

Synthese
1,2,3-triazol-verknüpfter
Kohlenhydrat-
Übergangsmetallkomplexe

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Daniel Schmollinger
aus Tübingen

Tübingen
2014

Tag der mündlichen Qualifikation:

04.09.2014

Dekan:

Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Th. Ziegler

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. M. E. Maier

für Judith

Mein besonderer Dank gilt:

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

Herrn Dr. Gregor 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 Petra Krüger für die Durchführung der Elementaranalysen.

Frau Dr. Dorothee Wistuba für die Messung der FT-ICR-, ESI-TOF- und MALDI-TOF-Massenspektren.

Herrn Dr. Peter Haiss und Frau Kruse für die Messung der FAB-Massenspektren.

Frau Dr. Cäcilia Maichle-Mössmer für die Messungen und Rechnungen der Einkristalle.

Der Firma SOHENA GmbH für die finanzielle Unterstützung.

Den Drs. Heber für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Herrn Ali Öztürk für den Support.

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

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Allgemeiner Teil	4
2.1	Die Click-Reaktion.....	4
2.2	Die kupferkatalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC)	5
2.2.1	Der Reaktionsmechanismus der CuAAC.....	7
2.2.2	Anwendungen der CuAAC	8
2.3	Koordinationsverhalten von 1,2,3-Triazolen	9
2.3.1	Literaturbekannte Koordinationsverbindungen von 1,2,3-Triazolen.....	11
2.4	Carboxamid-Liganden	13
2.4.1	Allgemeines	13
2.4.2	Ausgewählte literaturbekannte Metallkomplexe von Pyridindicarboxamid-Liganden.....	16
2.4.2.1	Pyridincarboxamidkomplexe mit Eisen(III)-Salzen.....	16
2.4.2.2	Pyridincarboxamidkomplexe von Kobalt(III)-Salzen	17
2.4.2.3	Pyridindicarboxamidkomplexe mit Palladium(II)-Salzen	18
2.4.2.4	Pyridindicarboxamidkomplexe mit Kupfer(II)-Salzen	20
2.4.2.5	Pyridindicarboxamidkomplexe mit Zink(II)-Salzen.....	21
2.4.3	Bekannte Glycochelatligenanden	22
2.5	Bisimino-Liganden.....	22
2.6	Pyridin-Triazol-Liganden.....	26
3	Ergebnisse und Diskussion	32
3.1	Synthese der Dicarboxamid-Liganden.....	32
3.1.1	Verwendete Azide	33
3.1.2	Verwendete Alkine	37

3.1.3	Darstellung der 1,2,3-triazolverknüpften Dicarboxamidliganden	39
3.1.3.1	Darstellung der Dicarboxamidliganden mit Pyridindicarbonsäure-Rückgrat...	39
3.1.3.2	Darstellung der Dicarboxamidliganden mit Chelidamsäure-Rückgrat	46
3.1.3.3	Darstellung der Dicarboxamidliganden mit Isophthalsäure-Rückgrat	47
3.1.3.4	Darstellung der Dicarboxamidliganden mit Phthalsäure-Rückgrat	50
3.1.3.5	Darstellung der Dicarboxamidliganden mit <i>o</i> -Phenylendiamin-Rückgrat	52
3.1.4	Darstellung der Dicarboxamid-Liganden ohne 1,2,3-Triazol-Linker	54
3.1.5	Umsetzung der Liganden mit Übergangsmetallsalzen	56
3.1.5.1	Umsetzungen der Liganden mit Phthalsäure-Rückgrat	56
3.1.5.2	Umsetzung der Carboxamid-Liganden mit Eisen(III)-Salzen	60
3.1.5.3	Umsetzung der Carboxamid-Liganden mit Kobalt(II)-Salzen	67
3.1.5.4	Umsetzung der Carboxamid-Liganden mit Palladium(II)-Salzen	74
3.1.5.5	Umsetzung der Carboxamid-Liganden mit Kupfer(II)-Salzen	79
3.1.5.6	Umsetzung der Carboxamid-Liganden mit Zink(II)-Salzen	84
3.2	Bisimino-Liganden	88
3.2.1	Darstellung der Bisimino-Liganden	88
3.2.2	Umsetzung der Bisimino-Liganden mit Übergangsmetallsalzen .	91
3.3	Pyridin-Triazol-Liganden	93
3.3.1	Darstellung der Pyridin-Triazol-Liganden	93
3.3.2	Umsetzung der Pyridin-Triazol-Liganden mit Ruthenium(II)-Salzen	96
4	Experimenteller Teil	102
4.1	Allgemein	102
4.2	Verwendete Chemikalien und Arbeitsweise	104
4.3	Allgemeine Arbeitsvorschriften	105
4.4	Synthese der Verbindungen aus Kapitel 3.1.1	105
4.5	Synthese der Verbindungen aus Kapitel 3.1.2	109

4.6	Synthese der Verbindungen aus Kapitel 3.1.3.....	111
4.7	Synthese der Verbindungen aus Kapitel 3.1.4.....	132
4.8	Synthese der Verbindungen aus Kapitel 3.1.5.....	136
4.8.1	Umsetzungen mit Eisen(III)-Salzen	140
4.8.2	Umsetzungen mit Kobalt(III)-Salzen	141
4.8.3	Umsetzungen mit Palladium(II)-Salzen	143
4.8.4	Umsetzungen mit Kupfer(II)-Salzen	147
4.8.5	Umsetzungen mit Zink(II)-Salzen.....	150
4.9	Synthese der Verbindungen aus Kapitel 3.2.....	151
4.10	Synthese der Verbindungen aus Kapitel 3.3.....	157
5	Zusammenfassung.....	168
6	Anhang.....	175
6.1	Kristallstrukturdaten Verbindung 58	175
6.2	Kristallstrukturdaten Verbindung 68	189
6.3	Bezifferung der Verbindungen	226
6.4	Abkürzungen	233
7	Literaturverzeichnis.....	236
8	Spektrenanhang	247
9	Lebenslauf.....	301

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Kohlenhydrate dienen in der Natur nicht nur als Energieträger, sondern spielen auch bei molekularen Erkennungsprozessen auf der äußeren Zellmembran eine wichtige Rolle. Hier liegen multivalente Kohlenhydrate, oft in Form von Glycopetiden, vor.^[1] Diese können von Proteinen, den sogenannten Lektinen, erkannt werden und dadurch bestimmte biochemische Prozesse einleiten. Man spricht dabei von Kohlenhydrat-Protein-Wechselwirkungen, welche die Basis der Glykobiologie darstellen.^[2-4]

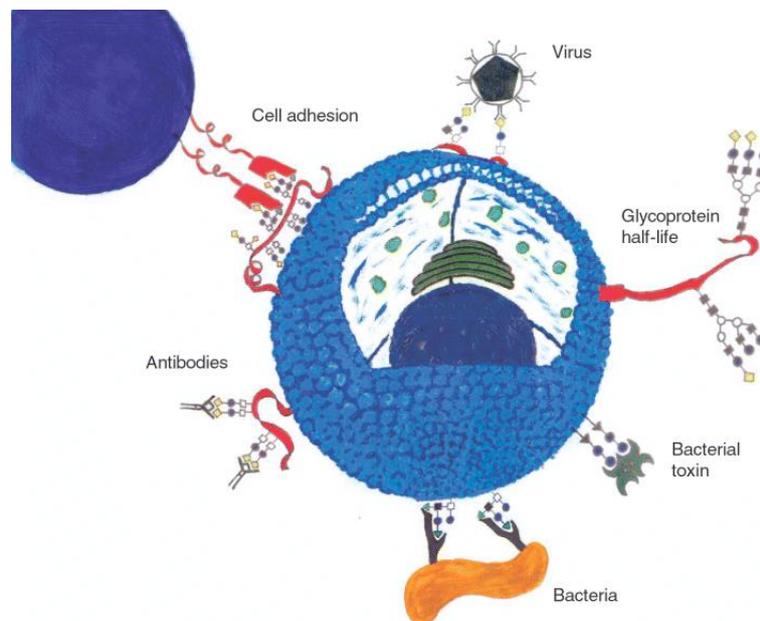


Abbildung 1: Schematische Zeichnung unterschiedlicher Kohlenhydrat-Protein-Wechselwirkungen an der Zelloberfläche.^[5]

Diese Wechselwirkungen spielen eine wichtige Rolle bei vielen biologischen Prozessen, wie zum Beispiel der zellulären Erkennung des Immunsystems,^[6] der Blutgerinnung,^[7] der Signaltransduktion und der Zelldifferenzierung.^[8] Die Untersuchung solcher Wechselwirkungen steht seit geraumer Zeit im Fokus der Forschung verschiedener Disziplinen mit unterschiedlichen Herangehensweisen. Der Ansatz aus der Molekularbiologie konzentriert sich auf die Modifikation der Proteine und die Untersuchung der aktiven Zentren am Protein. Ein weiterer möglicher

Ansatz liegt in der Modellierung der Erkennungsmarker auf der Zelloberfläche. Die Methoden der organischen Synthesechemie erlauben es, für diesen Zweck einfache Verbindungen als Modell aufzubauen, anhand derer die Spezifität des Lektins und die Bindungseigenschaften untersucht werden können.^[3]

Die Wechselwirkung zwischen Kohlenhydraten und Proteinen ist jedoch sehr schwach und deshalb schwierig zu erforschen. Die Stärke der Wechselwirkungen wird maßgeblich durch Cluster-Effekte und die räumliche Anordnung der multivalenten Zucker im Rezeptor bestimmt.^[9-10] Der Cluster-Effekt bezeichnet die exponentielle Steigerung der gesamten Bindungsstärke und damit die Verbesserung der Zellerkennung, aufgrund der gleichzeitigen Ausbildung mehrerer Kohlenhydrat-Protein-Wechselwirkungen, die jede für sich genommen nur schwach ist. Die Nachbildung solcher multivalenter Kohlenhydratliganden soll dazu beitragen, diesen Effekt bei der Anbindung eines Proteins besser verstehen zu lernen.

Durch den Einsatz von Kohlenhydrat-Liganden bekommt man einen einfachen Zugang zu Kohlenhydrat-Clustern, die schematisch vereinfacht aus einem Komplexbildner als Rückgrat, an den die Zuckerreste geknüpft sind, aufgebaut sind (Abbildung 2). Die Komplexierung dieser Liganden an Metalle ermöglicht dann die Ausbildung von Kohlenhydrat-Clustern, bei denen die Orientierung der Zuckerreste durch die Auswahl der Liganden und durch die Natur des Metalls beeinflusst werden kann.^[11-15]

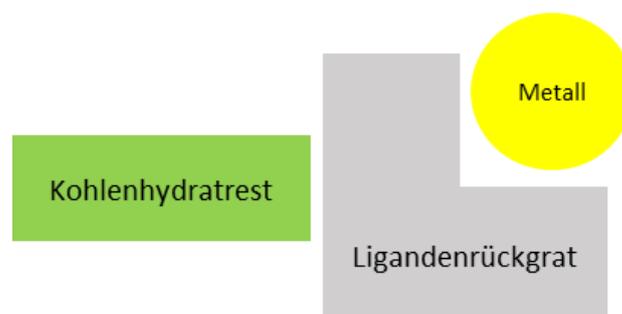


Abbildung 2: Schematischer Aufbau der Kohlenhydrat-Cluster.

Ziel dieser Arbeit war die Erarbeitung eines modularen Systems unter Verwendung dreier unterschiedlicher Ligandentypen, die als Rückgrat zu den Kohlenhydraten fungieren und durch den Einsatz unterschiedlicher Metalle leicht eine Vielfalt an Strukturen mit räumlich ausgerichteten Kohlenhydraten bilden lassen.

Die Art der Verknüpfung zwischen Zucker und Ligandenrückgrat sollte so gewählt werden, dass die Anbindung möglichst einfach, mit hohen Ausbeuten, schonend und für eine Vielzahl verschiedener Kohlenhydrate verwendbar ist. Dabei fiel die Wahl auf die kupferkatalysierte Cycloaddition, die als katalytische Reaktion nur moderate Reaktionsbedingungen erfordert, durch die hohe Selektivität sehr gute Ausbeuten liefert und von einfach zugänglichen Ausgangsverbindungen, die selbst sehr wenig reaktiv sind, ausgeht.

Die Komplexligenanden wurden so gewählt, dass sie sich in der Anzahl der Komplexbildungsstellen, sowie in der Anzahl der Anbindungsstellen für die Kohlenhydratreste unterscheiden:

Dicarboxamidliganden als Chelatliganden mit einem aromatischen Rückgrat und zwei Anbindungsstellen, dreizählige Bisimino-Liganden mit zwei Anbindungsstellen und zwei- und dreizählige Pyridin-Triazol-Liganden mit ein oder zwei Zuckermanbindungsstellen.

Durch den Einsatz verschiedener Übergangsmetalle, die sich jeweils in ihrer Koordinationssphäre unterscheiden, kann so eine Vielzahl an Modellverbindungen mit räumlich ausgerichteten Kohlenhydratresten erzeugt werden.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Die Click-Reaktion

Der Begriff Click-Chemie wurde 2001 von Sharpless^[16] eingeführt. Mit Hilfe von Click-Reaktionen sollen in kurzer Zeit durch sukzessives Zusammenfügen kleinerer Einheiten eine hohe Anzahl von Verbindungen mit einer hohen Strukturvielfalt hergestellt werden. Als Vorbild dient die Natur, die aus Kohlendioxid als Kohlenstoffquelle und einigen effizienten Carbonylreaktionen eine Vielzahl an Verbindungen mit unterschiedlichen Strukturen und Eigenschaften hervorbringt. Die ideale Click-Reaktion soll nach der Definition von Sharpless modular und breit anwendbar sein, hohe Ausbeuten erzielen, keine unerwünschten Nebenprodukte liefern und stereospezifisch sein. Sie muss nicht notwendigerweise enantioselektiv verlaufen und soll wasser- und lufttolerant sein. Zudem soll sie unter einfachen Bedingungen (Raumtemperatur, geringer apparativer Aufbau) durchführbar sein, sowie nur leicht zu synthetisierende oder käuflich erwerbbar Ausgangsverbindungen benötigen. Es sollen nur organische Lösungsmittel verwendet werden, welche leicht wieder entfernbar sind, wenn möglich jedoch Wasser. Die Produktisolierung muss ohne aufwendige chromatographische Methoden erfolgen und die Reaktion sollte zu einem stabilen Endprodukt führen. Als Beispiele nennt Sharpless^[16] die Addition an C-C Mehrfachbindungen, die nucleophile Ringöffnung gespannter Ringe, nicht-aldolartige Carbonylreaktionen sowie 1,3-dipolare Cycloadditionen.

2.2 Die kupferkatalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC)

Die kupferkatalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition von Aziden an Alkine gilt als gutes Beispiel für eine Click-Reaktion, da sie eine große Anzahl der von Sharpless aufgestellten Bedingungen erfüllt.^[16-17] 1,3-dipolare Cycloadditionen sind seit über 100 Jahren bekannt^[18-19] und wurden in den 1960er Jahren von Huisgen untersucht.^[20-21] Additionsreaktionen von Alkinen und Aziden ohne Katalysator benötigen jedoch hohe Temperaturen (80-120 °C), oft lange Reaktionszeiten (12-24 h) und führen meist zu einer Mischung aus 1,4- und 1,5-Regioisomeren im Verhältnis 1:1 (Abbildung 3). Die Verwendung von Kupfer(I)-Salzen als Katalysator liefert hingegen ausschließlich das 1,4-Regioisomer. Die Reaktion kann dabei bei niedrigen Temperaturen (RT-40°C) und mit kurzen Reaktionszeiten (1-12 h) durchgeführt werden. Meldal und Sharpless haben dies unabhängig voneinander herausgefunden.^[22-24]

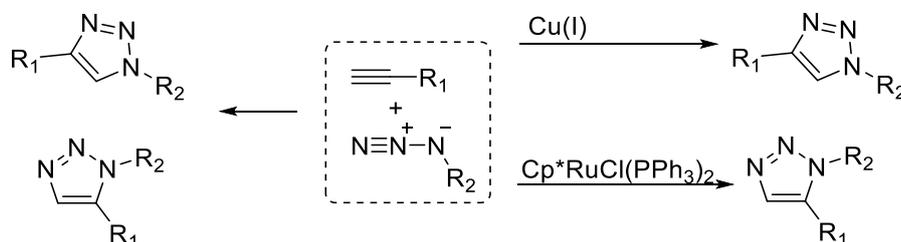


Abbildung 3: Mögliche Regioisomere bei der 1,3-dipolaren Cycloaddition.

Verwendet man jedoch Rutheniumverbindungen wie $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{NBD})$ oder $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ als Katalysator, so wird ausschließlich das 1,5-Regioisomer erhalten.^[25-26] Sharpless erreicht bei seinen Beispielen Ausbeuten zwischen 88 und 93%. Die Reaktion ist tolerant gegenüber vielen funktionellen Gruppen (z.B. Ester, Amide, Thioether, Fmoc, Boc) und ist in vielen Lösungsmitteln (z.B. Alkohol/Wasser Gemische, Wasser) und einen großen pH-Bereich (pH 4-12) durchführbar.^[23-24]

Der aktive Kupfer(I)-Katalysator kann leicht durch die Reduktion von Kupfer(II)-Salzen hergestellt werden.^[23-24] Diese Methode hat den

Vorteil, dass die Reaktion aufgrund der leichten Oxidierbarkeit von Cu(I) durch Luftsauerstoff nicht unter Inertbedingungen durchgeführt werden muss. Als Reduktionsmittel wird zum Beispiel Natriumascorbat eingesetzt. Die Reaktion wird in Alkohol/Wasser-Gemischen durchgeführt. Zur Beschleunigung der Reaktion und zur Stabilisierung der Cu(I)-Species werden verschiedene organische Liganden wie z.B. Tris[(1-benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methyl]amin (TBTA) eingesetzt.^[27] Eine weitere Methode ist die Oxidation von Cu⁰ Nanopartikeln, wobei Aminhydrochloride als Oxidationsmittel eingesetzt werden. Als Lösungsmittel werden ebenfalls Alkohol/Wasser-Gemische verwendet. Des Weiteren gibt es auch die Möglichkeit Kupfer(I)-Salze direkt zu verwenden. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass die Kupfer(I)-Spezies in Cu(0)- und Cu(II)-Ionen disproportionieren können und Kupfer(I)-Salze anfällig gegenüber der Oxidation durch Luftsauerstoff sind. Aufgrund dieser Instabilität werden Kupfer(I)-Komplexe mit organischen Liganden bevorzugt als Katalysatoren eingesetzt.^[28] Die Liganden stabilisieren die Oxidationsstufe des Kupfers, steigern die Reaktivität und ermöglichen zusätzlich die Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln. Vor allem in der Mikrowellensynthese werden oft Kupferkomplexe wie (EtO)₃PCuI eingesetzt, welche in vielen organischen Lösungsmitteln löslich sind.^[29] Durch den Einsatz von Mikrowellenstrahlung wird die Reaktionszeit stark reduziert. Zur Deprotonierung des Alkyls muss eine organische Base wie z.B. DIPEA zugesetzt werden. Als heterogener Katalysator können Cu/C-Nanopartikel verwendet werden.^[30-31] Spannungsvermittelte kupferfreie 1,3-dipolare Cycloadditionen werden vor allem in der chemischen Biologie^[32] eingesetzt, da Cu(I)-Ionen aufgrund ihrer Aktivität in biologischen Systemen problematisch sind.^[33-36] Bei dieser sogenannten strain-promoted alkyne-azide cycloaddition (SPAAC) kommen gespannte Ringsysteme wie zum Beispiel Cyclooctin-Derivate zum Einsatz.

2.2.1 Der Reaktionsmechanismus der CuAAC

Im Jahr 2002 wurde von Rodionov^[37-38] ein Reaktionsmechanismus für die kupferkatalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition vorgestellt. Die Aufklärung des Mechanismus beruht auf kinetischen Messungen sowie auf DFT-Rechnungen. Kinetische Messungen ergaben, dass die Reaktion erster Ordnung bezüglich des Azids, zweiter Ordnung bezüglich des Kupfers und zwischen erster und zweiter Ordnung bezüglich des Alkins abläuft. Die nicht ganzzahlige Reaktionsordnung bezüglich des Alkins kann auf zwei unterschiedliche Reaktionswege hindeuten, bei dem der eine Reaktionsweg erster Ordnung und der andere zweiter Ordnung bezüglich des Alkins ist. Eine andere mögliche Erklärung ist, dass im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zwei Alkine benötigt werden.

Des Weiteren muss der geschwindigkeitsbestimmende Schritt durch überschüssiges Alkin inhibiert werden. Weitere kinetische Untersuchungen^[39-40] und DFT Rechnungen führten zum Katalysezyklus, der in Abbildung 4 dargestellt ist.

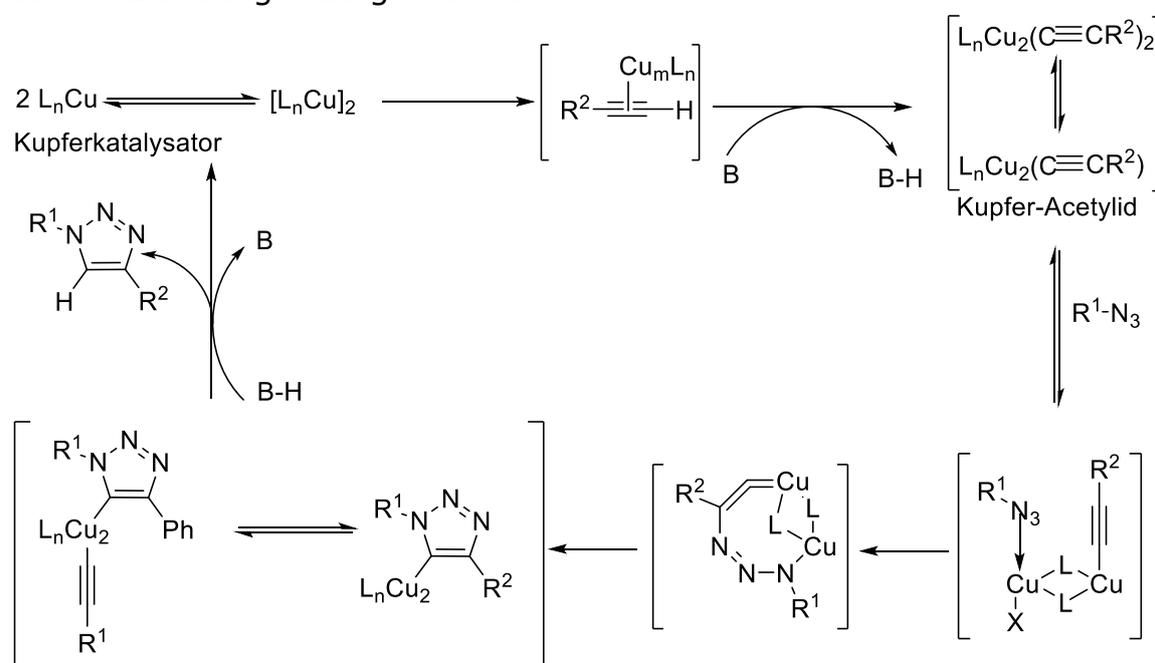


Abbildung 4: Mechanismus der kupferkatalysierten 1,3-dipolaren Cycloaddition.^[39]

Im ersten Schritt des Katalysezyklus bildet sich ein Kupfer-Komplex aus. Durch Deprotonierung des Alkins mit einer Base (B) wird im folgenden

Schritt die Kupfer-Acetylid-Spezies gebildet. Bei der Verwendung von Wasser als Lösungsmittel kann auf eine zusätzliche Base verzichtet werden, da die Kupfer-Koordination die C-H-Acidität des Alkens auf bis zu pKs 9,8 erniedrigt.^[40] Das Azid wird durch ein weiteres Kupferatom aktiviert und es bildet sich ein Kupfer-Acetylid-Azid-Komplex. Durch die Aktivierung des Azids erfolgt der nucleophile Angriff des Acetylens und es bildet sich ein Metallacyclus aus. Daraus bildet sich das Triazol-Kupfer-Derivat, welches durch Protonierung und Regeneration des Katalysators in das 1,2,3-Triazol überführt wird. Eine ausführliche Betrachtung des Reaktionsmechanismus wurde von Berg und Straub in einem Übersichtsartikel zusammengestellt.^[41]

2.2.2 Anwendungen der CuAAC

Die effizient durchführbaren Synthesen und die biologischen beziehungsweise pharmazeutischen Anwendungen haben dazu geführt, dass die Forschung auf dem Gebiet der kupferkatalysierten 1,3-dipolaren Cycloaddition in den letzten Jahren stark zugenommen hat.^[42] Aufgrund der bereits erwähnten Vorteile findet die CuAAC in vielen Bereichen der Chemie zunehmend Anwendung.

In der medizinischen Chemie ergibt sich ein großes Anwendungsfeld, da Azide und Alkine in biologischen Systemen relativ selten vorkommen und somit keine unerwünschten Wechselwirkungen mit den biologischen Systemen stattfinden.^[43] Aus diesem Grund können Biomoleküle wie z.B. Proteine untereinander leicht verknüpft oder zum Beispiel mit Chromophoren markiert werden. Des Weiteren ist eine Anbindung von Biomolekülen an eine feste Phase (z.B. DNA an goldbeschichtete Oberflächen) mittels Click-Chemie möglich. Die Click-Reaktion wird außerdem zur Wirkstoffsynthese und im Wirkstoffscreening eingesetzt.

In der supramolekularen Chemie findet die Click-Reaktion unter anderem bei der Synthese von Dendrimeren Anwendung.^[44-45] Die Dendrimere

können dadurch ohne großen Syntheseaufwand aus kleinen Bausteinen modular aufgebaut werden.

Die Verwendung von Click-Polymerisationen sowie die Modifikation von Polymeren mittels kupferkatalysierter 1,3-dipolarer Cycloaddition findet im Bereich der Polymerchemie Anwendung.^[46]

In der Kohlenhydratchemie werden 1,3-dipolare Cycloadditionen zur Synthese von Oligosacchariden, Glycopeptiden^[47], Bicyclen^[48], sowie Poly- und Macrocyclen eingesetzt.^[49-50]

2.3 Koordinationsverhalten von 1,2,3-Triazolen

Aufgrund des modularen Ansatzes und der einfachen Ligandenfunktionalisierung lassen sich mit Hilfe der Click-Chemie ohne großen Syntheseaufwand eine Vielzahl an unterschiedlichen Liganden darstellen. Die Donormöglichkeiten des 1,2,3-Triazolrings sind in Abbildung 5 dargestellt. Bei den durch die kupferkatalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition erzeugten 1,2,3-Triazol stehen die beiden Stickstoffe N2 und N3 zur Koordination an Metalle zur Verfügung. Das C-H-Proton ist außerdem sehr azide und kann daher starke Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Durch Deprotonierung kann über das C5 analog den klassischen Pincer-Liganden an Metallatome koordiniert werden (siehe Abbildung 6).^[51] Die Alkylierung des N3 Stickstoffatoms und anschließende Deprotonierung von C5 führen zu einem anormalen oder mesoionischen Carben, das an das Metallzentrum durch das (neutrale) C-Atom binden kann.

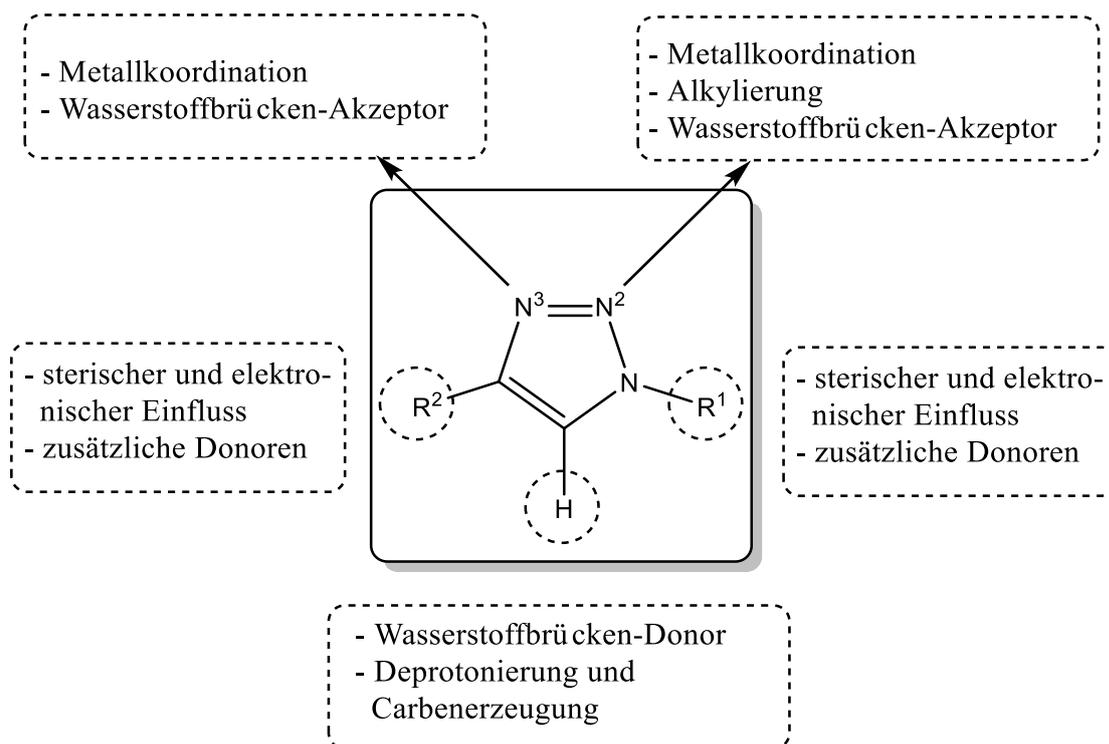
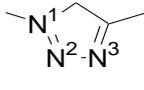
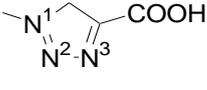
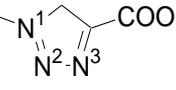
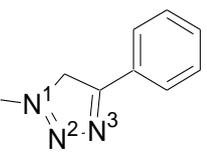


Abbildung 5: Übersicht der Koordinationsmöglichkeiten von 1,2,3-Triazolen.^[52]

Schibli^[53] führte die Begriffe „regular click“ für die Koordination über das N3-Stickstoffatom und „inverse click“ für die Koordination über das N2-Stickstoffatom an das Metallatom ein. Durch erste DFT-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass im Fall des 1,4-Dimethyltriazols die Elektronendichte am N3 des Triazolrings am größten ist. Es findet daher eine bevorzugte Koordination über den N3-Stickstoff statt. Gautier^[54] führte umfangreichere DFT-Rechnungen (Gaussian 03) auf dem Niveau B3LYP/6-31G (d,p) durch und konnte zeigen, dass die höchste Elektronendichte unabhängig vom Substituenten am N3 liegt. Die von Gautier erhaltenen NPA-Elektronendichten für die von ihm berechneten Triazole sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: NPA Elektronendichten^[54]

Atom				
N1	-0.206	-0.204	-0.236	-0.201
N2	-0.077	-0.067	-0.133	-0.071
N3	-0.278	-0.216	-0.254	-0.264
C4	0.090	-0.042	-0.012	-0.078
C5	-0.067	0.014	-0.050	-0.041

2.3.1 Literaturbekannte Koordinationsverbindungen von 1,2,3-Triazolen

In der Literatur ist eine Vielzahl an Koordinationsverbindungen von 1,2,3-Triazolen beschrieben.^[51-52, 55] Exemplarisch soll hier auf einige wichtige und interessante Beispiele näher eingegangen werden.

Pincer-Liganden

Gebbink^[56] untersuchte den Einsatz von 1,2,3-Triazolen als einzählige Liganden für Pincer-Komplexe der Metalle Palladium und Platin. Die Koordination an das Metallatom findet über das N3-Stickstoffatom des

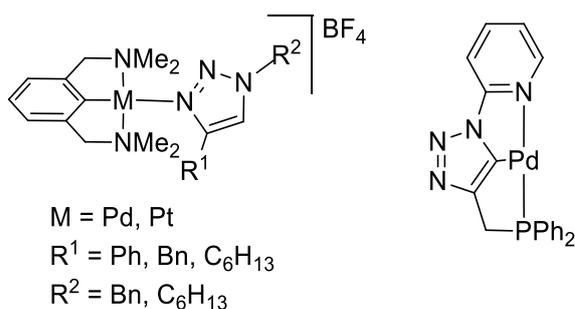


Abbildung 6: Beispiele für Pincer Liganden.

Triazols statt (siehe Abbildung 6 links). Gandelmann^[57-58] verwendet die Click-Reaktion um Pincer-Liganden darzustellen, bei denen der aromatische Teil durch ein 1,2,3-Triazol ersetzt wurde. Ein Beispiel für einen Pincer-Click-Liganden ist in Abbildung 6 rechts dargestellt. Die azide C-H-Gruppe des substituierten Triazols ist geeignet für die Insertion eines Metallatoms, was zu einer Koordination über C5 des Triazols führt.

Anormale Carbene

Anormale oder mesoionische Carbene lassen sich aus 1,2,3-Triazolen darstellen. Anormal bedeutet, dass keine neutrale Resonanzstruktur formuliert werden kann. Zur Bildung des Carbens wird das Triazol an N3 alkyliert, anschließend an C5 deprotoniert und an ein Metallzentrum koordiniert. Dabei werden vor allem die späten Übergangsmetalle wie Palladium, Iridium oder Kupfer verwendet.^[59-61] Ein Beispiel für ein solches anormales Carben ist in Abbildung 7 dargestellt.

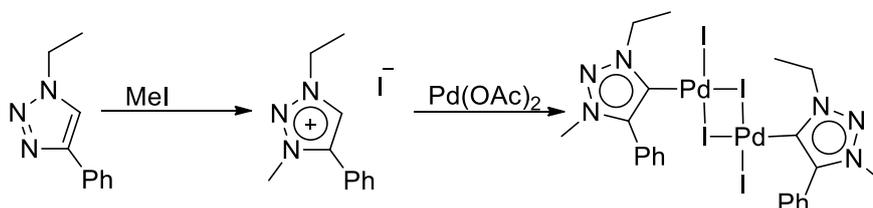


Abbildung 7: Darstellung eines anormalen Carbens.^[59]

Einsatz finden Metallkomplexe anormalen N-heterocyclischer Carbene aufgrund ihrer guten σ -Donoreigenschaften in der homogenen Katalyse. Kupfer(I)-Carben-Komplexe werden zum Beispiel als Katalysator bei der kupferkatalysierten 1,3-dipolaren Cycloaddition eingesetzt.^[62]

Pyridin-Triazol-Liganden

Die kupferkatalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition wurde des Weiteren dazu eingesetzt, analoge Ligandensysteme der weit verbreiteten Liganden Bipyridin und Terpyridin zu synthetisieren. Auf diese Liganden wird in Kapitel 2.6 ausführlicher eingegangen.

Koordination über N2 und N3

Radioaktive Medikamente werden in der Krebsdiagnostik eingesetzt, um mit Hilfe bildgebender Verfahren wie der Einzelphotonen-Emissionscomputertomographie (SPECT) und der Positronen-Emissions-Spektroskopie (PET) Krebszellen im Körper aufzuspüren. Dabei werden radioaktiv markierte Biomoleküle verwendet, die Krebszellen im menschlichen Körper detektieren können. Mit Hilfe der CuAAC lassen sich solche Biokonjugate in wenigen Reaktionsschritten darstellen. Schibli^[53, 63] entwickelte das „click to chelate“-Konzept, bei dem die Funktionalisierung des Biomoleküls und der Aufbau des Metallliganden in einem Schritt durchgeführt werden können. Dadurch entfallen mehrstufige Synthesen und aufwändige Schutzgruppenstrategien. Es wurden Modelle für Biomoleküle wie zum Beispiel 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- β -D-galactopyranosylazid eingesetzt.^[53] Zwei Beispiele sind in Abbildung 8 gezeigt.

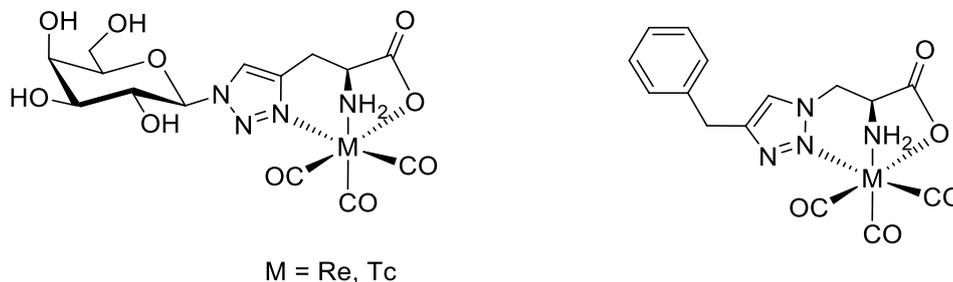


Abbildung 8: Metallkomplex als Modelle für Biomoleküle.^[53, 63]

Die Koordination des 1,2,3-Triazols an das eingesetzte Metallzentrum erfolgt hier je nach Aufbau des Liganden über das N3 oder das N2 Stickstoffatom.

2.4 Carboxamid-Liganden

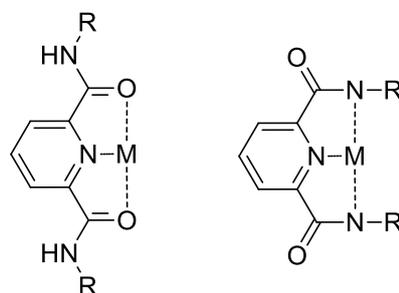
2.4.1 Allgemeines

Die Amidbindung ist eine wichtige funktionelle Gruppe sowohl in der Chemie als auch in biologischen Systemen. Sie verknüpft zum Beispiel

die einzelnen Aminosäuren in Proteinen zur Primärstruktur. Die Peptid-Bindung ist in der Lage, auf unterschiedliche Weise an Metalle zu koordinieren. Eine allgemeine Übersicht über die Koordinationseigenschaften der Amid-Bindung und das Koordinationsverhalten von Proteinen und verwandten Liganden haben Sigel und Martin^[64] zusammengestellt. In der Literatur sind über 60 unterschiedliche Pyridindicarboxamidliganden und daraus folgend über 150 Kristallstrukturen von Metallkomplexen beschrieben.^[65]

Bekannt sind dreizählige Pyridindicarboxamidliganden, die ausschließlich über die beiden Amid-Stickstoffe und über den Pyridinstickstoff an Metallzentren koordinieren können. Darüber hinaus sind mehrzählige Liganden mit zusätzlichen Koordinationsstellen, meist in Form von weiteren Pyridinresten, beschrieben.^[65] Konkrete Beispiele und Strukturen solcher Pyridindicarboxamidliganden und deren Metallkomplexe können Kapitel 2.4.2 entnommen werden.

Pyridincarboxamidliganden koordinieren in ihrer neutralen Form meist über die Sauerstoffatome der Amid-Bindung an Metallionen (Abbildung 9 links). Werden die Stickstoffatome der Amidbindung deprotoniert, können sie anionisch an Metallzentren koordinieren (Abbildung 9 rechts). Der anionische Ligand ist ein starker σ -Donor und kann hohe Oxidationszahlen (≥ 3) stabilisieren.^[66]



M = Metallion
 R = Alkyl- oder Arylrest

Abbildung 9: Koordinationsmöglichkeiten von Pyridindicarboxamidliganden.

Ob eine Koordination über den Sauerstoff oder den deprotonierten Stickstoff vorliegt, kann mittels IR-Spektroskopie ermittelt werden.^[66]

Die Pyridindicarboxamidliganden zeigen charakteristische IR-Banden der Amidbindung. Zur Bestimmung des Koordinationsverhaltens werden die N-H Valenzschwingungen, die Amid-I und- Amid-II-Banden herangezogen. Die N-H Valenzschwingungen [2 Banden, ν_{as} (N-H) und ν_s (N-H)] erscheinen bei Wellenzahlen zwischen 3460 cm^{-1} und 3400 cm^{-1} . Die Amid-I-Bande besteht größtenteils aus der C=O Valenzschwingung [ν (C=O)] und liegt bei monosubstituierten Amiden für gewöhnlich zwischen 1680 cm^{-1} und 1630 cm^{-1} . Die Amid-II-Bande gibt die C-N-Valenzschwingung [ν (C-N)] wieder und liegt gewöhnlich bei Wellenzahlen zwischen 1570 cm^{-1} und 1515 cm^{-1} . Die angegebenen Werte gelten für Messungen im festen Zustand (KBr). Bei einer Metallkoordination über das Sauerstoffatom verschiebt sich die Amid-I-Bande zu einer geringeren Wellenzahl, da der Doppelbindungscharakter der C=O Bindung abnimmt (siehe Abbildung 10). Die Amid II-Bande verschiebt sich zu einer höheren Wellenzahl, da der C-N-Doppelbindungscharakter zunimmt (Abbildung 10).^[67-69]

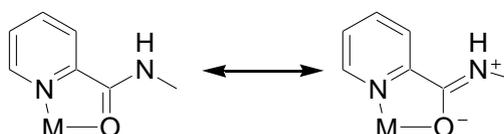


Abbildung 10: Resonanzstrukturen bei O-Koordination.^[66]

Bei der Koordination über das deprotonierte Stickstoffatom verschwinden die N-H-Valenzschwingungen. Die negative Ladung kann über die C-N- und die C-O-Bindung delokalisiert werden. Es können zwei mesomere Grenzformen mit jeweils unterschiedlichen C-N und C-O-Bindungslängen gezeichnet werden (Abbildung 11). Die C-N- und C-O-Bindungsordnungen liegen zwischen Doppel- und Einfachbindungen. Die C-O-Valenzschwingung ν (C=O) der Amid-I-Bande verschiebt sich hier ebenfalls zu geringeren Wellenzahlen, und die Amid II-Bande zu höheren Wellenzahlen.

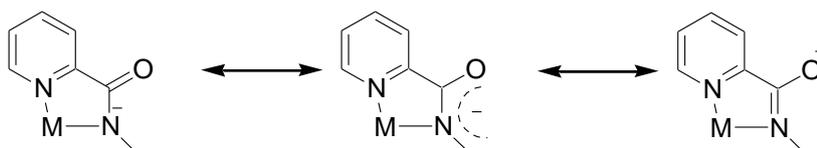


Abbildung 11: Resonanzstrukturen bei N-Koordination.^[66]

Auf einige bekannte Beispiele soll nun im folgenden Kapitel näher eingegangen werden. Alle in Kapitel 3.1 dieser Arbeit synthetisierten Glycochelatliganden verfügen über zwei Amidbindungen.

2.4.2 Ausgewählte literaturbekannte Metallkomplexe von Pyridindicarboxamid-Liganden

Wie bereits in Kapitel 2.4.1 erwähnt, werden in der Literatur eine große Anzahl an Pyridincarboxamidmetallkomplexen beschrieben.^[65, 70] Die an dieser Stelle ausgewählten Beispiele sind nach Metallen geordnet. Eine weitreichendere Übersicht über weitere literaturbekannte Verbindungen kann den Übersichtsartikeln von Mascharak et al.^[65] und Moberg und Belda^[70] entnommen werden.

2.4.2.1 Pyridincarboxamidkomplexe mit Eisen(III)-Salzen

Die Koordination von Eisen(III)-Ionen an deprotonierte Carboxamid-Stickstoffe kommt in der Natur vor allem in Enzymen vor. Im non-heme-Eisen(III)-Zentrum der Nitrilhysterase^[71-72] kommt es zur Koordination der Stickstoffatome des Peptid-Rückgrats. Von Mascharak et al. wurde versucht das aktive Eisenzentrum der Nitrilhysterase mit Hilfe von Carboxamid-Liganden zu imitieren.^[73] Einen Überblick über das Koordinationsverhalten und die Eigenschaften von tetravalenten Eisen(III)-Komplexen haben Marlin und Mascharak^[74] zusammengestellt. Von den zahlreichen beschriebenen Eisen(III)-Komplexen soll exemplarisch auf ein Beispiel näher eingegangen werden.^[65]

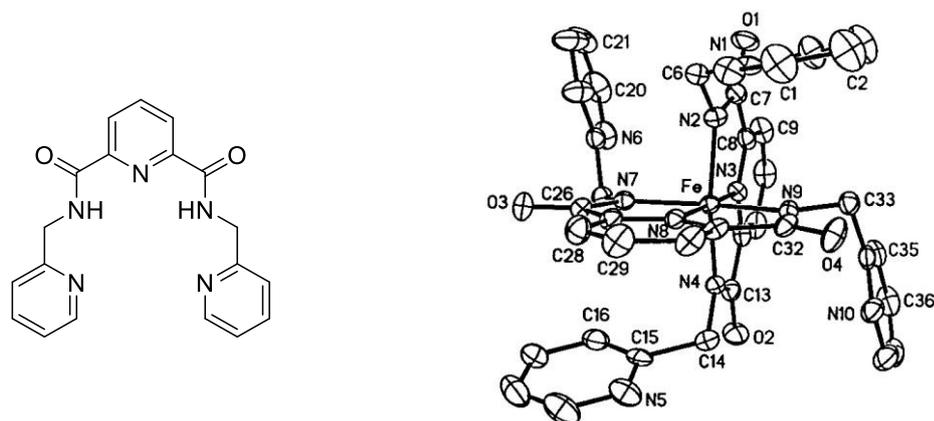


Abbildung 12: Links: Metallfreier Ligand. Rechts: Kristallstruktur des Anions $[\text{Fe}(\text{MePy}_3\text{P})_2]$.^[75]

Der Carboxamid-Ligand (Abbildung 12, links) weist eine strukturelle Verwandtschaft mit den in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen auf (siehe Kapitel 3.1). Der Komplex $\text{Na}[\text{Fe}(\text{MePy}_3\text{P})_2]$ konnte kristallin isoliert werden (Abbildung 12 rechts). Aus der Kristallstruktur wird ersichtlich, dass der Ligand mit den deprotonierten Amid-Stickstoffatomen und dem zentralen Pyridin-Stickstoff an das Eisen(III)-Zentrum koordiniert.

