 - C4' - C3'	107.06(17)
C6 - Cr1 - C4	66.65(9)	O6 - C4' - C5'	108.26(17)
C3 - Cr1 - C4	36.37(11)	C3' - C4' - C5'	111.03(17)
C1 - Cr1 - C4	78.44(8)	O1 - C5' - C6'	106.31(18)
C13 - Cr1 - C2	163.62(11)	O1 - C5' - C4'	110.39(17)
C12 - Cr1 - C2	103.23(10)	C6' - C5' - C4'	112.46(18)
C11 - Cr1 - C2	102.59(11)	O8 - C6' - C5'	106.6(2)
C5 - Cr1 - C2	78.54(9)	O3 - C21 - O2	123.7(2)
C6 - Cr1 - C2	66.79(8)	O3 - C21 - C22	126.6(3)
C3 - Cr1 - C2	37.17(9)	O2 - C21 - C22	109.7(2)
C1 - Cr1 - C2	36.78(8)	O5 - C23 - O4	123.7(2)
C4 - Cr1 - C2	66.40(10)	O5 - C23 - C24	125.7(2)
C1' - O1 - C5'	113.75(16)	O4 - C23 - C24	110.6(2)
C21 - O2 - C2'	116.64(17)	O7 - C25 - O6	123.2(2)
C23 - O4 - C3'	118.12(18)	O7 - C25 - C26	125.8(3)
C25 - O6 - C4'	118.08(18)	O6 - C25 - C26	111.0(3)

6.4 Kristallstrukturdaten Verbindung **9**

C27 - O8 - C6'	117.8(2)	O9 - C27 - O8	122.0(3)
C2 - C1 - C6	120.1(2)	O9 - C27 - C28	126.3(3)
C2 - C1 - C1'	120.2(2)	O8 - C27 - C28	111.6(3)
C6 - C1 - C1'	119.40(19)	O12 - C12 - Cr1	178.2(4)
C2 - C1 - Cr1	72.08(12)	O11 - C11 - Cr1	178.1(2)
C6 - C1 - Cr1	70.60(12)	O13 - C13 - Cr1	177.1(3)
C1' - C1 - Cr1	135.00(14)		

6.5 Kristallstrukturdaten Verbindung 11

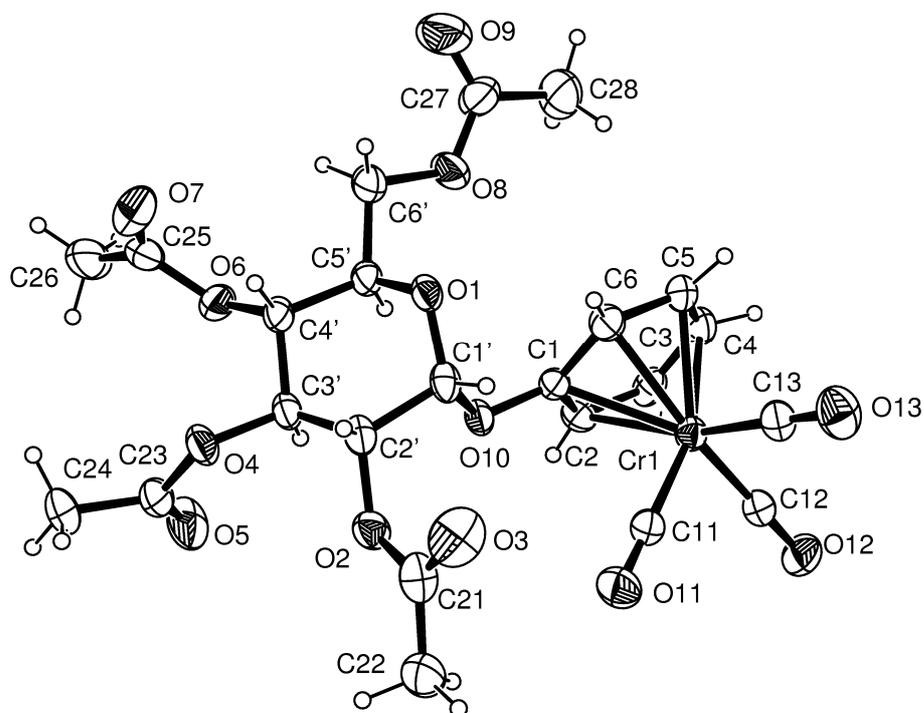


Abbildung 6.5. ORTEP-Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung 11, Wasserstoffatome sind nicht beziffert

Formel	$C_{23} H_{24} Cr O_{13}$
Formelmass [g/mol]	560.42
Temperatur	220(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$

Einheitszelle	a = 962.95(9) pm, $\alpha = 90^\circ$ b = 719.12(6) pm, $\beta = 90^\circ$ c = 3703.7(4) pm, $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	2.5647(4) nm ³
Formeleinheiten pro Zelle	4
Dichte (berechnet)	1.459 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.512 mm ⁻¹
F(000)	1160
Kristallabmessungen	0.16 x 0.26 x 0.38 mm ³
Messbereich	$2.19^\circ \leq \theta \leq 19.55^\circ$
Bereich der Indizes	$-9 \leq h \leq 9$, $-6 \leq k \leq 6$, $-34 \leq l \leq 34$
Gemessene Reflexe	9977
Unabhängige Reflexe	2246 [$R_{int} = 0.0388$]
Completeness to $\theta = 19.55^\circ$	99.7 %
Absorptionskorrektur	Keine
Methode der Strukturverfeinerung	Kleinste Quadrateverfeinerung (Vollmatrix) an F^2
Daten / Restraints / Parameter	2246 / 0 / 370
Goof	1.003
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0291$, $wR_2 = 0.0644$
R-Wert (alle Daten)	$R_1 = 0.0346$, $wR_2 = 0.0658$
Absol. Strukturparameter	-0.01(3)
Größe und kleinste Restelektronendicht	0.229 und -0.155 e.Å ⁻³

Tabelle 6.22. Atomkoordinaten und thermische Parameter für Verbindung 11

	x	y	z	U(eq)
Cr1	0.31674(7)	0.20614(9)	0.035179(17)	0.0462(2)
O1	0.1846(3)	0.2710(4)	0.15937(7)	0.0504(7)
O10	0.0927(3)	0.2644(4)	0.10133(7)	0.0475(7)
O2	-0.1118(3)	0.0209(4)	0.12021(8)	0.0579(8)
O4	-0.2225(3)	0.1914(4)	0.18314(7)	0.0590(8)
O6	-0.1027(3)	0.5366(4)	0.19701(9)	0.0675(9)
O8	0.3036(4)	0.6319(5)	0.16152(8)	0.0767(10)
O3	0.0215(5)	-0.2296(5)	0.11917(11)	0.0998(12)
O5	-0.3754(3)	0.3384(7)	0.14808(12)	0.1030(15)
O7	-0.0683(5)	0.4827(7)	0.25551(11)	0.1100(15)
O9	0.4473(5)	0.7182(10)	0.20236(15)	0.175(3)
O11	0.1028(4)	-0.0924(5)	0.03733(10)	0.0750(9)
O12	0.2980(4)	0.1926(5)	-0.04499(9)	0.0802(9)
O13	0.5368(4)	-0.0848(5)	0.03153(11)	0.0853(11)
C1	0.2060(5)	0.3289(6)	0.08297(11)	0.0439(11)
C2	0.1793(7)	0.4350(6)	0.05252(13)	0.0518(14)
C3	0.2854(6)	0.5083(6)	0.03211(12)	0.0573(13)
C4	0.4240(6)	0.4758(7)	0.04189(14)	0.0599(14)
C5	0.4524(5)	0.3682(7)	0.07140(13)	0.0569(13)
C6	0.3438(5)	0.2935(7)	0.09217(14)	0.0549(13)
C1'	0.1159(5)	0.1655(7)	0.13354(12)	0.0478(13)
C2'	-0.0255(5)	0.1016(8)	0.14756(14)	0.0494(13)
C3'	-0.1067(5)	0.2619(7)	0.16270(13)	0.0490(13)
C4'	-0.0196(5)	0.3791(7)	0.18740(13)	0.0496(12)

	x	y	z	U(eq)
C5'	0.1096(5)	0.4383(7)	0.16763(13)	0.0505(13)
C6'	0.2062(6)	0.5653(9)	0.18778(14)	0.0631(14)
C21	-0.0819(7)	-0.1521(9)	0.10841(15)	0.0720(16)
C22	-0.1794(5)	-0.2190(7)	0.08109(15)	0.0888(15)
C23	-0.3519(5)	0.2507(8)	0.17427(16)	0.0685(15)
C24	-0.4529(5)	0.1952(10)	0.20262(14)	0.0914(18)
C25	-0.1277(5)	0.5670(9)	0.23272(19)	0.0750(16)
C26	-0.2276(6)	0.7175(10)	0.23724(17)	0.122(2)
C27	0.4157(7)	0.7094(9)	0.17116(16)	0.0884(17)
C28	0.5058(6)	0.7722(8)	0.14130(15)	0.106(2)
C11	0.1853(5)	0.0222(7)	0.03644(12)	0.0523(11)
C12	0.3056(4)	0.1984(6)	-0.01358(13)	0.0538(11)
C13	0.4501(5)	0.0302(7)	0.03330(14)	0.0563(12)

Tabelle 6.23. Wasserstoffkoordinaten und thermische Parameter für Verbindung 11

	x	y	z	U(eq)
H1'	0.170(4)	0.074(5)	0.1292(9)	0.032(12)
H2	0.098(4)	0.445(4)	0.0452(8)	0.000(11)
H2'	-0.017(4)	0.015(5)	0.1629(11)	0.037(13)
H22A	-0.2714	-0.2213	0.0910	0.107
H22B	-0.1773	-0.1375	0.0606	0.107
H22C	-0.1534	-0.3422	0.0737	0.107
H24A	-0.4258	0.2486	0.2253	0.110

	x	y	z	U(eq)
H24B	-0.4543	0.0622	0.2047	0.110
H24C	-0.5438	0.2390	0.1962	0.110
H26A	-0.1913	0.8291	0.2266	0.146
H26B	-0.3132	0.6848	0.2256	0.146
H26C	-0.2442	0.7376	0.2625	0.146
H28A	0.5312	0.6675	0.1266	0.128
H28B	0.4568	0.8614	0.1268	0.128
H28C	0.5881	0.8286	0.1510	0.128
H3	0.2645	0.5662	0.0088	0.069
H3'	-0.139(4)	0.322(5)	0.1439(10)	0.038(12)
H4	0.4990	0.5104	0.0253	0.072
H4'	0.006(3)	0.310(5)	0.2103(10)	0.045(11)
H5	0.5478	0.3263	0.0757	0.068
H5'	0.083(4)	0.500(5)	0.1464(11)	0.040(12)
H6	0.363(3)	0.231(5)	0.1103(9)	0.024(11)
H6A'	0.159(4)	0.686(6)	0.1987(10)	0.056(12)
H6B'	0.254(4)	0.507(6)	0.2058(12)	0.061(15)

Tabelle 6.24. Bindungslängen [\AA] für Verbindung 11

Cr1 - C13	1.804(5)	O5 - C23	1.179(6)
Cr1 - C12	1.810(5)	O7 - C25	1.186(7)
Cr1 - C11	1.831(5)	O9 - C27	1.196(6)
Cr1 - C3	2.197(4)	O11 - C11	1.146(5)
Cr1 - C5	2.206(5)	O12 - C12	1.166(5)
Cr1 - C2	2.207(5)	O13 - C13	1.177(5)

6.5 Kristallstrukturdaten Verbindung 11

Cr1 - C4	2.211(5)	C1 - C2	1.385(6)
Cr1 - C6	2.218(5)	C1 - C6	1.393(6)
Cr1 - C1	2.247(4)	C2 - C3	1.376(6)
O1 - C1'	1.388(5)	C3 - C4	1.402(7)
O1 - C5'	1.437(5)	C4 - C5	1.367(7)
O10 - C1	1.366(5)	C5 - C6	1.405(6)
O10 - C1'	1.407(5)	C1' - C2'	1.528(6)
O2 - C21	1.349(6)	C2' - C3'	1.501(6)
O2 - C2'	1.433(5)	C3' - C4'	1.500(6)
O4 - C23	1.358(6)	C4' - C5'	1.505(6)
O4 - C3'	1.440(5)	C5' - C6'	1.503(7)
O6 - C25	1.362(7)	C21 - C22	1.462(7)
O6 - C4'	1.432(5)	C23 - C24	1.486(7)
O8 - C27	1.266(6)	C25 - C26	1.458(7)
O8 - C6'	1.434(5)	C27 - C28	1.477(7)
O3 - C21	1.209(6)		

Tabelle 6.25. Bindungswinkel [°] für Verbindung 11

C13 - Cr1 - C12	89.0(2)	C6 - C1 - Cr1	70.7(3)
C13 - Cr1 - C11	89.22(18)	C3 - C2 - C1	121.4(5)
C12 - Cr1 - C11	87.85(19)	C3 - C2 - Cr1	71.4(3)
C13 - Cr1 - C3	142.1(2)	C1 - C2 - Cr1	73.4(3)
C12 - Cr1 - C3	88.31(18)	C2 - C3 - C4	120.0(5)
C11 - Cr1 - C3	128.4(2)	C2 - C3 - Cr1	72.2(3)
C13 - Cr1 - C5	88.4(2)	C4 - C3 - Cr1	72.0(3)
C12 - Cr1 - C5	131.15(19)	C5 - C4 - C3	119.5(4)
C11 - Cr1 - C5	140.9(2)	C5 - C4 - Cr1	71.8(3)