2.4.2.2 Pyridincarboxamidkomplexe von Kobalt(III)-Salzen

In der Krebsdiagnostik und -therapie werden ^{57}Co -Komplexe des Belomycins (BLM) eingesetzt.^[76] Belomycin ist in Kombination mit Eisen(I)-Ionen in der Lage, DNA zu zerstören. Kobalt(II)-Komplexe des Belomycins sind jedoch in der Lage, sich in bestimmten Krebszellen anzureichern. Die Koordination an das Metallatom verläuft über deprotonierte Carboxamidgruppen. Da das Belomycin synthetisch schwer zugänglich ist, wurde mit Hilfe von Pyridindicarboxamidliganden ein Teil des Enzyms als Modellverbindung des BLM synthetisiert und mit Kobalt(III)-Salzen komplexiert.^[76] Des Weiteren sind Kobalt(III)-Carboxamid-Komplexe beschrieben, die eine antibakterielle Wirkung zeigen.^[77] Ein Beispiel dafür ist der hoch stabilisierte Kobalt(III)-Low-Spin-Komplex von Mukherjee (siehe Abbildung 13).^[78]

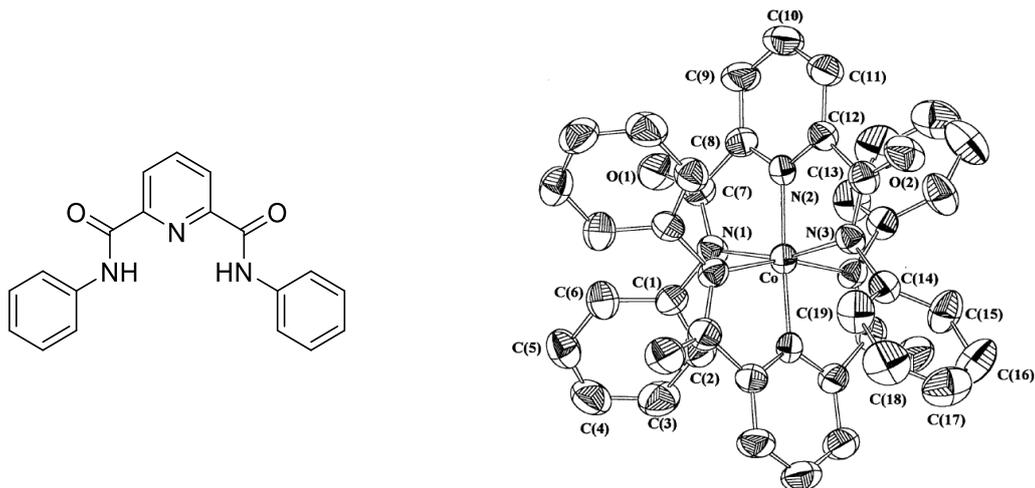


Abbildung 13: Links: Metallfreier Ligand. Rechts: Kristallstruktur von $\text{Et}_4\text{N}[\text{CoL}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.^[78]

Der Metallkomplex mit der Formel $\text{Et}_4\text{N}[\text{CoL}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ konnte isoliert und durch NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Die Koordination erfolgt über die drei vorhandenen Stickstoffatome. Zwei Liganden koordinieren dabei oktaedrisch an das Kobalt(III)-Zentrum.

2.4.2.3 Pyridindicarboxamidkomplexe mit Palladium(II)-Salzen

In der Literatur sind einige interessante Beispiele für Palladiumkomplexe von Pyridindicarboxamidliganden beschrieben.^[79-81] Anwendung finden Carboxamid-Palladium-Komplexe beispielsweise bei der Darstellung von Rotaxanen.^[82-83] In den beschriebenen Komplexen koordiniert das Palladium(II)-Metall an den Pyridin-Stickstoff und die beiden deprotonierten Amid-N-Atome. Da Palladium quadratisch planare Komplexe bevorzugt, ist bei einem 1:1-Komplex noch eine Koordinationstelle am Palladium-Zentrum frei. Aus diesem Grund wird bei der Reaktionsführung häufig Acetonitril als Lösungsmittel eingesetzt, welches in der Lage ist die noch freie Position am Palladium einzunehmen, und aufgrund seiner schwachen Koordination gegen einen anderen Koordinationspartner ausgetauscht werden kann.^[84] Durch einen solchen Austausch kann auch der Aufbau der erwähnten Rotaxane erfolgen.

Mittels Röntgenstrukturanalyse konnte Reed zeigen, dass die noch freie Koordinationsstelle mit dem freien Elektronenpaar eines Pyridinstickstoffs an das Palladium unter Ausbildung einer dimeren Struktur bindet.

2.4.2.4 Pyridindicarboxamidkomplexe mit Kupfer(II)-Salzen

Kupfer(II)-Komplexe von Pyridindicarboxamidliganden dienen als Modelle für Metallproteine und Metallkomplexe des Belomycines.^[85] Des Weiteren werden diese Komplexe eingesetzt, um den Aufbau von helicalen Strukturen, wie sie oft in Biopolymeren vorkommen, zu verstehen und zu studieren.^[86] Eine weitere Anwendung von Kupfer(II)-Komplexen ist die Katalyse. Moeini et al. berichten vom Einsatz von *N,N'*-Bis(2-hydroxyphenyl)pyridin-2,6-dicarboxamid-kupfer(II) als Katalysator zur Synthese von Benzimidazolderivaten.^[87] Ein interessantes Beispiel für einen Kupfer(II)-Komplex wurde von Mascharek et al. publiziert (Abbildung 16).

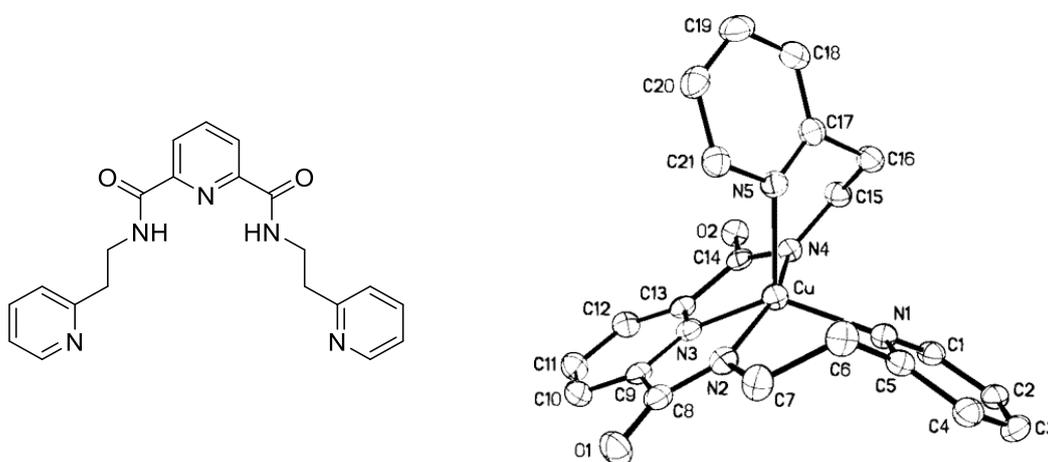


Abbildung 16: Links: Metallfreier Ligand. Rechts: Kristallstruktur von *N,N'*-bis(2-(2-pyridyl)ethyl)pyridin-2,6-dicarboxamid-Kupfer(II).^[88]

Der erhaltene Kupfer(II)-Komplex ist der erste Dipeptid-Komplex, bei dem das zentrale Kupferatom 5-fach koordiniert wird. Als Metallsalz wurde Kupfer(II)acetat in Methanol eingesetzt. Weitere 5-fach-koordinierte Kupfer(II)-Komplexe können der Literatur entnommen werden.^[89] Ein anderes Beispiel (Abbildung 17) zeigt einen Kupfer(II)-Komplex, welcher aus zwei Liganden und zwei Kupferatomen

zusammengesetzt ist.^[86] Die Amidstickstoffatome wurden zuerst mit Natriummethanolat deprotoniert und das anionische Natriumsalz anschließend mit $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ umgesetzt.

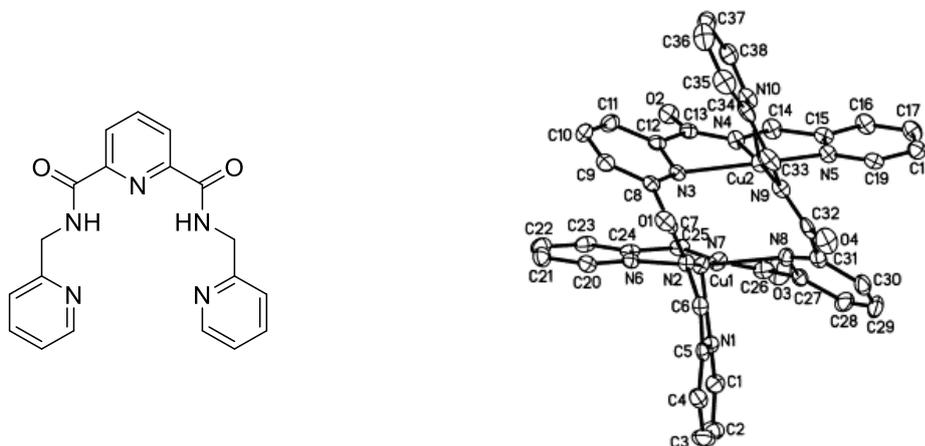


Abbildung 17: Links: Metallfreier Ligand. Rechts: Kristallstruktur von $[\text{Cu}_2(\text{MePy}_3\text{P})_2]$.^[86] Der von Mascharak et al. erhaltene Komplex ist binuclear und besitzt eine helicale Geometrie (vgl. Abbildung 17). Andere Kupfer(II) Metallkomplexe mit Carboxamid-Liganden sind in weiteren Übersichtsartikeln zu finden.^[65, 70]

2.4.2.5 Pyridindicarboxamidkomplexe mit Zink(II)-Salzen

Zink(II)-Komplexe von Carboxamidliganden sind nur wenige in der Literatur beschrieben. Gudasi et al. berichten über die Umsetzung von *N,N'*-Bis(2-hydroxyphenyl)pyridin-2,6-dicarboxamid mit Zink(II)chlorid zum 1:1-Komplex.^[90] Der Strukturbeweis erfolgte über EA und IR-Spektroskopie. Weitere Zink(II)-Komplexe wurden von Gudasi beschrieben.^[90-91] Bisher wurden noch keine Kristallstrukturen von Pyridindicarboxamid-Zink(II)-Komplexen beschrieben. Zwei Beispiele für Zink(II)-Komplexe von Glycochelatliganden wurden bereits veröffentlicht.^[15] Auf die Synthese und Eigenschaften wird in Kapitel 2.4.3 näher eingegangen.

2.4.3 Bekannte Glycochelatliganden

Bereits im Jahr 2008 wurden erste Carboxamid-Kohlenhydrat-Liganden von Hermann und Ziegler veröffentlicht.^[15] Hier wird die Synthese von mehreren Carboxamidliganden mit unterschiedlichen Kohlenhydratresten beschrieben. Einige Liganden wurden in der vorliegenden Arbeit zur Synthese von Metallkomplexen verwendet (Kapitel 3.1.5). Zwei Zink(II)-Komplexe konnten isoliert und mittels NMR-Spektroskopie, Drehwert und Massenspektrometrie charakterisiert werden (Abbildung 18).^[15]

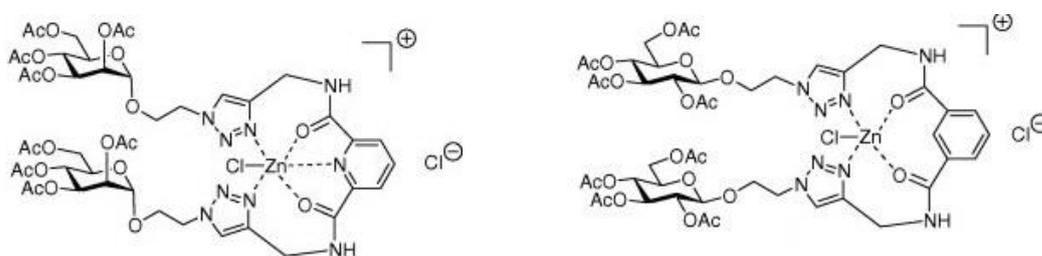


Abbildung 18: Literaturbekannte Zink(II)glycochelatkomplexe.^[15]

Bei den beiden Komplexen findet die Koordination an das Metallzentrum über die Sauerstoffatome der Carboxamidgruppe und die beiden N3-Atome des Triazolrings statt. Wird Pyridin als Rückgrat verwendet, koordiniert das Pyridin-N-Atom ebenfalls an das Zink(II)zentrum (Abbildung 18 links).

2.5 Bisimino-Liganden

Bereits 1954 beschrieben Lions und Martin^[92] die Synthese von dreizähligen 2,6-Bis(imino)pyridin-Liganden aus 2,6-Pyridindicarboxaldehyd und verglichen deren Eigenschaften mit Terpyridin. Des Weiteren werden Komplexe der Liganden mit Kobalt(II) und Eisen(II) beschrieben.^[92] Eine große Anzahl an 2,6-Bis(imino)pyridin-Liganden sind mittlerweile in der Literatur beschrieben, exemplarisch werden hier einige Beispiele vorgestellt. Die Liganden und deren Metallkomplexe werden vor allem als Katalysatoren für die Polymerisierung und Oligomerisierung von Ethylen^[93-98], bei

Wasserstofftransferreaktionen^[99], Cyclopropanierungen^[100] und Epoxidierungsreaktionen^[101] eingesetzt. Zunächst werden Eisen- und Kobaltkatalysatoren für die Polymerisation von Ethylen vorgestellt, welche von Gibson^[94] und Brookhart^[98] 1998 unabhängig voneinander entdeckt wurden. Als Katalysatoren verwendet Gibson Eisen(II)-, Eisen(III)- und Kobalt(II)-2,6-bis(imino)komplexe zusammen mit Methylaluminoxan (MAO)^[93, 98] als Cokatalysator. Hierbei lässt sich aus Ethylen hoch lineares Polyethylen (PE) herstellen. Ein Beispiel für einen von Gibson eingesetzten Eisen(II)-Komplex ist in Abbildung 19 dargestellt.

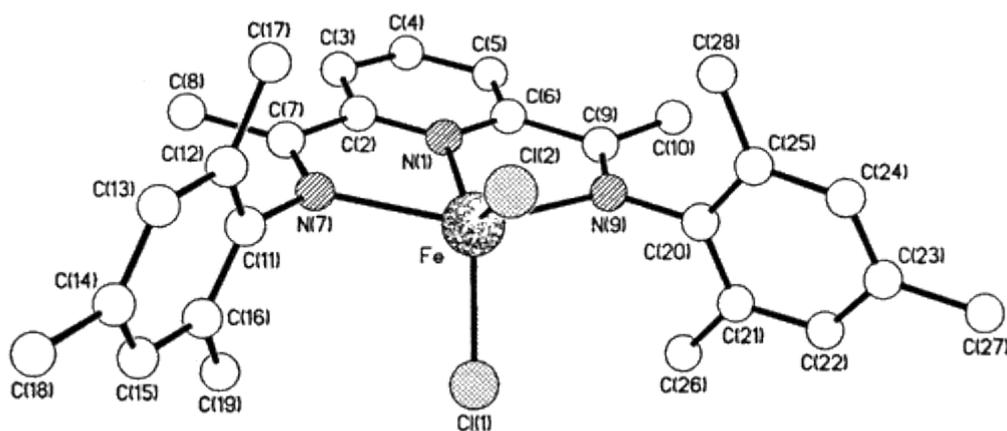


Abbildung 19: Kristallstruktur von [2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimetylanil)]eisen(II)chlorid.^[93]

Der dreizählige Ligand koordiniert mit seinen beiden Imin-N-Atomen und dem Pyridinstickstoffatom an das Eisen(II)-Zentrum. Aufgrund der sterisch anspruchsvollen Mesitylensubstituenten an beiden Imin-Stickstoffatomen wird verhindert, dass 2 Liganden an das Metallzentrum koordinieren können, wodurch die katalytische Aktivität verschwinden würde.

Auch Epoxidierungsreaktionen konnten wie von Cetinkaya^[101] beschrieben, durch Ruthenium(II)bisimino Komplexe katalysiert werden. Die Röntgenstruktur einer der eingesetzten Katalysatoren ist Abbildung 20 zu entnehmen.

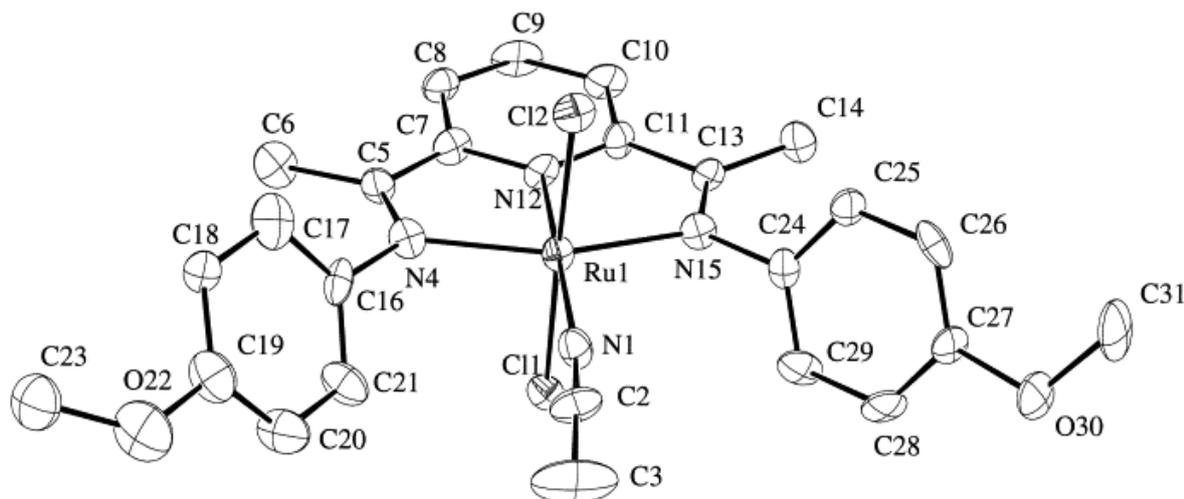


Abbildung 20: Kristallstruktur von (Acetonitril)dichloro-[2,6-bis[1-(4-methoxyphenylimino)ethyl]pyridin]ruthenium(II).^[101]

Auch hier koordiniert nur ein Ligand an das Ruthenium(II)-Zentrum, die noch freien Koordinationsstellen werden durch zwei Chlorid-Anionen und ein Acetonitril Molekül abgesättigt.

In der Literatur finden sich auch Iminochelatliganden und Metallkomplexe, die Kohlenhydratreste tragen. Auf diese soll nun kurz eingegangen werden. Bereits 1982 berichteten Adam und Hall von der Synthese von Iminochelatliganden von Aminozuckern mit Salicylaldehyd und 3-Formylsalicylsäure.^[102] Die substituierten zweizähligen Chelatliganden wurden mit Kupfer(II)-, Zink(II)- und Co(II)- Metallsalzen zu den entsprechenden Metallkomplexen umgesetzt. Dabei koordinieren immer zwei Liganden an ein Metallzentrum. Matsuhira et al. beschrieben die Synthese von Iminochelatliganden aus Salicylaldehyd und D-Glucosamin oder D-Mannosamin.^[103] Die Liganden wurden mit Nickel(II)acetat umgesetzt und mittels NMR und CV charakterisiert. Plass et al. konnten einen Nickel(II)-Komplex darstellen und kristallisieren.^[104] Zur besseren Kristallisation wurde 2,4,6-Tri-(2-pyridyl)-1,2,3-triazin (tptz) als Co-Ligand verwendet.^[104] Ein Ausschnitt der erhaltenen Kristallstruktur ist in Abbildung 21 zu sehen. Aufgrund der Verwendung eines Co-Liganden koordiniert nur ein Imin Ligand an das Ni-Metallzentrum.

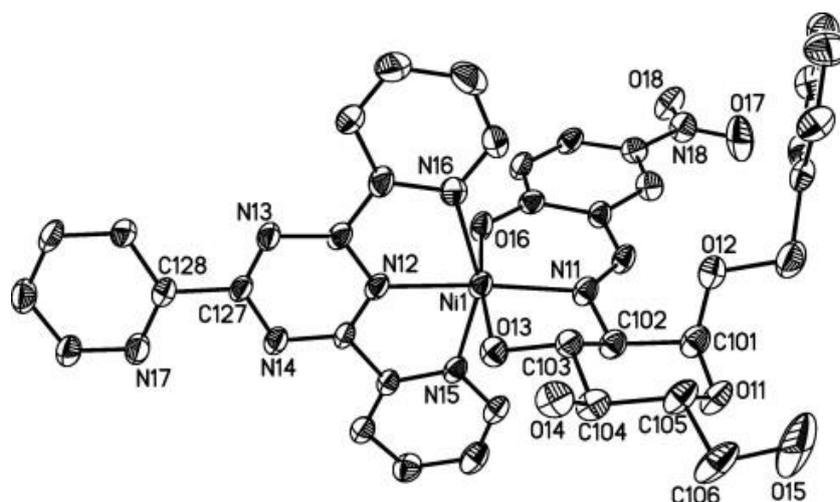


Abbildung 21: Kristallstruktur des Kations $[Ni(Hsal^{NO_2}Glc)(tptz)]$.^[104]

Die Darstellung und Charakterisierung von Vanadium-Komplexen mit Kohlenhydratligenanden wurde von Pessoa beschrieben.^[105]

Einige Anwendungen von kohlenhydratsubstituierten Iminliganden in der Katalyse wurden ebenfalls beschrieben. Ein Beispiel ist die asymmetrische Epoxidierung von Alkenen.^[106-107] Es kommen dreizählige Liganden zum Einsatz, die mit Mangan (III) und Chrom(III) komplexiert wurden.

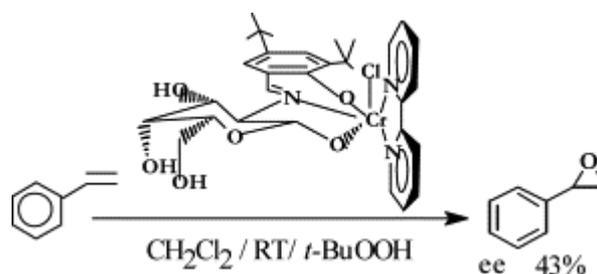


Abbildung 22: Beispiel für eine asymmetrische Epoxidierung mit einem Imin-Kohlenhydrat-Komplex.^[106]

Ein anderes Einsatzgebiet solcher Kohlenhydratligenanden ist die oxidative kinetische Racematspaltung.^[108] Als Katalysatoren dienen unterschiedliche Salen-Mangan(II)-Komplexe, die Kohlenhydratreste tragen. Die Katalysereaktion wird mit 1-Phenylethanol als Substrat bei verschiedenen Bedingungen durchgeführt.

2.6 Pyridin-Triazol-Liganden

In der Literatur werden Pyridin-Triazol (pyta), Bis-Triazol-Pyridine (btpy) und Bis-Triazole (bta) mit unterschiedlichen Substituenten beschrieben (siehe Abbildung 23).^[109-112] Diese sind den weit verbreiteten Liganden Bipyridin (bpy) und dem Terpyridin (tpy) strukturell sehr ähnlich.^[113-114]

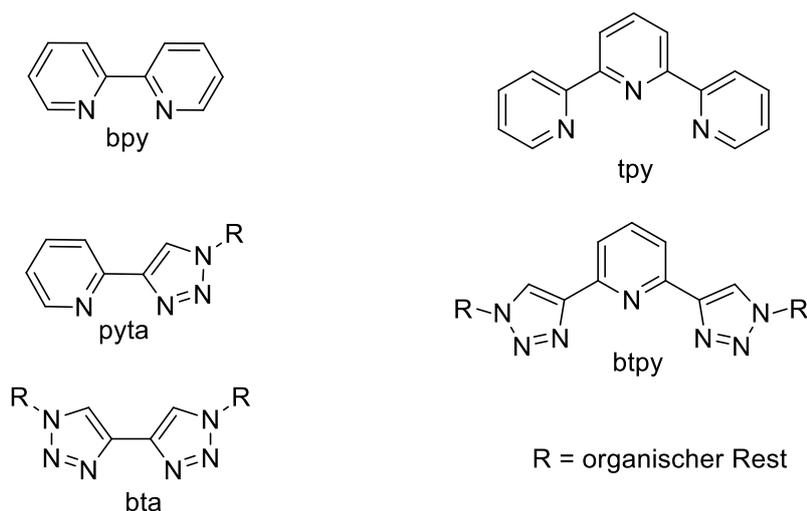


Abbildung 23: Übersicht der bekannten 1,2,3-Triazol Analoga.

Es konnten Metallkomplexe mit Metallen wie zum Beispiel Ruthenium, Rhenium, Eisen und Europium synthetisiert werden.^[109-112] Die Koordination an das jeweilige Metallatom findet bei allen triazolverknüpften Liganden über das N3-Stickstoffatom des Triazolrings statt. Zunächst soll im folgenden Abschnitt auf bekannte Metallkomplexe des 2,2'-Bipyridin und der Pyridin-Triazol-Liganden und deren Eigenschaften eingegangen werden. In einem weiteren Abschnitt wird auf das Terpyridin und die Bis-Triazol-Pyridine als Komplexliganden eingegangen.

2,2'-Bipyridin- und Pyridin-Triazol-Liganden

Das 2,2'-Bipyridin ist ein sehr oft verwendeter Komplexligand in der Chemie.^[113] Bis 2007 wurden über 4200 Kristallstrukturen von 2,2'-Bipyridin-Metallkomplexen in der Cambridge Structure Database (CSD)

veröffentlicht.^[112] Anwendung finden 2,2'-Bipyridin-Komplexe zum Beispiel als Katalysatoren in der asymmetrischen Katalyse^[115], als Baugruppen und molekulare Maschinen in der supramolekularen Chemie^[116-118] und als chemolumineszente Reagenzien in der Analytischen Chemie.^[119] In der Literatur sind auch verschiedene mit Sacchariden substituierte 2,2'-Bipyridin Liganden beschrieben.^[120] Gemischte Pyridin-Triazol-Liganden lassen sich mit Hilfe der CuAAC darstellen. Als Alkin kommt das kommerziell verfügbare 2-Ethynyl-Pyridin zum Einsatz, das mit unterschiedlichen Aziden modular zu den an Position 1 des Triazolrings substituierten 4-(2-Pyridyl)-1,2,3-triazolen umgesetzt werden kann (Abbildung 24).

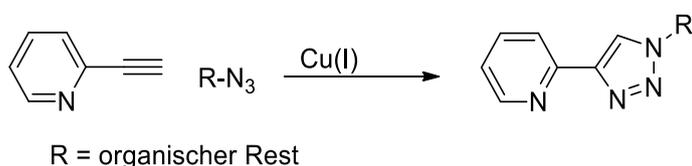
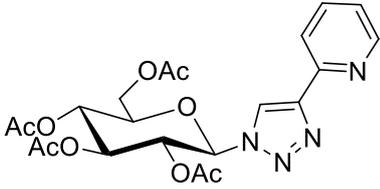
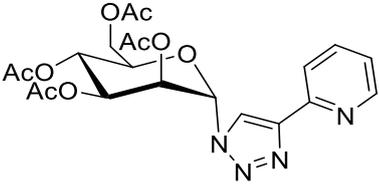
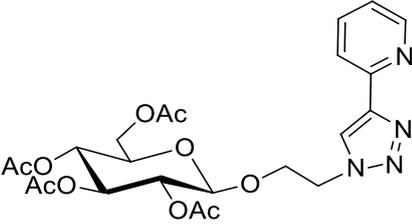


Abbildung 24: Allgemeines Reaktionsschema zur Darstellung von 4-(2-Pyridyl)-1,2,3-triazol-Liganden.

Ein Anwendungsbeispiel sind Nickel-Komplexe von Triazol-Pyridin Liganden, die als Katalysatoren zur Oligomerisierung von Ethylen verwendet werden.^[121] Ebenso wurden Ruthenium(II)-Triazol-Pyridin-Komplexe von Schubert charakterisiert.^[122]

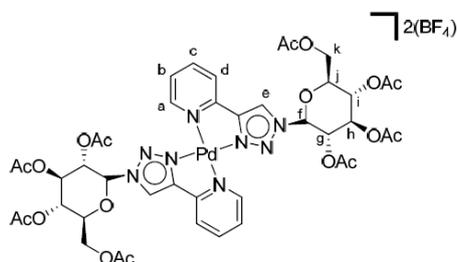
An dieser Stelle soll auf kohlenhydrat-substituierte Pyridin-Triazol-Liganden näher eingegangen werden. Einige bekannte Beispiele sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2: Auswahl bekannter Kohlenhydrat-Pyridin-Triazol-Liganden.

Lit.	Verbindung	Lit.	Verbindung
[123-124]	 <p style="text-align: center;">92</p>	[125]	
[110, 126]	 <p style="text-align: center;">94</p>		

Die entsprechenden OH-freien Verbindungen der in Tabelle 2 aufgeführten Liganden sind ebenfalls beschrieben.^[125-127]

Ein Palladium-Komplex des acetylgeschützten Glucose-Liganden (siehe Tabelle 2) wurde von Crowley hergestellt.^[124] Aufgrund von NMR-Verschiebungen und der Elementaranalyse wurde auf die in Abbildung 25 gezeigte Struktur geschlossen.

Abbildung 25: Struktur des Palladium(II) Komplexes.^[124]

Das Palladium(II) koordiniert quadratisch-planar an zwei Pyridin-Triazol-Liganden.

Yano et al. synthetisierten Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe und untersuchten diese auf ihre Antitumorwirkung.^[126] Die Komplexe haben eine ähnliche Struktur wie das bekannte Cytostatikum Cisplatin. Die beiden NH_3 -Gruppen des Cisplatins wurden durch den kohlenhydratsubstituierten Pyridin-Triazol-Liganden ausgetauscht.

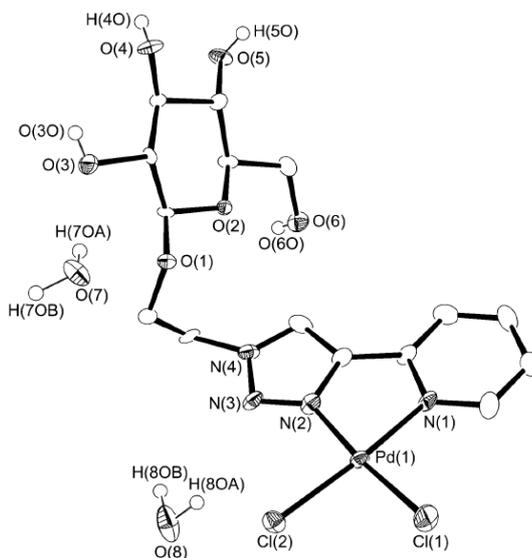


Abbildung 26: Kristallstruktur von $\text{PtCl}_2(\text{AcGlc-pyta})$.^[126]

Von einem der dargestellten Palladium(II)-Komplexe konnte eine Kristallstruktur erhalten werden (Abbildung 26). Ein Ligand koordiniert an ein Palladium(II)-Zentrum, die beiden anderen Koordinationsstellen werden wie beim Cisplatin durch Chlor-Atome abgesättigt.

Weiterhin bekannt sind Rhenium(I)-Komplexe mit Kohlenhydrat-Pyridin-Triazol-Liganden. Solche Komplexe wurden von Obata synthetisiert und auf ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht.^[110]

Terpyridin und Bis-Triazol-Pyridin-Liganden

Ein anderer sehr weit verbreiteter Ligand im Bereich der Koordinationschemie ist das 2,2':6',2-Terpyridin und dessen Derivate.^[114, 116, 128] Anwendung finden solche 2,2':6',2-Terpyridin-

Metallkomplexe zum Beispiel in supramolekularen Strukturen,^[114, 116] magnetischen Materialien^[129] und in der enantioselektiven Katalyse.^[115] U. Heber konnte erfolgreich das 4-Hydroxy-terpyridin mittels Phasentransferkatalyse glykosylieren.^[130] Des Weiteren konnte er einen Quecksilber- und einen Zink-Komplex darstellen (Abbildung 27).

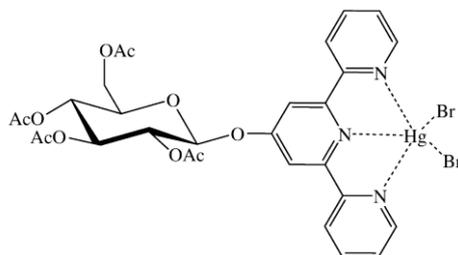


Abbildung 27: Quecksilber-Komplex des glycosylierten Terpyridins.^[130]

Kohlenhydratsubstituierte-Terpyridin-Liganden und deren Kupfer- und Zinkkomplexe wurden ebenfalls hergestellt, um Protein-Kohlenhydrat - Wechselwirkungen zu studieren.^[13] Im Jahr 2007 publizierten zunächst Flood^[131] und kurze Zeit später Hecht^[132] erste 2,6-Bis(1,2,3-triazol-4-yl)-pyridin-Liganden. Diese konnten auf einfachem Weg mittels kupferkatalysierter 1,3-dipolarer Cycloaddition dargestellt werden (Abbildung 28).

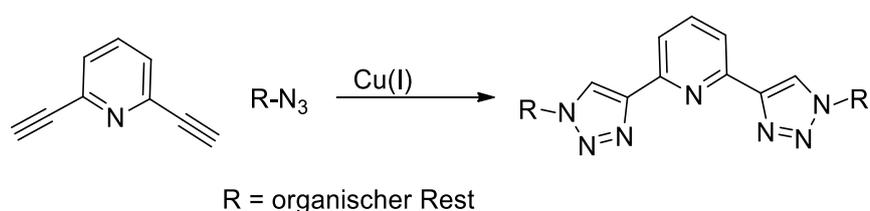


Abbildung 28: Reaktionsschema zur Darstellung von 2,6-Bis(1,2,3-triazol-4-yl)-pyridin Liganden.

Die ersten Ruthenium(II)-Komplexe mit 2,6-Bis(1,2,3-triazol-4-yl)-pyridin-Liganden wurden von Schubert 2009 veröffentlicht.^[122] Unsymmetrische Liganden mit einem Kohlenhydrat und einer Uridin Einheit wurden als Glycotransferaseinhibitoren synthetisiert (Beispiel in Abbildung 29).^[133]

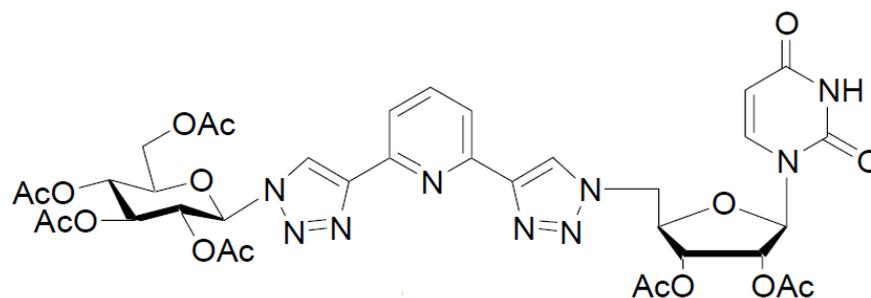


Abbildung 29: Beispiel eines Glycotransferaseinhibitors.^[133]

Bis(1,2,3-triazol-4-yl)-pyridin-Liganden mit zwei gleichen Kohlenhydratsubstituenten wurden bis jetzt noch nicht publiziert. Erste Beispiele werden im Rahmen dieser Arbeit in Kapitel 3.3 beschrieben.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese der Dicarboxamid-Liganden

In diesem Kapitel soll auf die Synthese der Carboxamidchelatligenen und deren Umsetzung mit Übergangsmetallsalzen (Fe, Co, Pd, Cu, Zn) eingegangen werden. Als Rückgrat der Liganden wurde eine aromatische Dicarbonsäure (2,6-Pyridindicarbonsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure) verwendet (Kapitel 3.1.2). Zur Verknüpfung mit dem Kohlenhydrat wurde bis auf 2 Beispiele ein 1,2,3-Triazol-Spacer verwendet. Die Verknüpfung wurde durch eine kupferkatalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition durchgeführt (Abbildung 30). Dies erlaubt einen modularen Aufbau der Liganden.

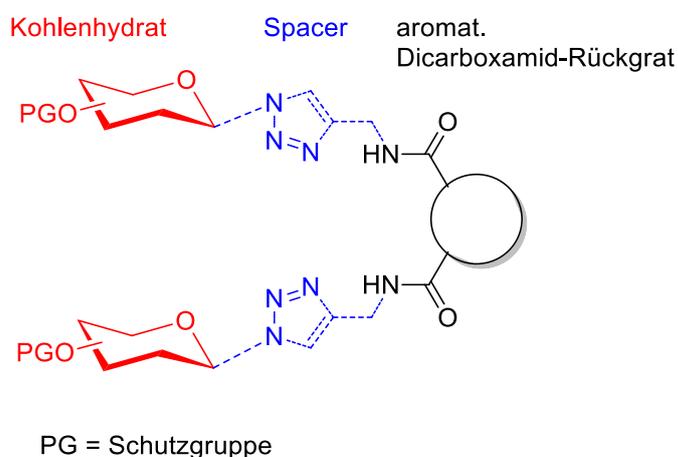


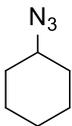
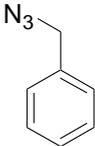
Abbildung 30: Allgemeiner Aufbau der Carboxamidliganden.

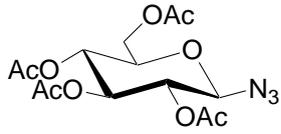
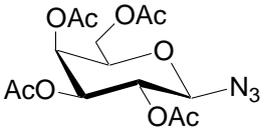
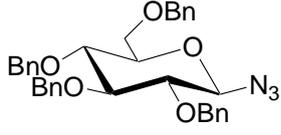
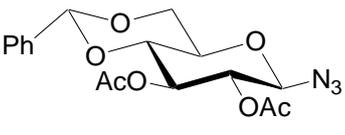
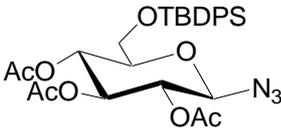
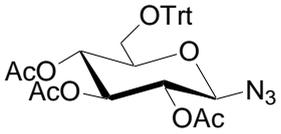
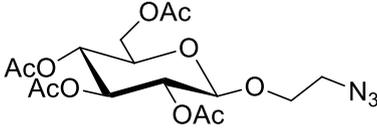
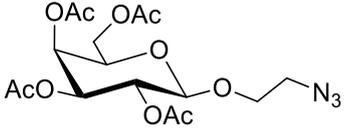
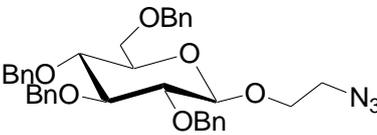
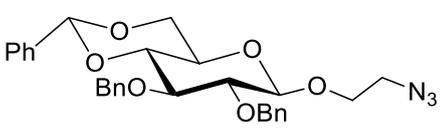
In die Kohlenhydrate mit unterschiedlichen Schutzgruppen und Substituenten wurden eine Azid-Funktion eingeführt (Kapitel 3.1.1) und an das jeweilige Rückgrat angebunden. Zusätzlich wurden anstelle des Kohlenhydrates die nichtglycosidischen Azide Cyclohexylazid, Benzylazid und *tert*-Butylazid eingesetzt.

3.1.1 Verwendete Azide

Um Informationen über die räumliche Ausrichtung der Kohlenhydratreste erhalten zu können, wäre das Fernziel die Erhaltung von Einkristallen, die eine Einkristallröntgenstrukturanalyse ermöglichen. Die Kristallisation der Verbindungen kann maßgeblich durch das verwendete Azid beeinflusst werden. Je größer die Anzahl an Freiheitsgraden in einem Molekül ist, desto schwieriger ist die Kristallisation. Um trotzdem an die gewünschten Strukturinformationen zu kommen, wurden verschiedene Wege beschritten: Zum einen die Ersetzung des Kohlenhydrates durch eine sterisch vergleichbare Verbindung, die einen Rückschluss auf die Anordnung eines Kohlenhydratrestes erlaubt (siehe nichtglycosidische Azide, Tabelle 3), zum anderen der Abstand zwischen Azid und Kohlenhydrat, und zum dritten die Variation der Schutzgruppen bzw. die Einführung sterisch anspruchsvoller Reste (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3: Zusammenfassung der eingesetzten Azide.

Lit.	Verbindung	Lit.	Verbindung
Nichtglycosidische Azide			
[134]	 1	[135]	 2
[136]	 3		

1-Azido-glycopyranosen			
[137]		[137]	
	4		5
[138]		[139]	
	6		7
-		[139]	
	8 (93 %)		9
(2-Azidoethyl)-glycopyranoside			
[140]		[140]	
	10		11
[141]		[142]	
	12		13

Es wurden drei Azide ohne Kohlenhydratrest (**1**, **2**, **3**) eingesetzt. Cyclohexylazid^[134] (**1**) wurde verwendet, da der Alkylrest keine weiteren funktionellen Gruppen besitzt, und somit auf eine aufwändige

Schutzgruppenstrategie, wie sie bei Kohlenhydratbausteinen von Nöten ist, verzichtet werden kann. Ein weiterer Grund für die Wahl des Azids ist, dass die energetisch günstigste Konformation des Cyclohexanrings, wie bei den Pyranosen, die Sesselkonformation ist, und es somit als sterisch einfache Vergleichsverbindung zu den Kohlenhydrat-aziden angesehen werden kann. Als weiteres nichtglycosidisches Azid wurde Benzylazid^[135] (**2**) verwendet, welches synthetisch leicht zugänglich ist. Es verfügt über eine CH₂-Gruppe, um die freie Drehbarkeit möglich ist. Aufgrund des aromatischen Rings wird eine planare Geometrie eingenommen. Um sterisch anspruchsvolle Glycochelatliganden zu imitieren, wurde *tert*-Butylazid^[136] (**3**) als weiteres aliphatisches Azid eingesetzt.

Des Weiteren wurden 1-Azido-Bausteine der Glucose^[137-139] (**4, 6, 7, 8, 9**) und Galactose^[137] (**5**) zur Synthese der Glycochelatliganden eingesetzt. Bei den aus 1-Azido-Glycopyranosen erhaltenen Liganden ist die Kohlenhydrateinheit im späteren Komplex nahe am Metallzentrum positioniert. Dadurch kann eine direkte räumliche Ausrichtung des Kohlenhydrats durch die Koordination an Metallzentren erfolgen. Im Gegensatz dazu wurden 2'-Azidoethyl-Glycoside zur Glycochelatligand-Synthese verwendet, welche aufgrund der beiden CH₂-Gruppen im Ethylspacer beweglicher sind.

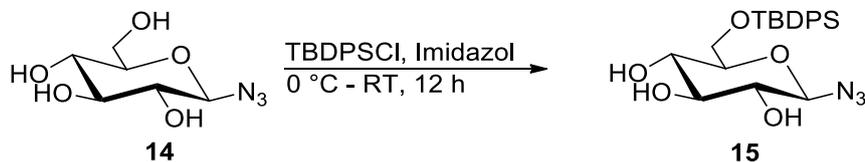
Die Auswahl der Schutzgruppen für die restlichen freien OH-Gruppen am Saccharid-Rest hat einen großen Einfluss auf die Kristallisationseigenschaften der Chelatliganden. Als Schutzgruppen wurden zunächst Acetyl-Funktionen verwendet. Da einige Synthesen der Metallkomplexe aber basische Reaktionsbedingungen erfordern, können hier Acetyl-Schutzgruppen nicht eingesetzt werden. Deshalb wurden auch entsprechende benzylgeschützte Kohlenhydrat-Derivate dargestellt. Diese sind gegenüber Säuren und Basen beständig.

Neben Acetyl- und Benzylschutzgruppen können auch andere Reste am Kohlenhydratring eingeführt werden. Hierzu wurden zunächst 2 Derivate

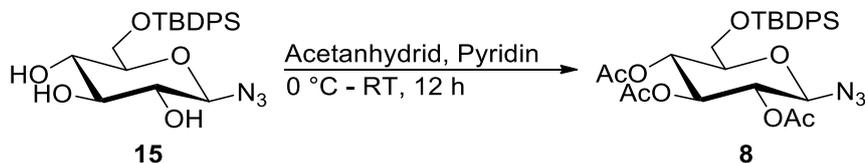
der Glucose (**7** und **13**) mit einem Benzylidenacetal an Position 4 und 6 eingesetzt.^[139, 142] Die Glucoseeinheit wird dadurch in eine trans-dekalinartige Konformation gezwungen, was zu einer „eingefrorenen“ Konformation führt

Eine weitere Möglichkeit für eine bessere Kristallisation der aus den 1-Azidoglycosiden zu synthetisierenden Komplexe, ist der Einsatz von sterisch anspruchsvollen Resten. Dies kann bei den Kohlenhydratderivaten sehr leicht durch die selektive Schützung der primären OH-Gruppe an Position 6 realisiert werden. Als Reste eignen sich hierfür insbesondere die Trityl-^[139] oder die TBDPS-Gruppe.