C3 - Cr1 - C5	65.80(19)	C3 - C4 - Cr1	70.9(3)
C13 - Cr1 - C2	163.9(2)	C4 - C5 - C6	120.3(5)
C12 - Cr1 - C2	106.13(19)	C4 - C5 - Cr1	72.2(3)
C11 - Cr1 - C2	96.71(19)	C6 - C5 - Cr1	71.9(3)
C3 - Cr1 - C2	36.42(17)	C1 - C6 - C5	120.4(5)
C5 - Cr1 - C2	77.5(2)	C1 - C6 - Cr1	73.0(3)
C13 - Cr1 - C4	106.67(19)	C5 - C6 - Cr1	71.0(3)
C12 - Cr1 - C4	99.6(2)	O1 - C1' - O10	112.6(4)
C11 - Cr1 - C4	162.44(18)	O1 - C1' - C2'	110.8(4)
C3 - Cr1 - C4	37.09(18)	O10 - C1' - C2'	107.4(4)
C5 - Cr1 - C4	36.05(18)	O2 - C2' - C3'	105.8(4)
C2 - Cr1 - C4	66.0(2)	O2 - C2' - C1'	113.5(4)
C13 - Cr1 - C6	98.7(2)	C3' - C2' - C1'	111.1(4)
C12 - Cr1 - C6	164.9(2)	O4 - C3' - C4'	108.1(4)
C11 - Cr1 - C6	105.17(19)	O4 - C3' - C2'	109.2(4)
C3 - Cr1 - C6	77.59(19)	C4' - C3' - C2'	111.6(4)
C5 - Cr1 - C6	37.04(16)	O6 - C4' - C3'	106.5(3)
C2 - Cr1 - C6	65.3(2)	O6 - C4' - C5'	111.0(4)
C4 - Cr1 - C6	65.77(19)	C3' - C4' - C5'	108.9(4)
C13 - Cr1 - C1	130.1(2)	O1 - C5' - C6'	107.7(4)
C12 - Cr1 - C1	140.35(17)	O1 - C5' - C4'	106.4(4)
C11 - Cr1 - C1	86.32(17)	C6' - C5' - C4'	116.3(4)
C3 - Cr1 - C1	65.61(17)	O8 - C6' - C5'	105.7(4)
C5 - Cr1 - C1	66.08(16)	O3 - C21 - O2	119.6(5)
C2 - Cr1 - C1	36.23(15)	O3 - C21 - C22	127.2(6)
C4 - Cr1 - C1	77.79(16)	O2 - C21 - C22	113.0(5)
C6 - Cr1 - C1	36.36(15)	O5 - C23 - O4	122.9(4)
C1' - O1 - C5'	111.4(3)	O5 - C23 - C24	126.9(5)

6.5 Kristallstrukturdaten Verbindung 11

C1 - O10 - C1'	117.9(3)	O4 - C23 - C24	110.2(5)
C21 - O2 - C2'	118.6(4)	O7 - C25 - O6	121.6(5)
C23 - O4 - C3'	118.2(4)	O7 - C25 - C26	128.0(6)
C25 - O6 - C4'	117.9(4)	O6 - C25 - C26	110.3(6)
C27 - O8 - C6'	120.9(4)	O9 - C27 - O8	120.8(5)
O10 - C1 - C2	116.4(4)	O9 - C27 - C28	123.9(6)
O10 - C1 - C6	125.2(4)	O8 - C27 - C28	115.1(5)
C2 - C1 - C6	118.4(5)	O11 - C11 - Cr1	179.7(5)
O10 - C1 - Cr1	129.6(3)	O12 - C12 - Cr1	179.6(4)
C2 - C1 - Cr1	70.3(3)	O13 - C13 - Cr1	179.0(5)

6.6 Kristallstrukturdaten Verbindung 16

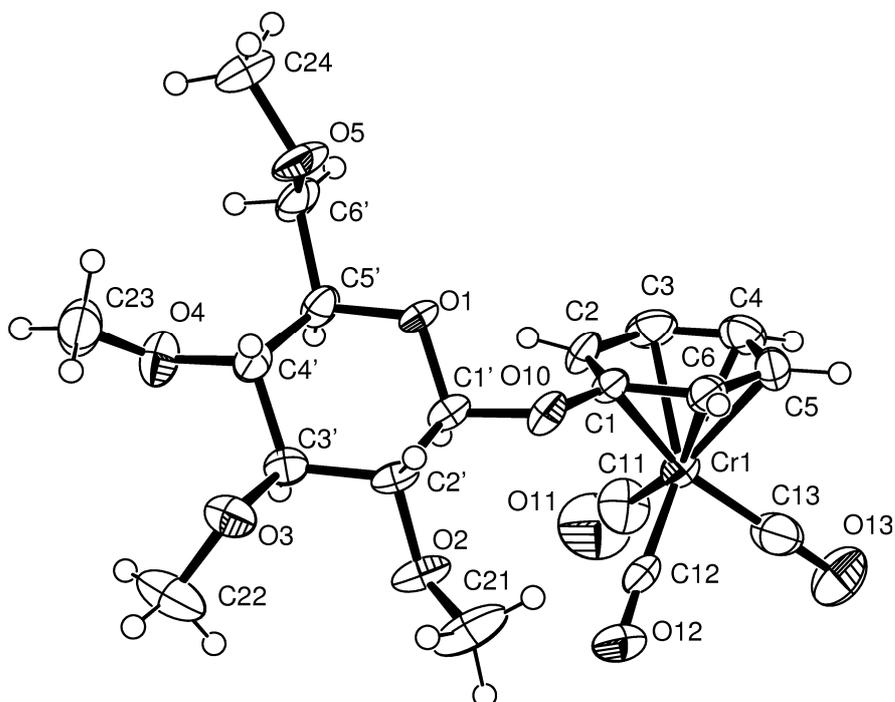


Abbildung 6.6. ORTEP-Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung 16, Wasserstoffatome sind nicht beziffert

Formel	$C_{19} H_{24} Cr O_9$
Formelmass [g/mol]	448.38
Temperatur	220(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1$

Einheitszelle	a = 1067.5(1) pm, $\alpha = 90^\circ$ b = 833.6(1) pm, $\beta = 106.64(1)^\circ$ c = 1243.9(1) pm, $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1.0605(2) nm ³
Formeleinheiten pro Zelle	2
Dichte (berechnet)	1.404 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.586 mm ⁻¹
F(000)	468
Kristallabmessungen	1.10 x 1.00 x 0.20 mm ³
Messbereich	$2.97^\circ \leq \theta \leq 25.97^\circ$
Bereich der Indizes	$-13 \leq h \leq 13$, $-10 \leq k \leq 10$, $-15 \leq l \leq 15$
Gemessene Reflexe	12669
Unabhängige Reflexe	4111 [$R_{int} = 0.2126$]
Vollständigkeit zu $\theta = 25.97^\circ$	98.8 %
Absorptionskorrektur	Keine
Transmission max/min	0.8918/0.5651
Methode der Strukturverfeinerung	Kleinste Quadrateverfeinerung (Vollmatrix) an F ²
Daten / Restraints / Parameter	4111 / 1 / 310
Goof	0.970
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0806$, $wR_2 = 0.1739$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0890$, $wR_2 = 0.1795$
Absol. Strukturparameter	-0.05(4)
Größe und kleinste Restelektronendichte	1.611 und -1.520 e.Å ⁻³

Tabelle 6.27. Atomkoordinaten und thermische Parameter für Verbindung 16

	x	y	z	U(eq)
Cr1	0.77659(7)	0.61417(9)	0.12848(6)	0.0333(2)
O1	0.4276(3)	0.8799(4)	0.2544(3)	0.0332(8)
O10	0.6374(3)	0.8874(4)	0.2501(3)	0.0343(8)
O2	0.7231(4)	0.8228(5)	0.4841(4)	0.0462(10)
O3	0.5363(4)	0.9398(4)	0.5954(3)	0.0402(9)
O4	0.2809(4)	0.8085(5)	0.4802(4)	0.0476(10)
O5	0.1918(4)	1.0426(5)	0.2394(4)	0.0507(11)
O12	0.9399(4)	0.6694(6)	0.3648(4)	0.0581(12)
O11	0.7500(8)	0.2676(6)	0.1759(7)	0.100(2)
O13	1.0289(6)	0.5272(8)	0.0835(6)	0.089(2)
C1'	0.5568(4)	0.8270(6)	0.3112(4)	0.0304(10)
C2'	0.6022(5)	0.8958(6)	0.4293(5)	0.0309(11)
C3'	0.5057(6)	0.8526(7)	0.4927(5)	0.0298(10)
C4'	0.3647(5)	0.8869(6)	0.4275(5)	0.0315(10)
C5'	0.3348(5)	0.8224(6)	0.3083(5)	0.0337(11)
C6'	0.1993(5)	0.8757(8)	0.2354(6)	0.0439(14)
C21	0.8314(6)	0.9279(9)	0.5192(8)	0.071(2)
C22	0.5715(9)	0.8472(9)	0.6936(5)	0.065(2)
C23	0.2079(7)	0.9078(9)	0.5301(6)	0.0572(17)
C24	0.0610(5)	1.1019(13)	0.2122(6)	0.070(2)
C1	0.6422(4)	0.8107(6)	0.1534(4)	0.0284(10)
C2	0.5654(5)	0.6768(7)	0.1060(5)	0.0367(12)
C3	0.5799(5)	0.6117(11)	0.0057(5)	0.0488(13)
C4	0.6663(7)	0.6760(8)	-0.0465(5)	0.0457(14)

	x	y	z	U(eq)
C5	0.7448(6)	0.8067(7)	0.0034(5)	0.0438(13)
C6	0.7320(5)	0.8724(7)	0.1016(5)	0.0338(11)
C12	0.8752(5)	0.6465(7)	0.2744(5)	0.0386(14)
C11	0.7594(8)	0.3981(7)	0.1602(7)	0.0581(18)
C13	0.9291(7)	0.5618(8)	0.1009(6)	0.0563(17)

Tabelle 6.28. Wasserstoffkoordinaten und thermische Parameter für Verbindung 16

	x	y	z	U(eq)
H1'	0.563(4)	0.717(5)	0.315(4)	0.005(9)
H2	0.500(5)	0.652(6)	0.130(4)	0.028(14)
H2'	0.608(6)	1.004(8)	0.420(5)	0.035(14)
H21A	0.8442	0.9829	0.4544	0.085
H21B	0.8150	1.0060	0.5714	0.085
H21C	0.9093	0.8667	0.5558	0.085
H22A	0.5003	0.7752	0.6943	0.079
H22B	0.6490	0.7851	0.6959	0.079
H22C	0.5894	0.9173	0.7585	0.079
H23A	0.2666	0.9722	0.5880	0.069
H23B	0.1529	0.9777	0.4737	0.069
H23C	0.1535	0.8424	0.5632	0.069
H24A	0.0180	1.0594	0.2651	0.083
H24B	0.0136	1.0683	0.1368	0.083
H24C	0.0624	1.2181	0.2162	0.083

	x	y	z	U(eq)
H3	0.552(7)	0.521(8)	-0.024(6)	0.049(19)
H3'	0.515(5)	0.759(6)	0.502(4)	0.011(10)
H4	0.709(7)	0.626(10)	-0.097(6)	0.056(18)
H4'	0.369(6)	1.020(6)	0.443(5)	0.029(14)
H5	0.805(4)	0.856(5)	-0.032(4)	0.008(9)
H5'	0.344(5)	0.699(6)	0.313(4)	0.015(11)
H6	0.760(7)	0.954(10)	0.126(6)	0.05(2)
H6'A	0.175(6)	0.825(7)	0.161(6)	0.041(16)
H6'B	0.148(8)	0.826(9)	0.276(7)	0.06(2)

Tabelle 6.29. Bindungslängen [\AA] für Verbindung 16

Cr1 - C13	1.811(7)	O4 - C4'	1.412(7)
Cr1 - C12	1.838(6)	O5 - C6'	1.395(8)
Cr1 - C11	1.864(6)	O5 - C24	1.428(7)
Cr1 - C5	2.194(6)	O12 - C12	1.155(7)
Cr1 - C6	2.209(6)	O11 - C11	1.115(8)
Cr1 - C3	2.215(5)	O13 - C13	1.182(8)
Cr1 - C4	2.218(6)	C1' - C2'	1.521(7)
Cr1 - C2	2.252(5)	C2' - C3'	1.509(8)
Cr1 - C1	2.256(5)	C3' - C4'	1.519(8)
O1 - C1'	1.428(6)	C4' - C5'	1.523(7)
O1 - C5'	1.429(6)	C5' - C6'	1.537(7)
O10 - C1	1.376(6)	C1 - C6	1.397(8)
O10 - C1'	1.396(6)	C1 - C2	1.411(7)
O2 - C2'	1.413(6)	C2 - C3	1.409(9)

O2 - C21	1.417(8)	C3 - C4	1.378(10)
O3 - C22	1.402(7)	C4 - C5	1.406(9)
O3 - C3'	1.424(7)	C5 - C6	1.382(9)
O4 - C23	1.397(8)		

Tabelle 6.30. Bindungswinkel [°] für Verbindung 16

C13 - Cr1 - C12	86.0(3)	C6' - O5 - C24	113.5(6)
C13 - Cr1 - C11	87.4(3)	O10 - C1' - O1	106.1(4)
C12 - Cr1 - C11	89.8(3)	O10 - C1' - C2'	108.3(4)
C13 - Cr1 - C5	90.4(3)	O1 - C1' - C2'	111.0(4)
C12 - Cr1 - C5	121.4(2)	O2 - C2' - C3'	108.1(5)
C11 - Cr1 - C5	148.5(3)	O2 - C2' - C1'	107.3(4)
C13 - Cr1 - C6	111.9(3)	C3' - C2' - C1'	109.8(4)
C12 - Cr1 - C6	92.5(2)	O3 - C3' - C2'	109.4(5)
C11 - Cr1 - C6	160.6(3)	O3 - C3' - C4'	108.7(4)
C5 - Cr1 - C6	36.6(2)	C2' - C3' - C4'	113.4(5)
C13 - Cr1 - C3	126.4(3)	O4 - C4' - C3'	109.1(5)
C12 - Cr1 - C3	147.6(2)	O4 - C4' - C5'	107.8(4)
C11 - Cr1 - C3	90.3(4)	C3' - C4' - C5'	110.7(4)
C5 - Cr1 - C3	66.1(3)	O1 - C5' - C4'	111.0(4)
C6 - Cr1 - C3	77.5(3)	O1 - C5' - C6'	106.7(5)
C13 - Cr1 - C4	97.1(3)	C4' - C5' - C6'	111.8(4)
C12 - Cr1 - C4	158.0(2)	O5 - C6' - C5'	108.7(5)
C11 - Cr1 - C4	112.0(3)	O10 - C1 - C6	115.7(4)
C5 - Cr1 - C4	37.2(2)	O10 - C1 - C2	124.8(5)
C6 - Cr1 - C4	66.1(2)	C6 - C1 - C2	119.5(5)
C3 - Cr1 - C4	36.2(3)	O10 - C1 - Cr1	129.9(3)

C13 - Cr1 - C2	162.7(3)	C6 - C1 - Cr1	69.9(3)
C12 - Cr1 - C2	111.0(2)	C2 - C1 - Cr1	71.6(3)
C11 - Cr1 - C2	95.4(3)	C3 - C2 - C1	118.5(6)
C5 - Cr1 - C2	78.3(2)	C3 - C2 - Cr1	70.2(3)
C6 - Cr1 - C2	65.8(2)	C1 - C2 - Cr1	71.9(3)
C3 - Cr1 - C2	36.8(2)	C4 - C3 - C2	121.6(6)
C4 - Cr1 - C2	66.0(2)	C4 - C3 - Cr1	72.0(3)
C13 - Cr1 - C1	147.4(2)	C2 - C3 - Cr1	73.0(3)
C12 - Cr1 - C1	88.0(2)	C3 - C4 - C5	119.3(6)
C11 - Cr1 - C1	124.6(3)	C3 - C4 - Cr1	71.8(3)
C5 - Cr1 - C1	65.9(2)	C5 - C4 - Cr1	70.5(4)
C6 - Cr1 - C1	36.44(19)	C6 - C5 - C4	120.0(6)
C3 - Cr1 - C1	65.6(2)	C6 - C5 - Cr1	72.3(3)
C4 - Cr1 - C1	77.7(2)	C4 - C5 - Cr1	72.4(4)
C2 - Cr1 - C1	36.47(19)	C5 - C6 - C1	121.1(5)
C1' - O1 - C5'	111.4(4)	C5 - C6 - Cr1	71.1(3)
C1 - O10 - C1'	119.5(4)	C1 - C6 - Cr1	73.6(3)
C2' - O2 - C21	115.8(5)	O12 - C12 - Cr1	177.9(5)
C22 - O3 - C3'	115.8(4)	O11 - C11 - Cr1	177.6(8)
C23 - O4 - C4'	116.1(4)	O13 - C13 - Cr1	179.7(7)

6.7 Kristallstrukturdaten Verbindung 27

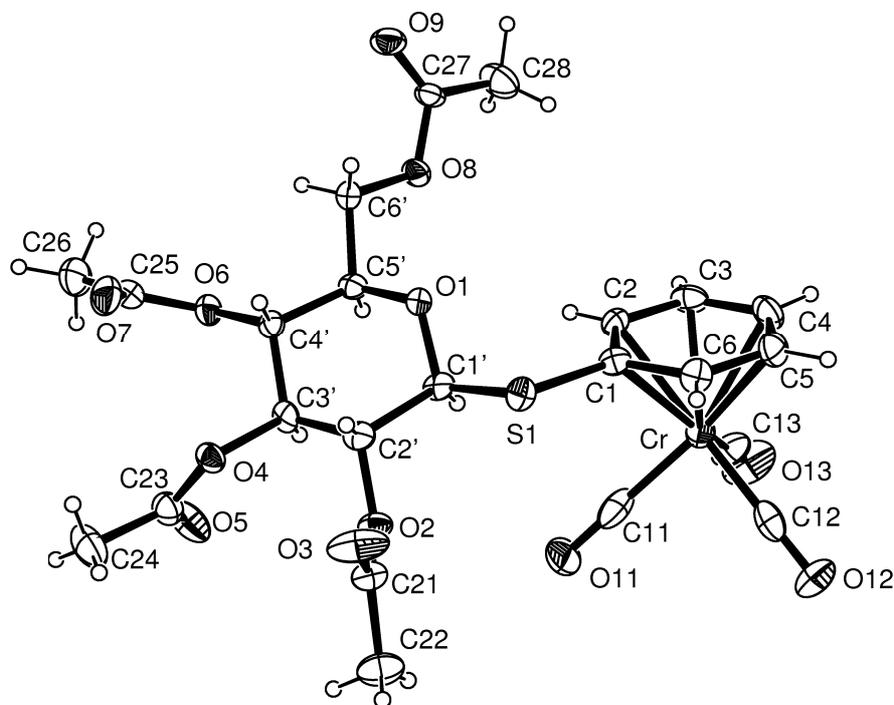


Abbildung 6.7. ORTEP-Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung 27,
Wasserstoffatome sind nicht beziffert

Formel	$C_{23} H_{24} Cr O_{12} S$
Formelmasse [g/mol]	576.48
Temperatur	220(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P1

Einheitszelle	$a = 695.6(2)$ pm, $\alpha = 85.96(2)^\circ$ $b = 997.0(2)$ pm, $\beta = 78.98(3)^\circ$ $c = 1027.8(2)$ pm, $\gamma = 70.31(2)^\circ$
Zellvolumem	$0.6588(2)$ nm ³
Formeleinheiten pro Zelle	1
Dichte (berechnet)	1.453 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.574 mm ⁻¹
F(000)	298
Kristallabmessungen	$0.26 \times 0.05 \times 0.04$ mm ³
Messbereich	$2.95^\circ \leq \theta \leq 26.03^\circ$
Bereich der Indizes	$-8 \leq h \leq 8$, $-12 \leq k \leq 12$, $-12 \leq l \leq 12$
Gemessene Reflexe	6587
Unabhängige Reflexe	4792 [$R_{int} = 0.0624$]
Vollständigkeit zu $\Theta = 26.03^\circ$	93.3 %
Absorptionskorrektur	Keine
Transmission max/min	0.9774/0.8651
Methode der Strukturverfeinerung	Kleinste Quadrateverfeinerung (Vollmatrix) an F^2
Daten / Restraints / Parameter	4792 / 3 / 406
Goof	0.829
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0496$, $wR_2 = 0.0806$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0898$, $wR_2 = 0.0887$
Absol. Strukturparameter	$-0.02(3)$
Größe und kleinste Restelektronendichte	0.545 und -0.228 e.Å ⁻³

Tabelle 6.32. Atomkoordinaten und thermische Parameter für Verbindung 27

	x	y	z	U(eq)
Cr	0.16212(12)	0.23903(10)	-1.74142(8)	0.0407(3)
S1	0.2167(2)	0.57554(16)	-1.87532(12)	0.0383(4)
O1	0.4803(5)	0.5055(4)	-2.0967(3)	0.0340(10)
O2	-0.0731(5)	0.6810(4)	-2.0893(3)	0.0379(9)
O3	-0.1521(7)	0.8857(6)	-1.9868(5)	0.0751(17)
O4	0.1011(5)	0.7855(4)	-2.3243(3)	0.0370(10)
O5	-0.0212(7)	0.6778(6)	-2.4574(4)	0.0706(14)
O6	0.5035(6)	0.5970(5)	-2.4471(3)	0.0404(11)
O7	0.4959(7)	0.8237(6)	-2.4785(5)	0.0633(13)
O8	0.8585(5)	0.2937(4)	-2.2220(3)	0.0387(9)
O9	1.1708(6)	0.3135(5)	-2.2492(4)	0.0499(11)
O13	0.1352(9)	-0.0435(6)	-1.7955(6)	0.095(2)
O12	-0.2131(7)	0.2739(5)	-1.5303(4)	0.0614(14)
O11	-0.1308(8)	0.3741(7)	-1.9286(5)	0.0820(18)
C1'	0.2667(9)	0.5372(7)	-2.0474(6)	0.0369(15)
C2'	0.1422(9)	0.6636(8)	-2.1209(6)	0.0355(16)
C3'	0.2092(9)	0.6531(7)	-2.2668(6)	0.0340(14)
C4'	0.4412(8)	0.6169(6)	-2.3086(5)	0.0304(13)
C5'	0.5455(8)	0.4836(7)	-2.2354(5)	0.0327(13)
C6'	0.7764(9)	0.4393(7)	-2.2626(6)	0.0326(14)
C21	-0.2074(9)	0.7989(8)	-2.0275(5)	0.0411(15)
C22	-0.4233(11)	0.8008(11)	-2.0163(9)	0.057(2)
C23	-0.0070(9)	0.7843(7)	-2.4186(6)	0.0459(16)
C24	-0.1067(17)	0.9312(10)	-2.4677(11)	0.072(2)

	x	y	z	U(eq)
C25	0.5317(9)	0.7068(9)	-2.5229(6)	0.0461(17)
C26	0.6069(11)	0.6680(9)	-2.6639(6)	0.072(2)
C27	1.0569(8)	0.2440(7)	-2.2175(5)	0.0376(14)
C28	1.1245(11)	0.0929(8)	-2.1721(7)	0.067(2)
C1	0.3088(8)	0.4086(6)	-1.8002(5)	0.0342(13)
C2	0.4368(8)	0.2809(6)	-1.8662(6)	0.0359(15)
C3	0.5054(9)	0.1545(8)	-1.7961(7)	0.0461(16)
C4	0.4496(11)	0.1523(9)	-1.6579(7)	0.0510(18)
C5	0.3275(10)	0.2748(8)	-1.5917(6)	0.0496(17)
C6	0.2546(10)	0.4036(8)	-1.6617(6)	0.0403(16)
C13	0.1500(11)	0.0663(9)	-1.7741(7)	0.0592(19)
C12	-0.0678(11)	0.2616(7)	-1.6122(6)	0.0470(17)
C11	-0.0168(11)	0.3213(9)	-1.8568(6)	0.061(2)

Tabelle 6.33. Wasserstoffkoordinaten und thermische Parameter für Verbindung
27

	x	y	z	U(eq)
H1'	0.240(6)	0.471(5)	-2.056(3)	0.000(11)
H2	0.474(8)	0.283(6)	-1.948(5)	0.031(16)
H2'	0.156(7)	0.723(5)	-2.104(4)	0.000(14)
H22A	-0.499(9)	0.874(7)	-1.967(6)	0.047(19)
H22B	-0.463(10)	0.807(7)	-2.103(6)	0.06(2)
H22C	-0.445(11)	0.721(8)	-2.018(6)	0.06(2)

	x	y	z	U(eq)
H24A	-0.181(10)	0.990(8)	-2.404(6)	0.05(2)
H24B	-0.128(9)	0.913(7)	-2.554(6)	0.05(2)
H24C	-0.016(13)	0.981(10)	-2.453(8)	0.10(3)
H26A	0.5075	0.6361	-2.6962	0.087
H26B	0.7396	0.5920	-2.6733	0.087
H26C	0.6230	0.7504	-2.7149	0.087
H28A	1.0965	0.0341	-2.2324	0.080
H28B	1.0490	0.0853	-2.0837	0.080
H28C	1.2721	0.0608	-2.1704	0.080
H3	0.570(8)	0.077(6)	-1.854(5)	0.039(16)
H3'	0.179(8)	0.590(7)	-2.286(5)	0.036(18)
H4	0.504(9)	0.069(8)	-1.622(6)	0.04(2)
H4'	0.473(6)	0.687(5)	-2.279(3)	0.000(10)
H5	0.287(7)	0.282(5)	-1.497(5)	0.033(13)
H5'	0.506(8)	0.423(6)	-2.260(5)	0.028(16)
H6	0.184(7)	0.475(6)	-1.625(4)	0.016(14)
H6'A	0.820(6)	0.442(5)	-2.352(4)	0.012(12)
H6'B	0.822(7)	0.497(6)	-2.216(5)	0.032(15)

Tabelle 6.34. Bindungslängen [\AA] für Verbindung 27

Cr-C13	1.810(8)	O8-C27	1.308(6)
Cr-C12	1.833(7)	O8-C6'	1.434(7)
Cr-C11	1.835(8)	O9-C27	1.205(6)
Cr-C5	2.203(6)	O13-C13	1.172(8)
Cr-C4	2.207(7)	O12-C12	1.162(7)