Das verwendete TBDPS-funktionalisierte Derivat der 1-Azido-Glucose **8** wurde bisher noch nicht beschrieben. Bei der Synthese wurde die *tert*-Butyldiphenylsilyl-Gruppe selektiv an Position 6 der 1-Azido-glucose (**3**) eingeführt. Diese ließ sich mit Imidazol als Base einführen und bei der Reaktion konnte eine sehr gute Ausbeute erzielt werden (91 %).



Die freien OH-Funktionen wurden im darauffolgenden Reaktionsschritt mit Acetylgruppen geschützt.



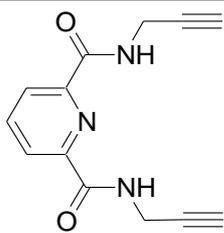
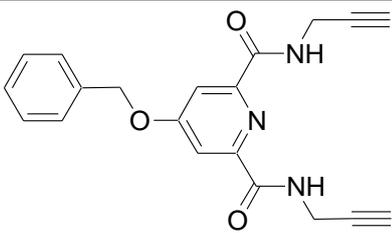
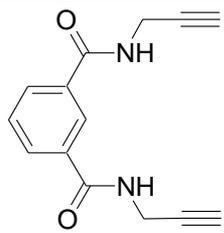
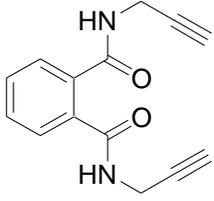
Das gewünschte Azid **8** konnte mit einer Ausbeute von 93 % isoliert werden.

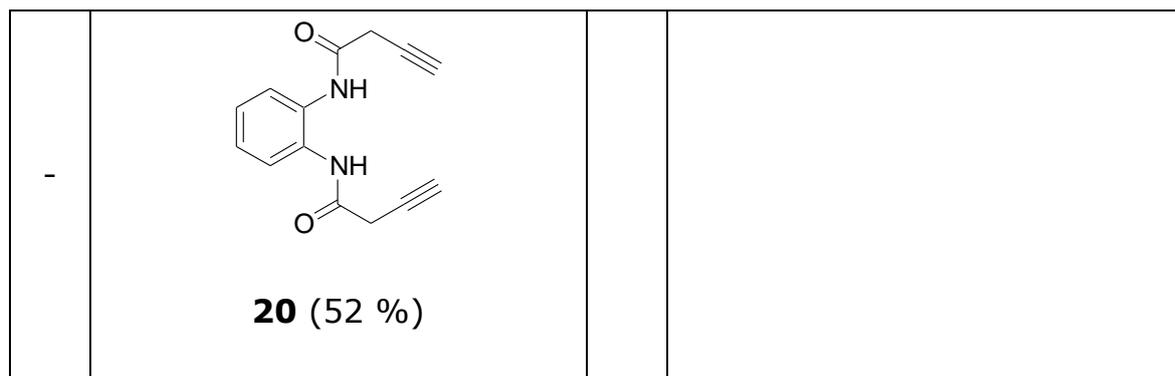
3.1.2 Verwendete Alkine

Zum Aufbau der 1,2,3-Triazol-verknüpften Chelatliganden mittels kupferkatalysierter 1,3-dipolarer Cycloaddition werden aromatische Carboxamid-Dialkine als Rückgrat verwendet. Diese verfügen über zwei Carboxamidfunktionen und im Falle der Pyridinderivate über ein weiteres Stickstoffatom, die dem späteren Liganden zur Koordination an Metallzentren zur Verfügung stehen.

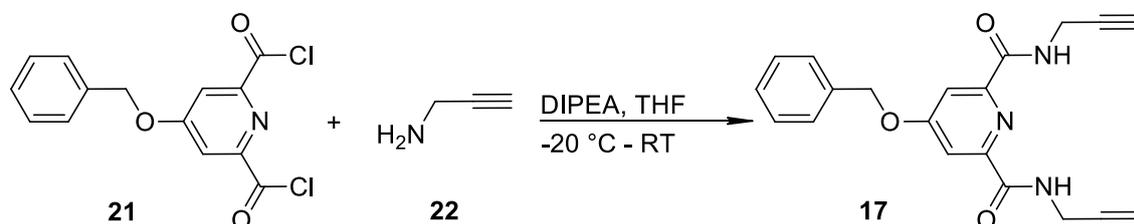
Eine Übersicht über eingesetzten Dialkine ist in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Zusammenfassung der eingesetzte Dialkine.

Lit.		Lit.	
[15]	 <p style="text-align: center;">16</p>	-	 <p style="text-align: center;">17 (87%)</p>
[15]	 <p style="text-align: center;">18</p>	[15]	 <p style="text-align: center;">19</p>

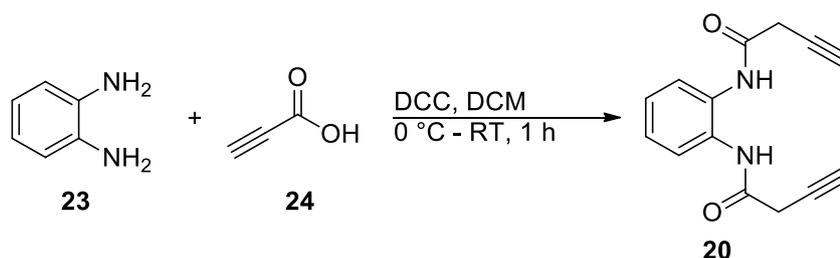


Zusätzlich zu den bekannten Dialkinen (**16**, **18**, **19**)^[15] wurden zwei neue Alkinderivate synthetisiert. Um eine Anbindung an eine feste Phase zu ermöglichen wurde das erste Dialkin ausgehend von der trifunktionalen Chelidamsäure (4-Hydroxypyridin-2,6-dicarbonsäure) dargestellt. Diese verfügt an Position 4 des Pyridinrings über eine Hydroxygruppe die derivatisiert werden kann. Die Ausgangsverbindung 4-Benzyloxy-2,6-bis(chloromethyl)pyridin (**21**) wurde nach Chessa und Scrivanti^[143] dargestellt und anschließend mit Propargylamin (**22**) umgesetzt.



Bei der Synthese der Verbindung **17** konnte eine Ausbeute von 87 % erzielt werden. Die benzylgeschützte Hydroxid-Funktion ermöglicht nach ihrem Entschützen eine Anbindung an eine feste Phase.

Ein zweites neues Dialkin (**20**) wurde ausgehend von *o*-Phenylendiamin (**23**) und Propiolsäure (**24**) dargestellt.



Zur Aktivierung der Carboxylgruppe wurde DCC verwendet. Die Synthese konnte mit einer Ausbeute von 52 % durchgeführt werden.

Auf die Umsetzung der Alkine mit den Aziden wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

3.1.3 Darstellung der 1,2,3-triazolverknüpften Dicarboxamidliganden

Der Aufbau der Chelatliganden wurde mit Hilfe der kupferkatalysierten 1,3-dipolaren Cycloaddition unter Ausbildung eines 1,2,3-Triazols realisiert. Der Vorteil dieser Reaktion liegt darin, dass modular ohne großen Synthesaufwand eine Vielzahl von Chelatliganden dargestellt werden können. Das Katalysator-System Natriumascorbat/Kupfer(II)sulfat konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit der Dialkine in Alkohol/Wasser-Gemischen nicht verwendet werden. Stattdessen wurde $\text{P}(\text{OEt})_3\text{CuI}^{[29, 144]}$ zur Katalyse der Click-Reaktion verwendet. Dieser Katalysator ist gut in vielen organischen Lösungsmitteln löslich. Verwendet wurden Toluol und Dimethoxyethan. Zur Deprotonierung des Alkyls muss der Reaktion eine organische Base zugesetzt werden, da die Reaktionen ohne Wasser durchgeführt wurden.

3.1.3.1 Darstellung der Dicarboxamidliganden mit Pyridindicarbonsäure-Rückgrat

Als erstes soll auf die Umsetzung von Di(prop-2-ynyl)dicarboxamid (**16**)^[15] mit unterschiedlichen Aziden eingegangen werden. Ein allgemeines Reaktionsschema für diese Reaktion ist in Abbildung 31 dargestellt.

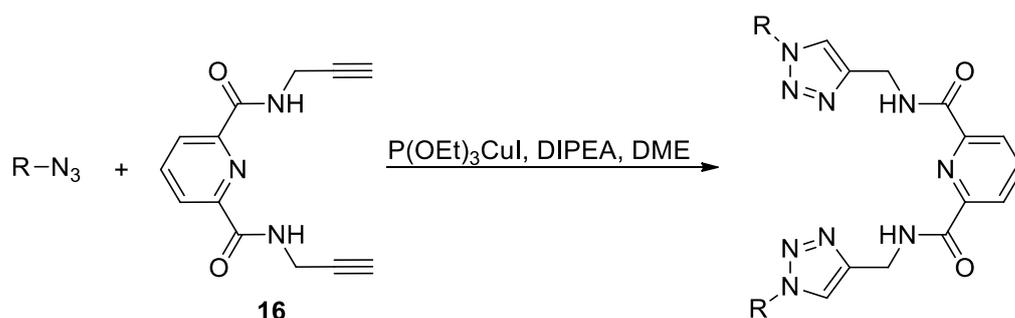
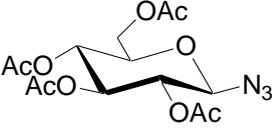
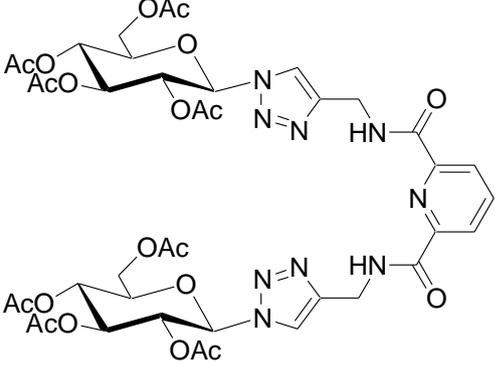
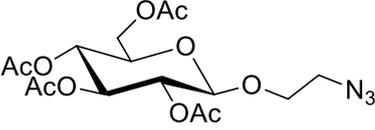
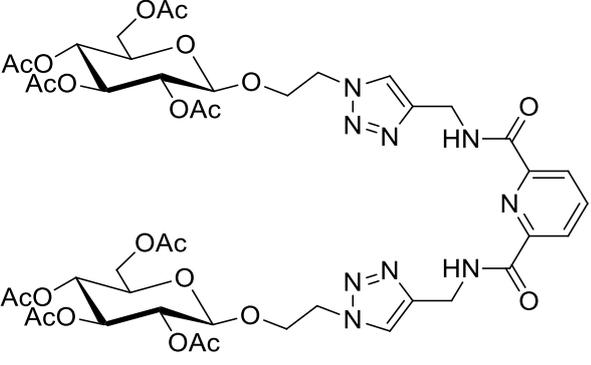
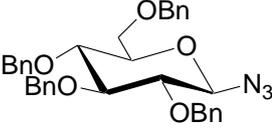
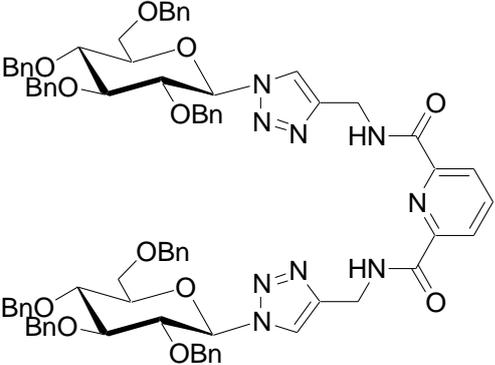


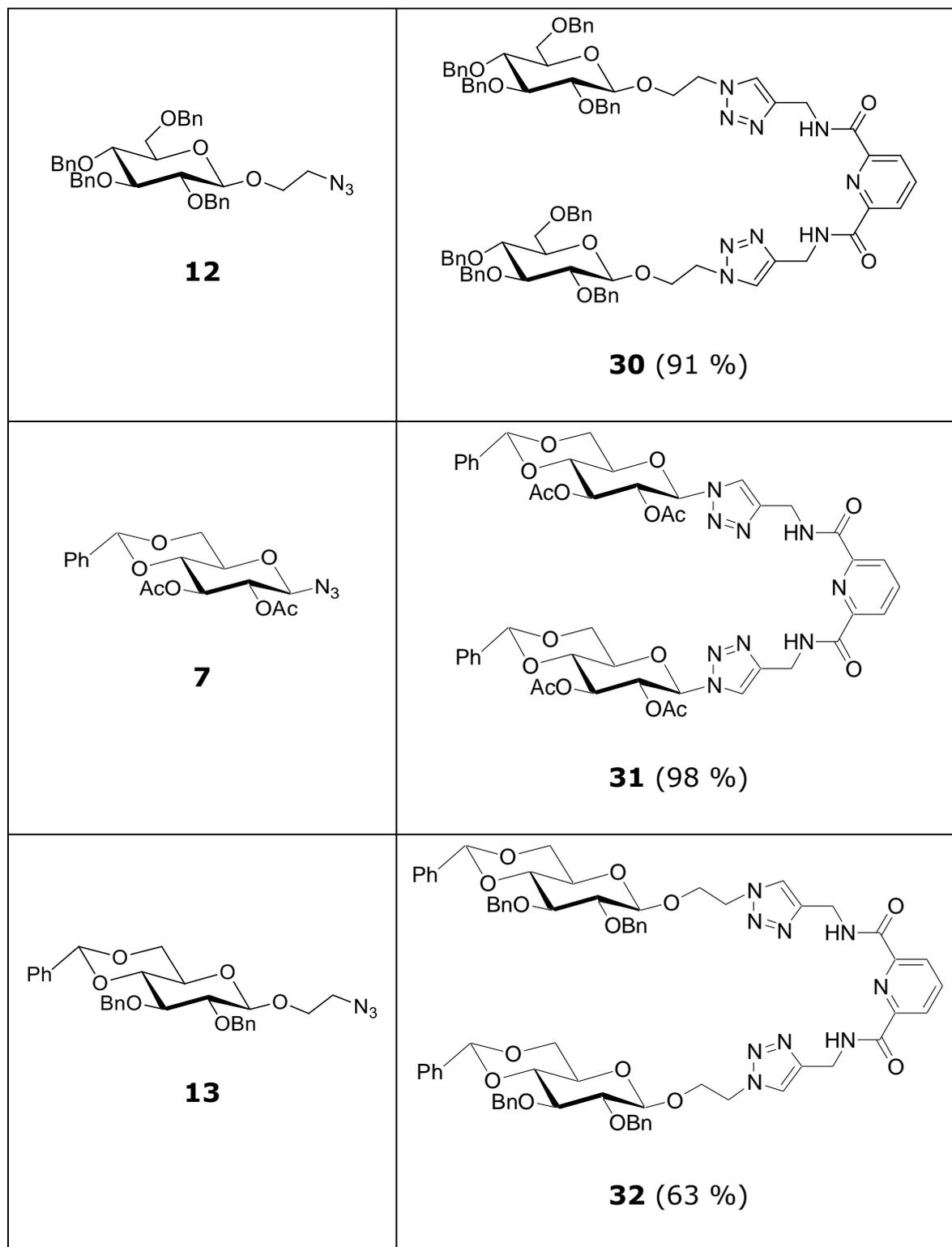
Abbildung 31: Allgemeines Reaktionsschema für die CuAAC mit Pyridindicarbonsäurerückgrat.

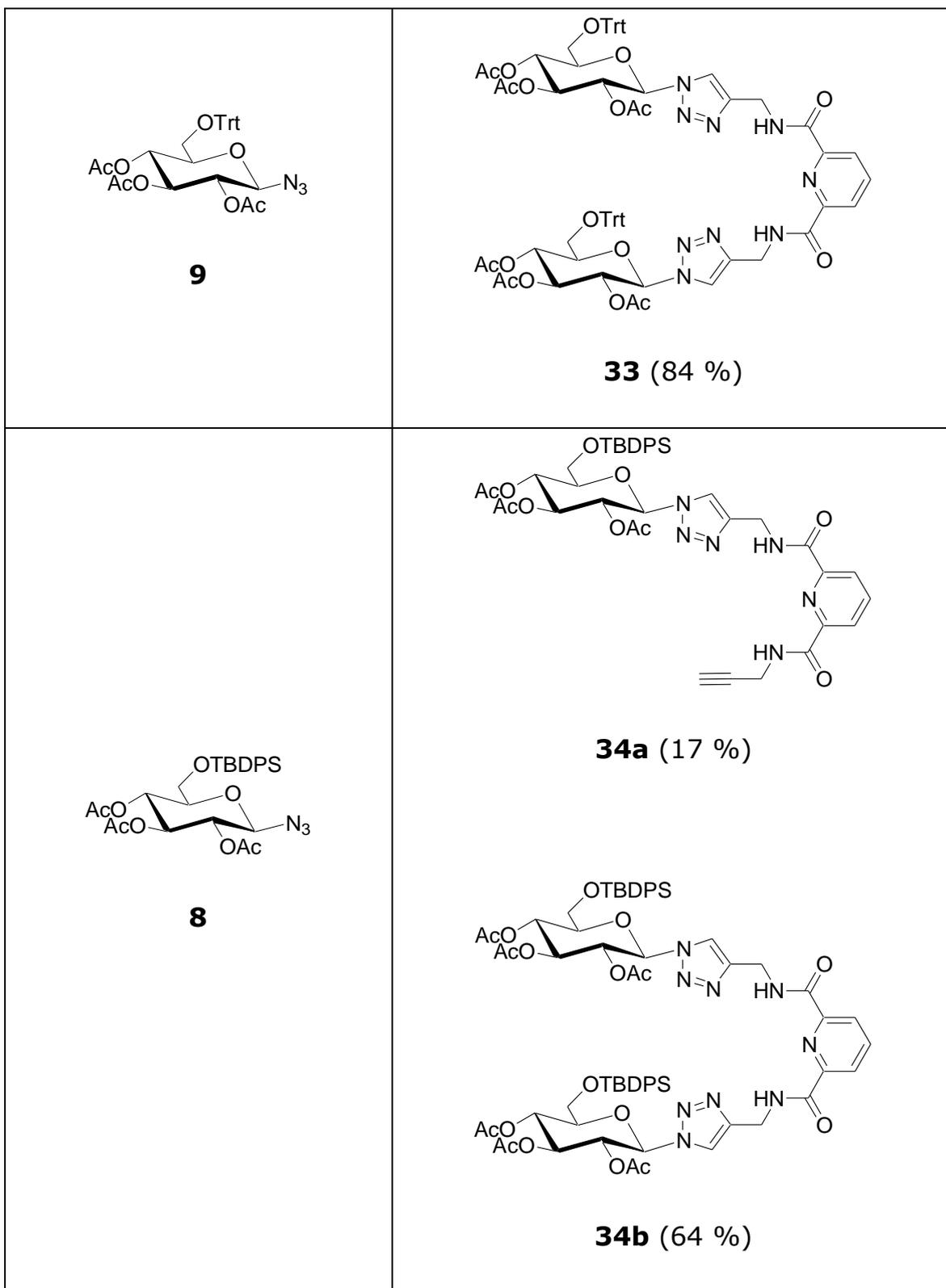
Die erhaltenen Chelatliganden und die jeweiligen Ausbeuten sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

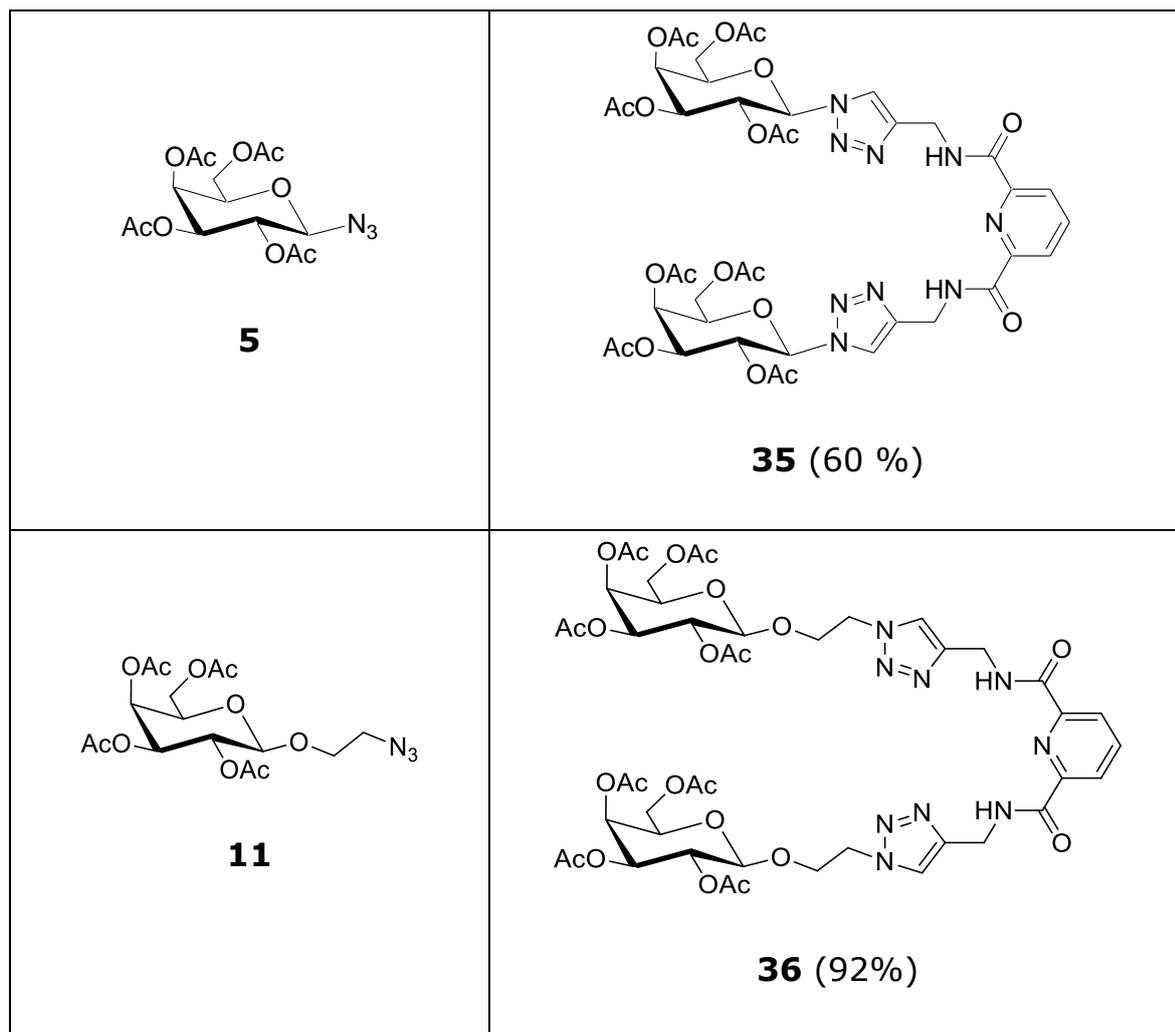
Tabelle 5: Umsetzungen der Azide mit Di(prop-2-ynyl)pyridindicarboxamid.

Azid	Produkt
 1	 25 (65 %)
 2	 26 (82 %)

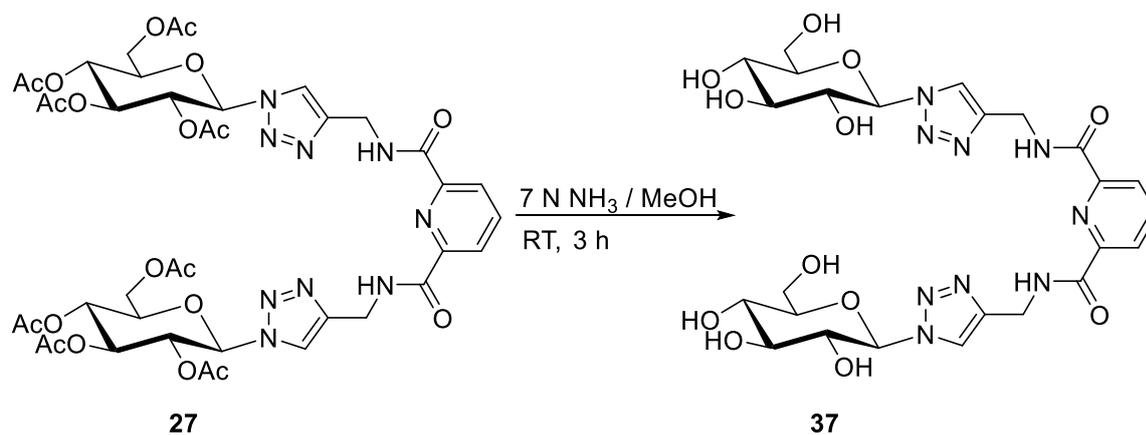
 <p>4</p>	 <p>27 (93 %, Lit: 38 %)^[15]</p>
 <p>10</p>	 <p>28 (83 %, Lit: 76 %)^[15]</p>
 <p>15</p>	 <p>29 (82 %)</p>







Verbindung **27** wurde in einem anschließenden Reaktionsschritt entschützt, um einen OH-freien Carboxamid-Liganden **37** zu erhalten. Ligand **37** wurde synthetisiert um den Einfluss der Schutzgruppen auf die Koordination an Metallzentren zu untersuchen. Die freien OH-Gruppen bilden zusätzliche Koordinationsstellen.



Die Reaktion konnte mit 98%iger Ausbeute durchgeführt werden.

Die Verbindungen **27** und **28** wurden bereits von C. Hermann dargestellt.^[15]

Die Synthesen der Dicarboxamidliganden mit Pyridindicarbonsäurerückgrat konnten mit Ausbeuten zwischen 60 und 92 % realisiert werden (siehe Tabelle 5).

Bei der Synthese von Chelatligand **34b** konnten 17 % des einseitig umgesetzten Produkts **34a** isoliert werden. Auch nach längerer Reaktionszeit (72 h) und Verwendung einer Synthesemikrowelle konnte keine vollständige Umsetzung beobachtet werden.

Die in Tabelle 5 zusammengefassten Komplexliganden und Verbindung **37** besitzen insgesamt sieben potentielle N-Koordinationsstellen. Drei der potentiellen N-Koordinationsstellen werden durch die Amidstickstoff-Atome und den Pyridin-Stickstoff des Rückgrats, zwei weitere durch die Triazol-Stickstoffatome bereitgestellt. Von den Triazol-Stickstoffen koordiniert in der Regel nur eines der beiden Stickstoffatome mit einem Metallatom. Somit stehen effektiv fünf N-Atome zur Metallkoordination zur Verfügung. Des Weiteren können die beiden Carbonyl-Sauerstoffatome anstatt der Amid-N-Atome zur Koordination an Metallatome beitragen (Kapitel 2.4.1).

Aufgrund der Koordinationseigenschaften des Pyridindicarboxamid-Rückgrats (siehe Kapitel 2.4) wurden von diesem Ligandtyp die meisten Verbindungen dieser in Arbeit synthetisiert (Tabelle 5). Wegen der zahlreichen bekannten Metallkomplexe von Pyridindicarboxamid-Liganden erscheinen die dargestellten Glycochelatliganden vielversprechend für die Synthese von Glycochelat-Komplexen und zur Untersuchung von Kohlenhydrat-Protein-Wechselwirkungen. Die Umsetzung mit Übergangsmetallen ist in Kapitel 3.1.5 beschrieben.

3.1.3.2 Darstellung der Dicarboxamidliganden mit Chelidamsäure-Rückgrat

Ausgehend von Chelidamsäurederivat **17** konnten mit den beiden Aziden **4** und **10** zwei unterschiedliche Liganden dargestellt werden. Die 1,3-dipolare Cycloaddition wurde mit $P(OEt)_3CuI$ und DIPEA als Base in Dimethoxyethan als Lösungsmittel durchgeführt. (Abbildung 32 und Tabelle 6)

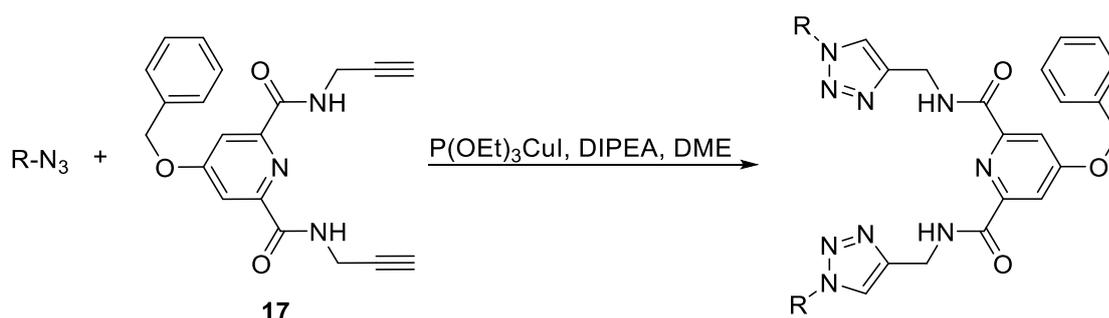
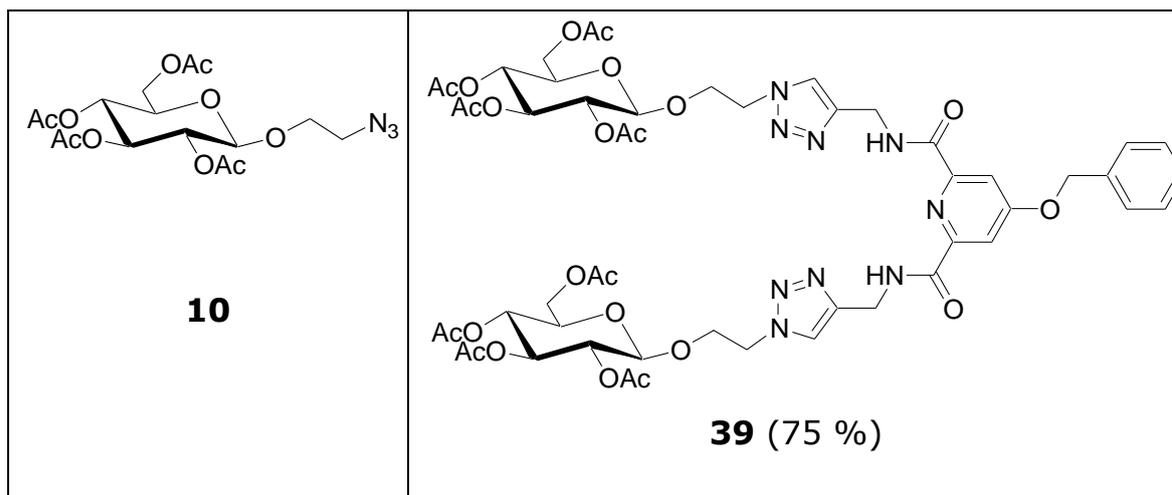


Abbildung 32: Allgemeines Reaktionsschema für die CuAAC mit Chelidamsäure-Rückgrat.

Tabelle 6: Umsetzungen der Azide mit Chelidamsäure-Rückgrat.

Azid	Produkt
<p>4</p>	<p>38 (79 %)</p>



Die beiden Chelidamsäure-Derivate **38** und **39** konnten mit Ausbeuten von 79 % bzw. 74 % erhalten werden. Die Benzyl-Gruppe in Position 4 des Pyridin-Rückgrats kann durch katalytische Hydrierung mit Pd/C als Katalysator entfernt werden.^[143] Dadurch besteht die Möglichkeit, die synthetisierten Metallkomplexe an eine feste Phase anzubinden. Dies wurde aber in der vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgt.

Die Anzahl der potentiellen Koordinationsstellen liegt hier ebenfalls bei 5 analog den Liganden aus 3.1.3.1. Als Koordinationsstellen stehen auch hier die beiden Amidstickstoffatome oder die beiden Sauerstoffatome der Carboxylgruppe zur Verfügung, der Pyridinstickstoff sowie zwei N-Atome der 1,2,3-Triazolringe.

3.1.3.3 Darstellung der Dicarboxamidliganden mit Isophthalsäure-Rückgrat

Im Folgenden soll auf die Liganden mit Isophthalsäure-Rückgrat eingegangen werden. Die kupferkatalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition wurde auch bei der Synthese dieser Dicarboxamidliganden analog Kapitel 3.1.3.1 durchgeführt. Ein allgemeines Reaktionsschema ist in Abbildung 33 zu finden.

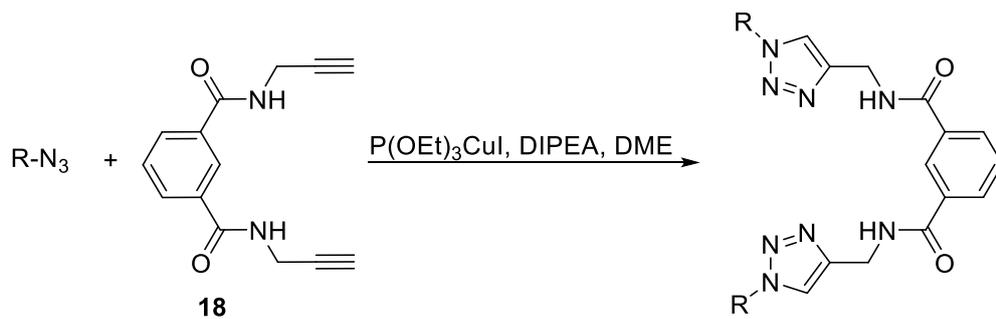
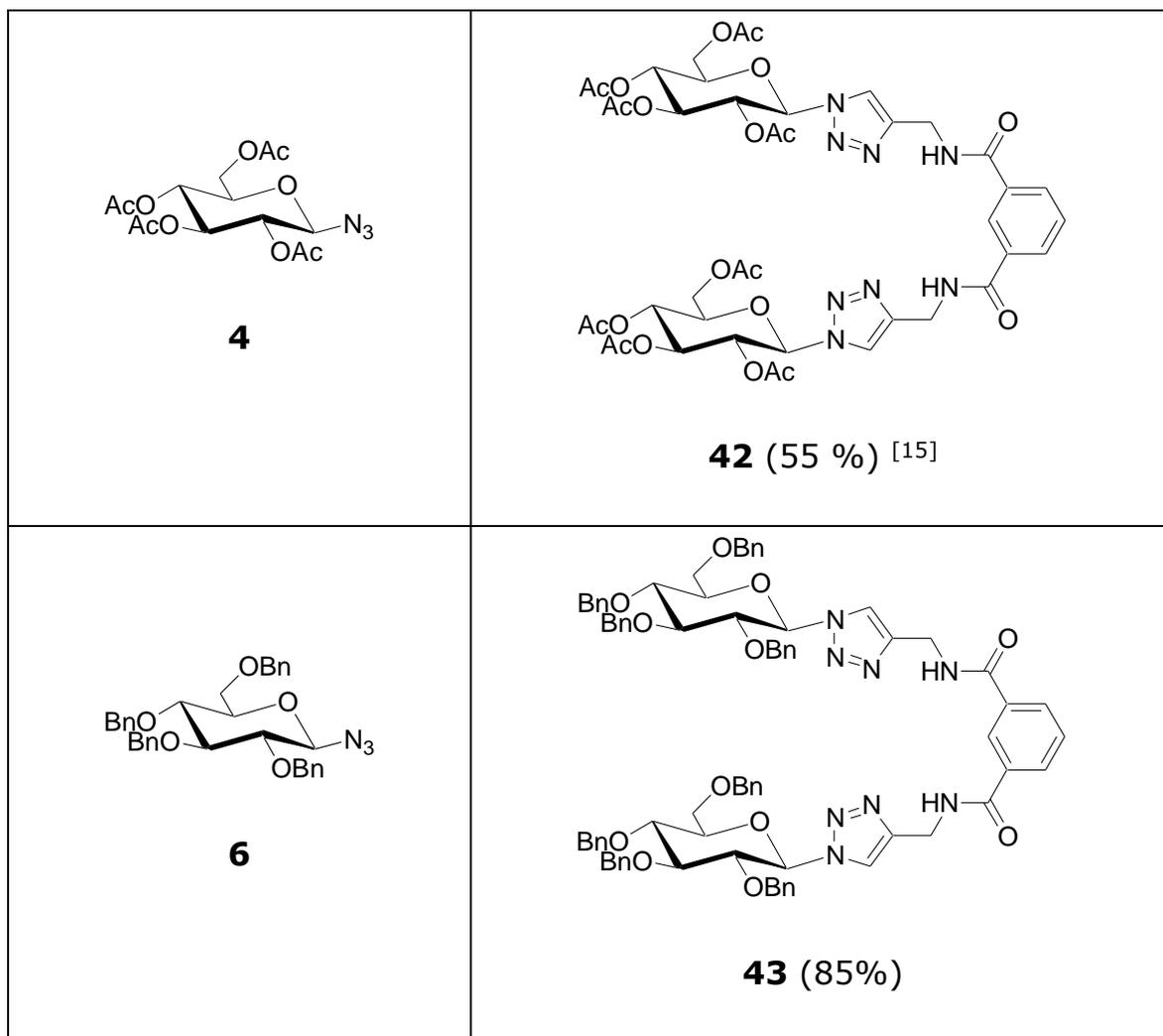


Abbildung 33: Allgemeines Reaktionsschema für die CuAAC mit Isophthalsäure-Rückgrat.

Die eingesetzten Azide sowie die resultierenden Produkte mit Ausbeuten sind Tabelle 7 zu entnehmen.

Tabelle 7: Umsetzungen der Azide mit Isophthalsäure-Rückgrat.

Azid	Produkt
<p>1</p>	<p>40 (63 %)</p>
<p>2</p>	<p>41 (78 %)</p>



Verbindung **42** wurde bereits von C. Hermann dargestellt.^[15]

Die in abgebildeten Verbindungen besitzen eine Koordinationsstelle weniger als die auf Basis der 2,6-Pyridindicarbonsäure und Chelidamsäure dargestellten Liganden (Kapitel 3.1.3.1 und 3.1.3.2). Die zentrale Koordinationsstelle des Pyridin-Stickstoffs fällt bei den hier dargestellten Liganden weg. Somit stehen vier mögliche Koordinationsstellen zur Verfügung. Auch hier kann die Koordination an das Metallzentrum, abhängig von den Reaktionsbedingungen entweder über die beiden Carbonyl-Sauerstoffatome oder über die deprotonierten Amid-Stickstoffatome erfolgen.

3.1.3.4 Darstellung der Dicarboxamidliganden mit Phthalsäure-Rückgrat

Als weiteres Dialkin wurde 1,3-Di(prop-2-ynyl)phthalamid (**19**) zur Synthese von zwei Glycochelatligen eingesetzt.

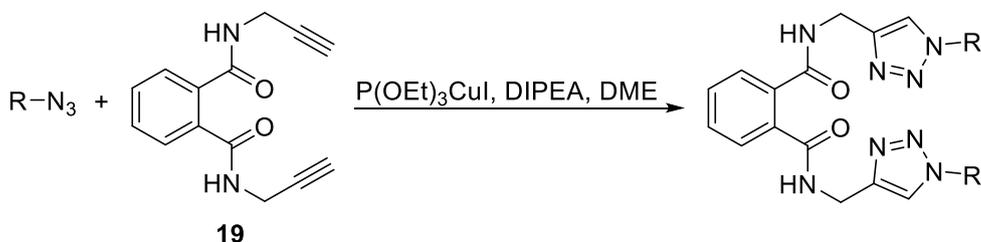


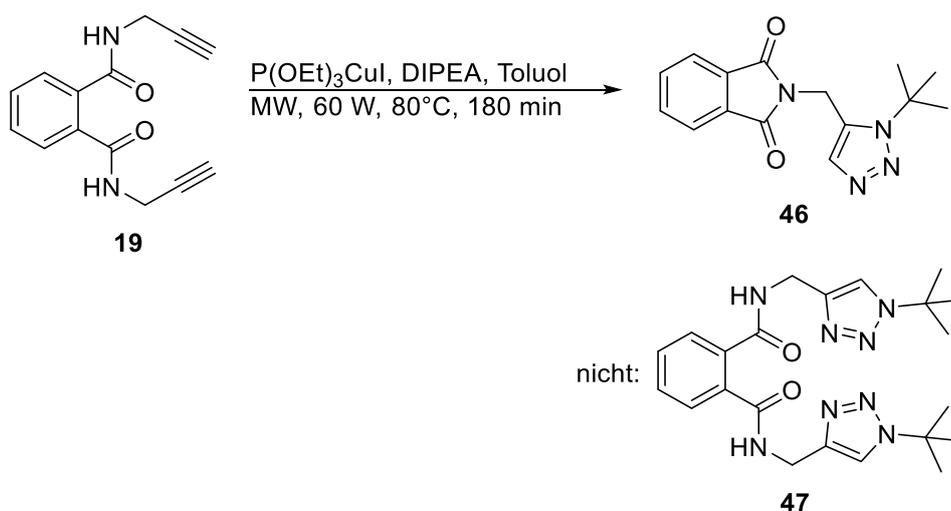
Abbildung 34: Allgemeines Reaktionsschema für die CuAAC mit Phthalsäure-Rückgrat.

Die zur Bildung der Liganden eingesetzten Azide, sowie die bei der Reaktion erhaltenen Ausbeuten sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Umsetzungen der Azide mit 1,3-Di(prop-2-ynyl)phthalamid.

Azid	Produkt
 1	 44 (53 %)
 2	 45 (43 %)

Neben den in Tabelle 8 aufgeführten Cycloadditionen wurde auch versucht das Dialkin **19** mit *tert*-Butylazid umzusetzen. Bei RT konnte keinerlei Umsetzung beobachtet werden. Auch eine Änderung der Reaktionsbedingungen mit Mikrowellenstrahlung (60 W, 80 °C) lieferte nicht das gewünschte Produkt. Nach Verlängerung der Reaktionszeit auf 3 h konnte jedoch das Phthalimid **46** mit einer Ausbeute von 71 % isoliert werden.



Die Bildung von Phthalimiden konnte auch bei der Umsetzung der Liganden mit Phthalamid-Rückgrat und einigen Übergangsmetallsalzen beobachtet werden und wird in Kapitel 3.1.5.1 genauer beschrieben.

Die Liganden mit Phthalsäure-Rückgrat konnten in Ausbeuten um 50 % synthetisiert werden (Tabelle 8). Als mögliches Nebenprodukt könnte auch bei diesen Synthesen das entsprechende Phthalimid entstanden sein. Dieses Nebenprodukt wurde jedoch nicht isoliert und charakterisiert. **44** und **45** besitzen, wie die Liganden mit Isophthalsäure-Rückgrat, vier potentielle Koordinationsstellen. Zwei werden von den Triazol-N-Atomen bereitgestellt. Zwei weitere Koordinationsstellen werden entweder von den Amid-N-Atomen oder von den Sauerstoffatomen der Carbonylgruppen bereitgestellt.

Weitere 1,2,3-Triazol-Liganden mit 1,3-Di(prop-2-ynyl)phthalimid und Kohlenhydraten sind in der Literatur beschrieben, wurden in dieser Arbeit

jedoch nicht verwendet.^[15] In Kapitel 3.1.5.1 wird näher auf die Umsetzungen der Liganden mit Metallsalzen eingegangen.

3.1.3.5 Darstellung der Dicarboxamidliganden mit *o*-Phenylendiamin-Rückgrat

Da es sich gezeigt hat, dass Liganden mit Phthalsäure-Rückgrat dazu neigen, Phthalimide auszubilden, wurde versucht weitere Liganden mit einem *o*-Phenylendiamin-Rückgrat zu synthetisieren. Durch die Verwendung des Dialkyls **20** kann sich kein Phthalimid ausbilden. Verbindung **20** wurde mit zwei unterschiedlichen Aziden mittels CuAAC umgesetzt.

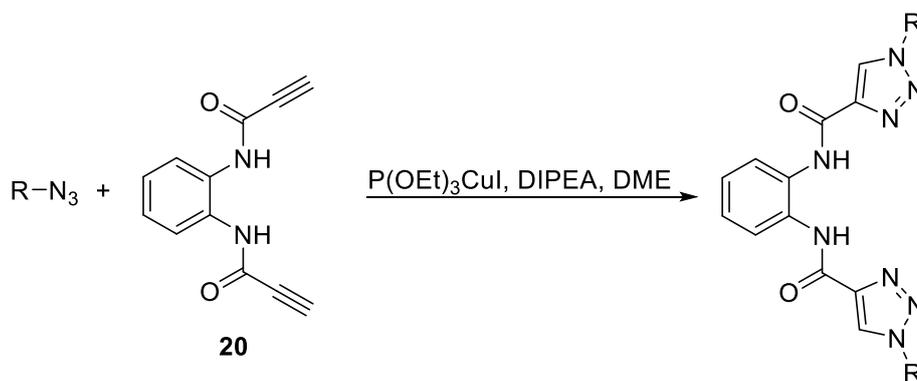
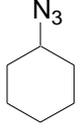
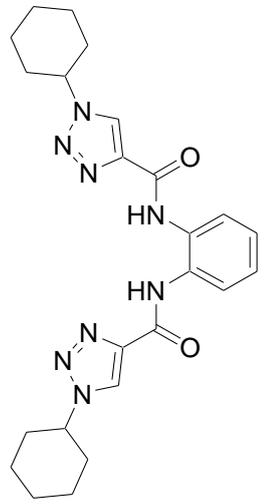
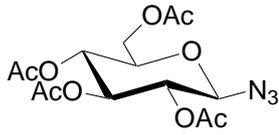
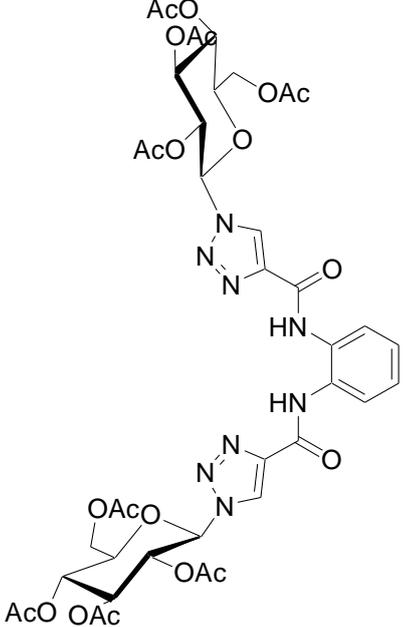


Abbildung 35: Allgemeines Reaktionsschema für die CuAAC mit Phenylendiamin-Rückgrat.