Cr-C6	2.209(7)	O11-C11	1.156(8)
Cr-C3	2.219(6)	C1'-C2'	1.513(9)
Cr-C2	2.235(5)	C2'-C3'	1.483(8)
Cr-C1	2.247(5)	C3'-C4'	1.511(7)
S1-C1	1.751(6)	C4'-C5'	1.509(8)
S1-C1'	1.779(6)	C5'-C6'	1.490(7)
O1-C1'	1.408(6)	C21-C22	1.478(9)
O1-C5'	1.420(6)	C23-C24	1.492(11)
O2-C21	1.341(7)	C25-C26	1.475(9)
O2-C2'	1.424(7)	C27-C28	1.489(9)
O3-C21	1.186(7)	C1-C6	1.404(7)
O4-C23	1.338(7)	C1-C2	1.414(8)
O4-C3'	1.431(7)	C2-C3	1.390(9)
O5-C23	1.201(7)	C3-C4	1.400(9)
O6-C25	1.346(7)	C4-C5	1.369(10)
O6-C4'	1.414(6)	C5-C6	1.413(9)
O7-C25	1.210(7)		

Tabelle 6.35. Bindungswinkel [°] für Verbindung 27

C13-Cr-C12	87.6(3)	C3'-C2'-C1'	113.1(5)
C13-Cr-C11	89.8(3)	O4-C3'-C2'	108.1(5)
C12-Cr-C11	87.1(3)	O4-C3'-C4'	110.9(5)
C13-Cr-C5	123.5(3)	C2'-C3'-C4'	112.6(5)
C12-Cr-C5	89.2(3)	O6-C4'-C5'	110.5(5)
C11-Cr-C5	146.4(3)	O6-C4'-C3'	111.7(4)
C13-Cr-C4	94.7(3)	C5'-C4'-C3'	108.1(4)

C12-Cr-C4	111.1(3)	O1-C5'-C6'	107.2(5)
C11-Cr-C4	161.3(2)	O1-C5'-C4'	109.7(4)
C5-Cr-C4	36.2(2)	C6'-C5'-C4'	113.9(4)
C13-Cr-C6	160.5(3)	O8-C6'-C5'	108.7(4)
C12-Cr-C6	94.7(3)	O3-C21-O2	122.3(5)
C11-Cr-C6	109.7(3)	O3-C21-C22	126.9(7)
C5-Cr-C6	37.3(2)	O2-C21-C22	110.8(6)
C4-Cr-C6	66.3(3)	O5-C23-O4	123.7(6)
C13-Cr-C3	89.7(3)	O5-C23-C24	124.9(7)
C12-Cr-C3	147.5(3)	O4-C23-C24	111.4(7)
C11-Cr-C3	125.3(3)	O7-C25-O6	122.8(6)
C5-Cr-C3	65.6(3)	O7-C25-C26	124.9(6)
C4-Cr-C3	36.9(2)	O6-C25-C26	112.3(7)
C6-Cr-C3	78.0(3)	O9-C27-O8	123.1(6)
C13-Cr-C2	112.2(3)	O9-C27-C28	124.5(6)
C12-Cr-C2	160.0(2)	O8-C27-C28	112.4(5)
C11-Cr-C2	95.6(2)	C6-C1-C2	117.8(5)
C5-Cr-C2	77.6(2)	C6-C1-S1	116.3(4)
C4-Cr-C2	65.9(2)	C2-C1-S1	125.9(4)
C6-Cr-C2	65.8(2)	C6-C1-Cr	70.2(3)
C3-Cr-C2	36.4(2)	C2-C1-Cr	71.2(3)
C13-Cr-C1	148.2(2)	S1-C1-Cr	131.3(3)
C12-Cr-C1	123.9(2)	C3-C2-C1	121.0(5)
C11-Cr-C1	88.0(2)	C3-C2-Cr	71.2(3)
C5-Cr-C1	66.7(2)	C1-C2-Cr	72.1(3)
C4-Cr-C1	78.6(2)	C2-C3-C4	120.1(6)
C6-Cr-C1	36.71(19)	C2-C3-Cr	72.4(3)
C3-Cr-C1	66.3(2)	C4-C3-Cr	71.1(4)

C2-Cr-C1	36.8(2)	C5-C4-C3	119.9(7)
C1-S1-C1'	104.2(3)	C5-C4-Cr	71.7(4)
C1'-O1-C5'	116.7(4)	C3-C4-Cr	72.1(4)
C21-O2-C2'	120.0(5)	C4-C5-C6	120.6(6)
C23-O4-C3'	118.9(5)	C4-C5-Cr	72.1(4)
C25-O6-C4'	118.5(5)	C6-C5-Cr	71.6(3)
C27-O8-C6'	117.0(5)	C1-C6-C5	120.5(6)
O1-C1'-C2'	110.3(4)	C1-C6-Cr	73.1(3)
O1-C1'-S1	109.2(4)	C5-C6-Cr	71.1(4)
C2'-C1'-S1	110.0(4)	O13-C13-Cr	177.7(7)
O2-C2'-C3'	108.9(5)	O12-C12-Cr	179.1(6)
O2-C2'-C1'	110.8(5)	O11-C11-Cr	179.3(7)

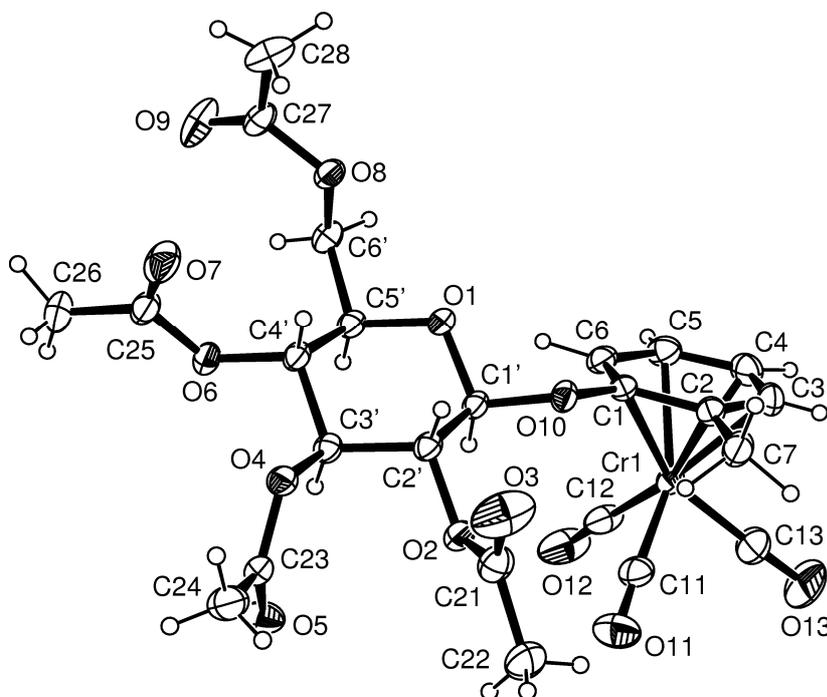
6.8 Kristallstrukturdaten Verbindung **29a**

Abbildung 6.8. ORTEP-Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **29a**, Wasserstoffatome sind nicht beziffert

Formel	$C_{24} H_{26} Cr O_{13}$
Formelmass [g/mol]	574.45
Temperatur	220(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2

Einheitszelle	$a = 2479.8(4)$ pm, $\alpha = 90^\circ$ $b = 862.75(8)$ pm, $\beta = 117.66(2)^\circ$ $c = 1360.2(2)$ pm, $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumem	$2.5774(6)$ nm ³
Formeleinheiten pro Zelle	4
Dichte (berechnet)	1.480 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.511 mm ⁻¹
F(000)	1192
Kristallabmessung	$0.28 \times 0.20 \times 0.18$ mm ³
Messbereich	$2.54^\circ \leq \theta \leq 26.00^\circ$
Bereich der Indizes	$-30 \leq h \leq 30$, $-10 \leq k \leq 10$, $-16 \leq l \leq 16$
Gemessene Reflexe	15530
Unabhängige Reflexe	5048 [$R_{int} = 0.0332$]
Vollständigkeit zu $\Theta = 26.00^\circ$	99.5 %
Absorptionskorrektur	Keine
Methode der Strukturverfeinerung	Kleinste Quadrateverfeinerung (Vollmatrix) an F^2
Daten / Restraints / Parameter	5048 / 1 / 447
Goof	0.952
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0326$, $wR_2 = 0.0718$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0400$, $wR_2 = 0.0747$
Absol. Strukturparameter	$-0.01(1)$
Größte und kleinste Restelektronendichte	0.420 und -0.206 e.Å ⁻³

Tabelle 6.37. Atomkoordinaten und thermische Parameter für Verbindung 29a

	x	y	z	U(eq)
Cr1	0.988461(15)	1.02780(5)	0.76043(3)	0.03806(10)
O1	1.15235(6)	1.0072(2)	0.66800(12)	0.0348(4)
O10	1.07285(7)	0.8645(2)	0.65923(13)	0.0354(4)
O2	1.15328(7)	0.6715(2)	0.82846(14)	0.0378(4)
O4	1.27007(7)	0.6560(2)	0.84061(13)	0.0364(4)
O6	1.31707(7)	0.9576(2)	0.82265(14)	0.0417(4)
O8	1.22464(7)	1.1051(2)	0.56633(14)	0.0401(4)
O3	1.13022(16)	0.4705(3)	0.7137(2)	0.0921(9)
O5	1.28806(9)	0.6388(2)	1.01816(15)	0.0528(5)
O7	1.34081(9)	0.8639(3)	0.6939(2)	0.0612(6)
O9	1.31280(10)	1.2151(3)	0.5984(2)	0.0691(7)
O11	1.04198(13)	0.7498(3)	0.9000(2)	0.0772(7)
O13	0.88808(12)	1.0025(6)	0.8198(3)	0.1255(14)
O12	1.05848(15)	1.2098(4)	0.9676(2)	0.0944(10)
C1'	1.13306(9)	0.9093(3)	0.72913(19)	0.0316(5)
C2'	1.17043(10)	0.7624(3)	0.76056(19)	0.0327(5)
C3'	1.23787(10)	0.7990(3)	0.8249(2)	0.0327(5)
C4'	1.25499(9)	0.9099(3)	0.7585(2)	0.0336(5)
C5'	1.21479(9)	1.0528(3)	0.73137(19)	0.0347(5)
C6'	1.22755(13)	1.1734(3)	0.6647(2)	0.0406(6)
C21	1.13380(10)	0.5258(4)	0.7965(2)	0.0478(5)
C22	1.11812(18)	0.4502(5)	0.8766(4)	0.0629(8)
C23	1.28910(10)	0.5824(3)	0.9390(2)	0.0377(6)
C24	1.30931(17)	0.4230(4)	0.9337(3)	0.0534(7)

	x	y	z	U(eq)
C25	1.35562(11)	0.9303(3)	0.7792(3)	0.0462(6)
C26	1.41635(13)	1.0007(6)	0.8508(3)	0.0702(11)
C27	1.27052(11)	1.1348(3)	0.5423(2)	0.0421(6)
C28	1.2614(2)	1.0541(5)	0.4399(3)	0.0664(10)
C1	1.02660(10)	0.9620(3)	0.64547(19)	0.0338(5)
C6	1.03377(12)	1.1199(3)	0.6637(2)	0.0401(6)
C5	0.98290(13)	1.2123(4)	0.6433(3)	0.0473(7)
C4	0.92568(13)	1.1463(4)	0.6048(2)	0.0512(7)
C3	0.91942(11)	0.9853(4)	0.5881(2)	0.0456(7)
C2	0.96883(11)	0.8902(3)	0.6095(2)	0.0398(6)
C7	0.96124(12)	0.7188(4)	0.5948(3)	0.0472(6)
C11	1.02233(13)	0.8575(4)	0.8473(2)	0.0496(7)
C13	0.92722(12)	1.0123(6)	0.7991(3)	0.0682(9)
C12	1.03142(16)	1.1438(4)	0.8863(3)	0.0578(8)

Tabelle 6.38. Wasserstoffkoordinaten und thermische Parameter für Verbindung 29a

	x	y	z	U(eq)
H1'	1.1370(9)	0.954(3)	0.797(2)	0.023(5)
H2'	1.1615(10)	0.720(3)	0.695(2)	0.024(6)
H22A	1.1210(18)	0.353(6)	0.877(4)	0.085(13)
H22B	1.081(2)	0.469(5)	0.862(4)	0.096(15)
H22C	1.1412(18)	0.482(5)	0.945(4)	0.080(13)
H24A	1.3144(17)	0.400(5)	0.873(4)	0.078(12)

	x	y	z	U(eq)
H24B	1.347(2)	0.412(6)	0.984(4)	0.107(16)
H24C	1.289(3)	0.357(8)	0.938(5)	0.15(2)
H26A	1.4408(16)	1.003(5)	0.810(3)	0.082(11)
H26B	1.429(2)	1.049(7)	0.923(5)	0.135(19)
H26C	1.436(3)	0.935(7)	0.877(5)	0.13(2)
H28A	1.224(2)	1.093(5)	0.382(4)	0.095(15)
H28B	1.256(2)	0.962(6)	0.449(4)	0.103(17)
H28C	1.295(2)	1.061(6)	0.437(4)	0.110(16)
H3	0.8862(15)	0.955(4)	0.571(3)	0.058(9)
H3'	1.2477(10)	0.841(3)	0.895(2)	0.025(6)
H4	0.8899(14)	1.193(4)	0.593(2)	0.055(8)
H4'	1.2494(12)	0.865(3)	0.694(2)	0.031(7)
H5	0.9895(13)	1.313(4)	0.659(3)	0.050(9)
H5'	1.2217(10)	1.094(3)	0.798(2)	0.022(5)
H6	1.0746(12)	1.174(3)	0.686(2)	0.039(7)
H6'A	1.2626(14)	1.203(4)	0.705(3)	0.043(8)
H6'B	1.1962(13)	1.250(3)	0.640(2)	0.045(7)
H7A	0.9278(15)	0.673(4)	0.610(3)	0.067(9)
H7B	1.0006(16)	0.662(4)	0.653(3)	0.073(10)
H7C	0.9532(17)	0.680(5)	0.523(4)	0.094(13)

Tabelle 6.39. Bindungslängen [Å] für Verbindung 29a

Cr1 - C13	1.828(3)	O5 - C23	1.192(3)
Cr1 - C11	1.827(3)	O7 - C25	1.189(4)
Cr1 - C12	1.836(3)	O9 - C27	1.191(3)

Cr1 - C3	2.198(3)	O11 - C11	1.136(4)
Cr1 - C5	2.211(3)	O13 - C13	1.133(4)
Cr1 - C4	2.212(3)	O12 - C12	1.144(4)
Cr1 - C2	2.221(3)	C1' - C2'	1.510(3)
Cr1 - C6	2.236(3)	C2' - C3'	1.518(3)
Cr1 - C1	2.244(2)	C3' - C4'	1.505(3)
O1 - C1'	1.415(3)	C4' - C5'	1.519(3)
O1 - C5'	1.434(3)	C5' - C6'	1.507(4)
O10 - C1	1.363(3)	C21 - C22	1.469(5)
O10 - C1'	1.402(3)	C23 - C24	1.478(4)
O2 - C21	1.345(4)	C25 - C26	1.491(4)
O2 - C2'	1.419(3)	C27 - C28	1.478(5)
O4 - C23	1.353(3)	C1 - C6	1.382(4)
O4 - C3'	1.431(3)	C1 - C2	1.423(3)
O6 - C25	1.358(3)	C6 - C5	1.406(4)
O6 - C4'	1.433(3)	C5 - C4	1.386(4)
O8 - C27	1.346(3)	C4 - C3	1.404(5)
O8 - C6'	1.433(3)	C3 - C2	1.389(4)
O3 - C21	1.187(4)	C2 - C7	1.493(4)

Tabelle 6.40. Bindungswinkel [°] für Verbindung 29a

C13 - Cr1 - C11	87.08(17)	O4 - C3' - C2'	107.21(19)
C13 - Cr1 - C12	88.39(16)	C4' - C3' - C2'	109.20(19)
C11 - Cr1 - C12	86.67(16)	O6 - C4' - C3'	109.87(19)
C13 - Cr1 - C3	87.38(12)	O6 - C4' - C5'	108.25(19)
C11 - Cr1 - C3	116.87(13)	C3' - C4' - C5'	109.00(18)
C12 - Cr1 - C3	155.80(14)	O1 - C5' - C6'	107.31(19)

6.8 Kristallstrukturdaten Verbindung **29a**

C13 - Cr1 - C5	118.55(15)	O1 - C5' - C4'	109.09(19)
C11 - Cr1 - C5	154.30(11)	C6' - C5' - C4'	114.15(19)
C12 - Cr1 - C5	95.42(13)	O8 - C6' - C5'	110.2(2)
C3 - Cr1 - C5	66.08(11)	O3 - C21 - O2	122.7(3)
C13 - Cr1 - C4	89.98(14)	O3 - C21 - C22	126.6(4)
C11 - Cr1 - C4	153.98(13)	O2 - C21 - C22	110.8(3)
C12 - Cr1 - C4	119.10(14)	O5 - C23 - O4	123.9(2)
C3 - Cr1 - C4	37.12(13)	O5 - C23 - C24	125.1(3)
C5 - Cr1 - C4	36.54(11)	O4 - C23 - C24	111.0(2)
C13 - Cr1 - C2	111.82(14)	O7 - C25 - O6	123.2(2)
C11 - Cr1 - C2	90.32(12)	O7 - C25 - C26	126.5(3)
C12 - Cr1 - C2	159.40(12)	O6 - C25 - C26	110.3(3)
C3 - Cr1 - C2	36.63(10)	O9 - C27 - O8	123.2(3)
C5 - Cr1 - C2	78.75(12)	O9 - C27 - C28	125.5(3)
C4 - Cr1 - C2	66.87(11)	O8 - C27 - C28	111.3(3)
C13 - Cr1 - C6	155.07(14)	O10 - C1 - C6	123.6(2)
C11 - Cr1 - C6	117.43(12)	O10 - C1 - C2	115.3(2)
C12 - Cr1 - C6	97.01(12)	C6 - C1 - C2	121.1(2)
C3 - Cr1 - C6	77.72(10)	O10 - C1 - Cr1	131.32(16)
C5 - Cr1 - C6	36.87(10)	C6 - C1 - Cr1	71.70(17)
C4 - Cr1 - C6	66.11(10)	C2 - C1 - Cr1	70.56(14)
C2 - Cr1 - C6	66.45(10)	C1 - C6 - C5	119.6(3)
C13 - Cr1 - C1	148.98(14)	C1 - C6 - Cr1	72.37(17)
C11 - Cr1 - C1	91.78(11)	C5 - C6 - Cr1	70.61(17)
C12 - Cr1 - C1	122.51(12)	C4 - C5 - C6	120.6(3)
C3 - Cr1 - C1	65.58(9)	C4 - C5 - Cr1	71.76(18)
C5 - Cr1 - C1	65.50(10)	C6 - C5 - Cr1	72.52(16)
C4 - Cr1 - C1	77.69(10)	C5 - C4 - C3	119.0(3)

C2 - Cr1 - C1	37.16(9)	C5 - C4 - Cr1	71.70(16)
C6 - Cr1 - C1	35.93(9)	C3 - C4 - Cr1	70.91(17)
C1' - O1 - C5'	112.07(16)	C2 - C3 - C4	122.0(3)
C1 - O10 - C1'	119.09(19)	C2 - C3 - Cr1	72.60(15)
C21 - O2 - C2'	118.5(2)	C4 - C3 - Cr1	71.96(17)
C23 - O4 - C3'	117.82(19)	C3 - C2 - C1	117.7(3)
C25 - O6 - C4'	117.4(2)	C3 - C2 - C7	120.9(2)
C27 - O8 - C6'	117.8(2)	C1 - C2 - C7	121.4(2)
O10 - C1' - O1	108.08(18)	C3 - C2 - Cr1	70.77(16)
O10 - C1' - C2'	106.32(19)	C1 - C2 - Cr1	72.28(14)
O1 - C1' - C2'	109.68(17)	C7 - C2 - Cr1	127.81(19)
O2 - C2' - C1'	108.55(18)	O11 - C11 - Cr1	178.2(3)
O2 - C2' - C3'	108.85(18)	O13 - C13 - Cr1	178.0(3)
C1' - C2' - C3'	110.84(19)	O12 - C12 - Cr1	176.7(3)
O4 - C3' - C4'	110.17(18)		

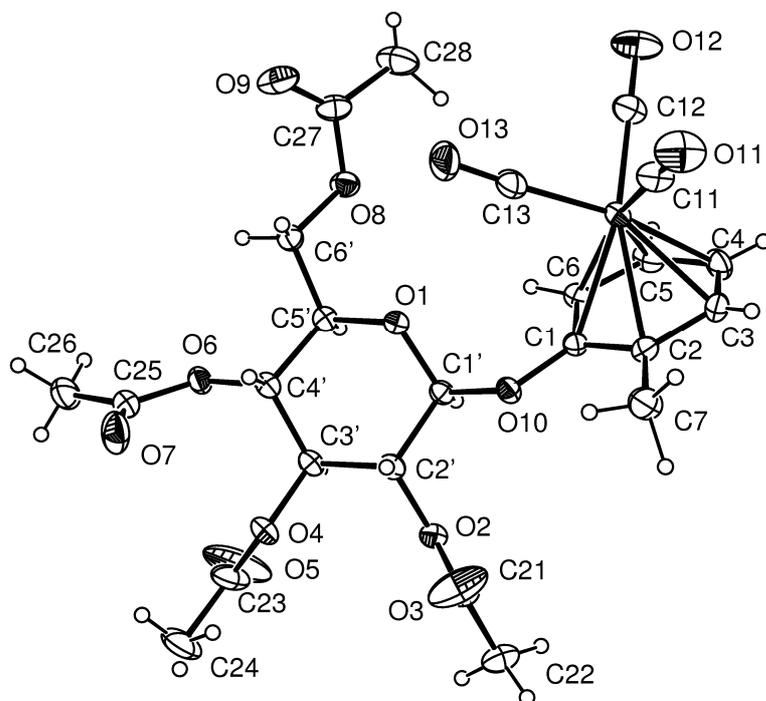
6.9 Kristallstrukturdaten Verbindung **29b**

Abbildung 6.9. ORTEP-Plot der asymmetrischen Einheit von Verbindung **29b**,
Wasserstoffatome sind nicht beziffert

Formel	$C_{24} H_{26} Cr O_{13}$
Formelmasse [g/mol]	574.45
Temperatur	220(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P1

Einheitszelle	$a = 667.4(1) \text{ pm}$, $\alpha = 91.08(2)^\circ$ $b = 977.3(1) \text{ pm}$, $\beta = 100.89(2)^\circ$ $c = 1059.3(2) \text{ pm}$, $\gamma = 104.35(2)^\circ$
Zellvolumem	$0.65572(17) \text{ nm}^3$
Formeleinheiten pro Zelle	1
Dichte (berechnet)	1.455 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	0.502 mm^{-1}
F(000)	298
Kristallabmessungen	$0.60 \times 0.14 \times 0.12 \text{ mm}^3$
Messbereich	$2.81^\circ \leq \theta \leq 25.95^\circ$
Bereich der Indizes	$-8 \leq h \leq 8$, $-12 \leq k \leq 11$, $-12 \leq l \leq 12$
Gemessene Reflexe	7846
Unabhängige Reflexe	4766 [$R_{int} = 0.0448$]
Vollständigkeit zu $\Theta = 25.95^\circ$	93.6 %
Absorptionskorrektur	Keine
Methode der Strukturverfeinerung	Kleinste Quadrateverfeinerung (Vollmatrix) an F^2
Daten / Restraints / Parameter	4766 / 3 / 447
Goof	1.022
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0407$, $wR_2 = 0.0947$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0432$, $wR_2 = 0.0957$
Absol. Strukturparameter	$-0.01(2)$
Größte und kleinste Restelektronendichte	0.498 und $-0.235 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$

Tabelle 6.42. Atomkoordinaten und thermische Parameter für Verbindung 29b

	x	y	z	U(eq)
Cr1	-0.00708(5)	-0.07558(4)	0.30633(4)	0.03063(13)
O1	-0.1028(3)	-0.3081(2)	-0.0355(2)	0.0297(5)
O10	0.1175(3)	-0.3344(2)	0.14606(19)	0.0294(4)
O2	0.3120(3)	-0.4908(2)	-0.0073(2)	0.0310(5)
O4	0.0139(4)	-0.6440(2)	-0.2156(2)	0.0362(5)
O6	-0.2322(4)	-0.4663(2)	-0.36292(19)	0.0346(5)
O8	-0.3065(4)	-0.1193(2)	-0.1648(2)	0.0378(5)
O3	0.2357(5)	-0.6534(4)	0.1314(4)	0.0877(13)
O5	0.1954(10)	-0.5848(4)	-0.3698(4)	0.121(2)
O7	-0.4130(5)	-0.6945(3)	-0.3767(3)	0.0623(8)
O9	-0.6481(5)	-0.1285(3)	-0.1977(3)	0.0605(7)
O11	-0.2452(6)	-0.1648(4)	0.5143(3)	0.0730(9)
O13	-0.4052(5)	-0.2059(4)	0.1164(3)	0.0742(9)
O12	-0.1682(6)	0.1830(3)	0.2974(4)	0.0792(11)
C1'	0.0956(5)	-0.3328(3)	0.0118(3)	0.0264(6)
C2'	0.1007(5)	-0.4782(3)	-0.0372(3)	0.0290(6)
C3'	0.0285(6)	-0.4980(3)	-0.1828(3)	0.0302(7)
C4'	-0.1798(5)	-0.4634(3)	-0.2257(3)	0.0305(6)
C5'	-0.1578(5)	-0.3127(3)	-0.1727(3)	0.0284(6)
C6'	-0.3586(5)	-0.2677(3)	-0.2047(3)	0.0332(6)
C21	0.3590(6)	-0.5846(4)	0.0762(4)	0.0415(8)
C22	0.5826(7)	-0.5841(5)	0.0918(5)	0.0491(9)
C23	0.1054(7)	-0.6738(4)	-0.3116(4)	0.0545(11)
C24	0.0674(14)	-0.8296(6)	-0.3350(7)	0.0707(18)

	x	y	z	U(eq)
C25	-0.3568(6)	-0.5901(4)	-0.4283(4)	0.0415(8)
C26	-0.3987(9)	-0.5737(5)	-0.5684(4)	0.0563(11)
C27	-0.4670(6)	-0.0640(4)	-0.1618(3)	0.0420(9)
C28	-0.3934(10)	0.0867(5)	-0.1070(6)	0.0665(13)
C1	0.1765(4)	-0.2092(3)	0.2196(3)	0.0276(6)
C6	0.2039(5)	-0.0753(3)	0.1688(3)	0.0324(6)
C5	0.2827(5)	0.0468(3)	0.2534(4)	0.0411(7)
C4	0.3260(6)	0.0365(4)	0.3864(4)	0.0440(8)
C3	0.2818(6)	-0.0959(4)	0.4343(4)	0.0404(7)
C2	0.2080(5)	-0.2220(3)	0.3540(3)	0.0340(7)
C7	0.1755(8)	-0.3632(4)	0.4100(4)	0.0491(9)
C11	-0.1542(6)	-0.1311(4)	0.4346(4)	0.0472(9)
C13	-0.2492(6)	-0.1585(4)	0.1888(4)	0.0468(9)
C12	-0.1056(7)	0.0847(4)	0.3005(4)	0.0473(9)