Die durchgeführten Cycloadditionen und die Ausbeuten sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Umsetzungen der Azide mit *o*-Phenylendiamin.

Azid	Produkt
 1	 48 (87 %)
 4	 49 (33 %)

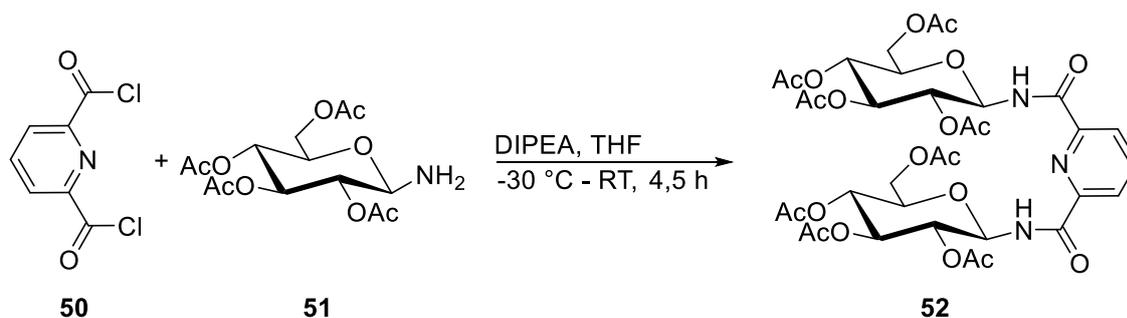
Die Phenylendiaminliganden **48** und **49** sind planar und zeigen durch das Fehlen der CH₂-Gruppe im Vergleich zu **25** und **27** eingeschränkte Drehbarkeit. Das gesamte Ligandensystem ist dadurch gestrafft und

besitzt weniger Freiheitsgrade. Dadurch werden auch die Kristallistaionseigenschaften der Metallkomplexe beeinflusst.

3.1.4 Darstellung der Dicarboxamid-Liganden ohne 1,2,3-Triazol-Linker

Durch die Synthese weiterer Liganden ohne 1,2,3-Triazol-Ring konnte auch der Einfluss des Triazolrings auf die Metallkoordination untersucht werden. Hierzu wurde jeweils 2,6-Pyridindicarbonsäurechlorid **50** mit drei unterschiedlichen Aminoglucopyranosiden (**51**, **53**, **55**) umgesetzt. Dadurch wurden Chelatliganden mit 3 Stickstoffatomen erhalten. Eine Koordination an die Metallzentren ist so über zwei Amid-Stickstoffe und ein Pyridin-Stickstoffatom möglich. Die erhaltenen Chelatliganden sind somit ähnlich den Verbindungen aus Kapitel 3.1.3.1 aufgebaut.

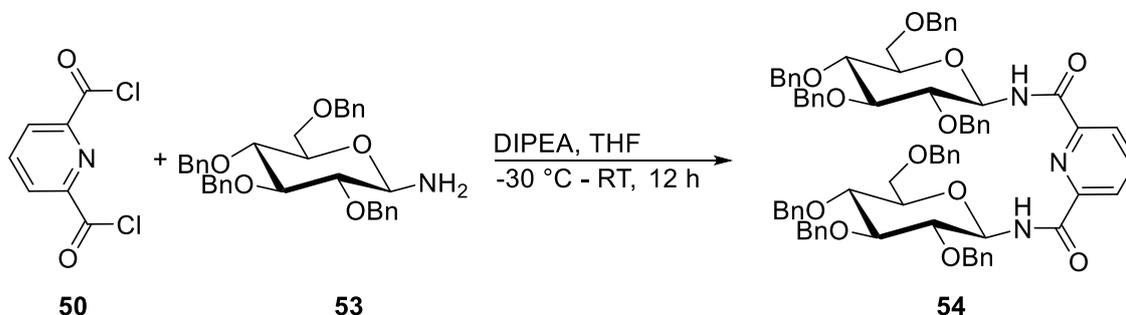
Zunächst wurde eine zu Verbindung **27** analoge Verbindung synthetisiert. Das eingesetzte acetylgeschützte Glucopyranosylamin (**51**) lässt sich durch katalytische Hydrierung mit Pd/C aus dem Glucopyranosylazid **4**, wie von Esteves et al.^[145] beschrieben, darstellen.



Die Umsetzung mit dem Disäurechlorid **50** erfolgt bei -30 °C in Gegenwart von DIPEA. Die Synthese des Liganden **52** konnte mit einer Ausbeute von 86 % durchgeführt werden.

Ein weiterer Ligand mit Benzylschutzgruppen wurde durch die Umsetzung von 2,3,4,6,-Tetra-*O*-benzyl- β -D-glucopyranosylamin (**53**)^[146] mit dem Carbonsäurechlorid **50** synthetisiert. Somit konnte entsprechend zu **29**

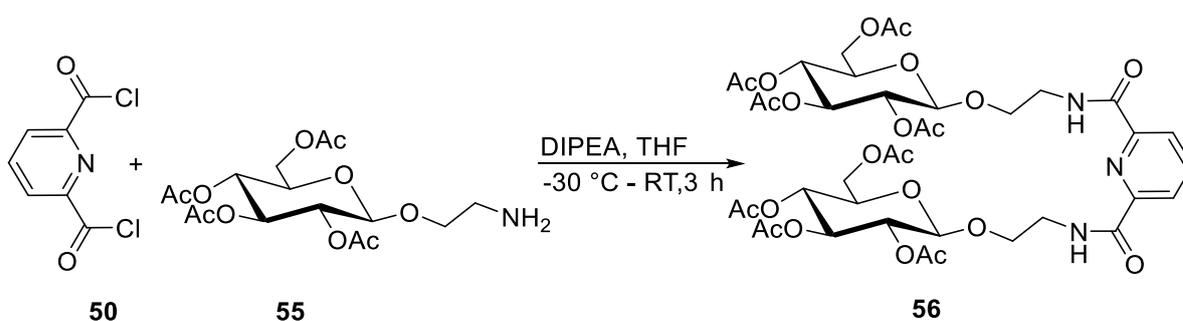
ein Ligand ohne Triazol-Einheiten dargestellt werden. Es wurden identische Reaktionsbedingungen wie bei der Synthese des acetylgeschützten Liganden **52** gewählt.



Die Verbindung **54** konnte mit einer Ausbeute von 41 % isoliert werden.

Die beiden Liganden **52** und **54** weisen jeweils 3 Koordinationsstellen auf und besitzen eine starre Geometrie. Bei einer Koordination an ein Metallzentrum befinden sich das Kohlenhydrat, und dadurch die chirale Information, näher am Metallzentrum.

Ein dritter Amid-Ligand konnte aus (2-Aminoethyl)-2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosid (**55**)^[147] erhalten werden.



Das Amin **55** wurde entsprechend der Literatur aus dem Azid **11** durch katalytische Hydrierung mit Pd/C als Katalysator und Wasserstoff dargestellt. Die Umsetzung mit 2,6-Pyridindicarbonsäuredichlorid (**50**) erfolgt in THF in Gegenwart von DIPEA bei -30°C . Der Chelatligand **56** konnte so mit einer Ausbeute von lediglich 25 % erhalten werden.

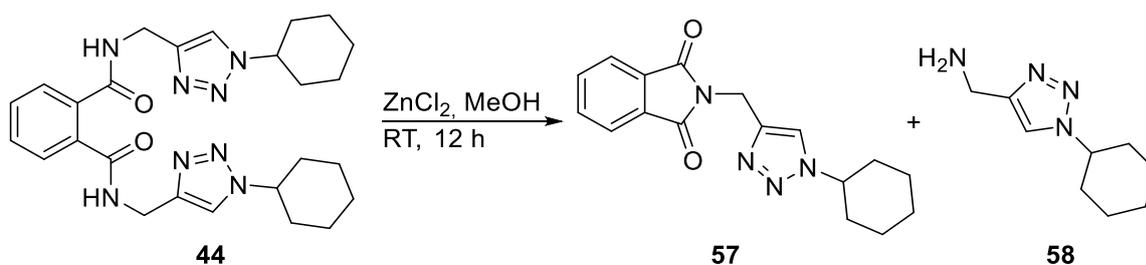
3.1.5 Umsetzung der Liganden mit Übergangmetallsalzen

Die in den Kapiteln 3.1.3 und 3.1.4 beschriebenen Chelatliganden wurden nun mit Übergangmetallsalzen (Fe, Co, Pd, Cu, Zn) umgesetzt, um zu überprüfen, ob sie in der Lage sind Komplexe zu bilden. Des Weiteren sollte untersucht werden, ob sich die Kohlenhydratreste räumlich ausrichten und die Metallkomplexe zum Studium von Kohlenhydrat-Protein-Wechselwirkungen geeignet sind. Die synthetisierten Metallkomplexe wurden nach Möglichkeit mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Da die Aufnahme von NMR-Spektren bei der Verwendung von paramagnetischen Metallen nicht möglich ist, konnte in manchen Fällen nur die Massenspektrometrie (ESI, MALDI-TOF, FAB), IR-Spektroskopie und Elementaranalysen zum Nachweis der Komplexbildung herangezogen werden.

Zunächst wird in Kapitel 3.1.5.1 auf den Sonderfall der Liganden mit Phthalsäure-Rückgrat eingegangen, anschließend werden Komplexbildungen geordnet nach Metallsalzen aufgezeigt.

3.1.5.1 Umsetzungen der Liganden mit Phthalsäure-Rückgrat

Die Umsetzung der Chelatliganden **44** und **45** mit Übergangmetallsalzen (Zn, Cu) hat nicht zu den erwarteten Übergangmetallkomplexen geführt. In einer ersten Reaktion wurde der Ligand **44** mit Zink(II)chlorid umgesetzt.



Bei der Umsetzung in Methanol bildete sich sofort nach Zugabe des Metallsalzes ein farbloser Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert und

konnte als Verbindung **58** identifiziert werden. Die Ausbeute lag bei 27%. Aus dem Filtrat konnte Verbindung **57** kristallisiert werden. Das Phthalimid **57** konnte auf diese Weise mit einer Ausbeute von 95 % isoliert werden. Zur Strukturaufklärung wurde eine Kristallstrukturanalyse aus den erhaltenen Einkristallen des Filtrats angefertigt (Abbildung 36). Die kristallografischen Daten sind dem Anhang in Kapitel 6.1 zu entnehmen.

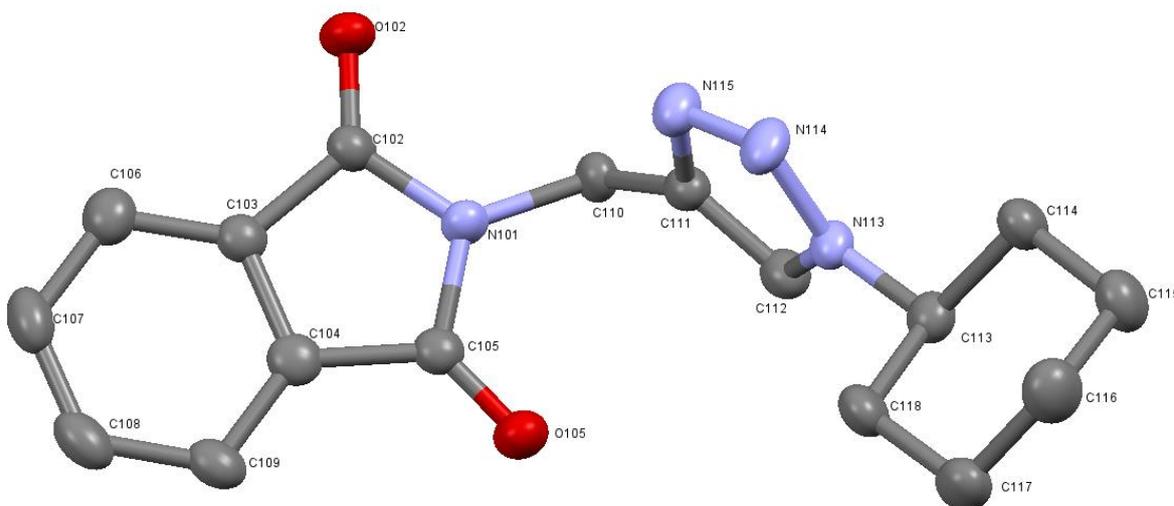
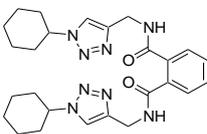


Abbildung 36: Festkörperstruktur von Verbindung **57**, die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet, Ellipsoide mit Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Einkristalle konnten durch langsames Abdampfen von Diethylether erhalten werden. Das Phthalimid **57** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P1. Zwei Formeleinheiten bilden dabei eine asymmetrische Einheit.

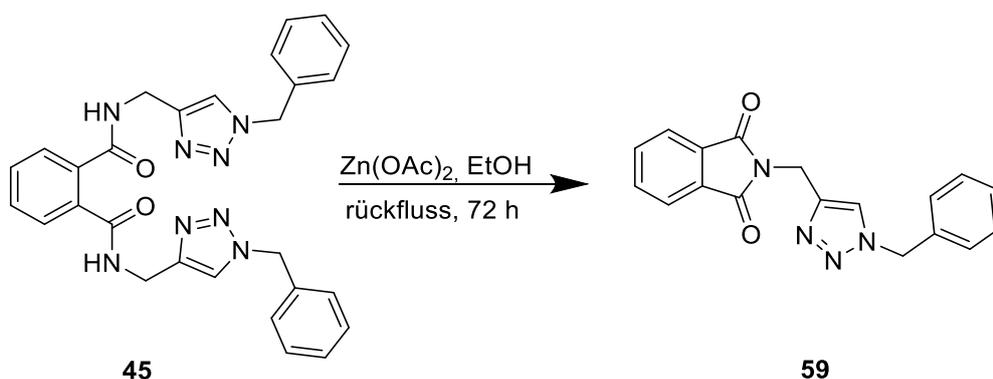
Mit Ligand **44** wurden weitere Reaktionen mit Kupfer- und Zinksalzen durchgeführt (Tabelle 10).

Tabelle 10: Weitere Umsetzung von **44** mit Kupfer- und Zinksalzen.

Edukt	Metallsalz	Bedingungen	Produkt
 44	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	MeOH, RT, 12 h	Edukt reisoliert
	$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	MeOH, Rückfluss, 12 h	Edukt reisoliert
	$\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	MeOH, RT, 12 h	Edukt + Phthalimid 57

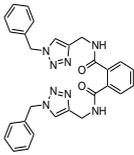
Wie sich Tabelle 10 entnehmen lässt, hängt die Bildung von Verbindung **57** vom eingesetzten Metallsalz und vom verwendeten Gegenion ab. Bei der Verwendung von Zink(II)perchlorat und Kupfer(II)perchlorat konnte jeweils nur das Edukt reisoliert werden. Bei der Umsetzung mit Kupfer(II)triflat konnte das Phthalimid **57** neben dem Edukt isoliert werden.

Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse bei der Umsetzung von **44** wurde untersucht, ob der benzylsubstituierte Ligand **45** ebenfalls in der Lage ist eine Phthalimidstruktur auszubilden. Bei der Umsetzung von **45** mit Zinkacetat konnte ebenfalls die Bildung eines N-substituierten Phthalimids isoliert und charakterisiert werden.



Das Phthalimid **59** konnte so mit einer Ausbeute von 78 % erhalten werden. Auch mit **45** wurden weitere Reaktionen mit Nickel- und Zinksalzen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Umsetzungen von Verbindung **45** mit Nickel- und Zinksalzen.

Edukt	Metallsalz	Bedingungen	Produkt
 45	Ni(OAc) ₂	MeOH, Rückfluss, 72 h	Phthalimid 59 56 %
	Zn(ClO ₄) ₂	MeOH, RT, 72 h	Edukt+ Phthalimid 59

In der Literatur finden sich Beispiele zur Synthese von *N*-substituierten Phthalimiden aus Phthalsäuredicarboxamiden^[148-150]. Boy et al. verwenden HCl-Gas oder Pyrolyse (160 °C) zur Darstellung von *N,N*-Dimethyl-pyromellitsäurediimid.^[148] Ramana et al. beschreiben die Bildung *N*-substituierter Phthalimide durch Pyrolyse bei hohen Temperaturen (130-281°C).^[149] Bei diesen Beispielen werden entweder hohe Temperaturen benötigt, um eine Pyrolyse durchzuführen, oder es kommen starke Mineralsäuren wie z.B. Salzsäure zum Einsatz.

Die Bildung der beiden Phthalimide **57** und **59** wurde durch den Einsatz der Lewissäuren Zink(II)chlorid bzw. Zink(II)acetat induziert. Als Lewissäuren könnten sie als Katalysatoren fungieren, indem sie die Elektrophilie des Carbonyl-Kohlenstoffs erhöhen.

Im FAB Massenspektrum des analysrereinen Liganden **44** konnte das Phthalimid bei $M/Z = 311$ $[M+H]^+$ und bei Ligand **45** bei $M/Z = 319$ $[M+H]^+$ detektiert werden. Dies zeigt, dass sich die Phthalimide **57** und

59 auch unter den Bedingungen des FAB-Massenspektrometers bilden können. Diese Tatsache steht im Einklang mit der Literatur.^[149]

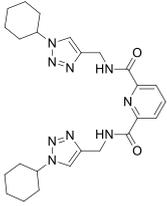
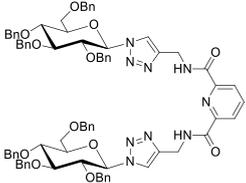
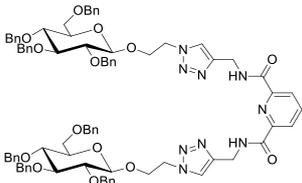
Da die Synthese der Phthalimide **57** und **59** nicht Ziel dieser Arbeit war, wurden keine weiteren Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus durchgeführt. Weitere Experimente zur genauen Aufklärung des Reaktionsmechanismus und zum Einfluss weiterer Metallkationen und Anionen müssten durchgeführt werden, um eine genauere Aussage machen zu können.

Aufgrund der Ausbildung von Phthalimid-Strukturen anstatt der angestrebten Metallkomplexe sind die Liganden mit Phthalsäurerückgrat nicht zum Studium von Kohlenhydrat-Protein-Wechselwirkungen geeignet.

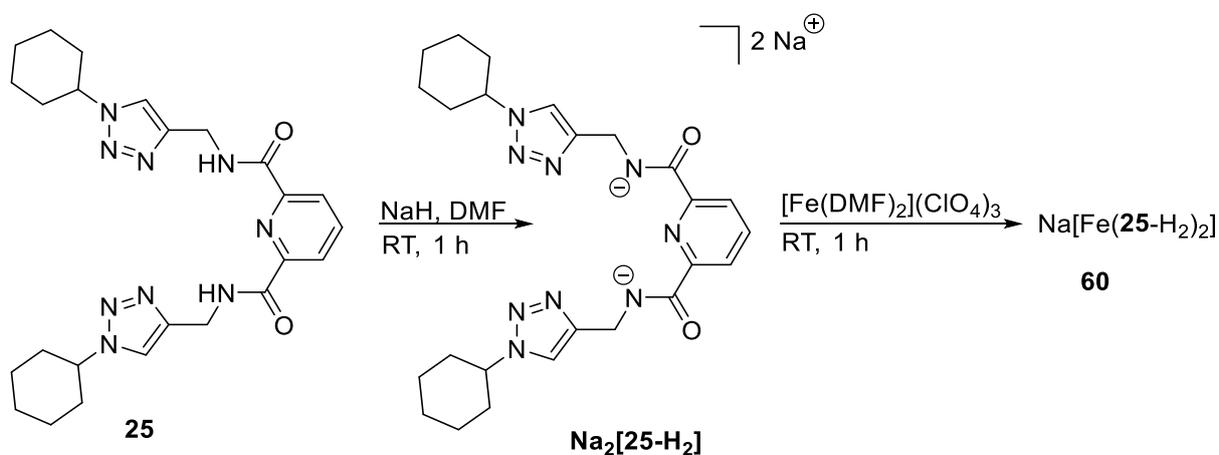
3.1.5.2 Umsetzung der Carboxamid-Liganden mit Eisen(III)-Salzen

An dieser Stelle soll zunächst auf die Umsetzung der dargestellten Chelatliganden mit Eisen(III) eingegangen werden. Als Eisen(III)-Salz wurde der Eisen-DMF-Komplex $[\text{Fe}(\text{DMF})_6](\text{ClO}_4)_3$ ^[151] eingesetzt. Dieser hat den Vorteil, dass er sich gut in organischen Lösungsmitteln löst. Ein weiterer Vorteil ist, dass das Perchlorat-Anion schwach koordinierend ist und dadurch die Komplexbildung mit dem Liganden erleichtert. Die Liganden wurden in einem ersten Schritt mit Natriumhydrid umgesetzt, um eine Koordination über die deprotonierten N-Atome der Amide zu erzwingen. Anschließend wurde $[\text{Fe}(\text{DMF})_6](\text{ClO}_4)_3$ zur Reaktionslösung gegeben. Die durchgeführten Reaktionen und die jeweiligen Reaktionsbedingungen können Tabelle 12 entnommen werden.^[75]

Tabelle 12: Umsetzungen der Chelatliganden mit $[\text{Fe}(\text{DMF})_6](\text{ClO}_4)_3$.

eingesetzter Ligand	Bedingungen	Metallkomplex
 <p style="text-align: center;">25</p>	<p style="text-align: center;">1. NaH, 1 h, RT 2. $[\text{Fe}(\text{DMF})_6](\text{ClO}_4)_3$, 12 h RT</p>	<p style="text-align: center;">$\text{Na}[\text{Fe}(\mathbf{25}\text{-H}_2)_2]$ 60 (52 %)</p>
 <p style="text-align: center;">29</p>	<p style="text-align: center;">1. NaH, 1 h, RT 2. $[\text{Fe}(\text{DMF})_6](\text{ClO}_4)_3$, 24 h RT</p>	<p style="text-align: center;">$\text{Na}[\text{Fe}(\mathbf{29}\text{-H}_2)_2]$ 61</p>
 <p style="text-align: center;">30</p>	<p style="text-align: center;">1. NaH, 1 h, RT 2. $[\text{Fe}(\text{DMF})_6](\text{ClO}_4)_3$, 12 h RT</p>	<p style="text-align: center;">$\text{Na}[\text{Fe}(\mathbf{30}\text{-H}_2)_2]$ 62 (42 %)</p>

Die Reaktion wurde zunächst mit **25**, einem Chelatliganden ohne Kohlenhydrateinheiten, durchgeführt.



Vom erhaltenen Feststoff konnten keine geeigneten Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden. Sowohl im positiven, als auch im negativen ESI-MS konnte der erwartete Metallkomplex **60** nachgewiesen werden (Abbildung 37). Auch die Isotopenverteilungen stimmen mit dem simulierten Massenspektrum überein (Abbildung 37, unten), was einen weiteren Hinweis auf das Entstehen des Metallkomplexes gibt.

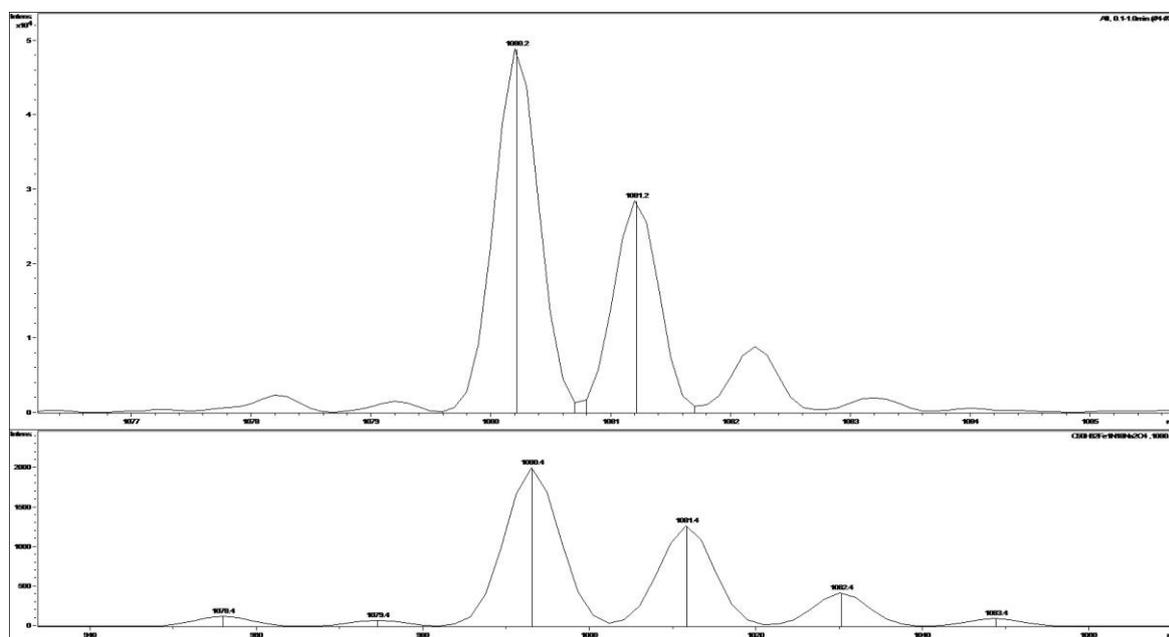
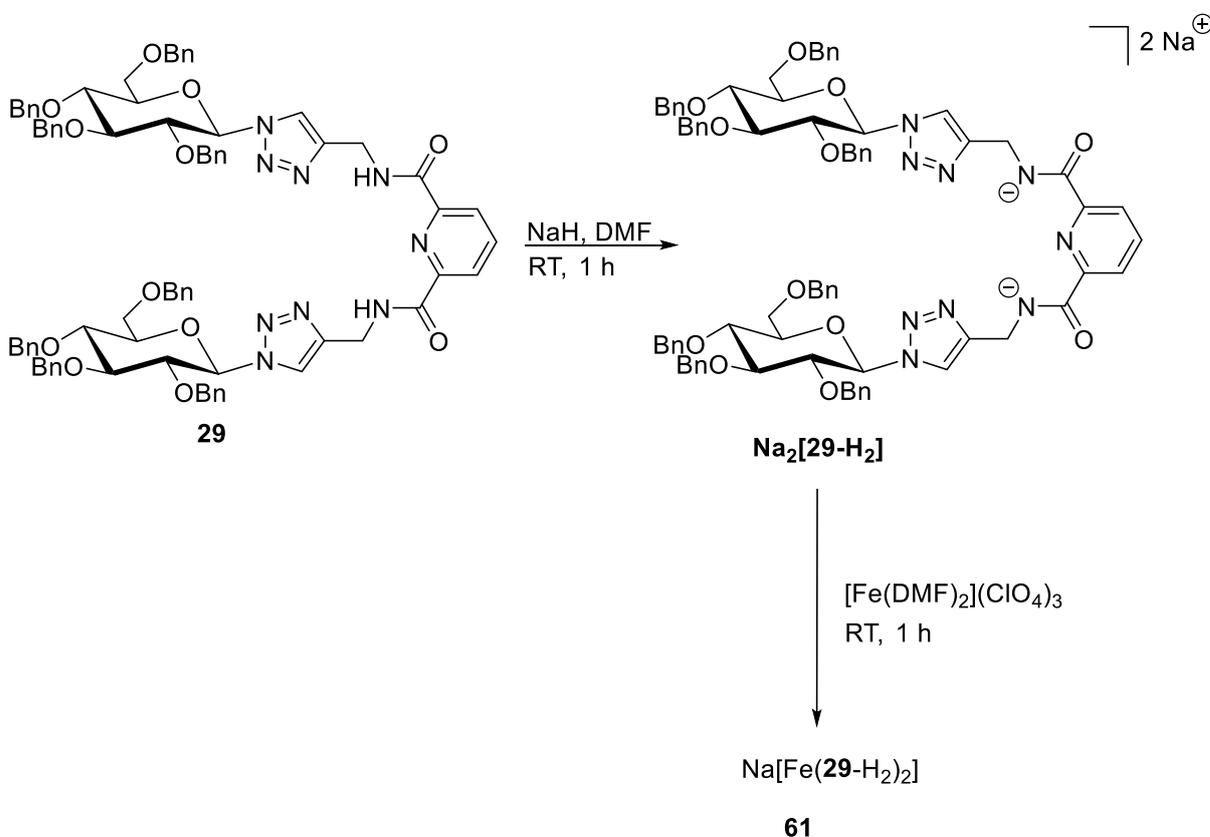


Abbildung 37: ESI-MS-Spektrum von **60**. Oben: gemessene Masse, unten: simuliertes Spektrum für $\text{Na}[\text{C}_{50}\text{H}_{62}\text{N}_{18}\text{O}_4\text{Fe}] + \text{Na}^+$.

Im MALDI-TOF-Massenspektrum konnte ebenfalls die erwartete Masse detektiert werden. Aufgrund der Massenspektren kann davon

ausgegangen werden, dass zwei Chelatliganden oktaedrisch an das Metallzentrum koordinieren und die negative Ladung durch Na^+ ausgeglichen wird.

Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse wurde die Reaktion mit zwei weiteren Liganden, Verbindung **29** und **30**, durchgeführt. Dabei wurde zunächst Verbindung **29** mit Natriumhydrid umgesetzt. Anschließend wurde das Eisen(II)-Salz $[\text{Fe}(\text{DMF})_6](\text{ClO}_4)_3$ gelöst in DMF zugegeben, worauf sofort ein Farbumschlag von gelb nach rotbraun erfolgte.



Wegen der hohen messbaren Molekülmassen und der schonenden Ionisierung wurde zur Charakterisierung MALDI-TOF-MS verwendet (Abbildung 38). Als Matrix wurde DCPT verwendet, was zur Folge hat, dass der Molekülionenpeak $[\text{M}]^+$ erhalten wird.

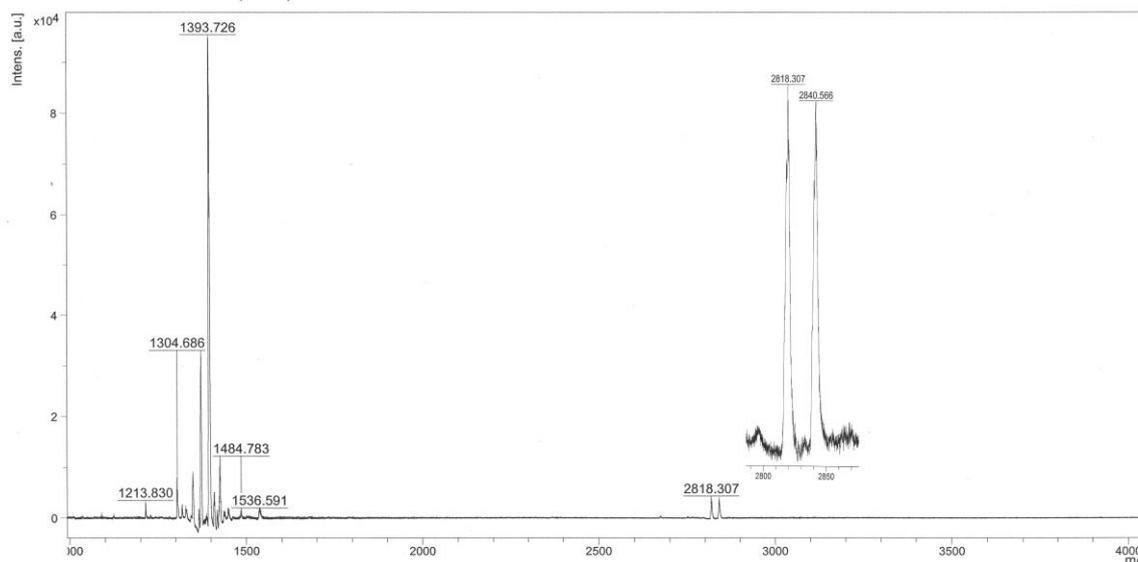
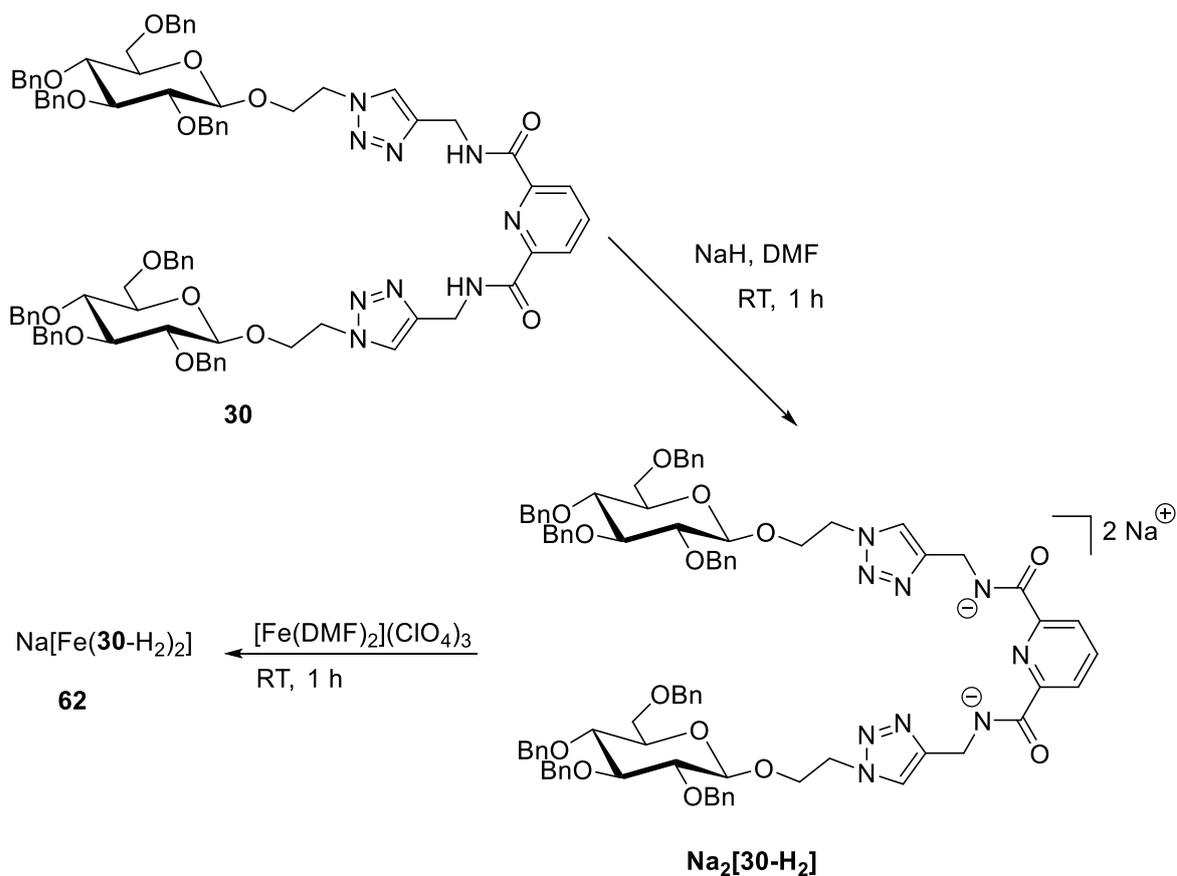


Abbildung 38: MALDI-TOF Massenspektrum **61**, Matrix: DCTB.

Die Masse des Komplexes $\text{Na}[\text{Fe}(\mathbf{29}\text{-H}_2)_2]$ ($[\text{M}]^+$) kann bei $m/z = 2818.3$ detektiert werden, das entsprechende Natriumaddukt bei $m/z = 2840.6$. Der Komplex konnte somit eindeutig nachgewiesen werden.

Das Signal bei $m/z = 1393$ kann dem metallfreien Glycochelatliganden zugeordnet werden. Das Massensignal spricht dafür, dass sich der Metallkomplex im Spektrometer oder bei der Probenvorbereitung teilweise zersetzt.

Die Reaktion von **30** wurde unter denselben Bedingungen wie bei der Umsetzungen von **25** und **29** durchgeführt. Zunächst wurden auch hier mit Natriumhydrid die Amidstickstoffatome deprotoniert und anschließend der gelbe $[\text{Fe}(\text{DMF}_6)](\text{ClO}_4)_3$ -Komplex zugesetzt. Die Lösung verfärbte sofort nach Zugabe des Eisen-DMF-Komplexes von hellgelb nach rotbraun.



Auch hier wurde zur Charakterisierung der Verbindung MALDI-TOF-MS mit der Matrix DCPT durchgeführt. Das MALDI-TOF-Massenspektrum von Komplex **62** ist in Abbildung 39 dargestellt.

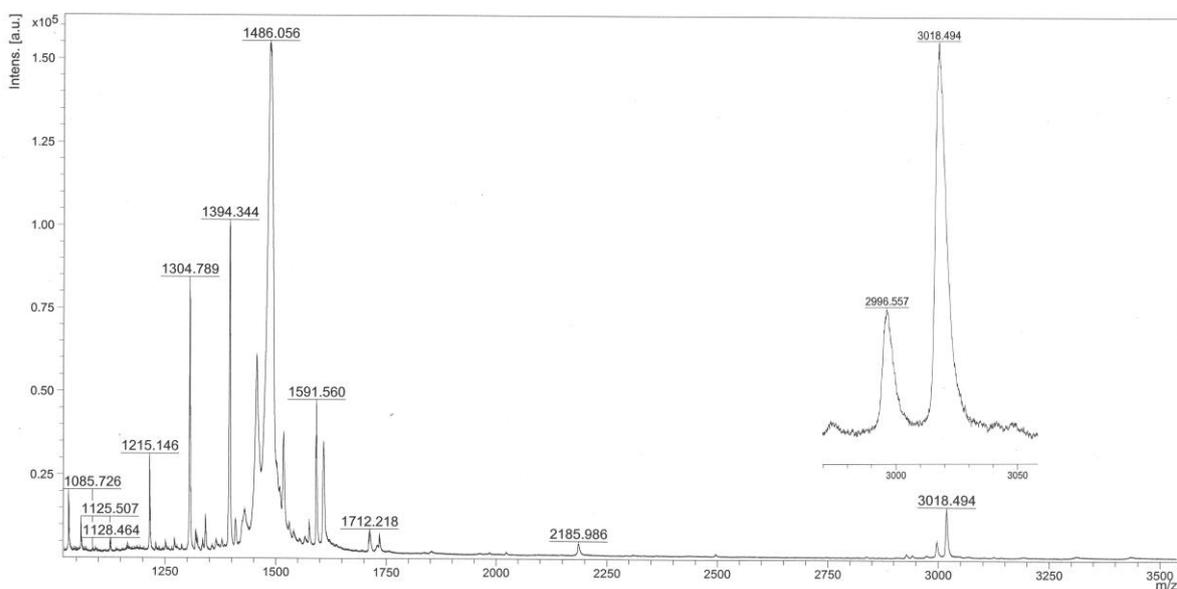


Abbildung 39: MALDI-TOF Massenspektrum **62**, Matrix: DCTB

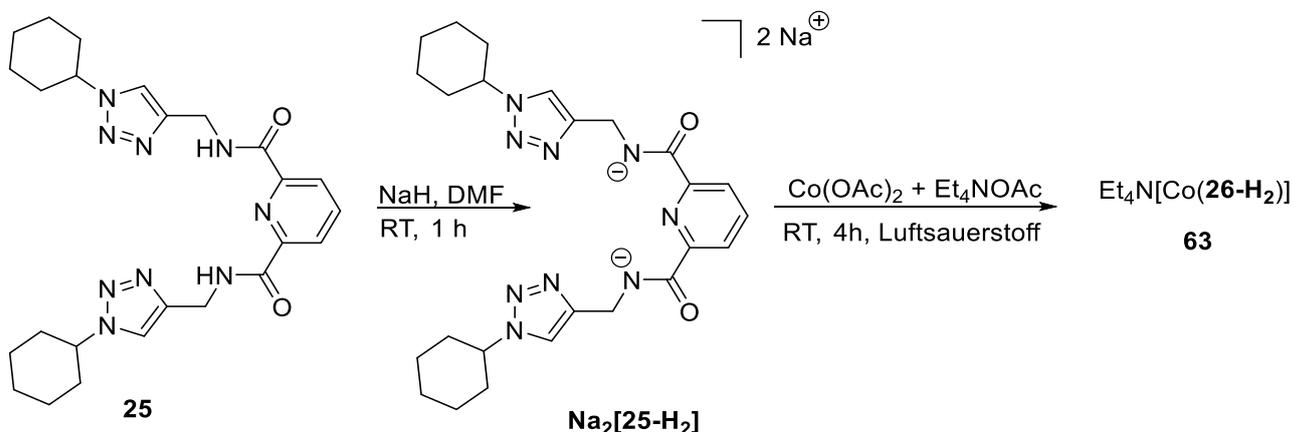
Im Massenspektrum kann man deutlich die Masse des Metallkomplexes $[M]^+$ bei $m/z = 2996$ und $[M+Na]^+$ bei 3018 (siehe vergrößerter Ausschnitt in Abbildung 39) erkennen. Die intensitätsschwächeren Massensignale (m/z 1200-1700) konnten als Zersetzungsprodukte des Liganden identifiziert werden. Im FAB Massenspektrum konnte das Edukt **30** $[M+Na]^+$ bei $m/z = 1482$ nachgewiesen werden. Dies kann aber auch durch Zerfall des Komplexes bei den recht harschen Ionisationsbedingungen bei FAB-Aufnahmen entstanden sein. Ein weiterer Hinweis auf den Metallkomplex **62** ergab sich aus der Elementaranalyse. Die Werte passen zu der angenommenen Strukturformel $Na[Fe(\mathbf{30}-H_2)_2]$.

Die Aufreinigung aller drei dargestellten Komplexe **60**, **61** und **62** bereitete Schwierigkeiten, so dass keine Aussage über die Reinheit und Ausbeute getroffen werden kann. Die Durchführung einer Elementaranalyse zur Bestimmung der Reinheit und zur weiteren Charakterisierung war nur für Verbindung **62** möglich. Es konnte von keinem der drei dargestellten Metallkomplexe zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden.

Jedoch konnte mittels MS-Methoden gezeigt werden, dass eine Komplexierung der Liganden mit Eisen(III)-Ionen stattfindet. Da Natriumhydrid eingesetzt wurde, kann davon ausgegangen werden, dass die Koordination an das Eisen(III)-Zentrum bei allen drei Komplexen über die Amid-N-Atome stattfindet (siehe Kapitel 2.4.2.1). Es bilden sich Komplexe, in denen zwei Liganden oktaedrisch an das Metallzentrum koordinieren. Eine Beteiligung der Triazol-N-Atome an der Koordination kann aufgrund von bekannten Metallkomplexen als unwahrscheinlich angesehen werden (Kapitel 2.4.2.1).

3.1.5.3 Umsetzung der Carboxamid-Liganden mit Kobalt(II)-Salzen

Als weiteres Metall wurde Kobalt verwendet. Zunächst wurde auch hier Ligand **25** eingesetzt. Um eine Koordination des Kobalts über die N-Atome zu erreichen, wurden die Carboxamidstickstoffatome in einem ersten Reaktionsschritt mit Natriumhydrid deprotoniert. Der deprotonierte Ligand (**25-H₂**) wurde anschließend mit einer Lösung aus Kobalt(II)acetat und Tetraethylammoniumacetat in DMF weiter umgesetzt. Mit Hilfe von Luftsauerstoff wurde das Metallzentrum zu Kobalt(III) oxidiert. Es bildet sich ein Chelatkomplex, bei dem zwei Liganden höchstwahrscheinlich oktaedrisch mit den sechs N-Atomen (vier Carboxamid, zwei Pyridin) an das Metallzentrum koordinieren (Ausbeute 56 %). Ähnliche Komplexe sind in der Literatur beschrieben (siehe Kapitel 2.4.2).



Im ESI-Massenspektrum lässt sich im positiven Modus der Komplex $\text{Et}_4\text{N}[\text{Co}(\mathbf{25}\text{-H}_2)_2]$ (**63**) nachweisen, im negativen Modus konnte das entsprechende Anion $[\text{Co}(\mathbf{25}\text{-H}_2)_2]^-$ detektiert werden. Es kann somit eindeutig bewiesen werden, dass zwei Liganden an das Kobaltzentrum koordinieren. Der entstandene Komplex wurde zur Strukturbestimmung NMR-spektroskopisch untersucht. Es liegt ein diamagnetischer Kobalt(III) d^6 Low-Spin Komplex vor. Die NMR-Spektren weisen einen einfachen Signalsatz auf, was für eine hohe Symmetrie des Metallkomplexes

spricht. Die Triazol-„Arme“ des Liganden können sich in Lösung frei bewegen und drehen. Ein Vergleich ausgewählter Signale zwischen Chelatkomplex **63** und metallfreiem Ligand **25** sind in Tabelle 13 und Tabelle 14 enthalten. Zur Verdeutlichung sind die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von Ligand **25** und **63** in Abbildung 40 und Abbildung 41 gegenübergestellt.

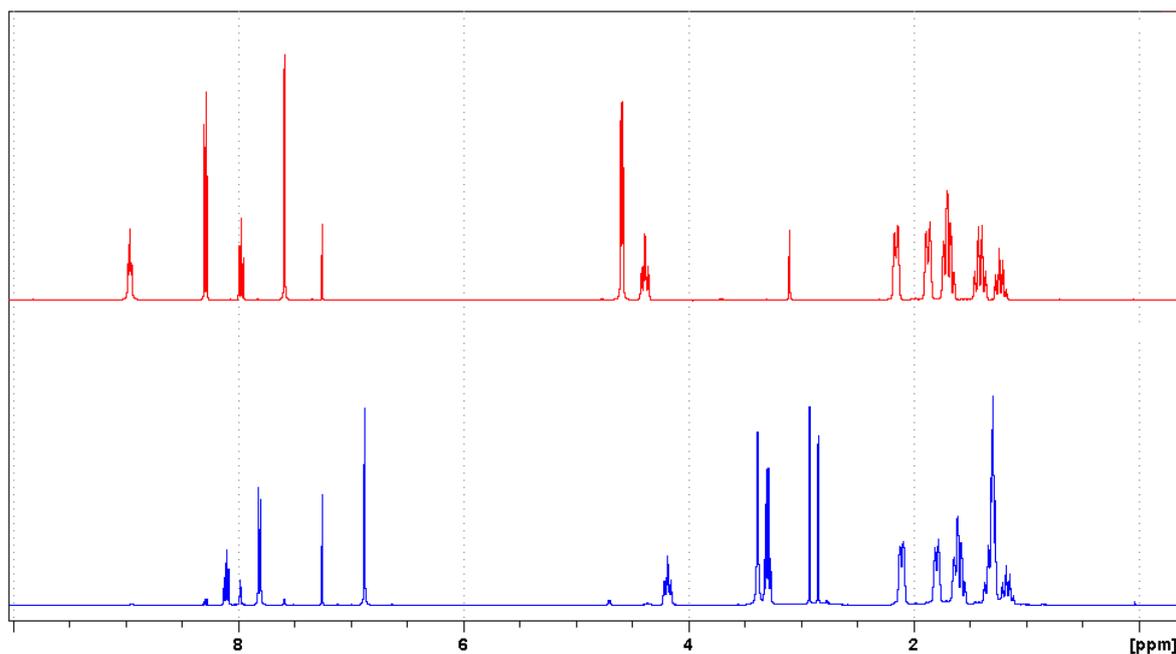


Abbildung 40: Vergleich ^1H -NMR-Spektren, oben (rot) abgebildet **25**, unten (blau) **63**.

Tabelle 13: Vergleich ausgewählter ^1H - NMR Signale aufgenommen in CDCl_3

Signal [ppm]	-NH-	H-arom.	H-arom.	H-Triazol	-CH ₂ -
25	t, 8.97	d, 8.30	t, 7.98	s, 7.59	d, 4.60
63	-	d, 7.81	t, 8.11	s, 6.88	s, 3.39

Im ^1H -NMR-Spektrum kann man deutlich erkennen, dass die Signale der NH-Protonen (8.97 ppm) im NMR-Spektrum des Komplexes **63** verschwinden. Aufgrund dieser Tatsache erscheint das Signal der Doppelbindung wie erwartet als Singulett (3.39 ppm). Daraus kann geschlossen werden, dass die Koordination an das Metallzentrum über

die Amid-N-Atome stattfindet. Das Triazol-Signal (7.59 ppm) verschiebt sich leicht ins Hochfeld (6.88 ppm). Das bedeutet, dass aufgrund der Koordination das H-Atom des Triazolrings weniger magnetisch abgeschirmt ist.

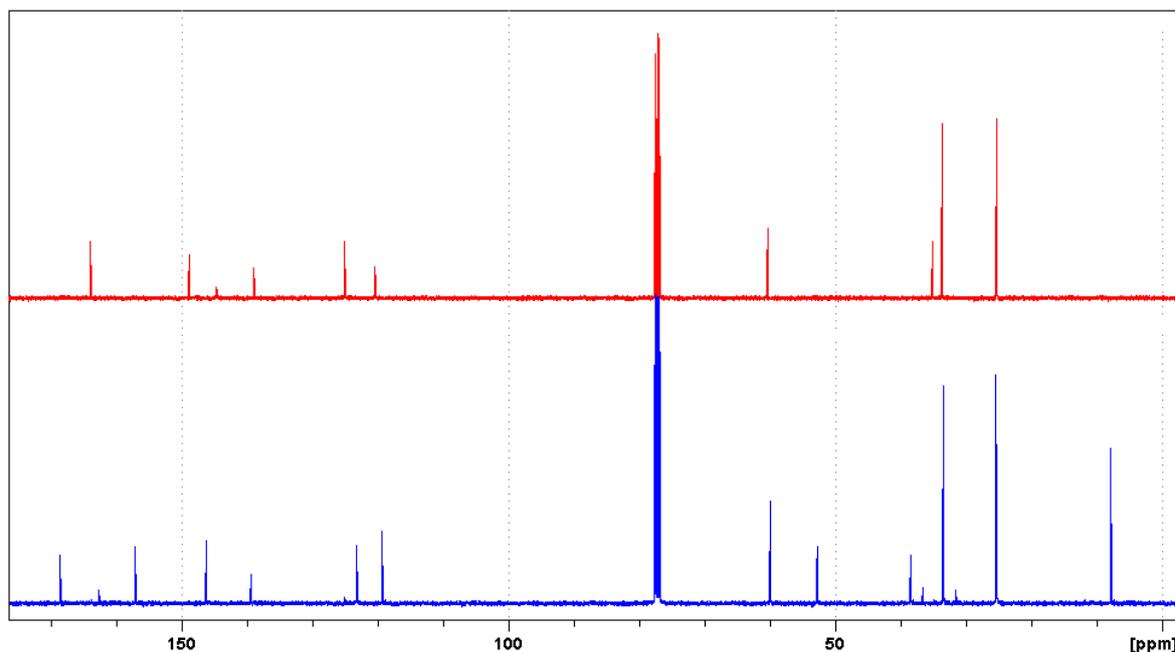


Abbildung 41: Vergleich ^{13}C -NMR-Spektren, oben (rot) abgebildet **25** unten (blau) **63**

Tabelle 14: Vergleich ausgewählter ^{13}C - NMR Signale aufgenommen in CDCl_3 .

Signal [ppm]	-CO-	C-arom quartär	C-Triazol quartär	C-Triazol	-CH ₂ -
25	163.9	148.8	144.6	120.3	34.5
63	168.9	157	146.6	119.3	38.7

Die Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum verschieben sich aufgrund der Koordination des Kobalts um 4-10 ppm ins Tieffeld. Besonders stark ist dies an den quartären C-Atomen des Pyridinrings ausgeprägt. Hier ergibt sich eine chemische Verschiebung um 9 ppm. Die CH₂-Gruppen und die Carbonyl-C-Atome verschieben sich um 4 bzw. 5 ppm ins Tieffeld. Die

beiden Gruppen befinden sich in unmittelbarer Nachbarschaft zu den koordinierenden N-Atomen, was die starke Verschiebung erklärt.

Die Signale des Kations Et_4N^+ sind deutlich im ^1H -NMR Spektrum und ^{13}C Spektrum zu erkennen.

Um weitere Aussagen treffen zu können, wurde der entstandene Kobaltkomplex IR-spektroskopisch untersucht. Ein Vergleich der IR-Banden mit dem metallfreien Liganden **25** kann Tabelle 15 entnommen werden.

Tabelle 15: Vergleich der IR-Banden von Ligand **26** und Komplex **63**.

Verbindung	ν_{as} (N-H)	ν_{s} (N-H)	Amid I	Amid II
25	33376 cm^{-1}	3333 cm^{-1}	1679 cm^{-1}	1533 cm^{-1}
63	-	-	1592 cm^{-1}	

Wie erwartet sind die Banden der NH-Valenzschwingungen im IR-Spektrum des Metallkomplexes **63** nicht vorhanden. Die Amid I und II Banden fallen aufgrund der erwarteten Verschiebungen hier zu einer breiten Bande mit einer leichten Schulter bei 1592 cm^{-1} zusammen. Mit Hilfe des IR-Spektrums lässt sich also eindeutig beweisen, dass die Koordination an das Metallzentrum über die deprotonierten N-Atome der Carboxamidgruppe stattfindet.

Aufgrund der gesammelten Daten und der Daten literaturbekannter Kobaltkomplexe^[78] kann die in Abbildung 42 dargestellte Struktur postuliert werden.

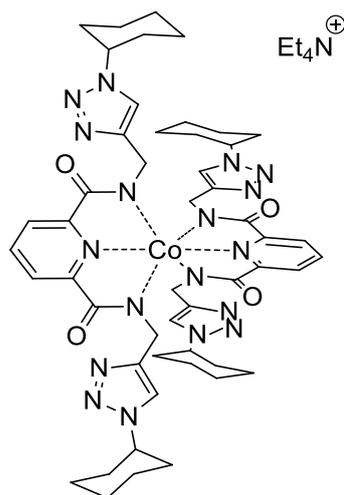
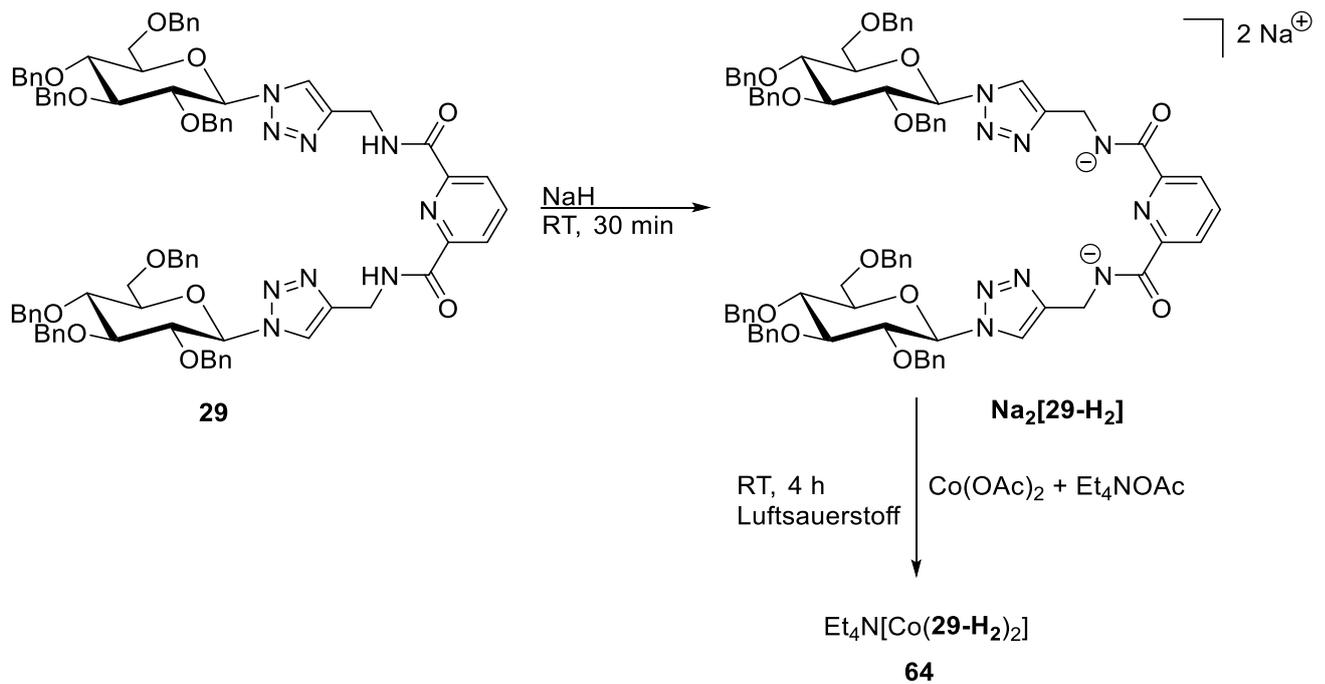


Abbildung 42: Strukturvorschlag für **63**.

Zwei Liganden koordinieren oktaedrisch mit jeweils drei N-Atomen an das Kobalt(III)-Metallzentrum. Die Koordination findet mit den deprotonierten Amid-N-Atomen und dem Pyridin-N-Atom statt. Die Triazol-N-Atome sind nicht an der Koordination an das Metallion beteiligt. Dies ergibt sich mit der aus den NMR-Spektren folgenden hohen Symmetrie des Komplexes und den erhaltenen Molekülmassen.

Aufgrund der guten Ergebnisse mit der Umsetzung von Ligand **25** wurde nun dieselbe Reaktion mit dem benzylgeschützten Glycochelatligen **29** durchführt. Zunächst wurde der Ligand mit Natriumhydrid versetzt, und anschließend mit einer Mischung aus Co(II)(OAc)_2 und $[\text{Et}_4\text{N}]\text{OAc}$ umgesetzt.



Das negative ESI-Massenspektrum zeigt eindeutig das Anion $[\text{Co}(\mathbf{29}\text{-H}_2)_2]^-$ (Abbildung 43). Somit kann davon ausgegangen werden, dass der gewünschte Komplex **64** entstanden ist.

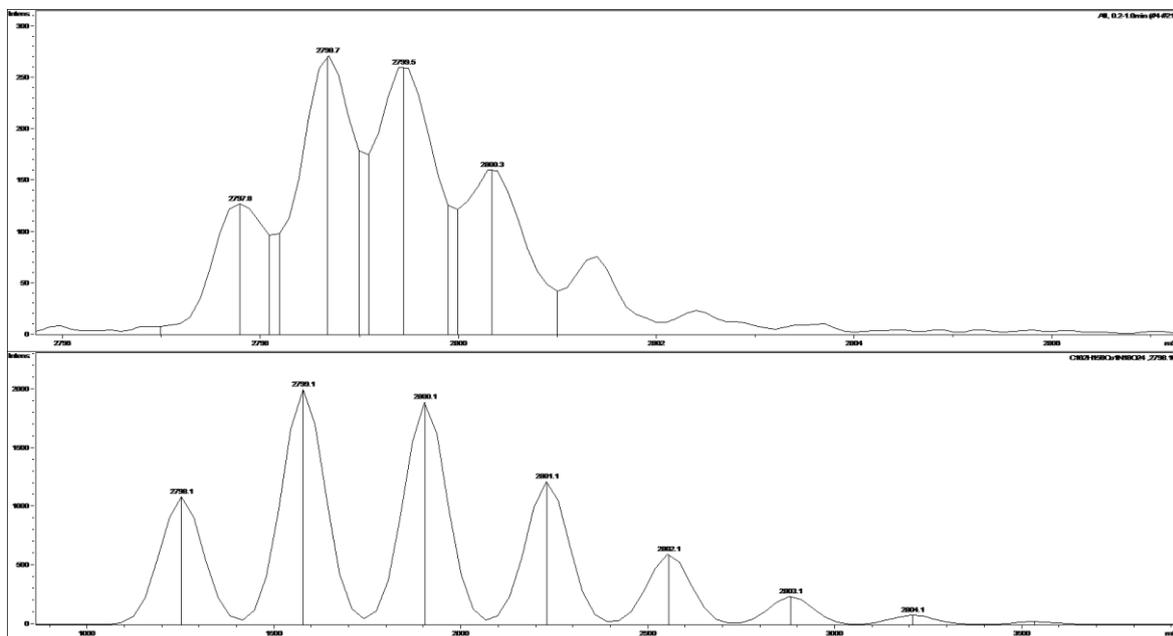


Abbildung 43: ESI-MS-Spektrum von **64**. Oben: gemessene Masse, unten: simuliertes Spektrum für das Anion $[\text{Co}(\mathbf{29}\text{-H}_2)]^-$.

Im ^1H -NMR Spektrum konnten die Signale nicht eindeutig zugeordnet werden, da noch Edukt vorhanden ist das nicht abgetrennt werden konnte. Das ^{13}C -NMR Spektrum zeigt, dass noch ein Teil des eingesetzten Liganden **29** vorhanden ist. Ein Vergleich der beiden NMR-Spektren ist in

Abbildung 44 dargestellt. Neben den Edukt-Signalen gibt es weitere Signale, die sich deutlich von denen des Edukts unterscheiden.

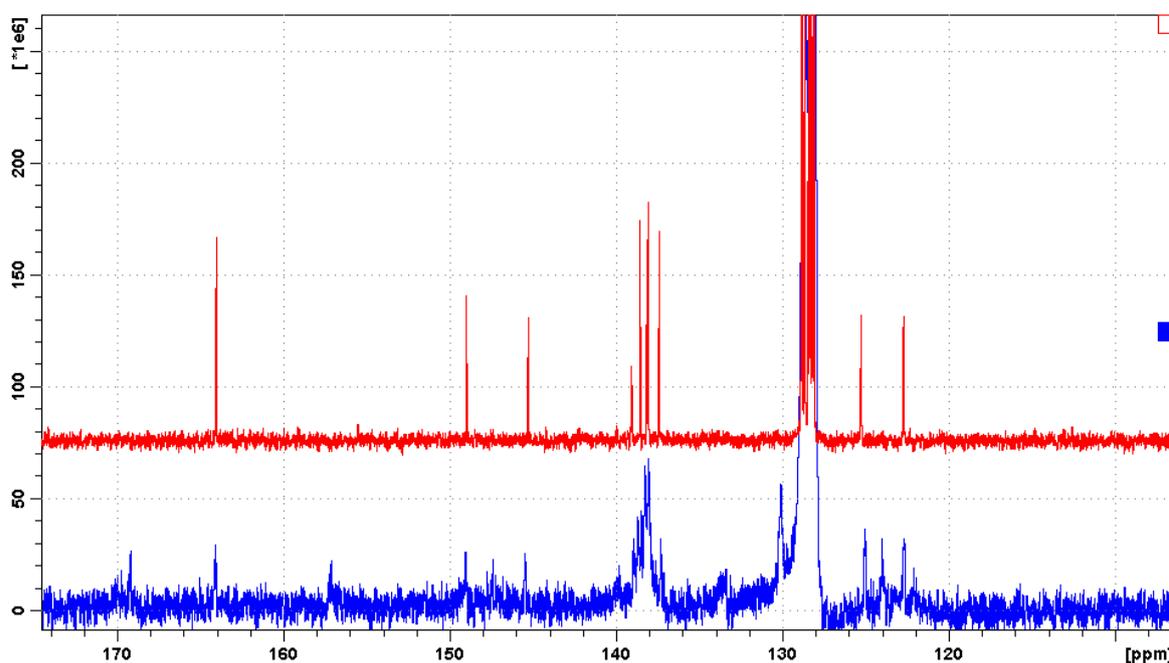


Abbildung 44: Ausschnitt ^{13}C -NMR-Spektrum metallfreier Ligand **29** (rot) und Kobaltkomplex **64** (blau).

Tabelle 16: Ausgewählte ^{13}C -Signale des metallfreien Liganden **29** und des Metallkomplexes **64**.

Signal [ppm]	CO	C-arom quartär (Pyridin)	C-triazol quartär	C-triazol quartär	-CH ₂ -
29	163.7	148.7	145.0	122.4	34.8
64	168.9	156.8	147.1	123.7	38.5

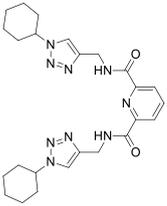
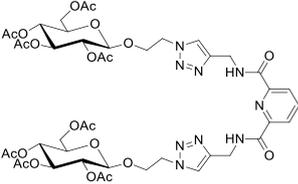
Ein Vergleich der NMR-Verschiebungen kann Tabelle 16 entnommen werden. Alle ausgewählten Signale verschieben sich um bis zu 8 ppm ins Tieffeld. Wie erwartet erfahren die quartären Kohlenstoffatome des Pyridin-Rings die größte Verschiebung.

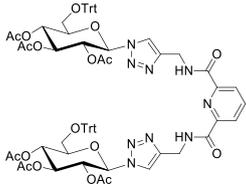
Eine Aufreinigung der Verbindung war nicht möglich, da sie sich auf Kieselgel zersetzt. Auch Versuche die Verbindung zu kristallisieren führten nicht zum Erfolg.

3.1.5.4 Umsetzung der Carboxamid-Liganden mit Palladium(II)-Salzen

Die Carboxamid-Liganden wurden mit Palladium(II)acetat umgesetzt. Palladium(II)acetat wurde verwendet, da das Acetatanion leicht basisch ist und die Amid-N-Atome deprotoniert. Ein weiterer Vorteil des Palladiums ist, dass die erhaltenen Komplexe mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden können. Eine Übersicht über die durchgeführten Reaktionen und die jeweiligen Reaktionsbedingungen ist in Tabelle 17 enthalten.

Tabelle 17: Durchgeführte Umsetzungen mit Palladium(II)acetat.

eingesetzter Ligand	Bedingungen	Metallkomplex
 <p style="text-align: center;">25</p>	<p style="text-align: center;">Pd(OAc)₂, Acetonitril, 30 °C, 36 h</p>	<p style="text-align: center;">[(25-H₂)Pd]₂ (65a) (83 %) (25-H₂)Pd* C₅H₅N, (65b)</p>
 <p style="text-align: center;">28</p>	<p style="text-align: center;">Pd(OAc)₂, Acetonitril, 30 °C, 48 h</p>	<p style="text-align: center;">[(28-H₂)Pd]₂ (66a) (66 %) (28-H₂)Pd* C₅H₅N, (66b)</p>

 <p style="text-align: center;">33</p>	<p style="text-align: center;">Pd(OAc)₂, Acetonitril, 30 °C, 48 h</p>	<p style="text-align: center;">[(33-H₂)Pd]₂ (67a) (46 %) (33-H₂)Pd* C₅H₅N, (67b)</p>
--	--	---

Um zu überprüfen, ob eine Komplexierung mit Palladium(II)acetat überhaupt stattfindet, wurde zunächst der Ligand **25** ohne Kohlenhydrat-Reste ausgewählt. Die Umsetzung erfolgte unter inerten Bedingungen in Acetonitril. Während der Reaktion ist das Produkt **65a** als gelber Feststoff aus der Reaktionslösung ausgefallen.

Es ist bekannt, dass Carboxamid-Liganden über die deprotonierten Stickstoffatome der Amid-Gruppe und den Pyridin-Stickstoff an das Palladium koordinieren können (siehe Kapitel 2.4.2.3). Da Pd²⁺ quadratisch planare Koordination anstrebt, bleibt noch eine freie Koordinationsstelle am Palladium übrig. Diese kann entweder durch ein Acetonitril-Molekül, ein N- oder O-Atom eines weiteren Liganden oder einem Triazol-N-Atom des gleichen Liganden abgesättigt werden.^[79-80] Strukturen, die aufgrund der Reaktionsführung und der Literatur möglich erscheinen, sind in Abbildung 45 dargestellt. Die Koordination von Acetonitril oder einem weiteren Liganden-Donoratom ist reversibel, d.h. je nach Lösungsmittel können unterschiedliche Strukturen vorliegen.

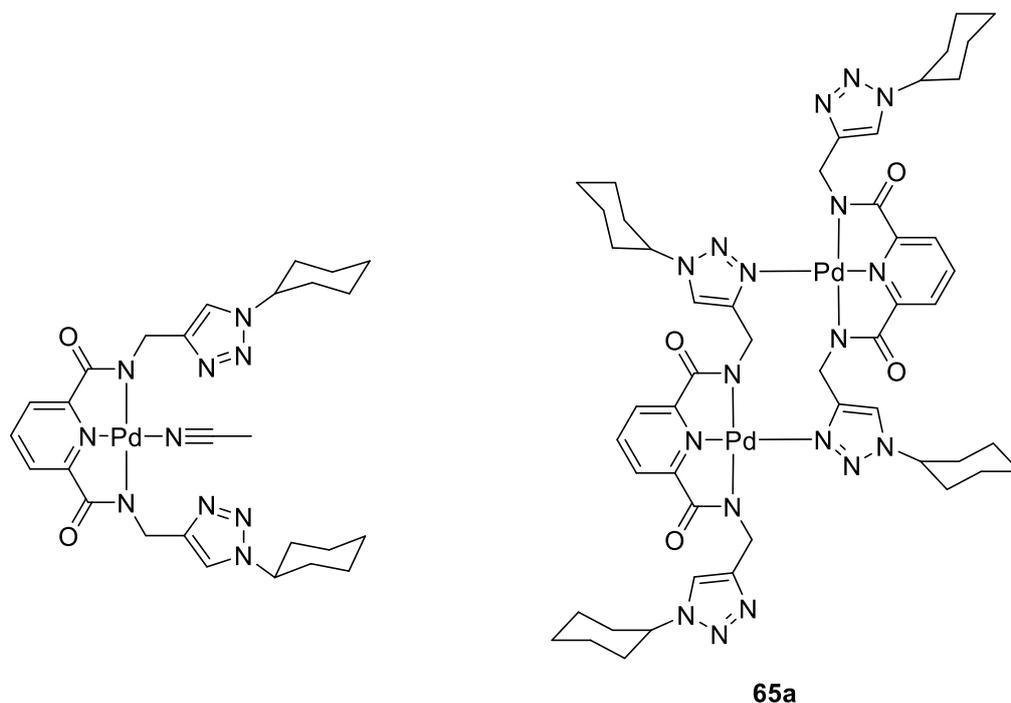
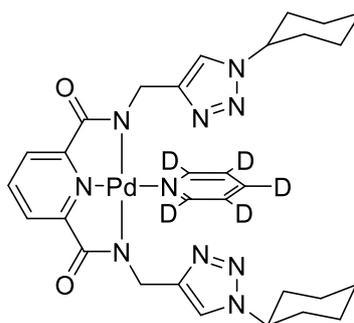


Abbildung 45: Mögliche Strukturen des Palladium-Komplexes.

Zunächst wurde ein FTICR-ESI-Spektrum aufgenommen. Der Molekülionenpeak bei $m/z = 1193$ deutet auf den Strukturvorschlag in Abbildung 45 und Verbindung **65a** hin. Auch die Elementaranalyse ist in Übereinstimmung mit den für den Strukturvorschlag berechneten Werten. Die noch freie Koordinationsstelle wird durch ein Triazol-N-Atom eines weiteren Palladium-Komplexes eingenommen.

Zur weiteren Strukturaufklärung der Verbindung wurden NMR-Spektren aufgenommen. Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit des Metallkomplexes mussten die Spektren in d_5 -Pyridin aufgenommen werden. Anhand der Signale der NMR-Spektren lässt sich erkennen, dass in Pyridin eine symmetrische, frei drehbare Verbindung (**65b**) vorliegt, erkennbar daran, dass z.B. nur ein Triazol-H-Signal vorhanden ist. Dies spricht gegen das Vorliegen von Dimeren (**65a**) in Pyridin. Es ist naheliegend, dass ein d_5 -Pyridin-Molekül in Lösung an den Metallkomplex koordiniert. Die Koordination ist aufgrund der Deuterierung des Pyridins im NMR nicht erkennbar. Eine Diskussion über die chemischen Verschiebungen im Vergleich zum freien Liganden **25** ist nicht möglich, da dieser in Pyridin unlöslich ist.



65b

Abbildung 46: Struktur des Pd-Komplexes in Pyridin

Die Koordination des Liganden **25** an Palladium findet in beiden Fällen über die deprotonierten N-Atome der Amid-Funktion statt. Zum einen verschwindet im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Signal der Amid-Protonen, was zur Folge hat, dass das Signal der $-\text{CH}_2-$ Gruppe nicht mehr aufgespalten wird, sondern als Singulett bei 4.59 ppm vorhanden ist. Zum anderen verschwinden im IR-Spektrum die N-H-Valenzschwingungen des Liganden bei 3376 cm^{-1} und die Amid I- und II-Banden fallen zu einer Bande bei 1616 cm^{-1} zusammen.

Aufgrund der positiven Ergebnisse mit dem Chelatliganden **25** wurden nun auch Liganden mit Kohlenhydratresten mit Palladiumacetat umgesetzt.

Zunächst wurde der Carboxamidligand **28** mit Palladium(II)acetat umgesetzt (siehe Tabelle 17). Die NMR-Spektren in Aceton- d_6 zeigen, dass noch metallfreier Ligand vorhanden ist. Des Weiteren lässt sich erkennen, dass es sich um ein unsymmetrisches Molekül handeln muss. Aufgrund des noch vorhandenen Edukts konnten die Signale der NMR-Spektren nicht eindeutig zugeordnet werden. Auch das Massenspektrum zeigt, dass es sich bei Verbindung **66a** um ein Dimer mit zwei Liganden und zwei Palladium-Zentren handelt.

Zur weiteren Untersuchung und Charakterisierung von Komplex **66a** wurden NMR-Spektren in d_5 -Pyridin aufgenommen. Es wird jetzt ein einfacher Signalsatz in den NMR-Spektren erhalten. Die nicht durch den

Liganden abgedeckte Koordinationsstelle am Palladium wurde durch ein Pyridin Molekül besetzt.

Die Ergebnisse decken sich mit denen von Komplex **65b**.

Von den bereits erwähnten Palladiumkomplexen konnten keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden, um die Struktur im Festkörper eindeutig aufzuklären. Deshalb wurde auch der Ligand **33** mit Palladium(II)acetat, wie in Tabelle 17 bereits beschrieben, umgesetzt. Um eine bessere Kristallisation des Metallkomplexes zu erreichen wurde Ligand **33**, der einen sterisch anspruchsvollen Rest trägt, ausgewählt. Die NMR-Spektren zeigen ein sauberes, unsymmetrisches Spektrum. Aufgrund der stark unterschiedlichen Verschiebungen der Triazol-Signale kann darauf geschlossen werden, dass eine Koordination über N3-Atom des Triazolrings stattfindet.

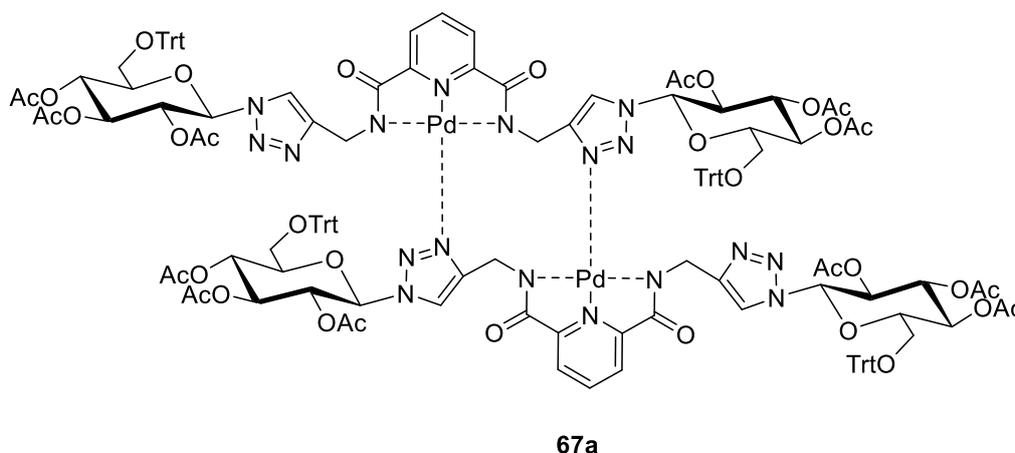


Abbildung 47: Strukturvorschlag für Verbindung **67a**.

Diese Tatsache kann auch mit Hilfe der Massenspektrometrie bewiesen werden. Im ESI-TOF-Massenspektrum findet man $[M+2Na]^{2+}$ bei $m/z = 1514,38713$, was aufgrund der Isotopenabstände auf die abgebildete Struktur **67a** schließen lässt (Abbildung 47).

Weitere NMR-Spektren wurden auch hier in d_5 -Pyridin aufgenommen. Es zeigt sich wie bei den anderen drei Palladiumkomplexen ein einfacher Signalsatz im 1H - und ^{13}C -NMR Spektrum. Diese Tatsache deutet auf ein symmetrisches Molekül **67b** hin.

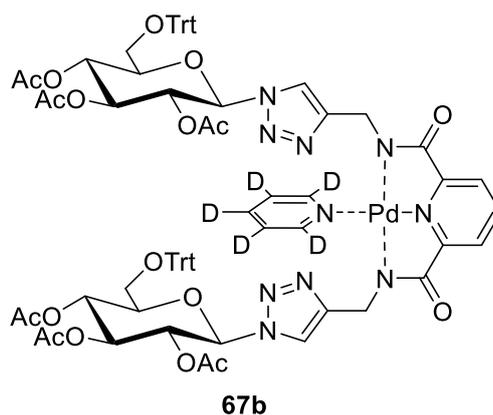


Abbildung 48: Struktur des Komplexes **67b** in Pyridin.

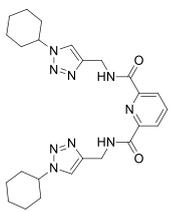
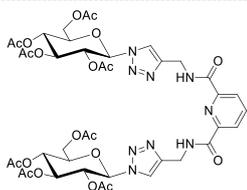
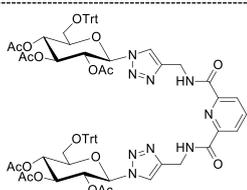
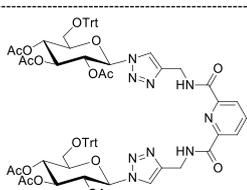
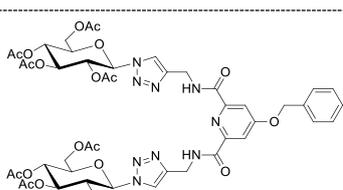
Wie schon oben beschrieben koordiniert ein Pyridin-Molekül an die noch freie Koordinationsstelle des Palladiums. Durch NMR-Untersuchungen konnte aber nur die Struktur in Lösung untersucht werden (Abbildung 48).

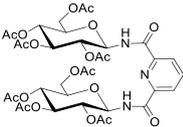
Es hat sich gezeigt, dass sich anhand der Reaktionsführung steuern lässt, ob ein oder zwei Liganden an ein Palladium(II)-Zentrum koordinieren. Somit lässt sich auch die Struktur hinsichtlich der Untersuchung von Protein-Kohlenhydrat-Wechselwirkung gezielt steuern.

3.1.5.5 Umsetzung der Carboxamid-Liganden mit Kupfer(II)-Salzen

Zur Komplexierung der Dicarboxamid-Chelatliganden wurde Kupfer(II)acetat verwendet, da es durch das Acetatanion basische Eigenschaften in Methanol besitzt.^[88] Des Weiteren sind Kupfer-Komplexe von Pyridindicarboxamid-Liganden, die durch Umsetzung mit Kupfer(II)acetat erhalten wurden, in der Literatur beschrieben (siehe Kapitel 2.4.2.4). In diesen Strukturen ist das Cu(II)-Zentralatom 5-fach koordiniert, was ungewöhnlich ist. Eine Übersicht über die durchgeführten Reaktionen kann Tabelle 18 entnommen werden. Im Anschluss an die Übersicht wird genauer auf die Reaktionen eingegangen.

Tabelle 18: Umsetzungen der Carboxamid-Liganden mit Kupfer(II)acetat.

	eingesetzter Ligand	Bedingungen	Metallkomplex
1	 <p>25</p>	<p>$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, MeOH, 12h, RT</p>	<p>$[(\mathbf{25}\text{-H}_2)\text{Cu}]_2$ (68) (63 %)</p>
2	 <p>28</p>	<p>$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ACN, 12h, RT</p>	Edukt reisoliert
3	 <p>33</p>	<p>$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, MeOH, 12h, RT</p>	<p>$(\mathbf{33}\text{-H}_2)\text{Cu}$ (69) (59 %)</p>
4	 <p>33</p>	<p>$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, DMF, 48h, RT</p>	<p>$(\mathbf{33}\text{-H}_2)\text{Cu}$ (69)</p>
5	 <p>38</p>	<p>$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, MeOH/DCM, 12h, RT</p>	<p>$(\mathbf{38}\text{-H}_2)\text{Cu}$ (70) (22 %)</p>

6	 <p style="text-align: center;">52</p>	<p style="text-align: center;">$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, MeOH, 12h, RT</p>	<p style="text-align: center;">Edukt reisoliert</p>
---	--	---	---

Als erstes wurde auch hier der Ligand **25** mit Kuper(II)acetathydrat umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde ein violetter Feststoff (**68**) erhalten (Abbildung 49).

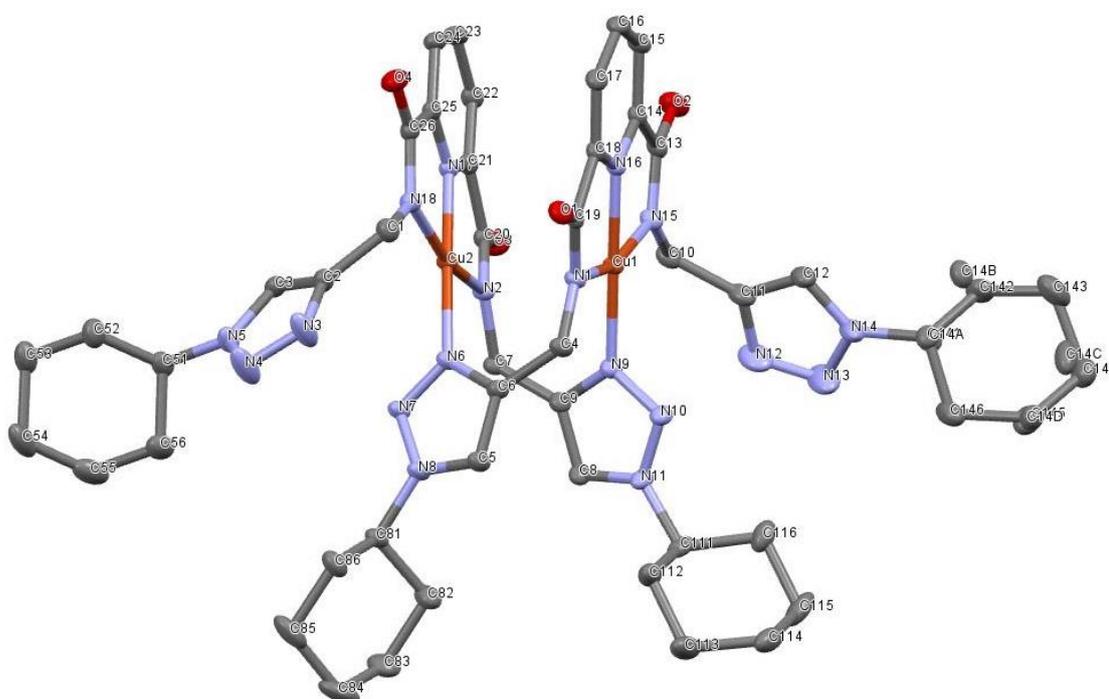


Abbildung 49: Festkörperstruktur von Verbindung **68**, die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet, Ellipsoide mit Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Blau-violette Einkristalle konnten durch langsame Diffusion von Diethylether in Acetonitril bei Raumtemperatur erhalten werden. Der Kupfer(II)-Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit. Ausgewählte Bindungslängen sind Tabelle 19 zu entnehmen.

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen (Å) von Verbindung **68**.

Cu(1)-Cu(2)	3.051	Cu(1)-N(15)	1.9786(15)
Cu(1)-N(9)	1.9570(14)	Cu(2)-N(2)	2.0003(14)
Cu(2)-N(6)	1.9568 (14)	Cu(2)-N(18)	1.9733(14)
Cu(1)-N(1)	2.0127(14)		

Die Cu(1)-Cu(2) Bindungslänge beträgt 3.051 Å und liegt in einem ähnlichen Bereich wie bei vergleichbaren Verbindungen.^[86] Vier N-Atome koordinieren quadratisch planar an die Kupfer(II)-Zentren. Ein N-Atom wird dabei durch den Triazolring des jeweils anderen Liganden zur Verfügung gestellt. Die Kupfer-Triazol-Bindungslängen betragen Cu(1)-N(9) = 1.9570 (14) Å und Cu(2)-N(6) = 1.9568 (14) Å. Sie liegen im erwarteten Bereich für die Kupfer-Triazol Bindungen.^[152-154]

Wie aus der Kristallstruktur in Abbildung 49 ersichtlich ist, erfolgt nach Koordination an die Kupfer(II)-Zentren eine Ausrichtung der Cyclohexanringe. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Kupferatome eine Ausrichtung der Ringe stattfindet.

Die Charakterisierung von **68** konnte durch eine Elementaranalyse komplettiert werden.

Aufgrund der guten Ergebnisse mit Ligand **25** sollten nun auch Liganden mit Kohlenhydratresten (**27**, **33**, **38**, **52**) mit Kupfer(II)acetat umgesetzt werden. Als erstes wurde versucht **27** umzusetzen. Dieser bildet jedoch in Methanol ein Gel und lässt sich nicht lösen. Zunächst wurde überprüft, ob sich die Gelbildung durch Zugabe von Kupfer(II)acetat aufheben lässt. Da der zunächst gewählte Ansatz ohne Erfolg war, musste auf ein anders Lösungsmittel zurückgegriffen werden. Als Lösungsmittel wurde Acetonitril eingesetzt, da sich hier Metallsalz und Ligand lösen. Bei Zugabe des gelösten Metallsalzes zeigte sich jedoch keine Farbänderung

wie bei der Umsetzung von **25**. Auch im ESI-TOF Massenspektrum konnte ausschließlich das Edukt (**27**) nachgewiesen werden. Das Acetat-anion ist in Acetonitril nicht basisch genug, um die Amid-N-Atome zu deprotonieren.

Als weiterer Ligand wurde **33** aufgrund des sterisch anspruchsvollen Trityl-Restes an Position 6 ausgewählt. Die Reaktion wurde sowohl in Methanol als auch in DMF aufgrund der besseren Löslichkeit des Kupfer(II)acetats durchgeführt (Tabelle 18, Nr. 2 und 3). Bei beiden Versuchen konnte die erwartete Molekülmasse des Komplexes **69** mittels ESI-Massenspektrometrie ermittelt werden. Es zeigt sich, dass in Lösung (MeOH) ein Cu-Atom mit dem Liganden koordiniert. Die erhaltene Isotopenverteilung stimmt mit den theoretisch ermittelten überein, jedoch wurde auch der metallfreie Ligand im ESI-Massenspektrum nachgewiesen. Aus den IR-Spektren kann geschlossen werden, dass eine Koordination an das Kupfer(II) über die deprotonierten Amid-N-Atome stattfindet. Über die genaue Struktur bzw. das Koordinationsverhalten des entstandenen Metallkomplexes **69** kann aufgrund der durchgeführten Analytik jedoch keine endgültige Aussage gemacht werden.

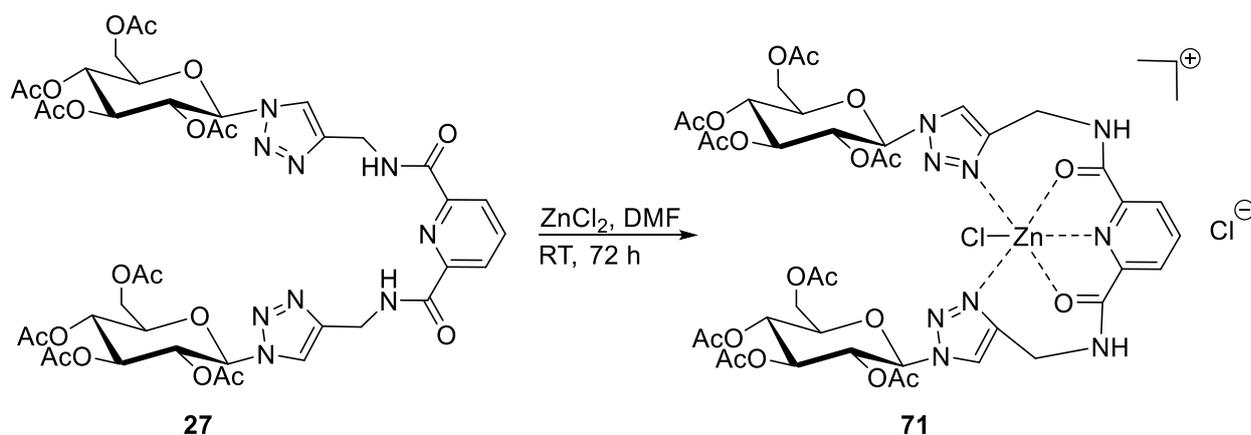
Bei der Umsetzung von Ligand **38** (Tabelle 18, Nr. 5) zeigt sich ein ähnliches Ergebnis wie bei der Umsetzung von Ligand **33**. Der gewünschte Komplex **70** lässt sich massenspektrometrisch nachweisen, jedoch kann keine Aussage über dessen Struktur und die Koordination des Kupfers gemacht werden.

Als letztes wurde noch der Ligand **52** (Tabelle 18, Nr. 6) mit Kupfer(II)acetat umgesetzt. Der Ligand besitzt im Gegensatz zu den anderen eingesetzten Liganden keine Triazoleinheiten und die Kohlenhydrate befinden sich räumlich näher am Koordinationszentrum. Hier konnte aber keine Koordination nachgewiesen werden. Schon bei der Zugabe des gelösten Salzes ist kein Farbumschlag zu beobachten, was auf eine ausbleibende Komplexierung schließen lässt. Im Massenspektrum lässt sich ausschließlich das Edukt detektieren. Dieses

Ergebnis lässt vermuten, dass die 1,2,3-Triazol Stickstoffe für eine Koordination von Kupfer unabdingbar notwendig sind oder dass die näher am Metallzentrum liegenden Zuckerreste sterisch die Komplexierung verhindern.