Tabelle 6.43. Wasserstoffkoordinaten und thermische Parameter für Verbindung 29b

	x	y	z	U(eq)
H1'	0.200(5)	-0.278(3)	-0.011(3)	0.016(7)
H2'	0.016(5)	-0.539(3)	0.004(3)	0.017(7)
H22A	0.681(10)	-0.502(7)	0.118(6)	0.078(16)
H22B	0.596(8)	-0.611(5)	0.017(5)	0.069(15)
H22C	0.632(8)	-0.635(5)	0.152(5)	0.061(13)
H24A	-0.079(12)	-0.857(6)	-0.358(6)	0.077(18)

	x	y	z	U(eq)
H24B	0.132(9)	-0.841(6)	-0.357(5)	0.044(17)
H24C	0.06(3)	-0.820(18)	-0.266(19)	0.27(8)
H26A	-0.371(8)	-0.479(6)	-0.585(5)	0.068(14)
H26B	-0.369(10)	-0.637(7)	-0.606(6)	0.085(18)
H26C	-0.562(12)	-0.617(7)	-0.595(7)	0.10(2)
H28A	-0.482(10)	0.113(6)	-0.100(5)	0.072(17)
H28B	-0.242(12)	0.101(7)	-0.064(6)	0.096(19)
H28C	-0.339(8)	0.139(5)	-0.156(5)	0.055(13)
H3	0.289(8)	-0.111(5)	0.503(5)	0.057(14)
H3'	0.122(6)	-0.447(4)	-0.216(3)	0.027(8)
H4	0.376(6)	0.111(4)	0.439(4)	0.031(8)
H4'	-0.297(5)	-0.529(3)	-0.196(3)	0.026(8)
H5	0.308(7)	0.136(5)	0.224(4)	0.054(11)
H5'	-0.053(5)	-0.257(3)	-0.199(3)	0.020(7)
H6	0.164(5)	-0.066(3)	0.079(3)	0.019(7)
H6'A	-0.408(5)	-0.286(3)	-0.288(4)	0.024(7)
H6'B	-0.459(6)	-0.319(3)	-0.166(3)	0.027(8)
H7A	0.122(9)	-0.357(6)	0.477(6)	0.084(17)
H7B	0.304(8)	-0.408(5)	0.431(5)	0.063(13)
H7C	0.083(10)	-0.433(6)	0.351(6)	0.084(17)

Tabelle 6.44. Bindungslängen [Å] für Verbindung 29b

Cr1 - C13	1.836(4)	O5 - C23	1.182(5)
Cr1 - C11	1.836(3)	O7 - C25	1.179(5)
Cr1 - C12	1.841(3)	O9 - C27	1.201(5)

Cr1 - C5	2.185(3)	O11 - C11	1.138(4)
Cr1 - C3	2.192(4)	O13 - C13	1.155(5)
Cr1 - C6	2.209(3)	O12 - C12	1.137(4)
Cr1 - C4	2.215(4)	C1' - C2'	1.515(4)
Cr1 - C2	2.265(3)	C2' - C3'	1.519(4)
Cr1 - C1	2.286(3)	C3' - C4'	1.501(5)
O1 - C1'	1.405(4)	C4' - C5'	1.528(4)
O1 - C5'	1.428(4)	C5' - C6'	1.493(4)
O10 - C1	1.366(3)	C21 - C22	1.469(6)
O10 - C1'	1.402(3)	C23 - C24	1.489(7)
O2 - C21	1.338(4)	C25 - C26	1.476(6)
O2 - C2'	1.422(4)	C27 - C28	1.500(6)
O4 - C23	1.343(4)	C1 - C6	1.407(4)
O4 - C3'	1.437(3)	C1 - C2	1.411(4)
O6 - C25	1.373(4)	C6 - C5	1.405(4)
O6 - C4'	1.428(4)	C5 - C4	1.395(6)
O8 - C27	1.318(4)	C4 - C3	1.382(6)
O8 - C6'	1.441(4)	C3 - C2	1.409(5)
O3 - C21	1.181(5)	C2 - C7	1.496(5)

Tabelle 6.45. Bindungswinkel [°] für Verbindung 29b

C13 - Cr1 - C11	88.09(18)	O4 - C3' - C2'	105.4(2)
C13 - Cr1 - C12	86.13(18)	C4' - C3' - C2'	111.6(2)
C11 - Cr1 - C12	87.97(16)	O6 - C4' - C3'	110.6(2)
C13 - Cr1 - C5	123.70(16)	O6 - C4' - C5'	107.7(2)
C11 - Cr1 - C5	147.82(17)	C3' - C4' - C5'	107.9(2)
C12 - Cr1 - C5	89.25(15)	O1 - C5' - C6'	106.6(2)

6.9 Kristallstrukturdaten Verbindung **29b**

C13 - Cr1 - C3	149.03(15)	O1 - C5' - C4'	108.2(2)
C11 - Cr1 - C3	89.39(16)	C6' - C5' - C4'	113.0(3)
C12 - Cr1 - C3	124.63(17)	O8 - C6' - C5'	106.4(3)
C5 - Cr1 - C3	66.23(15)	O3 - C21 - O2	123.2(4)
C13 - Cr1 - C6	94.47(14)	O3 - C21 - C22	126.1(3)
C11 - Cr1 - C6	160.34(13)	O2 - C21 - C22	110.6(3)
C12 - Cr1 - C6	111.64(14)	O5 - C23 - O4	122.5(3)
C5 - Cr1 - C6	37.31(12)	O5 - C23 - C24	126.9(4)
C3 - Cr1 - C6	78.42(13)	O4 - C23 - C24	110.5(4)
C13 - Cr1 - C4	160.37(14)	O7 - C25 - O6	122.9(3)
C11 - Cr1 - C4	111.52(17)	O7 - C25 - C26	126.3(4)
C12 - Cr1 - C4	95.27(17)	O6 - C25 - C26	110.6(3)
C5 - Cr1 - C4	36.95(15)	O9 - C27 - O8	123.4(3)
C3 - Cr1 - C4	36.56(15)	O9 - C27 - C28	125.2(4)
C6 - Cr1 - C4	66.77(13)	O8 - C27 - C28	111.4(4)
C13 - Cr1 - C2	112.74(14)	O10 - C1 - C6	124.0(3)
C11 - Cr1 - C2	94.62(14)	O10 - C1 - C2	115.2(2)
C12 - Cr1 - C2	161.00(15)	C6 - C1 - C2	120.8(3)
C5 - Cr1 - C2	78.55(12)	O10 - C1 - Cr1	133.4(2)
C3 - Cr1 - C2	36.80(12)	C6 - C1 - Cr1	68.81(16)
C6 - Cr1 - C2	66.41(11)	C2 - C1 - Cr1	71.15(16)
C4 - Cr1 - C2	66.26(13)	C5 - C6 - C1	119.2(3)
C13 - Cr1 - C1	91.26(13)	C5 - C6 - Cr1	70.41(18)
C11 - Cr1 - C1	124.14(13)	C1 - C6 - Cr1	74.75(16)
C12 - Cr1 - C1	147.72(14)	C4 - C5 - C6	120.8(3)
C5 - Cr1 - C1	65.67(11)	C4 - C5 - Cr1	72.7(2)
C3 - Cr1 - C1	65.07(12)	C6 - C5 - Cr1	72.28(18)
C6 - Cr1 - C1	36.44(10)	C3 - C4 - C5	118.9(3)

C4 - Cr1 - C1	77.10(12)	C3 - C4 - Cr1	70.8(2)
C2 - Cr1 - C1	36.12(11)	C5 - C4 - Cr1	70.4(2)
C1' - O1 - C5'	114.1(2)	C4 - C3 - C2	122.6(3)
C1 - O10 - C1'	119.5(2)	C4 - C3 - Cr1	72.6(2)
C21 - O2 - C2'	118.9(2)	C2 - C3 - Cr1	74.4(2)
C23 - O4 - C3'	118.1(3)	C3 - C2 - C1	117.4(3)
C25 - O6 - C4'	117.8(2)	C3 - C2 - C7	120.8(3)
C27 - O8 - C6'	116.3(3)	C1 - C2 - C7	121.7(3)
O10 - C1' - O1	106.5(2)	C3 - C2 - Cr1	68.77(19)
O10 - C1' - C2'	106.9(2)	C1 - C2 - Cr1	72.72(17)
O1 - C1' - C2'	110.2(2)	C7 - C2 - Cr1	132.0(3)
O2 - C2' - C1'	108.9(2)	O11 - C11 - Cr1	179.6(3)
O2 - C2' - C3'	107.6(2)	O13 - C13 - Cr1	177.0(3)
C1' - C2' - C3'	110.6(2)	O12 - C12 - Cr1	179.3(4)
O4 - C3' - C4'	111.3(3)		

6.10 Bezifferung der Verbindungen

- 1 1,2,3,4,6-Penta-*O*-acetyl-D-glucopyranose
- 2 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosylbromid
- 3 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- α -D-mannopyranosylbromid
- 4 3,4,6-Tri-*O*-acetyl-1,2-*O*-(1-phenoxy)-ethyliden- α -D-mannopyranose
- 5 2-(2',3',4',6'-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyloxy)-pyridin
- 6 Tricarbonyl[(2',3',4',6'-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyloxymethyl)- η^6 -benzol]chrom
- 7 Tricarbonyl[(2',3',4',6'-tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosyloxymethyl)- η^6 -benzol]chrom
- 8 Tricarbonyl[(2',3',4',6'-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyloxy)- η^6 -benzol]chrom
- 9 Tricarbonyl[(2',3',4',6'-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)- η^6 -benzol]chrom
- 10 Phenyl-2',3',4',6'-tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosid
- 11 Tricarbonyl[(2',3',4',6'-tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosyloxy)- η^6 -benzol]chrom
- 12 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-1-benzoyl- β -D-glucopyranose
- 13 Tricarbonyl[(2',3',4',6'-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyloxycarbonyl)- η^6 -benzol]chrom
- 14 Tricarbonyl[(β -D-glucopyranosyloxy)- η^6 -benzol]chrom
- 15 Phenyl-2',3',4',6'-tetra-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid
- 16 Tricarbonyl[(2',3',4',6'-tetra-*O*-methyl- β -D-glucopyranosyloxy)- η^6 -benzol]chrom
- 17 Tricarbonyl[(2',3',4',6'-tetra-*O*-acetyl- α -D-mannopyranosyloxy)- η^6 -benzol]chrom
- 18 6-*tert.*-Butyl-2-hydroxypyridin
- 19 2-(2',3',4',6'-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyloxy)-6-*tert.*-butylpyridin

- 20 6-*tert.*-Butyl-3-cyano-2-hydroxypyridin
- 20a 6-*tert.*-Butyl-3-cyano-2-hydroxypyridin-Silber
- 21 2-(2',3',4',6'-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyloxy)-6-*tert.*-butyl-3-cyanopyridin
- 22 6-*tert.*-Butyl-2-hydroxy-3-pyridincarbonsäureethylester
- 22a 6-*tert.*-Butyl-3-ethoxycarbonyl-2-hydroxypyridin-Silber
- 23 2-(2',3',4',6'-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyloxy)-6-*tert.*-butyl-3-ethoxycarbonylpyridin
- 24 N-Phenyl-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-D-glucopyranosylamin
- 25 Tricarbonyl{[N-(2',3',4',6'-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)]- η^6 -anilin}chrom
- 26 Phenyl-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-1-thio- β -D-glucopyranosid
- 27 Tricarbonyl{[2-(2',3',4',6'-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosylthio)- η^6 -benzol]chrom
- 28 *o*-Cresyl-2',3',4',6'-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosid
- 29a (*pR*)-Tricarbonyl{[2-(2',3',4',6'-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyloxy)]- η^6 -toluol}chrom
- 29b (*pS*)-Tricarbonyl{[2-(2',3',4',6'-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyloxy)]- η^6 -toluol}chrom
- 30 2-(2',3',4',6'-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyloxymethyl)-toluol
- 31 Tricarbonyl{[2-(2',3',4',6'-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyloxymethyl)]- η^6 -toluol}chrom
- 32 2-(2',3',4',6'-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-toluol
- 33 Tricarbonyl{[2-(2',3',4',6'-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)]- η^6 -toluol}chrom
- 34 *o*-Cresyl- β -D-glucopyranose
- 35 Pivaloylchlorid
- 36 2-(2',3',4',6'-Tetra-*O*-pivaloyl- β -D-glucopyranosyloxymethyl)-toluol