3.1.5.6 Umsetzung der Carboxamid-Liganden mit Zink(II)-Salzen

Als letztes wurden noch Komplexe des Zinks dargestellt. Zink wurde als Metall ausgewählt, weil es kompatibel mit biologischen Systemen ist. Zink(II)-Ionen kommen in vielen Proteinen und Enzymen vor.^[155-156] Es wurden bereits zwei Zink(II)-Chelatkomplexe beschrieben (Kapitel 2.4.3). Aufgrund der beschriebenen Ergebnisse wurde der Ligand **27** ebenfalls mit Zink(II)chlorid umgesetzt.^[15] Die Reaktion wurde aufgrund der Löslichkeit der Edukte in DMF durchgeführt.



Die Reaktionsführung wurde wie von Ziegler und Herrmann beschrieben durchgeführt.^[15] Da keine Base verwendet wurde kann davon ausgegangen werden, dass die Koordination ans Metallzentrum über die Carbonyl-O-Atome der Carboxamidfunktionen stattfindet. Das NMR-Spektrum zeigt ein Signal für die Amid-Protonen bei 9.45 ppm im ¹H-NMR-Spektrum was diese These bestätigt. Zum Vergleich sind die ¹H-NMR-Spektren von metallfreiem Ligand **27** und Zinkkomplex **71** in Abbildung 50 dargestellt.

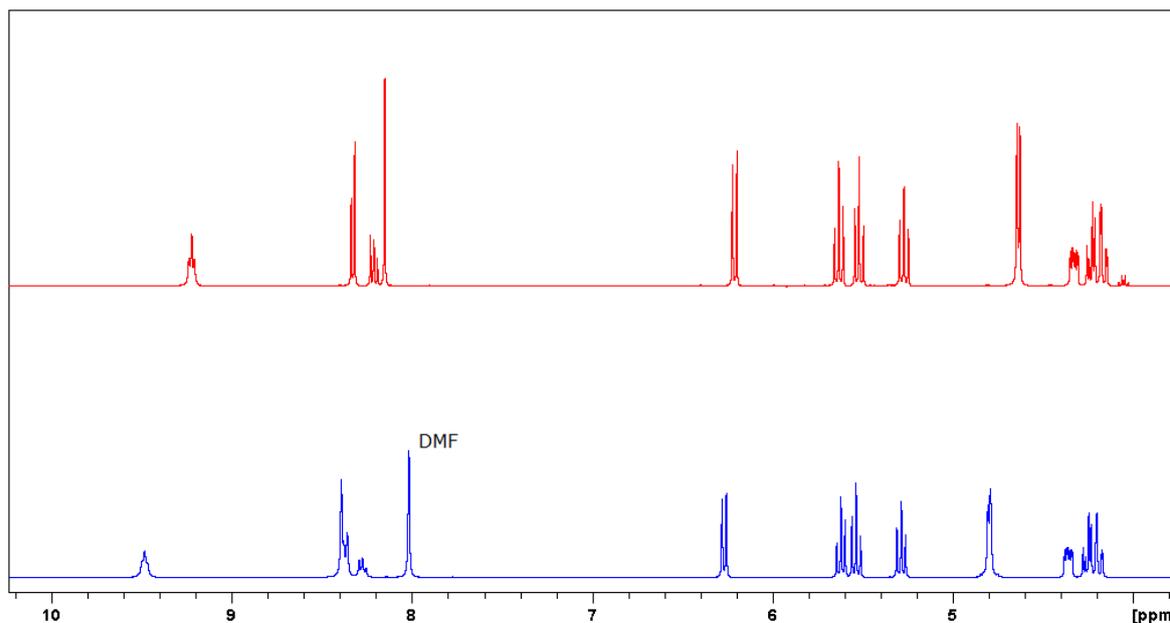


Abbildung 50: Ausschnitt ^1H -NMR-Spektrum, oben rot metallfreier Ligand **27**, unten Zinkkomplex **71**.

Wie man erkennen kann verschieben sich die Signale der Amid-Protonen im Gegensatz zum metallfreien Ligand um 0.23 ppm ins Tieffeld. Ausgewählte Verschiebungen der ^1H Signale können Tabelle 20 entnommen werden.

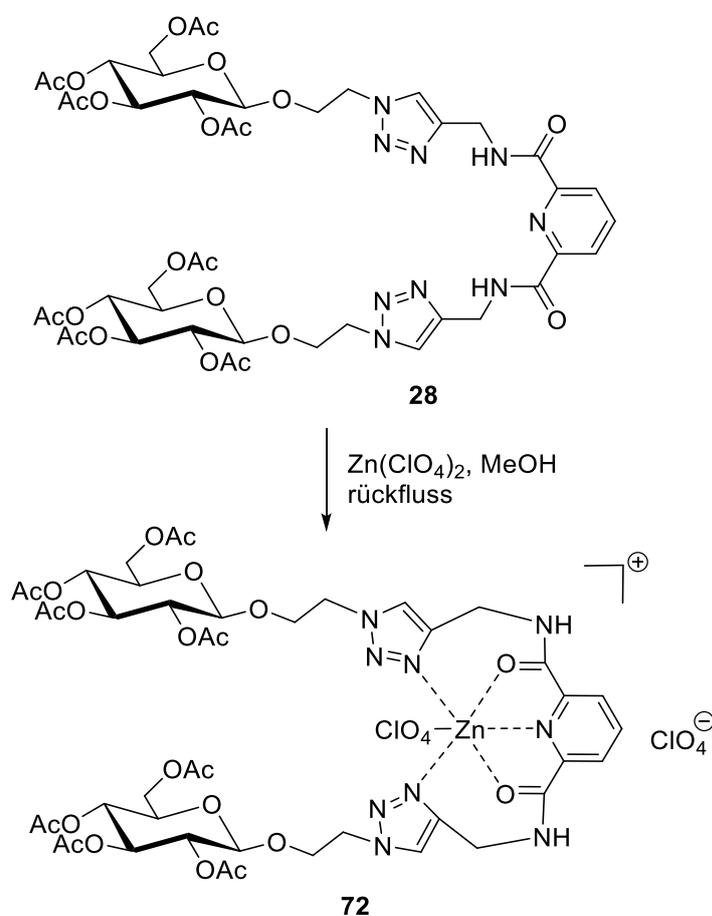
Tabelle 20: Ausgewählte NMR-Verschiebungen.

Signal [ppm]	-NH-	Triazol-H	H-1	-CH ₂ -
27	9.22	8.15	6.21	4.64
71	9.45	8.40	6.27	4.80

Es zeigt sich eine deutliche Tieffeldverschiebung des Triazol-H-Signals, was für eine Koordination des Triazol-N3-Atoms spricht.^[15] Die Protonen des Glucoserings erfahren hingegen keine signifikante Verschiebung.

Aufgrund dieser vielversprechenden Ergebnisse bei der Umsetzung von Ligand **27** wurde die Umsetzung des Liganden **28** als NMR-Titration durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde Methanol verwendet, da sich hier sowohl der Ligand, als auch das Metallsalz gut lösen. **28** wurde in

Methanol vorgelegt und vier Portionen mit je 0,25 eq Zink(II) nacheinander zugegeben. Nach jeder Zugabe wurde die Reaktionslösung eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Da sich im diesem ersten Versuch keine signifikanten Verschiebungen in den NMR-Spektren ergeben haben, wurde eine weitere Titration durchgeführt bei der die Reaktionstemperatur auf 65 °C erhöht wurde und Zink(II)perchlorat als Metallsalz verwendet. Nach jeder Zugabe des Zink(II)-Salzes wurde die Reaktionslösung 45 Minuten bei 65 °C gerührt.



Anschließend wurde eine Probe entnommen und ein ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen. Nach der Aufnahme des letzten NMR-Spektrums wurde die Reaktionslösung weiter gerührt und nach weiteren 12 Stunden ein NMR-Spektrum gemessen.

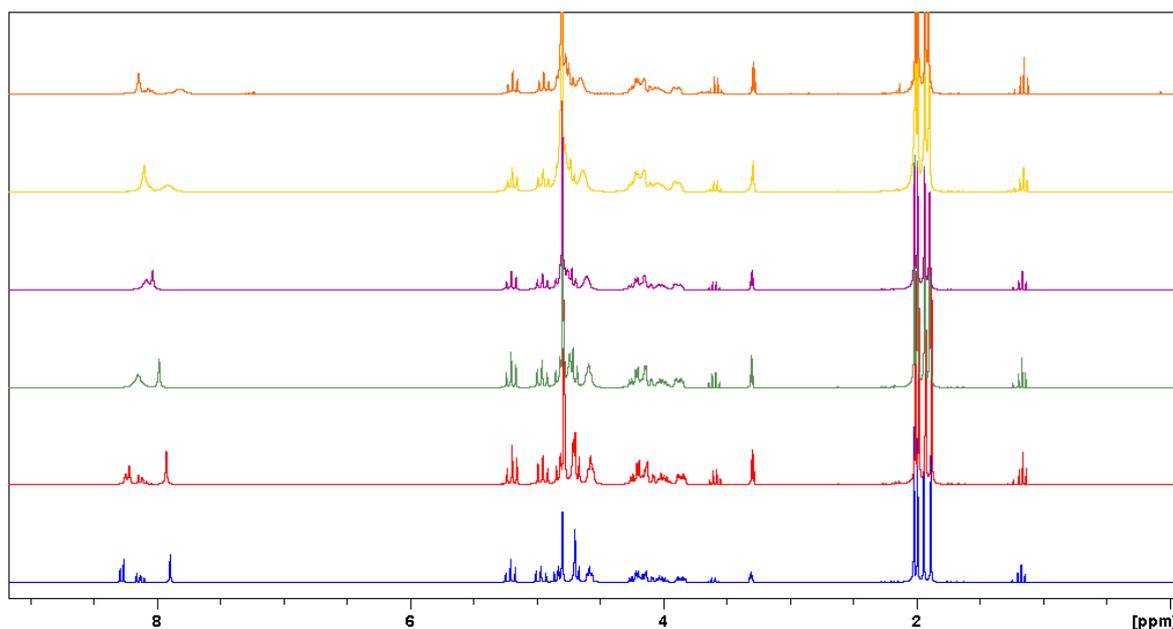


Abbildung 51: Übersicht ^1H -NMR-Spektren Verbindung **72**.

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich das Triazol-H-Signal (7.8 ppm) wie erwartet ins Tieffeld verschiebt. Es ist nur ein Signal für das Triazol-H im Spektrum vorhanden. Dies deutet darauf hin, dass es sich hier um ein reversibles Gleichgewicht zwischen Metallkomplex **72** und metallfreiem Liganden **28** handelt. Es findet ein schneller Austausch des Zink(II)-Ions statt und sichtbar wird ein gemitteltes Signal im NMR-Spektrum.

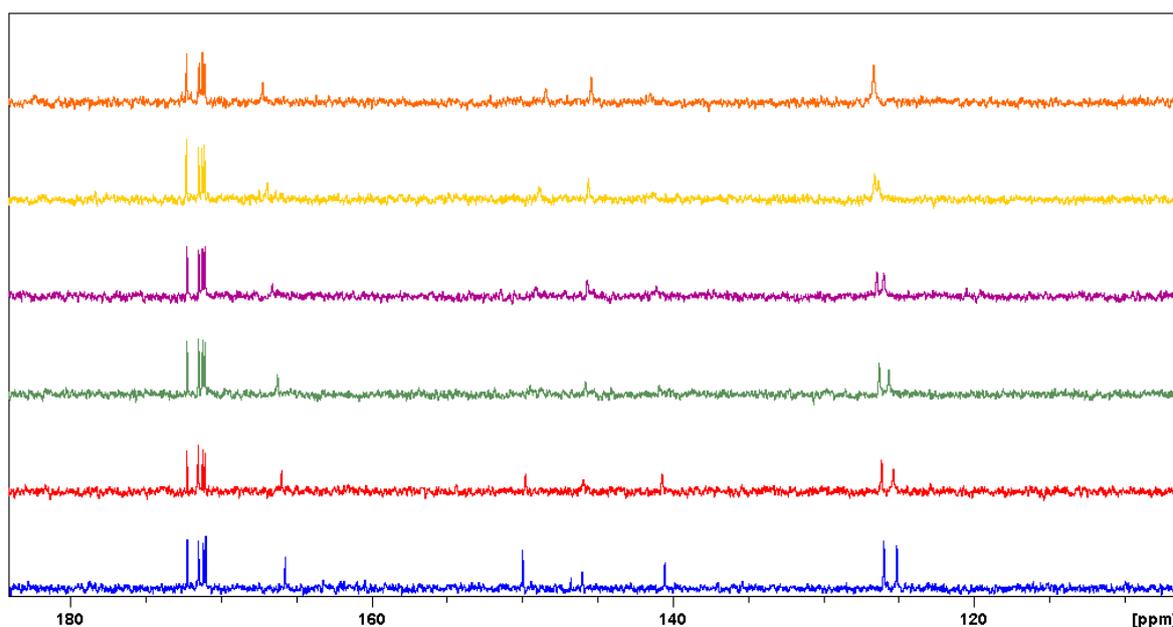


Abbildung 52: Ausschnitt aus den ^{13}C -NMR-Spektren Verbindung **72**.

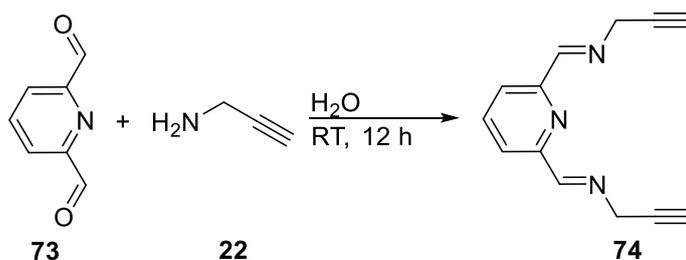
Im ^{13}C -NMR-Spektrum kann man deutlich erkennen, dass sich das sekundäre Triazol-C-Atom bei 121 ppm ins Tieffeld verschiebt und mit einem Aromatensignal des Pyridinrings zusammenfällt. Eine deutliche Verschiebung ins Tieffeld um 1.6 ppm erfährt des Weiteren das Carbonyl-C-Atom bei 165 ppm. Anhand der NMR-Titration lässt sich die Aussage treffen, dass eine Komplexierung mit Zink stattfindet, aber diese in Lösung reversibel ist. Es werden daher in Lösung keine stabilen Komplexe gebildet. Deshalb sind diese Zinkkomplexe zum Studium von Kohlenhydrat-Protein-Wechselwirkungen in Lösung nicht geeignet. Über das Vorliegen der Verbindung als Feststoff kann jedoch keine Aussage gemacht werden, da keine Einkristalle erhalten werden konnten.

3.2 Bisimino-Liganden

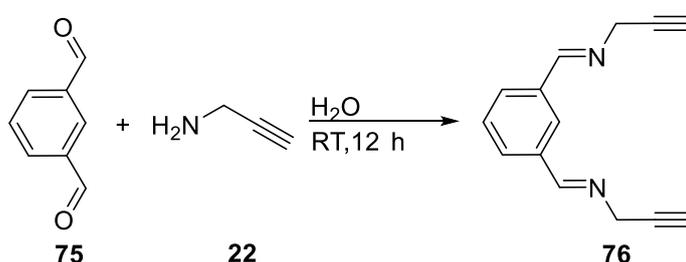
Neben der in Kapitel 3.1 dargestellten Liganden, die über ihre Amid-Stickstoffatome an ein Metallzentrum koordinieren können, wurden auch Bisimino-Liganden synthetisiert, in welchen Imin-Stickstoffatome zur Bindung an ein Metallzentrum zur Verfügung stehen. Die Synthesen der Liganden sowie deren Komplexierung an Metallionen sind in den folgenden Kapiteln beschrieben.

3.2.1 Darstellung der Bisimino-Liganden

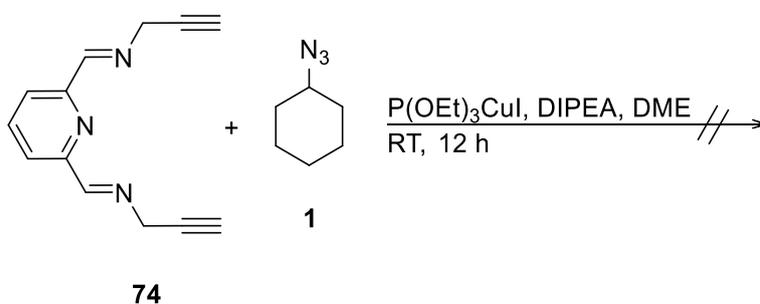
Für die Synthese der Bisimino-Liganden wurden zunächst Alkine mit zwei Imingruppen dargestellt, die in einem darauffolgenden Reaktionsschritt mit einem Azid zum triazolverknüpften Liganden umgesetzt werden können. Zur Darstellung des Dialkyls **74** wurde 2,6-Pyridindicarboxaldehyd (**73**) mit Propargylamin (**22**) in Wasser umgesetzt.



Das Dialkin **74** konnte mit einer Ausbeute von 84 % isoliert werden. Zur Darstellung eines weiteren Dialkins wurde Isophthaldialdehyd (**75**) ebenfalls mit Propargylamin (**22**) umgesetzt.



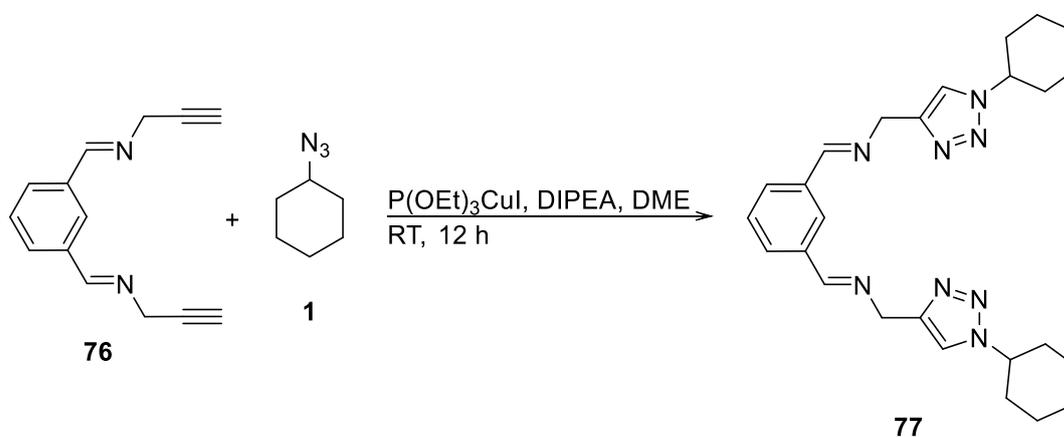
Das Produkt **76** fällt analysenrein während der Reaktion aus dem Lösungsmittel aus und konnte mit 86 %iger Ausbeute erhalten werden. Die Alkine wurden nun mittels 1,3-dipolarer Cycloaddition zu den entsprechenden Liganden umgesetzt. Zunächst wurde das Pyridinderivat **74** mit Cyclohexylazid (**1**) umgesetzt. Dabei konnte der erwartete Ligand nicht isoliert werden. Nach Zugabe des Kupfer(I)-Salzes $\text{P}(\text{OEt})_3\text{CuI}$ bildete sich sofort ein rotbrauner Feststoff. Der Feststoff wurde NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht. Eine Strukturaufklärung war nicht möglich.



Diese Ergebnisse deuten auf eine Zersetzung des eingesetzten Alkins hin. Eine Koordination der Kupfer(I)-Ionen an die drei im Edukt **74**

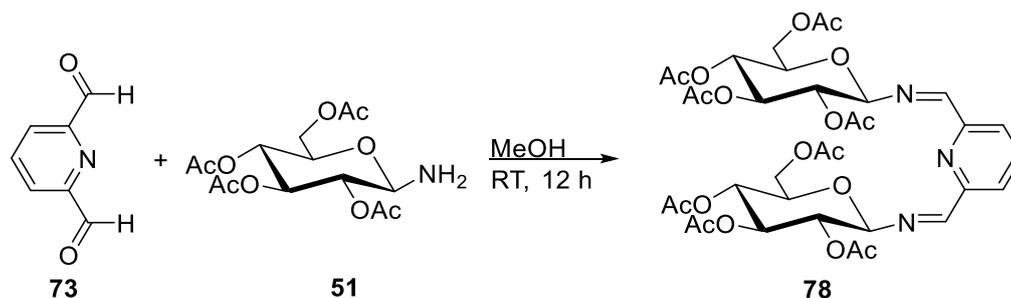
vorhandenen N-Atome konnte nicht nachgewiesen werden. Es wurde nun zunächst versucht, das Dialkin mit Zink(II)- und Kupfer(II)-Salzen zu komplexieren und im darauffolgenden Reaktionsschritt mit einem Azid umzusetzen. Dieser Weg führte jedoch auch nicht zum gewünschten Molekül. Es konnte ausschließlich Zersetzung des Edukts beobachtet werden.

Nun wurde versucht das Dialkin des Isophthalaldehyds **76** ebenfalls mit Cyclohexylazid umzusetzen. Bei der Reaktion konnte der Ligand **77** mit einer Ausbeute von 45 % isoliert werden.

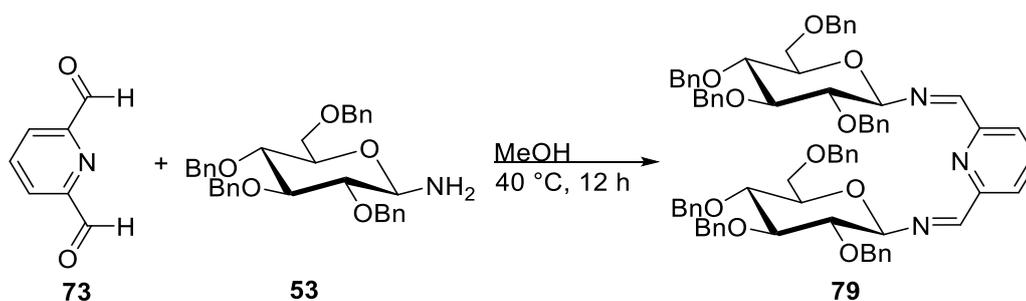


Das Alkin **76** besitzt eine Koordinationsstelle weniger als **74** und koordiniert nicht mit dem bei der CuAAC eingesetzten Kupfer(I)-Ionen.

Als neuer Ansatz zur Darstellung von iminverküpften Chelatliganden wurde nun die Amino-Glucose **51** direkt mit dem Aldehyd **73** umgesetzt. Die Liganden verfügen nun über keine Triazoleinheit mehr, dadurch stehen ihnen nur drei Koordinationsstellen zur Verfügung. Zur Darstellung von Ligand **78** wurde 2,6-Pyridindicarboxamid (**73**) zunächst mit 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosylamin (**51**)^[145] in wasserfreiem Methanol umgesetzt.



Der gewünschte Ligand **78** konnte als kristalliner Feststoff mit 89 %iger Ausbeute isoliert werden. Ein weiterer Ligand (**79**) wurde ausgehend von der basenstabilen Amino-Glucose **53** dargestellt. Hierzu wurde das benzylgeschützte 2,3,4,6-Tetra-O-benzyl-β-D-glucopyranosylamin (**53**)^[146] mit dem 2,6-Pyridindicarboxaldehyd in Methanol zum gewünschten Imino-Liganden **79** umgesetzt.

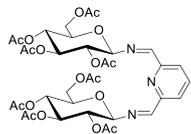
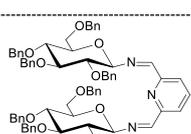


Dieser konnte als kristalliner Feststoff in 68 %iger Ausbeute isoliert werden.

3.2.2 Umsetzung der Bisimino-Liganden mit Übergangsmetallsalzen

Nach der erfolgreichen Synthese der Liganden **78** und **79** sollen diese nun mit Übergangsmetallen umgesetzt werden. Wie in der Literatur (s. Kapitel 2.5) bereits beschrieben konnten vor allem Eisenkomplexe von Bisimino-Liganden dargestellt werden. Die Liganden wurden mit verschiedenen Eisensalzen und Zink(II)tetrafluoroborat, aufgrund der Biokompatibilität des Zinks, umgesetzt (Tabelle 21).

Tabelle 21: Umsetzungen der Bisimino-Liganden mit Übergangsmetallsalzen.

eingesetzter Ligand	Bedingungen	Produkt
 <p>78</p>	FeCl ₃	Edukt / Zersetzung
	FeCl ₂	Edukt / Zersetzung
	FeBr ₂	Edukt / Zersetzung
	Zn(BF ₄) ₂	Zersetzung
 <p>79</p>	FeCl ₂	Zersetzung

Keine der Umsetzungen der beiden Liganden **78** und **79** führten zu den angestrebten Metallkomplexen. Bei den Umsetzungen von **78** mit Eisensalzen konnte jeweils nur das Edukt im ESI- und FAB-Massenspektrum nachgewiesen werden. Beim Lösen der erhaltenen blauen Feststoffe in Methanol oder Acetonitril verfärbt sich die Lösung in kurzer Zeit von violett nach schwarz. Dies deutet auf weitere Zersetzung der Liganden hin. Aufgrund der Instabilität in Lösung wurden Elementaranalysen angefertigt. Diese konnten ebenfalls keinen Beweis für das Vorhandensein der Metallkomplexe liefern. Bei der Umsetzung von Ligand **78** mit Zink(II)tetrafluoroborat konnte im NMR-Spektrum ausschließlich Zersetzung detektiert werden. Aufgrund der Zersetzungen wurden auf die stabileren Benzylschutzgruppen am Zucker-Rest zurückgegriffen. Der benzylgeschützte Ligand **79** wurde ebenfalls mit FeCl₂ umgesetzt. Das gewünschte Produkt konnte auch bei dieser Umsetzung nicht isoliert werden.

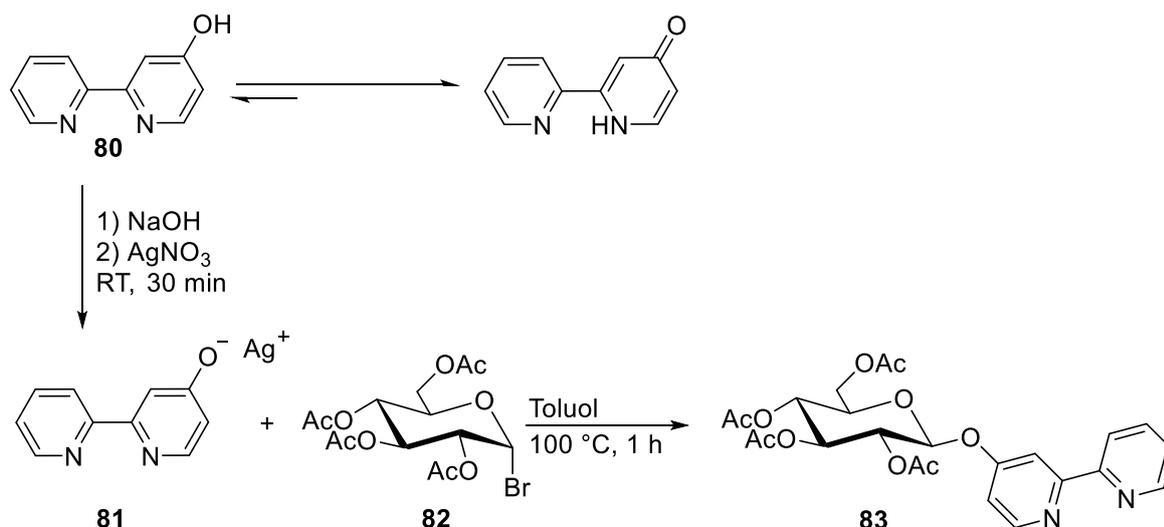
Die Variation der Schutzgruppen an den Glucose-Einheiten konnte keinen Erfolg bei der Komplexbildung bewirken. Diese Erkenntnis legt nahe, dass die C=N-Doppelbindung bei der Umsetzung durch die eingesetzten

Metallsalze gespalten wird. Die Glucosereste scheinen jedoch einen Einfluss auf die Stabilität der Iminbindung zu haben, da in der Literatur stabile Metallkomplexe von Bisiminoliganden beschrieben wurden (siehe Kapitel 2.5).^[94, 98] Hinsichtlich der Stabilität der Liganden sind noch weitere Untersuchungen nötig, die jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt wurden.

3.3 Pyridin-Triazol-Liganden

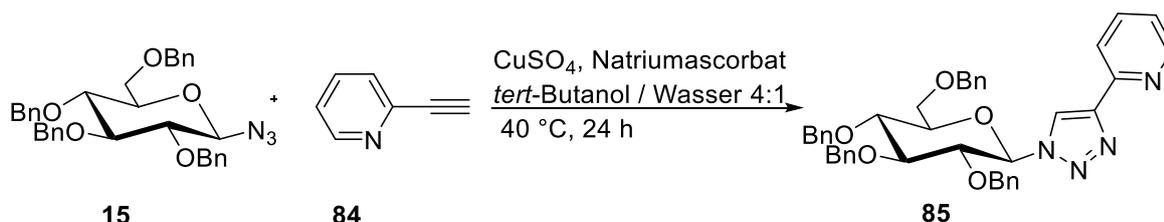
3.3.1 Darstellung der Pyridin-Triazol-Liganden

Bipyridin ist ein zweizähniger Ligand, von welchem eine Vielzahl an Metallkomplexen mit nahezu allen Übergangsmetallen bekannt ist (Kapitel 2.6). Zunächst wurde das bekannte 4-Hydroxy-2,2'-bipyridin^[157-158] dargestellt. Über die Hydroxyfunktion an Position 4 lässt sich ein Kohlenhydrat *O*-glycosidisch anbinden. Da 4-Hydroxy-2,2'-bipyridin vorwiegend in seiner Keto-Form vorliegt^[158], führt eine Glycosylierung unter Helferich-Bedingungen^[159] oder mittels BF₃-Aktivierung nicht zum angestrebten *O*-Glycosid. Deshalb wurde zunächst versucht unter Phasentransferbedingungen mit Natronlauge und Acetobromglucose zu glycosylieren. Der eingeschlagene Reaktionsweg führte allerdings nicht zum gewünschten Produkt. Deshalb wurde ein Syntheseweg über das Silbersalz des Hydroxybipyridins **81** gewählt. Diese Syntheseroute liefert gute Ergebnisse und verhindert die Bildung von *N*-Glycosiden.^[160] Das Bipyridin kann bei der eingeschlagenen Reaktionsführung ausschließlich über seine Hydroxy-Funktion reagieren.



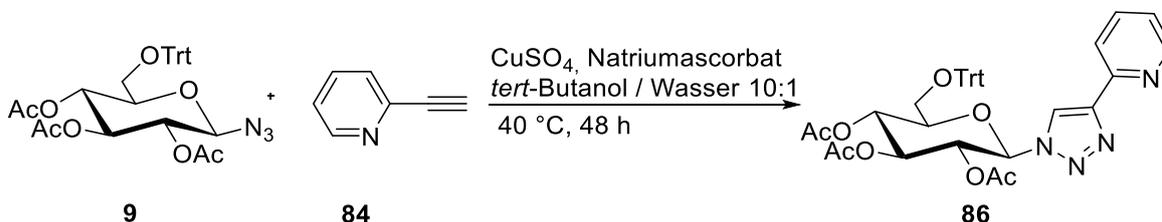
In einem ersten Reaktionsschritt wird das Hydroxybipyridin **80** mit Natronlauge versetzt. Anschließend wird durch Zugabe von Silbernitrat das Silbersalz **81** aus der Lösung gefällt und isoliert. Dieses wurde danach in einem zweiten Reaktionsschritt mit Acetobromglucose (**82**) in Toluol unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit zum gewünschten *O*-Glycosid **83** umgesetzt. Die Ausbeute der Reaktion beträgt 38 %.

Wird bei 2,2'-Bipyridin eine Pyridineinheit durch einen 1,2,3-Triazolring ersetzt, gelangt man zu Pyridin-Triazol-Liganden. Wie in Kapitel 2.6 erwähnt, wurden bereits Kohlenhydrat-Liganden in der Literatur beschrieben. Das Kohlenhydrat kann bei dieser Art von Ligand über den Triazolring mittels CuAAC über ein Azid angeknüpft werden. Zunächst wurde ein weiterer Ligand **85** mit Benzylschutzgruppen synthetisiert, um den Liganden auch unter basischen Reaktionsbedingungen umsetzen zu können. 2-Ethynylpyridin (**84**) wird mit dem Azid **15** zum Liganden **85** umgesetzt.



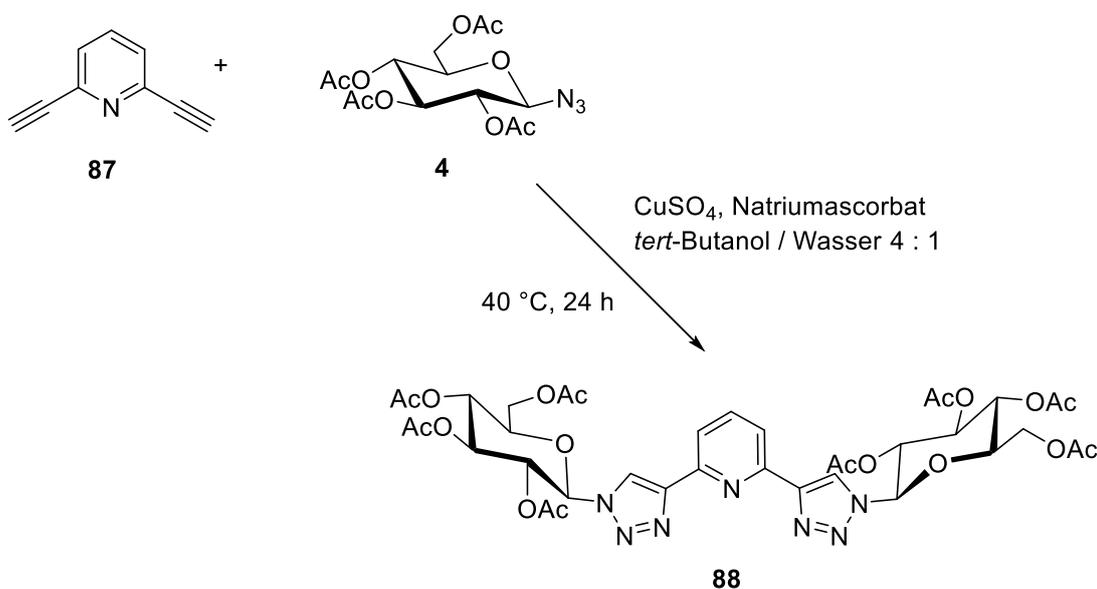
Die beste Ausbeute konnte durch den Einsatz von Kupfer(II)sulfat/Natriumascorbat als Katalysator erzielt werden (75 %).

Um eine bessere Kristallisation der Metallkomplexe zu erzwingen, wurde auch hier ein Kohlenhydrat mit einem Tritylrest an Position 6 zum Aufbau eines Liganden eingesetzt.

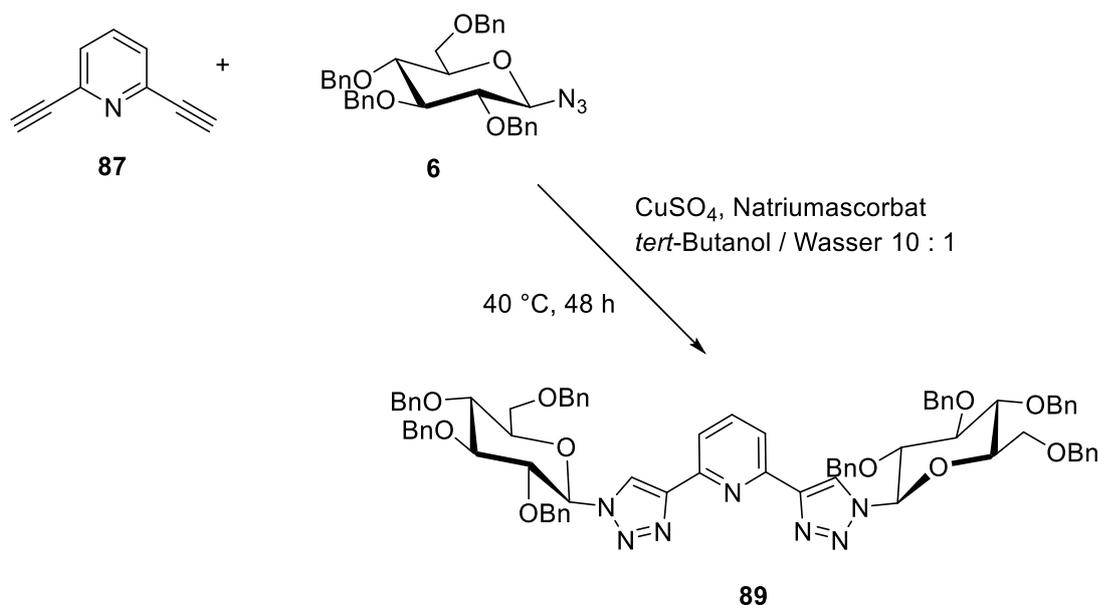


Die Reaktionsführung erfolgte entsprechend der von Verbindung **85**, die Reaktionszeit verdoppelte sich jedoch. Der gewünschte Ligand **86** konnte in einer Ausbeute von 86 % erhalten werden.

Wie in der Literatur beschrieben (s. Kapitel 2.6), konnte das Terpyridin erfolgreich über Position 4 mit einem Kohlenhydrat *O*-glycosidisch verbunden werden.^[130] Werden zwei Pyridinringe des Terpyridins durch Triazolringe ersetzt, können terpyridinähnliche Bis-Triazol-Pyridin-Liganden aufgebaut werden. Dabei wird zum einen das 2,6-Diethinylpyridin (**87**), zum anderen ein Kohlenhydrat das eine Azid-Funktion besitzt (**4**), eingesetzt. Zunächst wurde 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosylazid (**4**) verwendet, und der acetylgeschützte Ligand **88** konnte mit einer Ausbeute von 62 % erhalten werden.



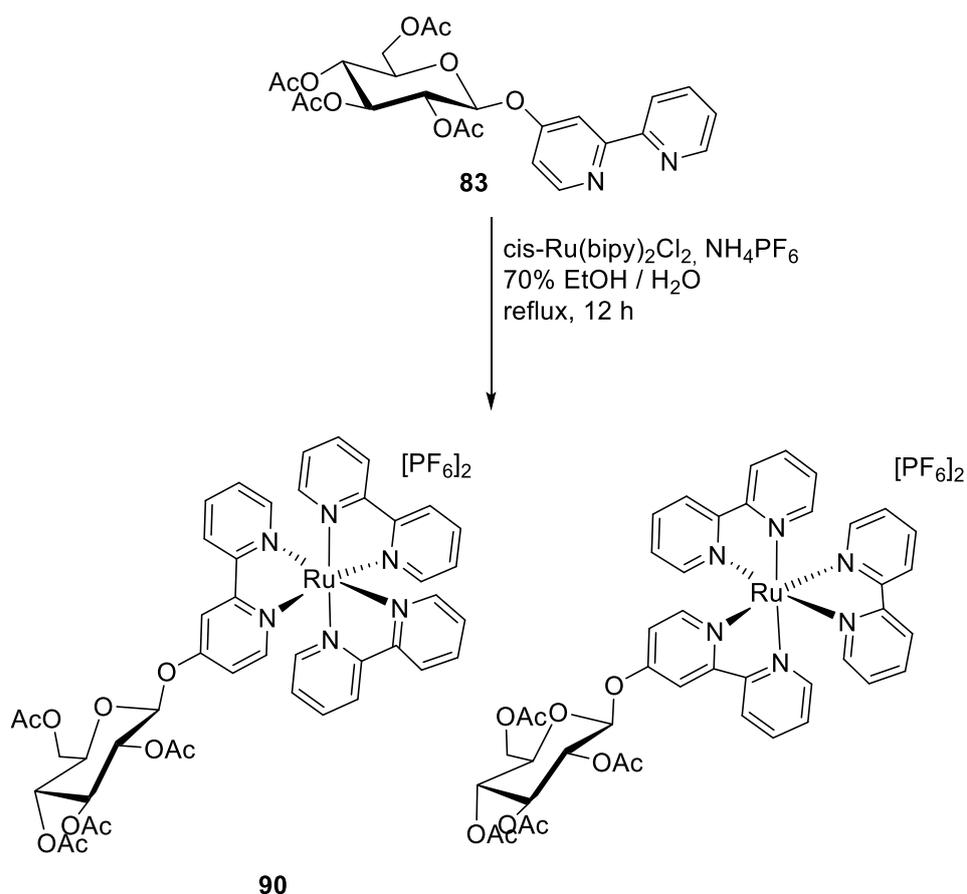
Mit dem Katalysatorsystem Kupfersulfat/Natriumascorbat konnten bei der Synthese der Bis-Triazol-Pyridin-Liganden die besten Ausbeuten erzielt werden. Auch hier wurde ein Ligand (**89**) mit Benzylschutzgruppen am Kohlenhydrat dargestellt. Die Synthese wurde unter denselben Bedingungen wie bei Verbindung **88** durchgeführt.



Die Umsetzung von **87** mit **6** führte mit einer Ausbeute von 96 % zu Ligand **89**.

3.3.2 Umsetzung der Pyridin-Triazol-Liganden mit Ruthenium(II)-Salzen

Die in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Liganden wurden mit Ruthenium(II)salzen umgesetzt. Zunächst wurde der glycosylierte Bipyridin-Ligand **83** mit *cis*-Ru(bipy)₂Cl₂ umgesetzt. Das PF₆-Salz des Metallkomplexes **90** konnte als orange-roter Feststoff mit einer Ausbeute von 85 % erhalten werden.



Bei der Reaktion entstehen zwei diastereomere Verbindungen.

Bei der Koordination von drei 2,2'-Bipyridin Molekülen an Metallzentren entstehen zwei Enantiomere (Abbildung 53).

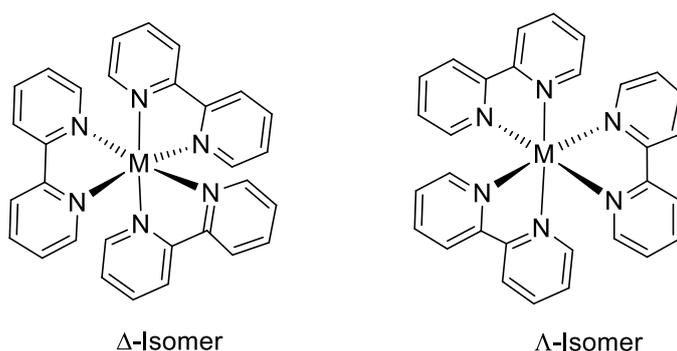
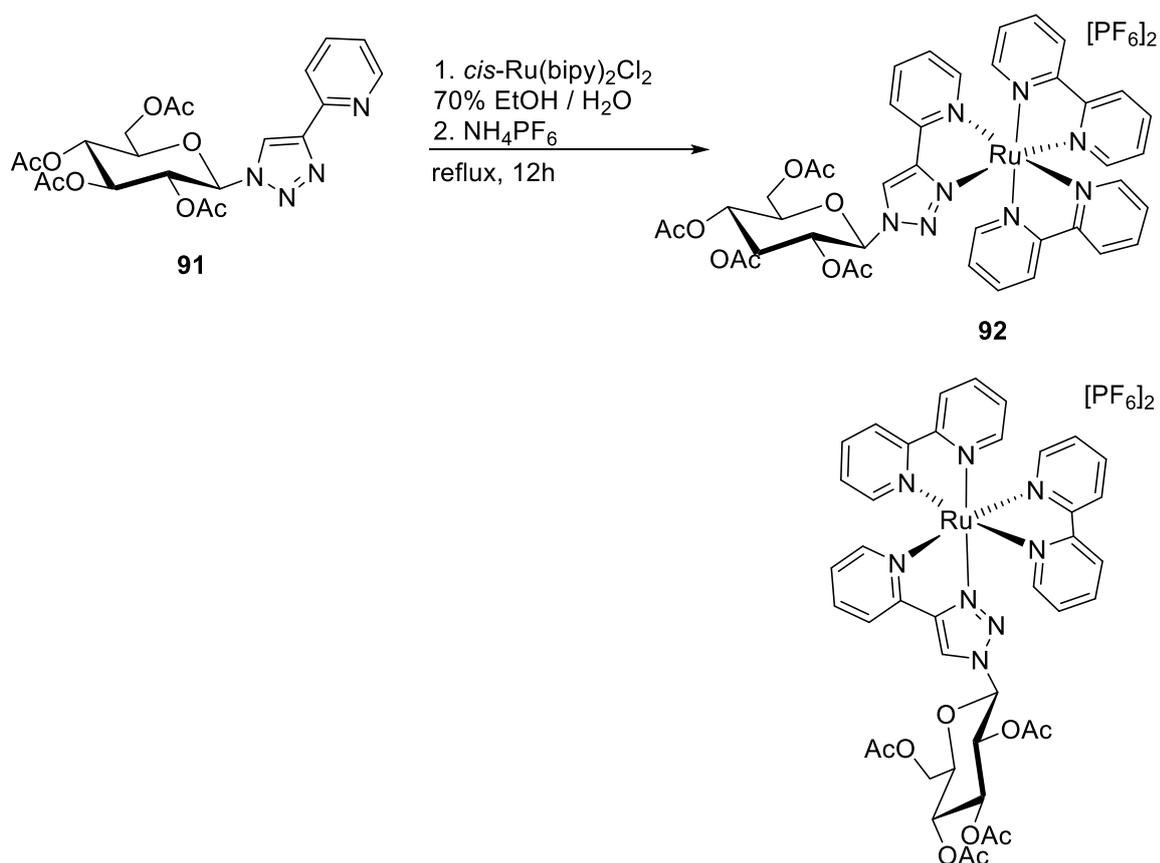


Abbildung 53: Mögliche Enantiomere bei der Koordination von Bipyridin.