- 37 *o*-*tert*-Butylphenol
- 38 1-(2',3',4',6'-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyloxy)-2-*tert*-butylbenzol
- 39 2-(2,2,2-Trichlorethoxycarbonylamino)-2-desoxy-D-glucose
- 40 2-(2,2,2-Trichlorethoxycarbonylamino)-ethanol
- 41 [2-N-(2,2,2-Trichlorethoxycarbonyl)-ethyl]-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-(2,2,2-trichlorethoxycarbonylamino)-2-desoxy- β -D-glucopyranosid
- 42 (2-Aminoethyl)-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-amino-2-desoxy-D-glucopyranosid
- 43 2-Hydroxypyridin
- 44 N-(3',4',6'-Tri-*O*-acetyl-2'-(2,2,2-trichlorethoxycarbonylamino)-2'-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-2-pyridon
- 45 [N-(3',4',6'-Tri-*O*-acetyl-2'-amino-2'-desoxy)- β -D-glucopyranosyl]-2-pyridon
- 46 2-(3',4',6'-Tri-*O*-acetyl-2'-(2,2,2-trichlorethoxycarbonylamino)-2'-desoxy- β -D-glucopyranosyloxy)-pyridin
- 47 2-(3',4',6'-Tri-*O*-acetyl-2'-amino-2'-desoxy- β -D-glucopyranosyloxy)-pyridin
- 48 Brenzkatechin
- 49 2-(3',4',6'-Tri-*O*-acetyl-2'-(2,2,2-trichlorethoxycarbonylamino)-2'-desoxy- α -D-glucopyranosyloxy)-phenol
- 50 2-(3',4',6'-Tri-*O*-acetyl-2'-(2,2,2-trichlorethoxycarbonylamino)-2'-desoxy- β -D-glucopyranosyloxy)-phenol
- 51 2-(3',4',6'-Tri-*O*-acetyl-2'-amino-2'-desoxy- α -D-glucopyranosyloxy)-phenol
- 52 2-(3',4',6'-Tri-*O*-acetyl-2'-amino-2'-desoxy- β -D-glucopyranosyloxy)-phenol
- 53 2,6-Bis(2'-pyridyl)-4-pyridon (Hydroxyterpyridin)
- 54 4-(2',3',4',6'-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyloxy)-2,6-di-2-pyridyl-pyridin
- 55 Bis-[4-(2'',3'',4'',6''-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyloxy)-2,6-di-2-pyridyl-pyridin]-Zink(II)-bis-trifluormethansulfonat
- 56 [4-(2'',3'',4'',6''-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyloxy)-2,6-di-2-pyridyl-pyridin]-Quecksilber(II)-dibromid
- 57 Phenyl-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-mannopyranosid

- 58 Tricarbonyl[(2',3',4',6'-tetra-*O*-acetyl- β -D-mannopyranosyloxy)- η^6 -benzozol]chrom
- 59 1,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-2-(2,2,2-trichlorethoxycarbonylamino)-2-desoxy- β -D-glucopyranose

6.11 Abkürzungen

Abb.	Abbildung
ACN	Acetonitril
arom.	aromatisch
ATR	Attenuated Total Reflection
ber.	berechnet
bs	breites Singulett
BTEAB	Benzyltriethylammoniumbromid
Bu ₂ O	Di-n-butylether
bzw.	beziehungsweise
chem.	chemisch
COSY	Correlated Spectroscopy
CSD	Cambridge Structural Database
d	Dublett
dd	Dublett vom Dublett
ddd	Dublett vom Dublett vom Dublett
DIPE	Diisopropylether
DMD	Dimethyldioxiran
DMSO	Dimethylsulfoxid
EE	Essigsäureethylester
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
FAB	Fast Atom Bombardement
g	Gramm
gef.	gefunden
ges.	gesättigt

GooF	Goodness-of-fit on F ²
h	Stunde
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HOAc	Essigsäure
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
Hz	Hertz
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K	Kelvin
Kap.	Kapitel
kat.	katalytisch
konz.	konzentriert
l	Liter
Lsg.	Lösung
μ	Micro
M	molar
m	Multipllett
m/z	Masse pro Ladung
max.	maximal
MeLi	Methylithium
MeOH	Methanol
mg	Milligramm
ml	Milliliter
mmol	Millimol
N	normal
NaOMe	Natriummethanolat
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NMR	Nuclear Magnetic Resonance

<i>o</i>	ortho
PE	Petrolether 60-95 °C
Ph	Phenyl
Piv.	Pivaloyl
ppm	parts per million
psi	pound-force per square inch
quant.	quantitativ
RF	Rückfluss
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Smp.	Schmelzpunkt
SN _{ar}	Nucleophile aromatische Substitution
sog.	sogenannt
Tab.	Tabelle
<i>tert.</i>	tertiär
<i>tert.</i> -BuLi	<i>tert.</i> -Butyllithium
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
Triflat	Trifluormethansulfonat
Troc	Trichlorethoxycarbonyl
ÜM	Übergangsmetall
UV	Ultraviolett
VSEPR	Valence Shell Electron Pair Repulsion

7 Literaturverzeichnis

1. H. U. Blaser, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 935–952.
2. R. I. Hollingsworth, G. Wang, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 4267–4282.
3. Y. A. Zhdanov, Y. E. Alekseev, *Russ. Chem. Rev.*, **2002**, 71, 969–980.
4. M. Dieguez, O. Pamies, A. Ruiz, Y. Diaz, S. Castillon, C. Claver, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 2165–2192.
5. M. Dieguez, O. Pamies, C. Claver, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 3189–3215.
6. T. Tanase, K. Mano, Y. Yamamoto, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 3995–4003.
7. A. K. Sah, C. P. Rao, E. K. Wegelius, E. Kolehmainen, K. Rissanen, *Carbohydr. Res.*, **2001**, 336, 249–255.
8. C. Borriello, M. E. Cucciolito, A. Panunzi, F. Ruffo, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 353, 238–244.
9. E. O. Fischer, K. Oefele, *Chem. Ber.*, **1957**, 90, 2532–2535.
10. S. G. Davies, *Organotransition Metal Chemistry: Applications to Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford, England, **1982**.
11. A. R. Pape, K. P. Kaliappan, E. P. Kuendig, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 2917–2940.
12. C. Bolm, K. Muniz, *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, 28, 51–59.
13. C. E. F. Rickard, P. D. Woodgate, Z. Zhao, *Acta Cryst., Sect. C*, **1998**, C54, 1420–1424.

14. C. E. F. Rickard, Y. Singh, P. D. Woodgate, Z. Zhao, *Acta Cryst., Sect. C*, **1999**, C55, 1475–1479.
15. K. K. Baldrige, M. Nambu, J. S. Siegel, *Helv. Chim. Acta*, **2003**, 86, 1587–1597.
16. M. Zeller, A. D. Hunter, J. L. Regula, P. S. Szalay, *Acta Cryst., Sect. E*, **2003**, E59, m975–m976.
17. M. Kaupp, *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, 348–358.
18. E. L. Muetterties, J. R. Bleeke, E. J. Wucherer, T. Albright, *Chem. Rev.*, **1982**, 82, 499–525.
19. M. Sodeoka, M. Shibasaki, *Synthesis*, **1993**, 643–658.
20. M. F. Semmelhack, *Organometallics in Synthesis: A Manual*, chapter 9.2.2, John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, England, **2002**, 1084–1104.
21. A. Ceccon, G. Catelani, *J. Organomet. Chem.*, **1974**, 72, 179–188.
22. M. F. Semmelhack, G. R. Clark, J. L. Garcia, J. J. Harrison, Y. Thebtaranonth, W. Wulff, A. Yamashita, *Tetrahedron*, **1981**, 37, 3957–3965.
23. C. A. L. Mahaffy, P. L. Pauson, *J. Chem. Res., Synop.*, **1979**, 128.
24. M. F. Semmelhack, J. Hall, H. T., R. Farina, M. Yoshifuji, G. Clark, T. Bargar, K. Hirotsu, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 3535–3544.
25. R. J. Card, W. S. Trahanovsky, *J. Org. Chem.*, **1980**, 45, 2555–2559.
26. R. J. Card, W. S. Trahanovsky, *J. Org. Chem.*, **1980**, 45, 2560–2566.
27. W. S. Trahanovsky, R. J. Card, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 2897–2898.

-
28. G. Jaouen, S. Top, A. Laconi, D. Couturier, J. Brocard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 2207–2208.
29. S. G. Davies, T. J. Donohoe, *Synlett*, **1993**, 323–332.
30. H. Butenschoen, *GIT, Fachz. Lab.*, **1995**, 39, 911–913.
31. S. Top, A. Meyer, G. Jaouen, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 3537–3540.
32. M. Cais, E. N. Frankel, A. Rejoan, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 16, 1919–1923.
33. M. Uemura, R. Miyake, H. Nishimura, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1992**, 3, 213–216.
34. Y. Hayashi, H. Sakai, N. Kaneta, M. Uemura, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 503, 143–148.
35. S. E. Gibson, H. Ibrahim, *Chem. Commun.*, **2002**, 2465–2473.
36. B. M. Trost, *Pure Appl. Chem.*, **1981**, 53, 2357–2370.
37. J. Tsuji, *Pure Appl. Chem.*, **1982**, 54, 197–206.
38. W. Strohmeier, *Chem. Ber.*, **1961**, 94, 2490–2493.
39. S. E. Gibson, *Transition Metals in Organic Synthesis: A Practical Approach*, Oxford University Press, Oxford, England, **1997**.
40. Y. T. Lee, S. Y. Choi, S. I. Lee, Y. K. Chung, T. J. Kang, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 6569–6572.
41. W. E. Silverthorn, *Adv. Organomet. Chem.*, **1975**, 13, 47–137.
42. S. G. Davies, M. R. Shipton, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1989**, 995–996.
43. M. F. Semmelhack, J. Hall, H. T., M. Yoshifuji, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 6387–6389.

44. A. M. Lluch, F. Sanchez-Baeza, F. Camps, A. Messeguer, *Tetrahedron Lett.*, **1991**, 32, 5629–5630.
45. A. Salzer, *Pure Appl. Chem.*, **1999**, 71, 1557–1585.
46. R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem. (Int. Ed.)*, **1966 (1966)**, 78(8) [5(4)], 413–447 (385–415).
47. V. Prelog, G. Helmchen, *Angew. Chem. (Int. Ed.)*, **1982 (1982)**, 94(8) [21(8)], 614–631 (567–583).
48. R. V. Emanuel, E. W. Randall, *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 3002–3006.
49. D. J. Thoennes, C. L. Wilkins, W. S. Trahanovsky, *J. Magn. Reson.*, **1974**, 13, 18–26.
50. W. McFarlane, S. O. Grim, *J. Organomet. Chem.*, **1966**, 5, 147–154.
51. R. Taylor, O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 5063–5070.
52. G. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond: Applications to Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford, England, **1999**.
53. A. K. Brisdon, I. R. Crossley, R. G. Pritchard, J. E. Warren, *Acta Cryst., Sect. C*, **2003**, C59, m322–m324.
54. J. L. Eglin, L. T. Smith, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 320, 198–202.
55. C. Bonifaci, A. Ceccon, A. Gambaro, P. Ganis, S. Santi, G. Valle, A. Venzo, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 492, 35–39.
56. D. Braga, F. Grepioni, K. Biradha, V. R. Pedireddi, G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 3156–3166.
57. W. Koenigs, E. Knorr, *Chem. Ber.*, **1901**, 34, 957–981.

-
58. A. Y. Chernyak, G. V. M. Sharma, L. O. Kononov, P. R. Krishna, A. B. Levinskii, N. K. Kochetkov, A. V. R. Rao, *Carbohydr. Res.*, **1992**, 223, 303–309.
59. E. Smits, J. B. F. N. Engberts, R. M. Kellogg, H. A. van Doren, *J. Chem. Soc., Perkin 1*, **1996**, 2873–2877.
60. R. Bommer, W. Kinzy, R. R. Schmidt, *Liebigs Ann.*, **1991**, 425–433.
61. M. Jacobsson, J. Malmberg, U. Ellervik, *Carbohydr. Res.*, **2006**, 341, 1266–1281.
62. T. Lindhorst, *Essentials of Carbohydrate Chemistry*, VCH, Weinheim, Deutschland, **2000**.
63. E. M. Montgomery, N. K. Richtmyer, C. S. Hudson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1942**, 64, 690–694.
64. R. U. Lemieux, *Methods in Carbohydrate Chemistry*, **1963**, 221–222.
65. D. Dess, H. P. Kleine, D. V. Weinberg, R. J. Kaufman, R. S. Sidhu, *Synthesis*, **1981**, 883–885.
66. L. V. Bakinovskii, S. A. Nepogod'ev, A. S. Shashkov, N. K. Kochetkov, *Carbohydr. Res.*, **1985**, 138, 41–54.
67. R. U. Lemieux, A. R. Morgan, *Can. J. Chem.*, **1965**, 43, 2199–2204.
68. W. Wang, F. Kong, *Angew. Chem. (Int. Ed.)*, **1999 (1999)**, 111(9) [(38(9))], 1330–1333 (1247–1250).
69. K. Maruyama, T. Katagiri, *J. Phys. Org. Chem.*, **1989**, 2, 205–213.
70. T. D. Audichya, T. R. Ingle, J. L. Bose, *Indian J. Chem.*, **1973**, 11, 704–705.
71. G. Wagner, H. Pischel, *Arch. Pharm.*, **1965**, 295, 373–383.