Durch die Einführung des kohlenhydratsubstituierten Bipyridins **83** werden weitere Stereozentren eingeführt. Es bilden sich aufgrund der festgelegten Stereozentren am anomeren C-Atom des glycosylierten Substituenten zwei Diastereomere. Diese konnten nicht voneinander

getrennt werden. Versuche zur säulenchromatographischen Auftrennung an Kieselgel sowie die Trennung durch Kristallisation blieben ohne Erfolg. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt deutlich sichtbar einen doppelten Signalsatz der Glucose-Signale im Bereich zwischen 4 und 6 ppm. Im ^{13}C -NMR Spektrum sind die Signale der Glucosekohlenstoffe ebenfalls doppelt vorhanden. Das Verhältnis der Diastereomeren konnte durch Integration der H-1 Signale der Glucose im ^1H -NMR-Spektrum bestimmt werden. Es ergibt sich ein Verhältnis von 52:48 bei Verbindungen **90**.

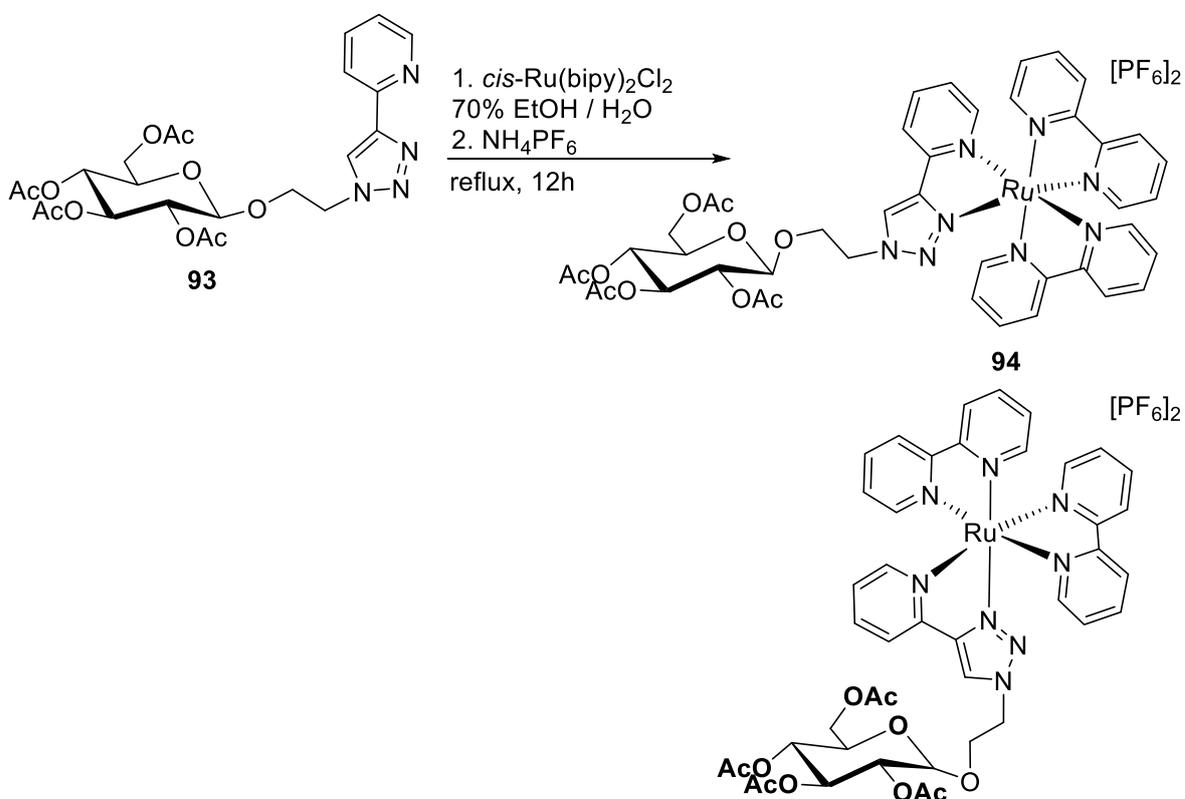
Als weiterer Ligand wurde das 4-Pyridin-2-yl-1-(2',3',4',6'-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-1,2,3-triazol^[123] (**91**) zur Darstellung eines Rutheniumkomplexes eingesetzt.



Auch bei dieser Reaktion konnte eine orange-rote Verbindung (**92**) mit einer Ausbeute von 67 % isoliert werden. Man erhält wie erwartet eine Mischung aus beiden möglichen Diastereomeren. Im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum ist jeweils ein doppelter Signalsatz deutlich sichtbar im Bereich der Glucose-Signale vorhanden. Das Verhältnis der Diastereomere

konnte ebenfalls durch Integration der H-1 Signale der Glucose im ^1H -NMR-Spektrum bestimmt werden. Es ergibt sich ein Diastereomerenverhältnis von 53:47. Das Verhältnis liegt im vergleichbaren Bereich wie bei Verbindung **90**. Die Elementaranalyse liefert einen weiteren Beweis für das Vorliegen der synthetisierten Verbindung **92**.

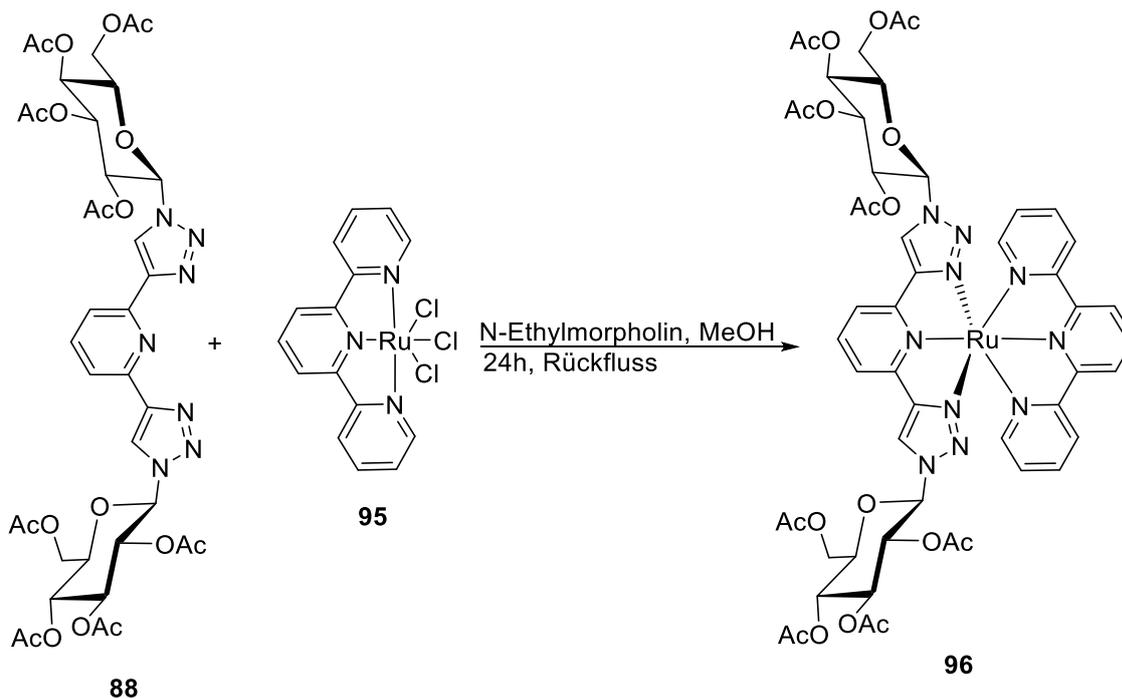
Das bekannte Azidoethylglycosid **93**^[126] wurde ebenfalls mit *cis*- $\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2$ zum Ruthenium-Komplex **94** umgesetzt.



Dies gelang mit einer Ausbeute von 76 %. Wie bei den Verbindungen **90** und **92** entsteht auch hier ein Diastereomengemisch. Das Verhältnis der Diastereomeren konnte bei Verbindung **94** jedoch nicht aus den H-1-Signalen der Glucose im ^1H NMR Spektrum bestimmt werden. Die H-1-Dubletts liegen in einem Multipllett vor und konnten nicht zugeordnet werden. Das Verhältnis lässt sich jedoch aus den H-Triazol Signalen bestimmen. Diese liegen bei 9.28 und 9.27 ppm im ^1H -NMR Spektrum. Das ermittelte Diastereomerenverhältnis beträgt 53:47. Auch hier hat sich ein leichter Überschuss des einen Isomers gebildet. Im ^1H -NMR-

Spektrum lässt sich eine deutliche Tieffeldverschiebung des Triazol-
Protons von 8.46 (Edukt) nach 9.27 bzw. 9.28 erkennen.

Auch der Bis-Triazol-Pyridin-Ligand **88** wurde mit einem Ruthenium(II)-
Salz zu einem Metallkomplex umgesetzt. Als Ruthenium-Salz wurde das
Ru(terpy)Cl₃^[161] (**95**) eingesetzt und ein gemischter Metallkomplex mit
einer Terpyridineinheit und dem Bistriazolpyridin-Ligand **96** hergestellt.



Die Synthese konnte mit einer guten Ausbeute (62 %) durchgeführt und
der Rutheniumkomplex **96** als Hexafluorophosphat-Salz isoliert werden.
Es konnten auch von diesem Metallkomplex keine zur
Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden.

Es wurde gezeigt, dass man mit den eingesetzten Liganden **88**, **90**, **91**
und **93** Metallkomplexe aufbauen kann. Durch die Koordination mehrerer
kohlenhydratverknüpfter Liganden sollte man nun in der Lage sein,
multivalente Cluster aufzubauen. Dies war jedoch nicht Teil dieser Arbeit.

In ersten Versuchen zur katalytischen Aktivität der Liganden konnte von
Kraft und Lässle gezeigt werden, dass die in dieser Arbeit dargestellten

Pyridin-Triazol-Liganden sich prinzipiell für die enantioselektive Katalyse eignen.^[162-163]

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemein

Zur Durchführung und Auswertung der Versuche sowie zur Charakterisierung der Produkte wurden folgende Geräte und Reagenzien verwendet:

Schmelzpunktbestimmung

Zur Schmelzpunktbestimmung wurde ein Büchi B-540 oder Büchi M-560 verwendet.

Drehwertbestimmung

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

NMR Spektroskopie

¹H-NMR Spektren wurden auf einem Bruker ARX 250 Spektrometer (250 MHz), einem Bruker Avance 400 Spektrometer (400 MHz) oder auf einem Bruker Avance II+500 Spektrometer (500 MHz) aufgenommen.

¹³C-NMR Spektren wurden auf einem Bruker ARX 250 Spektrometer (62,5 MHz), einem Bruker Avance 400 Spektrometer (100 MHz) oder auf einem Bruker Avance II+500 Spektrometer (125,7 MHz) aufgenommen.

Das deuterierte Lösungsmittel wurde als interner Standard verwendet. Chemische Verschiebungen δ werden in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben. Die Auswertung der Protonenspektren erfolgte nach erster Ordnung. Die ¹³C-NMR-Spektren sind ¹H-breitbandentkoppelt. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Aufnahme von DEPT-Spektren sowie Korrelationsspektren (H,H-COSY, HSQC und HBMC).

Massenspektrometrie

FAB-Spektren wurden mit einem Finnigan MAT TSQ 70 Massenspektrometer aufgenommen. Zur Ionisierung wurden Xenonatome verwendet. Als Matrix diente 3-Nitrobenzylalkohol.

Hochauflösende Massenspektren (FT-ICR) wurden mit einem Bruker Daltronic Apex II FT-ICR Massenspektrometer aufgenommen. Die Ionisierung erfolgte mittels Ionenspray-Ionisation (ESI).

ESI-Massenspektren wurden mit einem Bruker Esquire 3000+ aufgenommen.

MALDI-TOF Spektren wurden mit einem Bruker Autoflex Spektrometer aufgenommen Matrix

UV/VIS-Spektren

UV/VIS Spektren wurden mit einem Perkin Elmer Lambda 25 Spektrometer aufgenommen. Die Spektren wurden in Lösung in einer 1 cm Quarzglasküvette aufgenommen.

IR-Spektroskopie

Die Aufnahmen erfolgten mit einem Tensor 27 Spektrometer der Firma Bruker und wurden in Transmission als KBr Pressling aufgenommen.

Elementaranalysen

Zur Messung von Elementaranalysen wurde ein Euro EA 3000 der Firma HEKAtech GmbH verwendet.

Analytische Dünnschichtchromatographie (DC)

Zur Dünnschichtchromatographie wurden POLYGRAM SIL G/UV₂₅₄ Fertigfolien der Firma Macherey & Nagel verwendet. Die Detektion erfolgte durch Verkohlung nach Besprühen mit ethanolischer

Schwefelsäurelösung (5 %ig), durch Anfärben mit Molybdänblau- oder Kaliumpermanganatlösung und / oder UV-Licht (254 nm).

Präparative Säulenchromatographie

Es wurden Chromatographiesäulen verschiedener Größen, gepackt mit Kieselgel (0,032-0,063 mm) der Firma Macherey & Nagel verwendet.

Röntgenstrukturanalyse

Die Kristalle wurden auf einem Bruker Daltics APEX II CCD DUO jeweils mit einer MoK α -Röhre ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Monochromator:hochorientierter Graphit) als Strahlungsquelle vermessen. Zur Kristallbestimmung und -verfeinerung wurden die Programme SHELXS und SHELXL verwendet.^[164-166]

HPLC / MS

Verwendete HPLC Säulen: Reprosil pur Basic C18 25 x 5 mm, Dr. Maisch GmbH.

4.2 Verwendete Chemikalien und Arbeitsweise

Alle Umsetzungen mit Metallsalzen wurden unter Stickstoff- oder Argon Atmosphäre nach der Standard-Schlenktechnik durchgeführt. Es wurden trockene Lösungsmittel verwendet. Die Trocknung der Lösungsmittel erfolgte nach den üblichen Methoden. Sämtliche Lösungsmittel und Reagenzien wurden, falls hier nicht anders aufgeführt, von der Chemikalienversorgung der Universität Tübingen bezogen. Alle Lösungsmittel wurden destilliert. Extern bezogene Chemikalien wurden, wenn nicht anders erwähnt, direkt eingesetzt.

Die eingesetzten Chemikalien wurden von den Firmen Sigma-Aldrich, Alfa Aesar und Acros Organic bezogen.

4.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

AAV 1 CuAAC

Alkin (1,0 mol), Azid (2,0-2,2 mol) und DIPEA (3-6 mol) werden in Dimethoxyethan gelöst. Zu dieser Lösung wird $\text{P}(\text{OEt})_3\text{CuI}^{[144]}$ (0,2 mol) gegeben und die Reaktionslösung bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion (dünnschichtchromatographische Reaktionskontrolle) wird das Lösungsmittel entfernt und der erhaltene Rückstand in Dichlormethan gelöst. Die Lösung wird mit 1 M wässriger EDTA-Lösung gewaschen um das Kupfer zu entfernen. Die Organische Phase wird mit Wasser gewaschen, abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

4.4 Synthese der Verbindungen aus Kapitel 3.1.1

2,3-Di-O-Acetyl-4,6-O-benzyliden- β -D-glucoopyranosylazid^[139] (7)

Zu einer Lösung von 2,00 g (6,47 mmol) 4,6-O-Benzyliden- β -D-glucoopyranosylazid^[167] in wasserfreiem Pyridin werden bei 0° C langsam 3,77 ml (40,02 mmol) Acetanhydrid zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung 12 h bei RT gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie (PE:EE 4:1). Nachdem kein Edukt mehr detektiert werden kann, wird die Reaktionslösung mit 100 ml DCM verdünnt, auf Eiswasser gegeben und 20 min gerührt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und die organische Phase mit ges.

Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Anschließend wird die organische Phase dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert. Das Produkt wird als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute :	2,00 g (5,30 mmol, 83 %)
Schmelzpunkt	178 °C (EtOH) Lit:176 °C ^[139]
$[\alpha]_D^{20}$:	-91 (c=1.0, CHCl ₃) Lit: -95 (c=1.0, CHCl ₃) ^[139]
FAB-MS:	m/z 378 [M+H] ⁺
EA ber. für C ₁₇ H ₁₉ N ₃ O ₇	C 54,11 H 5,08 N 11,14
Gefunden	C 54,01 H 5,43 N 11,17

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.44-7.42 (m, 2 H, *H*-arom.), 7.37-7.35 (m, 3 H, *H*-arom.), 5.51 (s, 1 H, -CH-Ph), 5.33 (t, 1 H, J_{3,4} = 9.4 Hz, *H*-3), 4.95 (t, 1 H, J_{2,3} = 9.0 Hz, *H*-2), 4.73 (d, 1 H, J_{1,2} = 8.7 Hz, *H*-1), 4.40 (dd, 1 H, *H*-6a), 3.81 (t, 1 H, J_{6a,6b} = 10.2 Hz, *H*-6b), 3.71 (t, 1 H, J_{4,5} = 9.5 Hz, *H*-4), 3.63 (ddd, 1 H, J_{5,6b} = 9.6 Hz, J_{5,6a} = 4.8 Hz, *H*-5), 2.09 (s, 3 H, CH₃), 2.05 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 170.1 (CO), 169.6 (CO), 136.7 (C-arom.), 129.4 (C-arom.), 128.4 (C-arom.), 126.2 (C-arom.), 101.7 (-CH-Ph), 88.6 (C-1), 78.1 (C-4), 71.7 (C-2), 71.6 (C-3), 68.7 (C-5), 68.3 (C-6), 28.8 (-CH₃), 20.7 (-CH₃).

6-O-tert-Butyl-diphenylsilyl- β-D-glucopyranosylazid (15)

2,00 g (9,74 mmol) Azido-*D*-Glucose (**14**) werden in 60 ml wasserfreiem DMF unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Dazu werden 3,04 ml (11,68 mmol) *tert*-Butyldiphenylsilylchlorid und 1,59 g (23,36 mmol) Imidazol gegeben. Die Reaktionslösung wird für 12 h bei RT gerührt. Anschließend wird mit 150 ml Diethylether verdünnt und je dreimal mit je 100 ml ges.

Ammoniumchloridlösung und Wasser gewaschen. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel wird das gewünschte Produkt als farbloser Schaum erhalten werde.

Ausbeute : 3,92 g (8,83 mmol, 91 %)
[α]_D²⁰: -49,7 (c = 1.0, CHCl₃)
FT-ICR-MS [M+H]⁺ m/z 466,176869
Gemessen m/z 466,176855

¹H-NMR (400 MHz, MeOD-d₄): δ = 7.77-7.76 (m, 4 H, *H*-arom.), 7.44-7.37 (m, 6 H, *H*-arom.), 4.52 (d, 1 H, *J*_{1,2} = 8.6 Hz, *H*-1), 4.04 (dd; 1 H, *J*_{6a,6b} = 11.2 Hz, *H*-6a), 3.94 (dd, 1 H, *H*-6b), 3.57-3.47 (m, 2 H, *J*_{5,6a} = 1.5 Hz, *J*_{5,6b} = 4.6 Hz, *H*-5, *H*-4), 3.43 (t, 1 H, *J*_{3,4} = 8.8 Hz, *H*-3), 3.24 (t, 2 H, *J*_{2,3} = 8.8 Hz, *H*-2), 1.07 (s, 9 H, -C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (100.6 MHz, MeOD-d₄): δ = 136.7, 136.6, 134.7, 134.5, 134.5, 130.7, 130.7, 128.6 (7x C, *C*-arom.), 91.6 (*C*-1), 80.0 (*C*-5)* 78.1 (*C*-4)*, 74.6 (*C*-2), 70.7 (*C*-3), 64.2 (*C*-6), 27.2 (-C(CH₃)₃), 20.1 (-C(CH₃)₃).

* = Zuordnungen können vertauscht sein.

2,3,4-Tri-O-acetyl-6-O-tert-butyl-diphenylsilyl- β -D-glucopyranosylazid (8)

2,00 g (4,5 mmol) **15** werden in 100 ml Pyridin gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden langsam 4,25 ml (45,1 mmol) Acetanhydrid zugegeben. Die Reaktionslösung wird 12 h bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wird auf Eiswasser gegossen und 3-mal mit je 100 ml DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EE 3:1) konnte das Produkt als farbloser amorpher Feststoff isoliert werden.

Ausbeute : 1,24 g (2,2 mmol, 93 %)
[α]_D²⁰: -1,6 (c = 1.0, CHCl₃)

FAB-MS:	m/z 527 [M-N ₃] ⁺
FT-ICR-MS [M+Na] ⁺	m/z 592,20856
Gemessen	m/z 592,20878
EA ber. für C ₂₆ H ₃₄ N ₈ O ₂	C 59,03 H 6,19 N 7,38
Gefunden	C 59,10 H 6,28 N 7,15

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.71-7.64 (m, 4 H, -Si-Ph), 7.45-7.36 (m, 6 H, -Si-Ph), 5.28-5.17 (m, 2 H, H-3, H-4), 4.98 (t, 1H, J_{2,3} = 9.1 Hz, H-2), 4.58 (d, 1 H, J_{1,2} = 8.8 Hz, H-1), 3.81-3.72 (m, 2 H, H-6a, H-6b), 3.63 (ddd, 1 H, J_{4,5} = 9.5 Hz, J_{5,6a} = 4.2 Hz, J_{5,6b} = 4.2 Hz, H-5), 2.08, 2.01, 1.94 (3 s, 9 H, -CH₃), 1.06 (s, 9H, -C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 170.5, 169.4, 169.2 (3 C, -CO-CH₃), 135.8, 135.7, 133.1, 133.0, 129.9, 127.8 (6 C, C-arom.), 87.8 (C-1), 76.8 (C-5), 73.2 (C-3), 70.9 (C-2), 68.1 (C-4), 62.2 (C-6), 26.8 (-C(CH₃)), 20.7, 20.6 (3 C, -COCH₃), 19.4 (-C(CH₃))

2,3,4-Tri-O-acetyl-6-O-trityl-β-D-glucopyranosylazid^[139] (9)

8,17 g (39,85 mmol) β-D-Glucopyranosylazid (**14**) werden in 150 ml Pyridin gelöst und 12,22 g (43,84 mmol) Tritylchlorid zugegeben. Die Reaktion wird für 24 h bei 40 °C gerührt. Es werden weitere 2,20 g (7,89 mmol) Tritylchlorid zugegeben und die Reaktion für 48 h bei 40 °C gerührt. Im darauffolgenden Schritt wird die Reaktionslösung auf 0 °C gekühlt, 33,80 ml (0,36 mol) Acetanhydrid zugetropft und anschließend 12 h bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktion wird mit 100 ml Ethanol versetzt und das Lösungsmittel entfernt. Die Aufreinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (PE:EE 2:1) und anschließender Umkristallisation aus Ethanol. Das Produkt wurde als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute :	12,06 g (21,05 mmol, 53%)
Schmelzpunkt	130 °C (Ethanol) Lit: 126-127 °C ^[139]
[α] _D ²⁰ :	+ 16,8 (c = 1.0, CHCl ₃)

	Lit: +16 (c = 1.0, CHCl ₃) ^[139]
FT-ICR-MS [M+Na] ⁺	m/z 596,20034
Gemessen	m/z 596,200047
EA ber. für C ₃₁ H ₃₁ N ₃ O ₈	C 64,91 H 5,45 N 7,33
Gefunden	C 64,95 H 5,57 N 7,43

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.49-7.47 (m, 6 H, *H*-arom.), 7.35-7.31 (m, 6 H, *H*-arom.), 7.28-2.24 (m, 3 H, *H*-arom.), 5.29 (t, 1 H, J_{4,5} = 9.4 Hz, *H*-4), 5.19 (t, 1 H, J_{3,4} = 9.4 Hz, *H*-3), 5.06 (t, 1 H, J_{2,3} = 9.1 Hz, *H*-2), 4.67 (d, 1 H, J_{1,2} = 8.8 Hz, *H*-1), 3.70 (ddd, 1 H, J_{5,6a} = 2.1 Hz, J_{5,6b} = 4.1 Hz, *H*-5), 3.37 (dd, 1 H, J_{6a,6b} = 10.6 Hz, *H*-6a), 3.11 (dd, 1 H, *H*-6b), 2.11, 2.03, 1.77 (3 s, 9 H, -CH₃).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 170.4, 169.4, 168.9 (3 C, -CO-), 143.5, 128.8, 128.0, 127.2 (5 C, *C*-arom.), 87.6 (*C*-1), 86.8 (-CPh₃), 75.7 (*C*-5), 73.1 (*C*-3), 71.1 (*C*-2), 68.3 (*C*-4), 61.7 (*C*-6), 20.7, 20.5 (3 C, -CH₃).

4.5 Synthese der Verbindungen aus Kapitel 3.1.2

4-Benzyloxy-2,6-di-(prop-2-ynyl)pyridindicarboxamid (**17**)

Zunächst werden 2,04 g (6,58 mmol) 4-(Benzyloxy)pyridin-2,6-dicarbonyldichlorid (**21**) in wasserfreiem THF unter Stickstoffatmosphäre gelöst und auf -20 °C gekühlt. Zur Lösung werden vorsichtig 0,76 g (13,82 mmol) Propargylamin (**22**) und im Anschluss 3,4 g (26,32 mmol) DIPEA langsam zugetropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 1,5 h bei -20 °C und hiernach noch weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird mit DCM verdünnt und dreimal mit 150 mL HCl (1mol/L) gewaschen. Die organische Phase wird über

Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute :	2,00 g (5.8 mmol, 87 %)
Schmelzpunkt	Zersetzung oberhalb 227 °C
EI-MS:	347 [M] ⁺ , 348 [M+H] ⁺
EA ber. für C ₂₀ H ₁₇ N ₃ O ₃	C 69,15 H 4,95 N 12,10
Gefunden	C 69,49 H 5,08 N 12,22

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.38 (t, 2 H, J = 5.62 Hz, -NH-); 7.93 (s, 1 H, *H*-arom.), 7.37-7.31 (m, 5 H, *H*-arom.), 5.14 (s, 2 H, -CH₂-Ph), 4.25 (dd, 4 H, -CH₂-CCH), 2.19 (t, 2 H, J = 2.2 Hz, -CCH).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 167.6 (C-arom.), 163.5 (-CO-), 150.5 (C-arom.), 134.8 (C-arom.), 128.8 (C-arom.), 127.7 (C-arom.), 112.1 (C-arom.), 79.3 (-CCH), 71.7 (-CCH), 70.7 (-CH₂-Ph), 29.3 (-NH-CH₂-).

***N,N'*-1,2-Phenylenbis-3-butanamid (20)**

547 µl (8,87 mmol) Propiolsäure (**24**) werden in 40 ml DCM gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zur Reaktionslösung werden 1,8 g (8,78 mmol) DCC gegeben. 500 mg (4,62 mmol) *o*-Phenylendiamin (**23**) werden separat in 20 ml DCM gelöst und langsam zur Reaktionslösung getropft. Nach beendeter Zugabe wird 1 h bei RT gerührt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und mit insgesamt 100 ml Aceton gewaschen. Die Aufreinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (PE:EE 1:1) und anschließender Umkristallisation aus Ethanol. Man erhält einen farblosen kristallinen Feststoff.

Ausbeute :	440 mg (2,08 mmol, 45 %)
Schmelzpunkt	163 °C (Ethanol)
FAB-MS:	213 [M+H] ⁺
EA ber. für C ₁₂ H ₈ N ₂ O ₂	C 67,92 H 3,80 N 13,20
Gefunden	C 68,00 H 3,83 N 13,03

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 10.13$ (bs, 2 H, -NH-), 7.51-7.48 (m, 2 H, *H*-arom.), 7.20-7.17 (m, 2 H, *H*-arom.), 4.37 (s, 2 H, -CC-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 150.4$ (-CO-), 129.6 (C-arom.), 125.8 (C-arom.), 125.5 (C-arom.), 78.4 (-CCH), 77.4 (-CCH).

4.6 Synthese der Verbindungen aus Kapitel 3.1.3

N,N'-Bis[1-cyclohexyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]pyridindicarboxamid (**25**)

0,50 g (2,07 mmol) **16** und 0,52 g (4,14 mmol) Cyclohexylazid (**1**) werden in 50 ml DME gelöst. Dazu werden 2,10 ml (12,42 mmol) DIPEA und 168 mg (0,40 mmol) $\text{P(OEt)}_3\text{CuI}$ gegeben und das Reaktionsgemisch 12 h bei RT gerührt. Das Produkt fällt als kristalliner Niederschlag aus und wird abfiltriert und der Rückstand mit DME gewaschen. Das Rohprodukt wird schließlich aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute :	0,66 g (1,34 mmol, 65 %)
Schmelzpunkt	271,5 °C (Ethanol)
FAB-MS:	m/z 492 [M+H] ⁺
FT-ICR-MS [M+H] ⁺	m/z 492,28300m/z
Gemessen	m/z 492,28307m/z
EA ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{N}_9\text{O}_2$	C 25,64 H 6,77 N 25,64
Gefunden	C 25,91 H 6,78 N 25,91

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 8.97 (t, 2H, $J = 6.1$ Hz, -NH-), 8.30 (d, 2 H, *H*-arom.), 7,98 (t, 1 H, *H*-arom.), 7.59 (s, 2 H, *H*-Triazol), 4.60 (d, 4 H, -CH₂-), 4.43-4,35 (m, 2 H, C₆H₁₁), 2.18-1,17 (m, 10 H, C₆H₁₁).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 163.9$ (-CO-), 148.8 (C-arom.), 144.6 (C-Triazol), 138.9 125.0 (2 C, C-arom.), 120.3 (C-Triazol), 60.3 (-C₆H₁₁), 34.5 (-CH₂-), 33.6, 25.2 (2 C, -C₆H₁₁).

IR (signifikante Signale): 33376 cm^{-1} (m, ν_{as} NH), 3333 cm^{-1} (m, ν_{s} NH), 3133 (w, H-Brücken), 1679 (s, ν CO, Amid I), 1533 cm^{-1} (s, δ NH, Amid II).

***N,N'*-Bis[1-benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]pyridindicarboxamid (26)**

Nach AAV1 werden 0,50 g (2,07 mmol) **16**, 0,55 g (4,1 mmol) Benzylazid, 2,10 ml (12,40 mmol) DIPEA und 168 mg (0,41 mmol) $\text{P}(\text{OEt})_3\text{CuI}$ in Dimethoxyethan 12 h bei RT umgesetzt. Nach beendeter Reaktion wird der erstandene Feststoff abfiltriert und getrocknet. Das Produkt wird danach säulenchromatographisch an Kieselgel ($\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$ 50:1) aufgereinigt. Das Produkt wird als farbloser, amorpher Feststoff erhalten.

Ausbeute:	0,86 g (1,70 mmol, 82 %)
FAB-MS	m/z 508.1 $[\text{M}+\text{H}]^+$
FT-ICR-MS $[\text{M}+\text{Na}]^+$	m/z 530,202342
Gemessen	m/z 530,202127
EA ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_9\text{O}_2$	C 63,89 H 4,96 N 24,84
Gefunden	C 24,66 H 4,99 N 24,66

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): δ = 9.88 (t, 2 H, J = 6.2 Hz, -NH-), 8.22-8.14 (m, 3 H, *H*-arom.), 8.05 (s, 2 H, *H*-Triazol), 7.37-7.30 (m, 10 H, *H*-Bn), 5.55 (s, 4 H, - CH_2 -Ph), 4.60 (d, 4 H, - CH_2 -).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, DMSO-d_6): δ = 163.2 (-CO-), 148.5 (*C*-arom.), 145.2 (*C*-Triazol), 139.5 (*C*-arom.), 136.1 (*C*-aromBn), 128.7, 128.1, 128.0 (*C*-aromBn), 124.5 (*C*-arom.), 123.1 (*C*-Triazol), 52.8 (- CH_2 -Ph), 34.5 (- CH_2 -NH-).

***N,N'*-Bis[1-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]pyridin-2,6-dicarboxamid^[15] (**27**)**

Es wurden 1,62 g (6,71 mmol) 2,6-Di-(prop-2-ynyl)-pyridindicarboxamid und 2,07 g (16,08 mmol) 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosylazid eingesetzt.

Ausbeute:	6,20 g (6,27 mmol, 93 %)
FT-ICR-MS [M+Na] ⁺	m/z 1010,29861
Gemessen	m/z 1010,29815
EA ber. für C ₄₁ H ₄₉ N ₉ O ₂₀	C 49,85 H 5,00 N 12,76
Gefunden	C 49,49 H 5,26 N 12,57

Die NMR-Spektren in Aceton und der Drehwert entsprechen der Literatur^[15, 168].

***N,N'*-Bis[1-(2'-ethyl-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]pyridin-2,6-dicarboxamid^[15] (**28**)**

Es wurden 287 mg (1,19 mmol) 2,6-Di-(prop-2-ynyl)-pyridindicarboxamid (**23**) und 1,0 g (2,39 mmol) (2-Azidoethyl)-2,3,4,6-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosid (**13**) eingesetzt.

Ausbeute :	1,06 g (0,99 mmol, 83 % d. Th) Literatur ^[168] : 70%
FT-ICR-MS [M+K] ⁺	m/z 1,32497
Gemessen	m/z 1114,32456
EA ber. für C ₄₅ H ₅₇ N ₉ O ₂₂	C 50,23 H 5,34 N 11,72
Gefunden	C 50,33 H 5,64 N 11,34

IR (signifikante Signale): 3472 cm⁻¹ (m, ν NH), 1676 (s, ν CO, Amid I), 1536 cm⁻¹ (s, δ NH, Amid II).

Die NMR-Spektren und der Drehwert entsprechen der Literatur^[15, 168].

***N,N'*-Bis[1-(2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl- β -D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]pyridin-2,6-dicarboxamid (**29**)**

0,43 g (1,80 mmol) **16**, 2,0 g (3,59 mmol) 2,3,4,6-Tetra-*O*-benzyl- β -D-glucopyranosylazid (**15**) und 0,92 ml (5,39 mmol) DIPEA werden in 50 ml DME gelöst und mit einer katalytischen Menge P(OEt)₃CuI nach AAV 1 umgesetzt. Die Aufreinigung der Rohprodukts erfolgt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (PE:EE 1:2). Das Produkt wird als farbloses Öl isoliert.

Ausbeute :	2,03 g (1,48 mmol, 82 %)
$[\alpha]_D^{20}$:	-11,2 (c = 1.0, CHCl ₃)
FAB-MS:	1373 [M+H] ⁺
EA ber. für C ₈₁ H ₈₁ N ₉ O ₁₂	C 70,88 H 5,95 N 9,18
Gefunden	C 70,84 H 5,89 N 9,22

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.88 (t, 2 H, J = 6.08 Hz, -NH-), 8.15 (d, 2 H, J = 7.76 Hz, *H*-arom.), 7.80 (t, 1 H, *H*-arom.), 7.67 (s, 2 H, *H*-Triazol), 7.26-7.14 (m, 26 H, *H*-aromBn), 7.08-7.06 (m, 4 H, *H*-aromBn), 7.00-6.97 (m, 6 H, *H*-aromBn), 6.79-6.76 (m, 4 H, *H*-aromBn), 5.54 (d, 2H, J_{1,2} = 9.1 Hz, *H*-1), 4.82-4.74 (m, 6 H, -CH₂-Ph), 4.62-4.57 (m, 10 H, CH₂-Ph), 4.51-4.33 (m, 10, -CH₂-Ph, -CH₂-), 3.99-3.94 (m, 4 H, -CH₂-Ph, *H*-2), 3.76-3.60 (m, 10 H, *H*-3, *H*-4, *H*-5, *H*-6a, *H*-6b).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 163.7 (-CO-), 148.7 (C-arom.), 145.0 (C-Triazol), 138.7 (C-arom.), 138.3, 137.8, 137.8, 137.1 (4 C, C-aromBn), 128.6, 128.5, 128.3, 128.1, 128.1, 128.0, 127.9, 127.9, 127.8, 127.8 (C-aromBn), 125.0 (C-arom.), 122.4 (C-Triazol), 87.5 (C-1), 85.6, 80.8, 78.1, 77.4 (4 C, C-2, C-3, C-4, C-5), 75,8 (-CH₂-Ph), 75.3 (-CH₂-Ph), 73.6 (-CH₂-Ph), 68.5 (C-6), 34.8 (-CH₂-).

***N,N'*-Bis[1-(2'-ethyl-2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl- β -D-glucopyranosyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]pyridin-2,6-dicarboxamid (30)**

Nach AAV1 werden 1,50 g (2,46 mmol) **12**, 296 mg (1,23 mmol), 2,6-Di-(prop-2-ynyl)-pyridindicarboxamid (**16**) 0,63 ml (3,69 mmol) DIPEA als Base und mit einer katalytischen Menge $P(OEt)_3CuI$ in 100 ml DME umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Toluol:Aceton 2:1) konnte das Produkt als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute :	1,63 g (1,12 mmol, 91%)
$[\alpha]_D^{20}$:	+ 10,9 (c = 1.0, $CHCl_3$)
FAB-MS:	1460 $[M+H]^+$
EA ber. für $C_{85}H_{89}N_9O_{14}$	C 69,89 H 6,14 N 8,63
Gefunden	C 69,53 H 6,11 N 8,59

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.62 (t, 2 H, J = 6.0 Hz, -NH-), 8.18 (d, 2 H, J = 7.8 Hz, H-arom.), 7.83 (t, 1 H, H-arom.), 7.67 (s, 1 H, H-Triazol), 7.27-7.10 (m, 40 H, H-aromBn), 4.85-4.72 (m, 6 H, - CH_2 -Ph), 4.63-4.45 (m, 18 H, - CH_2 -Ph, -O- CH_2CH_2 -, - CH_2 -NH-), 4.36 (d, 2H, $J_{1,2}$ = 7.7 Hz, H-1), 4.22-4.17 (m, 2 H, -O- CH_2 -), 4.00-3.94 (m, 2 H, -O- CH_2 -), 3.69-3.53 (m, 8 H, H-3, H-5, H-6a, H-6b), 3.43-3.37 (m, 4 H, H-2, H-4).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 163.5 (-CO-), 148.7 (C-Triazol), 144.5 (C-arom.), 138.6 (C-arom.) 138.2, 138.1, 138.0 (C-aromBn), 128.5, 128.5, 128.1, 128.0, 127.9, 127.9, 127.8, 127.8 (C-aromBn), 124.9 (C-arom.), 123.6 (C-Triazol), 107.7 (C-1); 84.7 (C-5), 82.1 (C-2), 77.8 (C-3), 75.6 (- CH_2 -Ph), 75.1 (- CH_2 -Ph), 74.9 (C-4), 74.9 (- CH_2 -Ph), 73.6 (- CH_2 -Ph), 68.9 (C-6), 68.1 (-O- CH_2 -), 50.5 (-O- CH_2 - CH_2 -), 34.7 (- CH_2 -NH-).

***N,N'*-Bis[1-(2,3-tetra-*O*-acetyl-*O*-4,6-benzyliden- β -D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]pyridin-2,6-dicarboxamid (31)**

Nach AAV1 werden 1,00 g (2,65 mmol) **7**, 312 mg (1,32 mmol), 2,6-Di-(prop-2-ynyl)-pyridindicarboxamid (**16**), 673 μ l ml (3,96 mmol) DIPEA und eine katalytischen Menge P(OEt)₃CuI in 100 ml DME umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wird das Produkt als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute :	1,20g (1,28 mmol, 98 %)
$[\alpha]_D^{20}$:	- 101,2 (c = 1.0, CHCl ₃)
FT-ICR-MS [M+Na] ⁺	m/z 1018,318948
Gemessen	m/z 1018,318964
EA ber. für C ₄₇ H ₄₉ N ₉ O ₁₆	C 56,68 H 4,96 N 12,66
Gefunden	C 56,86 H 5,04 N 12,51

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.79 (bs, 2 H, -NH-), 8.29 (d, 2 H, J = 7.8 Hz, *H*-arom.), 7.98 (t, 1 H, *H*-arom.), 7.90 (s, 2 H, *H*-Triazol), 7.44-7.40 (m, 4 H, *H*-arom.), 7.36-7.33 (m, 6 H, *H*-arom.), 5.93(d, 2 H, J_{1,2} = 8.9 Hz, *H*-1), 5.56-5.45 (m, 6 H, *H*-2, *H*-3, -CH-Ph), 4.74-4.69 (m, 2H, -CH₂-), 4.60-4.57 (m, 2 H, -CH₂-), 4.35 (dd, 2 H, H-6b J_{5,6a} = 2,7 Hz, J_{6a,6b} = 9,0Hz, *H*-6a), 3.89-3.76 (m, 6H, *H*-4, *H*-5, *H*-6b), 2.05 (2 s, 12 H, -CH₃).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 169.9, 169.4 (-CO-CH₃), 163.8 (-CO-NH-), 148.6 (C-arom.), 145.6 (C-Triazol), 139.0 (C-arom.), 136.5 (C-arom.), 129.4 (C-arom.), 128.4 (C-arom.), 126.2 (C-arom.), 125.0 (C-arom.), 121.7 (C-Triazol), 101.7 (-CH-Ph), 86.3 (C-1), 77.9 (C-4)*, 71.6 (C-2)*, 71.4 (C-2)*, 69.6 (C-4)*, 68.0 (C-6), 34.7 (-CH₂-), 20.76, 20.31 (2 C, -CH₃).

* = Zuordnungen können vertauscht sein.

***N,N'*-Bis[1-(2'-ethyl-2,3-di-*O*-benzyl-4,6-*O*-benzyliden- β -D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]pyridin-2,6-dicarboxamid (**32**)**

1,00 g (1,93 mmol) **13** und 0,24 g (1,00 mmol) 2,6-Di(prop-2-ynyl)pyridincarboxamid (**16**) werden in 40 ml DME gelöst. Zur Reaktionslösung werden (3,00 mmol) DIPEA und eine katalytische Menge P(OEt)₃CuI gegeben und nach AAV 1 ein verfahren. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (Toluol:Aceton 2:1). Man erhält einen farblosen amorphen Feststoff.

Ausbeute :	0,80 g (0,63 mmol, 63 %)
$[\alpha]_D^{20}$:	-30,5 (c = 1.0, CHCl ₃)
FAB-MS:	m/z 1276 [M+H] ⁺
FT-ICR-MS [M+Na] ⁺	m/z 1298,516919
Gemessen	m/z 1298,516843
EA ber. für C ₇₁ H ₃₄₇₃ N ₉ O ₁₄	C 66,81 H 5,76 N 9,88
Gefunden	C 66,95 H 5,78 N 9,80

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.93 (t, 2 H, J = 6.06 Hz, -NH-), 8.20 (d, 2 H, *H*-arom.), 7.83 (t, 1H, *H*-arom.), 7.72 (s, 2H, *H*-Triazol), 7.50-7.21 (m, 30 H, *H*-arom.), 5.55 (s, 2 H, -CH-Ph), 4.91 (d, 2 H, -CH₂-Ph), 4.78 (d, 2 H, -CH₂-Ph), 4.70-4.50 (m, 14 H, *H*-1, -CH₂-Ph, -NH-CH₂-, -OCH₂-CH₂-), 4.34-4.30 (m, 2 H, *H*-6a), 4.26-4.21 (m, 2 H, -O-CH₂-), 4.06-4.00 (m, 2 H, -O-CH₂-), 3.77-3.72 (m, 4 H, *H*-3, *H*-6b), 3.66 (t, 2 H, *H*-4), 3.46-3.37 (m, 4 H, *H*-2, *H*-5).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 163.6 (-CO-), 148.6 (C-arom.), 144.7 (C-Triazol), 138.9 (C-aromat.), 138.5, 138.2, 137.3 (C-aromBn), 129.1, 128.5, 128,4, 128,4, 128.1, 128.0, 127.9, 127.8, 126.1 (C-aromBn), 124.9 (C-aromat.), 123.6 (C-Triazol), 103.9 (C-1), 101.2 (-CH-Ph), 81.9 (C-3), 81.5 (C-4), 80.9 (C-2), 75.4, 75.2, 68.7 (-CH₂-Ph), 68.2 (C-6), 65.2 (C-5), 50.5 (-O-CH₂-CH₂-), 34.7 (-NH-CH₂-).

***N,N'*-Bis[1-(2,3,4-tri-*O*-acetyl-6-*O*-trityl- β -D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]pyridin-2,6-dicarboxamid (**33**)**

1,00 g (4,15 mmol) 2,6-Di-(prop-2-ynyl)-pyridindicarboxamid (**16**) werden mit 4,75 g (8,30 mmol) Verbindung **9** nach AAV 1 umgesetzt. Als Base werden dem Reaktionsgemisch 1,55 ml (9,13 mmol) DIPEA zugesetzt und als Katalysator dient eine katalytische Menge P(OEt)₃CuI. Die Aufreinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (PE:EE 1:4). Nach Kristallisation aus Ethanol konnte das Produkt als farbloser kristalliner Feststoff erhalten werden.