72. W. Du, Y. Hu, *Synth. Commun.*, **2004**, 34, 2987–2992.
73. W. Pigman, K. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 3464–3466.
74. B. Capon, B. E. Connett, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 4492–4497.
75. M. Ohnishi, G. Okada, T. Yakazi, *Carbohydr. Res.*, 308, 201–205.
76. J. G. Shewale, *Int. J. Biochem.*, **1982**, 14, 435–443.
77. H. Lineweaver, D. Burk, *J. Am. Chem. Soc.*, **1934**, 56, 658–666.
78. C. Vedder, F. Schaper, H.-H. Brintzinger, M. Kettunen, S. Babik, G. Fink, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 1071–1080.
79. S. S. Alguindigue, M. A. Khan, M. T. Ashby, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 310, 156–162.
80. G. J. P. Britovsek, J. England, S. K. Spitzmesser, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.*, **2005**, 945–955.
81. J. M. Rowland, M. L. Thornton, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 1069–1073.
82. A. M. W. C. Thompson, S. R. Batten, J. C. Jeffery, L. H. Rees, M. D. Ward, *Aust. J. Chem.*, **1997**, 50, 109–114.
83. G. J. P. Britovsek, J. England, A. J. P. White, *Dalton Trans.*, **2006**, 1399–1408.
84. D. A. Bardwell, D. Black, J. C. Jeffery, E. Schatz, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 2321–2327.
85. J. Lerivrey, B. Dubois, P. Decock, G. Micera, J. Urbanska, H. Kozłowski, *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, 125, 187–190.

-
86. G. Micera, S. Deiana, A. Dessi, P. Decock, B. Dubois, H. Kozłowski, *Inorg. Chim. Acta*, **1985**, 107, 45–48.
87. R. A. A. Muzzarelli, L. Sipos, *Talanta*, **1971**, 18, 853–858.
88. S. Yano, S. Inoue, R. Nouchi, K. Mogami, Y. Shinohara, Y. Yasuda, M. Kato, T. Tanase, T. Kakuchi, Y. Mikata, T. Suzuki, Y. Yamamoto, *J. Inorg. Biochem.*, **1998**, 69, 15–23.
89. S. Yano, S. Inoue, Y. Yasuda, T. Tanase, Y. Mikata, T. Kakuchi, T. Tsubomura, M. Yamasaki, I. Kinoshita, M. Doe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1851–1856.
90. O. P. Anderson, *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 730–734.
91. E. C. Constable, P. Harverson, C. E. Housecroft, E. Nordlander, J. Olsson, *Polyhedron*, **2006**, 25, 437–458.
92. U. S. Schubert, C. Eschbaumer, P. Andres, H. Hofmeier, C. H. Weidl, E. Herdtweck, E. Dulkeith, A. Morteani, N. E. Hecker, J. Feldmann, *Synth. Met.*, **2001**, 121, 1249–1252.
93. U. Ziener, E. Breuning, J.-M. Lehn, E. Wegelius, K. Rissanen, G. Baum, D. Fenske, G. Vaughan, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 4132–4139.
94. R. T. Pflaum, W. W. Brandt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 6215–6219.
95. Z. Zhou, G. H. Sarova, S. Zhang, Z. Ou, F. T. Tat, K. M. Kadish, L. Echegoyen, D. M. Guldi, D. I. Schuster, S. R. Wilson, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 4241–4248.
96. J. D. Holbrey, G. J. T. Tiddy, D. W. Bruce, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 1769–1774.
97. H. Hofmeier, P. R. Andres, R. Hoogenboom, E. Herdtweck, U. S. Schubert, *Aust. J. Chem.*, **2004**, 57, 419–426.

98. A. El-ghayoury, H. Hofmeier, A. P. H. J. Schenning, U. S. Schubert, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 261–264.
99. G. R. Newkome, T. J. Cho, C. N. Moorefield, R. Cush, P. S. Russo, L. A. Godinez, M. J. Saunders, P. Mohapatra, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 2946–2954.
100. D. P. Madden, M. M. Da Mota, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc. (A)*, **1970**, 790–794.
101. J. E. Douglas, C. J. Wilkins, *Inorg. Chim. Acta*, **1969**, 3, 635–638.
102. R. Hogg, R. C. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 341–350.
103. M. G. B. Drew, M. R. S. J. Foreman, A. Geist, M. J. Hudson, F. Marken, V. Norman, M. Weigl, *Polyhedron*, **2006**, 25, 888–900.
104. E. C. Constable, *Adv. Inorg. Radiochem.*, **1986**, 30, 69–121.
105. R. Dobrawa, M. Lysetska, P. Ballester, M. Gruene, F. Wuerthner, *Macromolecules*, **2005**, 38, 1315–1325.
106. Y.-Y. Chen, Y.-T. Tao, H.-C. Lin, *Macromolecules*, **2006**, 39, 8559–8566.
107. Y. D. M. Champouret, J.-D. Marechal, I. Dadhiwala, J. Fawcett, D. Palmer, K. Singh, G. A. Solan, *Dalton Transactions*, **2006**, 2350–2361.
108. S. Orlandi, R. Annunziata, M. Benaglia, F. Cozzi, L. Manzoni, *Tetrahedron*, **2005**, 61, 10048–10060.
109. U. Heber, *Diplomarbeit Universität Tübingen*, **2003**.
110. H. Pfander, M. Laderach, *Carbohydr. Res.*, **1982**, 99, 175–179.
111. D. Stanssens, D. De Keukeleire, M. Vandewalle, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1990**, 1, 547–560.

-
112. B. Helferich, E. Schmitz-Hillebrecht, *Chem. Ber.*, **1933**, 66B, 378–383.
113. G. Zemplen, E. Pacsu, *Chem. Ber.*, **1929**, 62B, 1613–1614.
114. Y. Ishido, S. Inaba, A. Matsuno, T. Yoshino, H. Umezawa, *J. Chem. Soc., Perkin 1*, **1977**, 1382–1390.
115. A. H. Nunez, E. T. Walker, R. Fuentes, J. O'Connor, A. Serianni, R. Barker, *J. Supramol. Struct.*, **1977**, 6, 535–550.
116. B. Helferich, S. Winkler, *Chem. Ber.*, **1933**, 66B, 1556–1558.
117. J. Baur, H. Jacobsen, P. Burger, G. Artus, H. Berke, L. Dahlenburg, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 1411–1422.
118. G. A. Youngdale, *Ger. Offen, DE3234108*, **1983**.
119. B. Nicholls, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 551–556.
120. M. Frerejacque, *Compt. rend.*, **1936**, 202, 1190–1192.
121. M. Frerejacque, *Compt. rend.*, **1937**, 204, 1480–1482.
122. J. W. Baker, *J. Chem. Soc.*, **1928**, 1583–1593.
123. M. J. Panigot, R. W. Curley Jr., *J. Carbohydr. Chem.*, **1994**, 13, 293–302.
124. G. Wagner, *Naturwissenschaften*, **1959**, 46, 228.
125. G. Wagner, *Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges.*, **1958**, 291/63, 256–263.
126. G. M. Bodner, L. J. Todd, *Inorg. Chem.*, **1974**, 13, 1335–1339.
127. B. Helferich, O. Peters, *J. Prakt. Chem.*, **1933**, 138, 281–283.
128. M. F. Bailey, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 1314–1319.

129. B. Rees, P. Coppens, *Acta Cryst., Sect. B*, **1973**, 29, 2516–2528.
130. W. F. Brooks, B. N. Cyvin, S. J. Cyvin, P. C. Kvande, E. Meisingseth, *Acta Chem. Scand.*, **1963**, 17, 345–352.
131. A. M. Christofi, P. J. Garratt, G. Hogarth, J. W. Steed, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 2137–2144.
132. S. M. Draper, J. J. Byrne, C. J. Breheny, C. Long, J. N. Low, *Acta Cryst. , Sect C*, **1994**, C50, 1669–1671.
133. A. Solladie-Cavallo, *Polyhedron*, **1985**, 4, 901–927.
134. T. R. R. McDonald, C. A. Beevers, *Acta Cryst.*, **1952**, 5, 654–659.
135. F. Van Meurs, H. Van Koningsveld, *J. Organomet. Chem.*, **1974**, 78, 229–235.
136. F. Van Meurs, H. Van Koningsveld, *J. Organomet. Chem.*, **1976**, 118, 295–303.
137. Y. Dusausoy, J. Protas, J. Besancon, S. Top, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 94, 47–53.
138. J. Taylor, I. F., E. A. H. Griffith, E. L. Amma, *Acta Cryst., Sect. B*, **1976**, B32, 653–655.
139. C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3885–3896.
140. C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5525–5534.
141. D. B. Chesnut, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 11644–11650.
142. R. J. Gillespie, *Chem. Soc. Rev.*, **1992**, 21, 59–69.
143. P. G. Jones, G. M. Sheldrick, W. Clegg, A. J. Kirby, R. Glenn, *Z. Kristallogr.*, **1982**, 160, 269–274.

-
144. P. J. Cox, O. A. Armishaw, J. L. Wardell, *J. Chem. Res., Synop.*, **1996**, 140–141.
145. K. A. Abboud, S. S. Toporek, B. A. Horenstein, *Acta Cryst., Sect. C*, **1997**, C53, 118–120.
146. F. H. Allen, S. Bellard, M. D. Brice, B. A. Cartwright, A. Doubleday, H. Higgs, T. Hummelink, B. G. Hummelink-Peters, O. Kennard, et al., *Acta Cryst., Sect. B*, **1979**, B35, 2331–2339.
147. D. Braga, F. Grepioni, *Organometallics*, **1991**, 10, 2563–2569.
148. D. Braga, P. J. Dyson, F. Grepioni, B. F. G. Johnson, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 1585–1620.
149. A. Gambaro, P. Ganis, F. Manoli, A. Polimeno, S. Santi, A. Venzo, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 583, 126–130.
150. M. Imoto, H. Yoshimura, T. Shimamoto, N. Sakaguchi, S. Kusumoto, T. Shiba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1987**, 60, 2205–2214.
151. A. K. Mallams, J. B. Morton, P. Reichert, *J. Chem. Soc., Perkin 1*, **1981**, 2186–2208.
152. E. C. Constable, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 1405–1409.
153. A. J. Canty, N. Chaichit, B. M. Gatehouse, E. E. George, G. Hayhurst, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 2414–2422.
154. D. Grdenic, Z. Popovic, M. Bruvo, B. Korpar-Colig, *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, 190, 169–172.
155. B. Kamenar, B. Korpar-Colig, A. Hergold-Brundic, Z. Popovic, *Acta Cryst., Sect. B*, **1982**, B38, 1593–1595.

156. D. Matkovic-Calogovic, N. Davidovic, Z. Popovic, Z. Zugaj, *Acta Cryst., Sect. C*, **1998**, C54, 1766–1768.
157. D. Matkovic-Calogovic, Z. Popovic, B. Korpar-Colig, *J. Chem. Crystallogr.*, **1995**, 25, 453–458.
158. G. M. Sheldrick, *SHELXS 97, Programm zur Kristallstrukturanalyse*, Göttingen, Deutschland, **1997**.
159. G. M. Sheldrick, *SHELXL 97, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung*, Göttingen, Deutschland, **1997**.
160. A. L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands.
161. C. L. Barnes, *J. Appl. Crystallogr.*, **1997**, 30, 568.
162. L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, **1997**, 30, 565.
163. W. Schlenk, *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, S. 720-978*, **1924**.
164. E. Metzger, H. Müller, *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Deutschland, **1959**.

Meine akademischen Lehrer waren:

K. Albert, D. Christen, H. Eckstein, H.-J. Egelhaaf, G. Gauglitz, F. Gönnenwein, G. Häfelinger, M. Hanack, D. Hoffmann, V. Hoffmann, W. Jäger, G. Jung, D. Krug, N. Kuhn, E. Lindner, M. E. Maier, H. Mayer, H.-J. Meyer, U. Nagel, H. Oberhammer, C. Ochsenfeld, D. Oelkrug, H. Pauschmann, H. Pommer, G. Reinhardt, V. Schurig, E. Schweda, F.F. Seelig, B. Speiser, G. Staudt, J. Strähle, U. Weimar, K.-P. Zeller, T. Ziegler

Lebenslauf:

Persönliche Daten

Ulrich Felix Heber

Geb. am 08. März 1977 in Nürtingen, Kr. Esslingen

Ledig, deutsch

Eltern

Konrad Heber, Apotheker

Isolde Heber geb. Schaich, Apothekerin

Schulbildung

1983–1987 Grundschule Uhlandschule, Dettingen/Erms

1987–1996 Graf-Eberhard-Gymnasium, Bad Urach

Zivildienst

10/1996–10/1997 Fachklinik Hohenurach, Bad Urach

Studium

10/1997–09/2003 Chemiestudium an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

03.11.1999 Vordiplom

03.09.2003 Diplom

Diplomarbeit mit dem Thema: *Darstellung und Untersuchung von (η^6 -Glucopyranosylbenzol)-Chromtricarboxyl-Komplexen*