Ausbeute :	4,84 g (3,49 mmol, 84 %)
Schmelzpunkt	167 °C (Ethanol)
$[\alpha]_D^{20}$:	+ 27,2 (c = 1,0, CHCl ₃)
FT-ICR-MS [M+Na] ⁺	m/z 1410,49658
Gemessen	m/z 1410,495464
EA ber. für C ₇₅ H ₇₃ N ₉ O ₁₈	C 64,88 H 5,30 N 9,08
Gefunden	C 64.44 H 5.58 N 8.78

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.36 (t, 2 H, J = 5.2 Hz, -NH-), 8.17 (d, 2 H, J = 7.7 Hz, *H*-arom.), 7.84 (s, 2 H, *H*-Triazol), 7.79 (t, 1 H, J = 7.8 Hz, *H*-arom.), 7.27-7.25 (m, 12 H, *H*-aromTrt), 7.15-7.12 (m, 12 H, *H*-aromTrt), 7.09-7.05 (m, 6 H, *H*-aromTrt), 5.74 (d, 2 H, J_{1,2} = 9.0 Hz, *H*-1), 5.26-5.24 (m, 6 H, *H*-2, *H*-3, *H*-4), 4.62 (t, 4 H, -CH₂-), 3.37 (bs, 2 H, *H*-5), 3.24-3.21 (m, 2 H, *H*-6a), 3.06-3.02 (m, 2 H, *H*-6b), 1.90, 1.71, 1.68 (3x s, 18 H, -CH₃).

¹³C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d₆): δ = 170.2, 169.4, 169.0 (3 C, -CO-CH₃), 163.7 (-CO-NH-), 148.6 (C-arom.), 145.7 (C-Triazol), 143.3 (C-aromTrt), 139.0 (C-arom.), 128.7 (C-aromTrt), 128.0 (C-aromTrt), 127.2 (C-aromTrt), 125.3 (C-arom.), 121.2 (C-Triazol), 86.9 (-C-(Ph)₃), 86.2 (C-1), 76.9 (C-5), 72.7 (C-2)* 71.2 (C-3)* 68.3 (C-4)*, 62.0 (C-6), 32.2 (-CH₂-), 20.7, 20.5, 20.3 (4 C, -CH₃).

* = Zuordnungen können vertauscht sein.

IR (signifikante Signale): 3481 cm^{-1} (w, ν NH), 1677 cm^{-1} (s, ν CO, Amid I), 1526 cm^{-1} (s, δ NH, Amid II).

***N*-(Prop-2-ynyl)-*N'*-[1-(2,3,4-tri-*O*-acetyl-6-*O*-*tert*-butyl-diphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]pyridin-2,6-dicarboxamid (**34a**) und *N,N'*-Bis-[1-(2,3,4-tri-*O*-acetyl-6-*O*-*tert*-butyl-diphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]pyridin-2,6-dicarboxamid (**34b**)**

2,00 g (3,51 mmol) 2,3,4-Tetra-*O*-acetyl-6-*O*-(*tert*-butyl-diphenylsilyl)-glucopyranosylazid (**8**) und 420 mg (1,86 mmol) 2,6-Di-(prop-2-ynyl)-pyridindicarboxamid (**16**) werden nach AAV 1 umgesetzt. Es werden 1,50 ml (8,80 mmol) DIPEA und eine katalytische Menge $\text{P}(\text{OEt})_3\text{CuI}$ hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 20 h bei RT gerührt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (PE:EE 1:3) aufgereinigt.

Als erstes konnte Verbindung **34a** eluiert werden, danach folgte Verbindung **34b**.

Analytik für Verbindung **34a**

Ausbeute :	359 mg (0,32 mmol 17 %)
$[\alpha]_D^{20}$:	+30,0 (c = 1.0, CHCl_3)
FAB-MS:	811 $[\text{M}+\text{H}]^+$
EA ber. für $\text{C}_{41}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{Si}$	C 60,73 H 5,72 N 10,36
Gefunden	C 60,72 H 5,82 N 10,01

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Aceton- d_6): δ = 9.34 (t, 1 H, $J=6.18$ Hz, -NH- CH_2CCH), 9.09 (t, 1 H, $J=5.78$ Hz, -NH- CH_2 -), 8.33-8.30 (m, 2 H, *H*-arom.), 8.18 (t, 1 H, *H*-arom.), 8.08 (s, 1H, *H*-Triazol), 7.61-7.58 (m, 4 H, *H*-arom.), 7.39-7.24 (m, 6 H, *H*-arom.), 6.19, (d, 1 H, $J_{1,2} = 9.1$ Hz, *H*-1), 5.60 (t, 1 H, *H*-2), 5.55-5.44 (m, 2 H, *H*-3, *H*-4), 4.69 (ddd, 2 H, -

NH-CH₂-), 4.20-5.17 (m, 3 H, *H*-5, -NH-CH₂CCH), 3.86-3.78 (m, 2 H, *H*-6a, *H*-6b), 2.52 (t, 1 H, *J* = 2.52 Hz, -CCH), 1.99, 1.96, 1.81 (3 s, 9 H, -CO-CH₃), 0.96 (s, 9 H, -C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d₆): δ = 170.3, 169.7, 169.3 (3b C, CO-CH₃), 164.1, 163.7 (-CO-NH₂-), 150.0, 149.7 (2 C, C-arom.), 146.8 (C-Triazol), 140.1(C-arom.), 136.3, 136.2, 133.9, 133.6, 130.6, 130.5, 128.6, 128.5, (8 C, -Si-*Ph*), 125.6, 125.5 (2 C, C-arom.), 122.3 (C-Triazol), 86.0 (C-1), 81.1 (-CCH), 77.8 (C-5), 73.9 (C-4)*, 72.0 (-CCH), 71.6 (C-2), 68.5 (C-3)*, 63.1 (C-6), 35.4 (-NH-CH₂-), 28.9 (-CH₂-CCH), 27.0 (-C(CH₃)₃), 20.6, 20.5, 20.2 (3 C, -CO-CH₃), 19.7 (-C(CH₃)₃).

* = Zuordnungen können vertauscht sein.

Analytik für Verbindung **34b**

Ausbeute :	862 mg (1,19 mmol, 64 %)
[α] _D ²⁰ :	+28,3 (c = 1.0, CHCl ₃)
FT-ICR-MS [M+Na] ⁺	m/z 1402,513031
Gemessen	m/z 1402,512672
EA ber. für C ₆₉ H ₈₁ N ₉ O ₁₈ Si	C 60,03 H 5,91 N 9,13
Gefunden	C 60.19 H 6,12 N 8,72

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ = 9.32 (t, 2 H, *J* = 6.24 Hz. -NH-), 8.29 (d, 2H, *H*-arom.), 8.15 (t, 1H, *H*-arom.), 8.08 (s, 1 H, *H*-Triazol), 7.61-7.58 (m, 8 H, *H*-arom.), 7.39-7.24 (m, 12 H, *H*-arom.), 6.19 (d, 2 H, *J*_{1,2} = 9.1 Hz, *H*-1), 5.60 (t, 2 H, *J*_{2,3} = 9.3 Hz, *H*-2), 5.54-5.44 (m, 4 H, *H*-3, *H*-4), 4.66 (ddd, 4 H, -NH-CH₂), 4.20-4.16 (m, 2 H, *H*-5), 3.86-3.78 (m, 4 H, *H*-6a, *H*-6b), 1.98, 1,95, 1.78 (3 s, 18 H, -CO-CH₃), 0.96 (s, 18 H, -C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d₆): δ = 170.3, 169.7, 169.3 (3 C, -CO-CH₃), 164.2 (-CO-NH-), 149.9 (C-arom.), 146.7 (C-Triazol), 139.9 (C-arom.), 136.3, 136.3, 133.9, 133.6, 130.6, 128.6, 128.5, (8 C, -Si-*Ph*), 125.5 (C-arom.), 122.4 (C-Triazol), 86.0 (C-1), 77.9 (C-5), 73.9 (C-4)*,

71.6 (C-2), 68.5 (C-3)*, 63.1 (C-6), 35.5 (-NH-CH₂), 27.0 (-C(CH₃)₃), 20.6, 20.5, 20.2 (3 C, -CO-CH₃), 19.7 (-C(CH₃)₃).

* = Zuordnungen können vertauscht sein.

***N,N'*-Bis[1-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-galactopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]pyridin-2,6-dicarboxamid (35)**

1,50 g (4,00 mmol) β -D-Galactopyranosylazid **5** und 407 mg (1,90 mmol) **16** werden in DME gelöst und mit (12,00 mmol) DIPEA und einer katalytischen Menge CuPOEt₃CuI versetzt. Die Reaktionsführung erfolgt nach AAV1. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Toluol:Aceton 1:1).

Ausbeute:	1,13 g (1,14 mmol, 60 %)
$[\alpha]_D^{20}$:	-26,8 (c = 1.0, CHCl ₃)
FT-ICR-MS [M+H] ⁺	m/z 1010,298606
Gemessen	m/z 1010,298263
EA ber. für C ₄₁ H ₄₉ N ₉ O ₂₀	C 49,85 H 5,00 N 12,76
Gefunden	C 49,96 H 5,12 N 12,53

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ = 9.28 (t, 2 H, J = 6.10 Hz, -NH-), 8.32 (d, 2 H, *H*-arom.), 8.22-8.18 (m, 1 H, *H*-arom.), 8.09 (s, 2 H, *H*-Triazol), 6.17 (d, 2 H, J_{1,2} = 9.3 Hz, *H*-1), 5.69 (t, 2H, J_{2,3} = 9.8 Hz, *H*-2), 5.54 (dd, 2 H, J_{4,5} = 0.9 Hz, *H*-4), 5.42 (dd, 2 H, J_{3,4} = 3.44 Hz, *H*-3), 4.70-4.57 (m, 6 H, J_{5,6a} = 5.5 Hz, J_{5,6b} = 7.0 Hz, *H*-5, -NH-CH₂-), 4.21 (dd, 2 H, J_{6a,6b} = 11.5 Hz, *H*-6a), 4.10 (dd, 2 H, *H*-6b), 2.17, 1.96, 1.93, 1.79 (4 s, -CO-CH₃).

¹³C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d₆): δ = 170.8, 170.6, 169.4 (4 C, -CO-CH₃-), 164.2 (-CO-NH-), 149.9 (C-arom.), 146.5 (C-Triazol), 140.1 (C-aromat.), 125.5 (C-aromat.), 122.6 (C-Triazol), 86.3 (C-1), 74.6 (C-5), 71.7 (C-3), 68.9 (C-2), 68.2 (C-4), 62.3 (C-6), 35.3 (-NH-CH₂-), 20.6, 20.5, 20.2 (3x C, -CO-CH₃).

***N,N'*-Bis[1-(2'-ethyl-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-galactopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]pyridin-2,6-dicarboxamid (**36**)**

1g (5 mmol) 2,6-Di-(prop-2-ynyl)-pyridindicarboxamid (**16**) werden mit 4 g (10 mmol) (2-Azidoethyl)-2,3,4,6-*O*-acetyl- β -D-galactopyranosid (**11**) in 50ml DME und 2ml DIPEA nach AAV 1 umgesetzt. DC-Kontrolle (PE:EE, 1:4) zeigt den Reaktionsfortschritt. Säulenchromatographie (CHCl₃:MeOH, 40:1) liefert das Produkt als farblosen Feststoff.

Ausbeute :	4,51 g (4,3 mmol, 92 %)
$[\alpha]_D^{20}$:	- 2,20 (c =1.0, CDCl ₃)
FAB-MS:	m/z 1076 [M+H] ⁺
FT-ICR-MS [M+H] ⁺	m/z 1098,351036
Gemessen	m/z 1098,351428
EA ber. für C ₄₅ H ₅₇ N ₉ O ₂₂	C 50,23 H 5,34 N 11,72
Gefunden	C 50,61 H 5,34 N 11,44

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 9.90 (t, 2 H, J = 6.20 Hz, -NH-), 8.23-8.15 (m, 3H, *H*-arom.), 7.89 (s, 2H, *H*-Triazol), 5.24 (d, 2 H, J_{4,5} = 3.6 Hz, *H*-4), 5.11 (dd, 2 H, J_{3,4} = 3.5 Hz, *H*-3), 4.87 (dd, 2 H, J_{2,3} = 10.4, *H*-2), 4.71 (d, 2 H, J_{1,2} = 8.0 Hz, *H*-1), 4.60 (d, 4 H, -CH₂-NH-), 4.52-4.48 (m, 4 H, -O-CH₂-CH₂-), 4.17 (t, 2 H, *H*-5), 4.19-4.06 (-O-CH₂), 4.03-4.02 (m, 4H, *H*-6a, *H*-6b), 3.94-3.88 (-O-CH₂), 2.10, 1.99, 1.89, 1.88 (4 s, 24 H, -CH₃).

¹³C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d₆): δ = 169.9, 169.9, 169.5, 169.0 (4 C, -CO-CH₃), 163.1 (-CO-NH-), 148.5 (C-arom.), 144.6 (C-Triazol), 139.4 (C-arom.), 124.4 (C-arom.), 123.2 (C-Triazol), 99.5 (C-1), 70.0 (C-3), 70.0 (C-5), 68.3 (C-2); 67.2 (C-4, -O-CH₂-), 61.9 (C-6), 49.2 (-O-CH₂-CH₂), 34.4 (-CH₂-NH-), 20.4, 20.3, 20.3 (4 C, -CH₃).

***N,N'*-Bis[1-(β -D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]pyridin-2,6-dicarboxamid (37)**

Zu einer Lösung aus 1,0 g (1,10 mmol) **27** in 70 ml wasserfreiem Methanol werden 5 ml 7N Ammoniak in Methanol gegeben. Die Reaktionslösung wird 3 h bei RT gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels DC (CHCl₃:MeOH 1:1). Anschließend wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Das Produkt fällt analysenrein als amorpher farbloser Feststoff an.

Ausbeute:	0,64 g (0,98 mmol, 97 %)
$[\alpha]_D^{20}$:	-12,5 (c=1.0, DMSO)
FT-ICR-MS [M+H] ⁺	m/z 674,21409
Gemessen	m/z 674,21287
EA ber. für C ₂₅ H ₃₃ N ₉ O ₁₂	C 46,08 H 5,10 N 19,35
Gefunden	C 46.04 H 5,15 N 19,35

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 9.95 (t, J = 6.22 Hz, -NH-), 8.24-8.16 (m, 5 H, *H*-arom., *H*-Triazol), 5.50 (d, 2H, J_{1,2} = 9.28 Hz, *H*-1), 5.34 (d, 2 H, J = 6.0 Hz, -OH), 5.24 (d, 2 H, J = 4.9 Hz, -OH), 5.13 (d, 2 H, J = 5.5 Hz, -OH), 4.68-4.58 (m, 6 H, -CH₂-, -OH), 3.78-7.72 (m, 2 H, *H*-6a), 3.69-3.64 (m, 2 H, *H*-6b) 3.45-3.26 (m, 4 H, *H*-5, *H*-3), 3.22-3.17 (m, 2 H, *H*-2).

¹³C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d₆): δ = 163.2 (-CO-), 148.6 C-arom.), 144.9 (C-Triazol), 139.6 (C-arom.), 124.5 (C-arom.), 122.2 (C-Triazol), 87.4 (C-1), 79.9 (C5)*, 77.0 (C-3)*, 72.0 (C-2), 69.5 (C-4), 60.8 (C-6), 34.5(-CH₂-).

***N,N'*-Bis[1-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]pyridin-2,6-dicarboxamid (38)**

1,00 g (2,88 mmol) des Alkins **17** werden zusammen mit 2,26 g (6,05 mmol) 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosylazid (**4**) und 1,18 ml

(6,91 mmol) in DME gelöst. Zur Reaktionslösung wird eine katalytische Menge $P(OEt)_3CuI$ gegeben. Es wird weiter nach AAV 1 verfahren. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel ($CHCl_3:MeOH$ 15:1) gereinigt.

Ausbeute:	2,50 g (2,30 mmol, 79 %)
$[\alpha]_D^{20}$:	-38,7 (c = 1.0, $CDCl_3$)
FAB-MS:	m/z 1094 $[M+H]^+$
EA ber. für $C_{48}H_{55}N_9O_{21}$	C 52,70 H 5,07 N 11,52
Gefunden	C 52,21 H 5,14 N 11,72

1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$): δ = 9.91 (t, 2 H, J = 6.3 Hz, -NH-), 8.30 (m, 2 H, *H*-Triazol), 7.77 (s, 2 H, *H*-arom.), 7.49-7.34 (m, 5 H, *H*-arom.), 6.30 (d, 2 H, $J_{1,2}$ = 9.2 Hz, *H*-1), 5.67 (t, 2 H, $J_{2,3}$ = 9.4 Hz, *H*-2), 5.51 (t, 2 H, $J_{3,4}$ = 9.5 Hz, *H*-3), 5.38 (s, 2 H, -O- CH_2 -), 5.15 (t, 2 H, $J_{4,5}$ = 9.8 Hz, *H*-4), 4.06 (m, 4 H, - CH_2 -NH-), 4.33 (ddd, 2 H, $J_{5,6a}$ = 5.4 Hz, $J_{5,6b}$ = 2.7 Hz, *H*-5), 4.12-4.02 (m, 4 H, *H*-6a, *H*-6b), 2.01, 1.98, 1.95, 1.77 (4 s, 24 H, - CH_3).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, $DMSO-d_6$): δ = 170.0, 169.6, 169.4, 168.5 (4 C, -CO- CH_3), 167.0 (C-arom.), 163.0 (-CO-NH-), 150.6 (C-arom.), 145.7 (C-Triazol), 135.7 (C-arom.), 128.5 (C-arom.), 128.2 (C-arom.), 127.7 (C-arom.), 122.1 (C-Triazol), 110.8 (C-arom.), 83.9 (C-1), 73.3 (C-5), 72.2 (C-3), 70.1 (C-2), 70.0 (-O- CH_2 -Ph), 67.5 (C-4), 61.9 (C-6), 35.5 (-NH- CH_2 -) 20.5, 20.4, 20.2, 19.9 (4 C, -CO- CH_3).

IR (signifikante Signale): 1678 (s, ν CO, Amid I), 1532 cm^{-1} (s, δ NH, Amid II).

***N,N'*-Bis[1-(2'-ethyl-2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl- β -D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]-4-benzyloxypyridin-2,6-dicarboxamid (39)**

Analog AAV1 werden 0,7g (2,0 mmol) **17** mit (2-Azidoethyl)-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranose (**10**) umgesetzt. Der Reaktionsmischung 0,66 ml (4,0 mmol) DIPEA zugesetzt. Als Katalysator dient eine katalytische Menge CP(OEt)₃CuI. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (CHCl₃:MeOH 15:1) an Kieselgel gereinigt.

Ausbeute:	1,80 g (1,5 mmol, 75 %)
$[\alpha]_D^{20}$:	-16,2 (c = 1.0, CDCl ₃)
FT-ICR-MS [M+H] ⁺	m/z 1204,392900
Gemessen	m/z 1204,392644
EA ber. für C ₅₂ H ₆₃ N ₉ O ₂₃	C 52,83 H 5,37 N 10,66
Gefunden	C 52,83 H 5,34 N 10,53

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 9.86 (t, 2 H, J = 6.22 Hz, -NH-), 7.87 (s, 2H, H-Triazol), 7.75 (s, 2 H, *H*-arom.), 7.49-7.35 (m, 5 H, *H*-arom.), 5.37 (s, 2H, -O-CH₂-Ph), 5.21 (t, 2 H, J_{3,4} = 9.6 Hz, *H*-3), 4.89 (t, 2 H, J_{4,5} = 9.7 Hz, *H*-4), 4.81 (d, 2 H, J_{1,2} = 8.0 Hz, H-1), 4.71 (dd, 2 H, J_{2,3} = 9.7 Hz, *H*-2), 4.58-4.45 (m, 8 H, -NH-CH₂, -O-CH₂-CH₂-), 4.15 (dd, 2 H, J_{6a,6b} = 12.3 Hz, *H*-6a), 4.10-3.88 (m, 8 H, -O-CH₂-CH₂-, *H*-6b, *H*-5), 2.00, 1.97, 1.91, 1.87 (4 s, 24 H, -CH₃).

¹³C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d₆): δ = 170.0, 169.5, 169.2, 168.9 (4 C, -CO-CH₃), 166.9 (C-arom.), 162.9 (-CO-NH-), 150.6 (C-arom.), 144.6 (C-Triazol), 135.7 (C-arom.), 126.6 (C-arom.), 128.2 (C-arom.), 127.7 (C-arom.), 123.2 (C-Triazol), 110.7 (C-arom.), 99.1 (C-1), 71.9 (C-3), 70.6 (C-5), 70.5 (C-2), 69.9 (-O-CH₂-Ph), 68.1 (C-4), 67.3 (-OCH₂-CH₂-), 61.6 (C-6), 49.1 (-OCH₂-CH₂-), 34.4 (-NH-CH₂-), 20.5, 20.3, 20.2, 20.2 (4 C, -CO-CH₃).

***N,N'*-Bis[1-cyclohexyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]isophthalamid (40)**

Nach AAV 1 werden 0,50 g (2,98 mmol) **18**, 0,52 mg (4,16 mmol) Cyclohexylazid (**1**), 2,10 ml (12,42 mmol) DIPEA und 168 mg (0,21 mmol) P(OEt)₃CuI in Dimethoxyethan umgesetzt. Das entstandene Produkt wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute:	3,83 g (1,88 mmol 63 %)
Schmelzpunkt	231 °C (Ethanol)
FAB-MS:	m/z 491 [M+H] ⁺
FT-ICR-MS [M+H] ⁺	m/z 491,28775
Gemessen	m/z 491,28755
EA ber. für C ₂₃ H ₃₄ N ₈ O ₂	C 63,65 H 6,99 N 22,84
Gefunden	C 63,60 H 7,19 N 22,64

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 9.05 (t, 2H, J = 5.6 Hz, -NH-), 8.36 (s, 1 H, *H*-arom.), 8.01-7.99 (m, 4 H, *H*-arom., *H*-Triazol), 4.52 (d, 4 H -CH₂), 4.46-4.40 (m, 2 H, -C₆H₁₁), 2.02-1.16 (m, 20 H, -C₆H₁₁).

¹³C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d₆): δ = 165.7 (-CO-), 144.5 (C-Triazol), 134.3, 129.9, 128.3, 126.5 (4 C, C-arom.), 120.9 (C-Triazol), 58.9 (-C₆H₁₁), 35.0 (-CH₂-), 32.9 (-C₆H₁₁), 24.6 (-C₆H₁₁).

***N,N'*-Bis[1-benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]isophthalamid (41)**

0,50 g (2,08 mmol) **18**, 0,55 g (4,16 mmol) Benzylazid (**2**) und 2,14 ml (12,48 mmol) DIPEA werden in DME gelöst und mit 168 mg (0,04 mmol) CuPOEt₃CuI nach AAV 1 umgesetzt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Toluol:Aceton 3:2) aufgereinigt und aus Toluol kristallisiert.

Ausbeute:	0,82 g (1,62 mmol, 78 %)
Schmelzpunkt	196,4 °C (Toluol)

FAB-MS: m/z 507 [M+H]⁺

FT-ICR-MS [M+Na]⁺ m/z 529,207093

Gemessen m/z 529,207406

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 9.08 (t, 2H, J = 5.2 Hz, -NH-), 8.34 (s, 1 H, H-arom.), 8.03 (s, 2 H, H-Triazol), 7.99 (dd, 4 H, H-arom.), 7.55, (t, 1 H, H-arom.), 7.38-7.30 (m, 10 H, -Ph), 5.56 (s, 4 H, -CH₂-Ph), 4.52 (d, 4 H, CH₂).

¹³C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d₆): δ = 165.7 (-CO-), 145.7 (C-Triazol) 136.1, 134.2, 129.9, 128.7, 128.4, 128.1, 128.0, 126.4, (8 C, C-arom.), 123.2 (C-Triazol), 52.7 (-CH₂-Ph), 34.9 (-CH₂-).

***N,N'*-Bis[1-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]isophthalamid^[15] (42)**

Es wurden 200 mg (8,30 mmol) 1,3-(Di-prop-2-ynyl)-isophthalcarboxamid (**18**) und 6,2 g (16,60 mmol) Verbindung **4** eingesetzt.

Ausbeute: 4,5 g (4,60 mmol, 55 % d. Th)

FAB-MS: 987 [M+H]⁺

EA ber. für C₄₂H₅₀N₈O₂₀ C 51,12 H 5,11 N 11,35

Gefunden C 50,60 H 5,08 N 11,18

Alle übrigen analytischen Daten stimmen mit Literatur^[168] überein.

***N,N'*-Bis[1-(2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl-β-D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]isophthalamid (43)**

2,0 g (5,5 mmol) 2,3,4,6-Tetra-*O*-benzyl-β-D-glucopyranosylazid (**6**) und 425 mg (1,8 mmol) **18** werden in DME gelöst. Zur Lösung werden 2,83 ml (16,62 mmol) DIPEA und eine katalytische Menge P(OEt)₃CuI gegeben. Es wird nach AAV 1 verfahren. Die Aufreinigung erfolgt mittels

Säulenchromatographie an Kieselgel (PE:EE 1:4). Man erhält einen farbloses hochviskoses Öl.

Ausbeute : 2,1 g (1,5 mmol, 85 %)

$[\alpha]_D^{20}$: -13,8 (c = 1.0, CHCl₃)

FAB-MS: 1393 [M+Na]⁺

FT-ICR-MS [M+H]⁺ m/z 1393,59444

Gemessen m/z 1393,59338

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ = 8.43 (t, J=1.46 Hz, *H*-arom.), 8.38 (t, 2 H, J = 5.7 Hz -NH-), 8.19 (s, 2 H, *H*-Triazol), 8.04 (dd, 2 H, *H*-arom.), 7.50 (t, 1 H, J = 7.74 Hz, *H*-arom.), 7.38-7.22 (m, 30 H, *H*-arom.), 7.15-7.13 (m, 6 H, *H*-arom.), 6.95-6.93 (m, 4 H, *H*-arom.), 5.81 (d, 2 H, J_{1,2} = 9.2 Hz, *H*-1), 4.95-4.86 (m, 6 H, -CH₂-Ph), 4.70-4.67 (m, 6 H, -NH-CH₂-, -CH₂-Ph), 4.56-4.46 (m, 6 H, -CH₂-Ph), 4.19 (t, 2 H, J_{2,3} = 9.1 Hz, *H*-2), 4.07 (d, 2 H, -CH₂-Ph), 3.93-3.73 (m, 10 H, *H*-3, *H*-4, *H*-5, *H*-6a, *H*-6b).

¹³C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d₆): δ = 168.8 (-CO-), 146.6 (C-Triazol), 139.7, 139.4, 139.3, 138.7 (C-aromBn), 135.6 (C-arom.), 130.9 (C-arom.), 129.3 (C-arom.), 129.1, 128.9, 128.7, 128.7, 128.6, 128.5, 128.4, 128.4, 128.3, 128.3 (C-aromBn), 127.0 (C-arom.), 123.2 (C-Triazol), 87.9 (C-1), 86.1 (C-3)*, 81.7 (C-2), 78.4 (C-4)*, 78.4 (C-5)*, 76.0 (-CH₂-Ph), 75.5 (-CH₂-Ph), 75.2 (-CH₂-Ph), 73.7 (-CH₂-Ph), 69.5 (C-6), 36.0 (-NH-CH₂-).

* = Zuordnungen können vertauscht sein.

***N,N'*-Bis[1-cyclohexyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]phthalamid (44)**

Nach AAV1 werden 1,00 g (4,2 mmol) **19**, 1,02 g (8,32 mmol) Cyclohexylazid (**1**), 4,2 ml (24,92 mmol) DIPEA als Base und 168 mg (0,04 mmol) P(OEt)₃CuI in DME umgesetzt. Das Produkt wurde aus Aceton kristallisiert.

Ausbeute :	1,08 g (2,20 mmol, 53 %)
Schmelzpunkt	161,8 °C (Aceton)
FAB-MS:	m/z 491 [M+H] ⁺
FT-ICR-MS [M+H] ⁺	m/z 491,28775
Gemessen	m/z 491,28769
EA ber. für C ₂₆ H ₃₄ N ₈ O ₂	C 63,65 H 6,99 N 22,84
Gefunden	C 63,58 H 7,14 N 23,06

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.75 (s, 2 H, *H*-Triazol), 7.57-7.53 (m, 2 H, *H*-arom.), 7.18 (t, 2 H, J = 5.6 Hz, -NH-), 4.62 (d, 4 H, -CH₂-), 4.42-4.34 (m, 2 H, -C₆H₁₁), 2.15-1.12 (m, 4 H, -C₆H₁₁), 1.90-1.86 (m, 4 H, -C₆H₁₁), 1.75-1.63 (m, 6H, -C₆H₁₁), 1.47-1.36 (m, 4 H, -C₆H₁₁), 1.29-1.17 (m, 2 H, -C₆H₁₁).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 169.3 (-CO-), 144.1 (C-Triazol), 135.1 (C-arom.), 135.2 (C-arom.), 130.4 (C-arom.), 128.1 (C-arom.), 120.4 (C-Triazol), 60.2 (-C₆H₁₁), 36.1 (-NH-CH₂-), 35.35 (-C₆H₁₁), 25.2 (-C₆H₁₁), 25.2 (-C₆H₁₁).

***N,N'*-Bis[1-benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]phtthalamid (45)**

0,50 g (2,08 mmol) **19**, 0,56 mg (4,16 mmol) Benzylazid (**2**), 2,14 ml (12,48 mmol) DIPEA und eine katalytische Menge P(OEt)₃CuI werden in DME gelöst und für 12 h bei RT gerührt. Der entstandene amorphe Feststoff wird abfiltriert und mit Toluol und wenig Aceton gewaschen und getrocknet.

Ausbeute :	0,54 g (1,06 mmol, 43 %)
FAB-MS:	m/z 507 [M+H] ⁺
FT-ICR-MS [M+Na] ⁺	m/z 529,207093
Gemessen	m/z 529,207015

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 8.84 (t, 2 H, J = 5.8 Hz, -NH-); 8.06 (s, 1 H, *H*-triazol), 7.48 (s, 1 H, *H*-arom.) 7.32-7.27 (m, 10 H, *H*-Ph), 5.52 (s, 4 H, CH₂-Ph), 4.43 (d, 4 H, CH₂).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, DMSO- d_6): δ = 168.2 (-CO-), 145.6 (C-Triazol), 136.1, 136.0, 139.4, 128.7, 128.1, 128.0, 127.5 (7 C, C-arom.) 123.0 (C-Triazol), 52.8 (-CH₂-Ph), 35.0 (-CH₂-).

***N*-(1-*Tert*-butyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl)phthalimid (46)**

100 mg (0,42 mmol) **19** und 82 mg (0,84 mmol) *tert*-Butylazid (**3**) werden in 20 ml Toluol gelöst. Zur Lösung werden 424 μl (2,5 mmol) DIPEA und eine katalytische Menge P(OEt)₃CuI gegeben. Die Reaktionslösung wird in der Synthesemikrowelle bei 30 W und 80 °C 180 Minuten bestrahlt. Danach wird das Lösungsmittel entfernt. Der erhaltene Feststoff wird in 50 ml Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit je 20 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: PE:EE 1:1) gereinigt.

Ausbeute :	85 mg(0,30 mmol, 71 %)
FAB-MS:	285 [M+H] ⁺
EA ber. für C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O ₂	C 63,37 H 5,67 N 19,71
Gefunden	C 62,88 H 5,77 N 19,18

^1H -NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.86-7.84 (m, 2 H, *H*-arom.), 7.72-7.70 (m, 2 H, *H*-arom.), 7.62 (s, 1 H, *H*-Triazol), 4.99 (s, 2 H, -CH₂-), 1.63 (s, 9 H, -CH₃).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 167.9 (-CO-), 142.2 (C-Triazol), 134.1 (C-arom.), 132.2 (C-arom.), 123.5 (C-arom.), 120.0 (C-Triazol), 59.5 (-C(CH₃)₃), 33.3 (-CH₂-), 30.1 (-C(CH₃)₃).

***N,N'*-(1,2-phenyl)bis(1-cyclohexyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-carboxamid) (48)**

500 mg (2,39 mmol) **20**, 579 mg (4,78 mmol) Cyclohexylazid (**1**) und 3,28 ml (19,12 mmol) DIPEA werden in 30 ml DME gelöst. Zur Reaktionslösung wird eine katalytische $P(OEt)_3CuI$ Menge gegeben. Die Reaktion wird nach AAV1 durchgeführt. Die Aufreinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel und anschließender Umkristallisation aus Ethanol.

Ausbeute : 962 mg (2,1 mmol, 87 %)

Schmelzpunkt 227,0 °C (Ethanol)

FAB-MS: 463 $[M+H]^+$

HR-ES-TOF $[M+H]^+$ m/z 485.23839

Gemessen m/z 485.23874

1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 10.36 (s, 2 H, -NH-), 8.83 (s, 2 H, *H*-Triazol), 7.67-7.65 (m, 2 H, *H*-arom.), 7.28-7.26 (m, 2 H, *H*-arom.), 4.60-5.52 (m, 2 H, - C_6H_{11}), 2.09-2.49 ((m, 4 H, - C_6H_{11}), 1.86-1.76 (m, 8 H, - C_6H_{11}), 1.68-1.65 (m, 2 H, - C_6H_{11}), 1.47-1.37 (m, 4 H, - C_6H_{11}), 1.29-1.15 (m, 2 H, - C_6H_{11}).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, DMSO- d_6): δ = 158.7 (-CO-), 142.1 (C-Triazol), 130.6 (C-arom.), 125.9 (C-arom), 125.7 (C-Triazol), 125.6 (C-arom.), 59.7 (- C_6H_{11}), 32.6 (- C_6H_{11}), 24.6 (- C_6H_{11}).

***N,N'*-(1,2-Phenyl)bis[1-(1-azido2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-carboxamid) (49)**

284 mg (1,34 mmol) **20** und 1,0 g (2,68 mmol) **4** werden in 20 ml DME gelöst. Die Lösung wird mit (4,02 mmol) DIPEA und einer katalytischen Menge $P(OEt)_3CuI$ versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 12 h bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit Ethylacetat gründlich gewaschen. Das Produkt konnte so analysenrein isoliert werden.

Ausbeute :	430 mg (0,448 mmol, 33 %)
Schmelzpunkt	Zersetzung > 283 °C (DME)
$[\alpha]_D^{20}$:	-66,6 (c=1.0, CHCl ₃)
EA ber. für C ₄₀ H ₄₆ N ₈ O ₂₀	C 50,11 H 4,84 N 11,69
Gefunden	C 50,09 H 4,76 N 11,78

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 10.40 (s, 2 H, -NH-), 9,17 (s, 2 H, H-Triazol), 7.07-7.68 (m, 2 H, H-arom.), 7.30-7.28 (m, 2 H, H-arom.), 6.44 (d, 2 H, J_{1,2} = 9.1 Hz, H-1), 5.75 (t, 2 H, J_{2,3} = 9.3 Hz, H-2), 5.59 (t, 2 H, J_{3,4} = 9.5 Hz, H-3), 5.21 (t, 2 H, J_{4,5} = 9.8 Hz, H-4), 4.41-4.37 (m, 2 H, H-5), 4.16-4.08 (m, 4 H, H-6a, H-6b), 2.04, 2.00, 1.98, 1.81 (4 s, 24 H, -CO-CH₃).

¹³C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d₆): δ = 170.0, 169.6, 169.4, 168.7 (4 C, -CO-CH₃), 158.0 (-CO-NH -), 143.0 (C-Triazol), 130.3 (C-Triazol), 127.0 (C-arom.), 125.9 (C-arom.), 125.8 (C-arom.), 84.2 (C-1), 73.4 (C-5), 71.9 (C-3), 70.2 (C-2), 67.4 (C-4), 61.8 (C-6), 20.5, 20.4, 20.2, 19.9 (4 C, -CO-CH₃).

4.7 Synthese der Verbindungen aus Kapitel

3.1.4

***N,N'*-Bis-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-β-D-glucopyranosyl)pyridin-2,6-dicarboxamid (52)**

Eine Lösung aus 1,35 g (6,48 mmol) 2,6-Pyridindicarbonylchlorid (**50**) in 50 ml wasserfreiem THF wird unter inerten Bedingungen auf -30 °C heruntergekühlt. Es werden langsam zuerst 4,5 g (12,96 mmol) 2,3,4,6 Tetra-*O*-acetyl-β-D-glucopyranosylamin (**51**) gelöst in 20 ml THF und danach 2,72 ml (32,4 mmol) DIPEA langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird nun 1,5 h bei -30 °C und weitere 2 h bei RT gerührt. Nachdem die Reaktion beendet ist (DC Kontrolle PE:EE 1:2) wird

mit 150 ml DCM verdünnt und die organische Phase dreimal mit je 100 ml HCl (1M) und einmal mit 100 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (PE:EE 1:2) gereinigt. Man erhält einen farblosen amorphen Feststoff.

Ausbeute :	4,6 g (5,6 mmol, 86 %)
$[\alpha]_D^{20}$:	-31,1 (c = 1.0, CHCl ₃)
FAB-MS:	826 [M+H] ⁺
EA ber. für C ₃₅ H ₄₃ N ₃ O ₂₀	C 50,91 H 5,25 N 5,09
Gefunden	C 50,47 H 5,00 N 5,48

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 9.60 (d, 2 H, J_{NH, 1} = 9.2 Hz, -NH-), 8.29-8.20 m, 3 H, H-arom.), 5.65 (t, 2 H, J_{1,2} = 9.2 Hz, H-1), 5.12 (t, 2 H, J_{3,4} = 9.5 Hz, H-3), 5.36 (t, 2 H, H-2), 5.00 (t, 2 H, J_{4,5} = 9.6 Hz, H-4), 4.28-4.20 (m, 4 H, H-5, H-6a), 4.04-4.01 (m, 2 H, H-6b), 2.02, 2.00, 1.98, 1.89 (4 s, 24 H, -CH₃).

¹³C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d₆): δ = 170.0, 169.8, 169.6, 169.4 (4 C, -CO), 163.5 (-CO-NH-), 147.8 (C-arom.), 140.0 (C-arom.), 125.7 (C-arom.), 77.9 (C-1), 72.7 (C-3), 72.5 (C-5), 70.5 (C-2), 67.9 (C-4), 61.8 (C-6), 20.5, 20.4, 20.4, 20.2 (4 C, -CH₃).

N,N'-Bis-(2,3,4,6-tetra-O-benzyl-β-D-glucopyranosyl)pyridin-2,6-dicarboxamid (54)

5,00 g (9,5 mmol) 2,3,4,6-Tetra-O-benzyl-β-D-glucopyranosylamin (**53**) und 3,1 g (23,8 mmol) DIPEA werden in 80 ml wasserfreiem THF gelöst und auf -30 °C heruntergekühlt. Anschließend werden 0,96 g (4,8 mmol) 2,6-Pyridindicarbonsäuredichlorid (**50**), gelöst in 20 ml THF tropfenweise zur Reaktionsmischung zugegeben und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Reaktionsende wird mit 100 ml DCM verdünnt und die organische Phase dreimal mit je 100 ml Wasser gewaschen. Die

organische Phase wird im Anschluss über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (PE:EE 3:2). Man erhält einen farblosen Schaum.

Ausbeute : 2,4 g (1,98 mmol, 41 %)

$[\alpha]_D^{20}$: 38,5 (c = 1.0, CHCl₃)

FT-ICR-MS [M+Na]⁺ m/z 1232,524296

Gemessen m/z 1232,523472

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 9.85 (d, 2 H, J_{NH,1} = 9.4 Hz, -NH-), 8.26-8.27 (m, 2 H, H-arom.), 8.19 (dd, 1 H, J = 8.64 Hz, J = 6.76 Hz, H-arom.), 7.33-7.21 (m, 31 H, H-aromBn), 7.05 (bs, 9 H, H-aromBn), 5.33 (t, 2 H, J_{1,2} = 8.4 Hz, H-1), 4.87-4.77 (m, 6 H, -CH₂-Ph), 4.73-4.58 (m, 6 H, -CH₂-Ph), 4.47-4.37 (m, 4 H, -CH₂-Ph), 3.92-3.83 (m, 4 H, H-2, H-3), 3.72-3.60 (m, 8 H, H-4, H-5, H-6a, H-6b).

¹³C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d₆): δ = 163.7 (-CO-NH-), 148.4 (C-arom.), 139.6 (C-arom.), 138.6, 138.2, 138.0 (C-aromBn), 128.2, 128.2, 127.9, 127.8, 127.7, 127.6, 127.5, 127.4, 127.2 (C-aromBn), 125.4 (C-arom.), 84.7 (C-3), 80.7 (C-2), 77.7 (C-4)*, 75.9 (C-5)*, 74.6, 74.0, 73.7, 72.4 (-CH₂-Ph), 68.6 (C-6).

* = Zuordnungen können vertauscht sein.

***N,N'*-Bis-(2'-ethyl-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)pyridin-2,6-dicarboxamid (56)**

260 mg (1,27 mmol) 2,6-Pyridindicarbonsäuredichlorid (**50**) werden in 40 ml wasserfreiem THF unter Inertbedingungen gelöst und auf -30 °C gekühlt. 1,0 g (2,55 mmol) (2-Aminoethyl)-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranose (**55**) werden separat in 20 ml wasserfreiem THF gelöst und langsam zugetropft. Nach beendigter Zugabe werden langsam 647 μl (3,81 mmol) DIPEA zur Reaktionslösung gegeben. Es wird 1 h bei -30 °C und 2 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Gemisch mit 100 ml

DCM verdünnt und 3-mal mit je 100 ml 1 M HCl und 2 mal mit 100 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (EE) und anschließender Kristallisation aus Ethanol.

Ausbeute :	298 mg (0,32 mmol, 25 %)
Schmelzpunkt	79 °C (Ethanol)
$[\alpha]_D^{20}$:	-33,4 (c=1.0, CHCl ₃)
ESI-MS:	936 [M+Na] ⁺
FT-ICR-MS [M+H] ⁺	936,28564 m/z
Gemessen	936,28530 m/z
EA ber. für C ₃₉ H ₅₁ N ₃ O ₂₂	C 51,26 H 5,63 N 4,60
Gefunden	C 51,50 H 5,80 N 4,78

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.38-8.34 (m, 4 H, *H*-arom, *H*-Triazol), 8.02 (t, 1 H, *J* = 7.78 Hz, *H*-arom.), 5.22 (t, 2 H, *J*_{3,4} = 9.6 Hz, *H*-3), 5.07 (t, 2 H, *J*_{4,5} = 9.7 Hz, *H*-4), 5.01 (dd, 2H, *J*_{2,3} = 9.7 Hz, *H*-2), 4.54 (d, 2 H, *J*_{1,2} = 7.8 Hz, *H*-1), 4.28 (dd, 2 H, *J*_{6a,6b} = 12.3 Hz, *H*-6a), 4.11 (dd, 2 H, *H*-6b), 4.04-4.01 (m, 2 H, -O-CH₂-CH₂-), 3.83-3.76 8m, 4 H, -O-CH₂-CH₂-), 7.72 (ddd, 2 H, *J*_{5,6a} = 4.7 Hz, *J*_{5,6b} = 2.3 Hz, *H*-5), 3.46-3.59 (m, 2 H, -O-CH₂-CH₂-), 2.07, 2,02, 2,01, 1.86 (4 s, 24 H, -CH₃).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 170.8, 170.3, 169.9, 169.4 (4 C, CO-CH₃), 163.7 (-CO-NH-), 149.0 (C-arom.), 139.0 (C-arom.), 125.2 (C-arom.), 101.1 (C-1), 72.5 (C-3), 72.0 (C-5), 71.4 (C-2), 68.6 (-O-CH₂-CH₂-), 68.5 (C-4), 61.9 (C-6), 39.4 (-O-CH₂-CH₂-), 20.8, 20.7, 20.7, 20.6 (4 C, -CH₃).

4.8 Synthese der Verbindungen aus Kapitel

3.1.5

***N*-(1-Cyclohexyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl)phthalimid (57) und (Cyclohexyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)methylamin (58)**

100 mg (0,20 mmol) **44** werden unter Stickstoffatmosphäre in wasserfreiem Methanol gelöst. Zur Reaktionslösung werden 299 mg (0,20 mmol) wasserfreies Zinkchlorid gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 12 h bei RT gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und mit wasserfreiem Methanol nachgewaschen. Verbindung **58** konnte so erhalten werden. Das Filtrat wird am Vakuum eingeeengt. Durch langsame Diffusion von Ether in Methanol konnten Einkristalle von **57** erhalten werden.

Charakterisierung von Verbindung **58**

Ausbeute :	10 mg (0,05 mmol, 27 %)
FAB-MS:	m/z 181 [M+H] ⁺
FT-ICR-MS [M+H] ⁺	m/z 181,144773
Gemessen	m/z 181,144765

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 8.06 (s, 1 H, Triazol-*H*), 4.50-4.44 (m, 1H, -C₆H₁₁), 3.38 (s, 2H, -CH₂-), 2.05-2.02 m, 2 H, -C₆H₁₁), 1.83-1.65 (m, 5 H, -C₆H₁₁), 1.48-1.38 (m, 2 H, -C₆H₁₁), 1.28-1.21 (m, 1 H, -C₆H₁₁).

¹³C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d₆): δ = 145.3 (C-Triazol), 120.8 (C-Triazol), 59.1 (-C₆H₁₁), 36.2 (-CH₂-), 32.8 (-C₆H₁₁), 24.6 (-C₆H₁₁), 24.5 (-C₆H₁₁).

Charakterisierung von Verbindung **57**:

Ausbeute :	67 mg (0,19 mmol, 95 %)
Schmelzpunkt	195 °C (Methanol / Ether)
EI-MS:	m/z 310 [M] ⁺
FT-ICR-MS [M+Na] ⁺	m/z 333,132197
Gemessen	m/z 333,132133

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ = 8.11 (s, 1 H, Triazol-H), 7.90-7.86 (m, 4 H, H-arom.), 5.09 (s, 2 H, -CH₂-), 4.56-4.48 (m, 1 H, -C₆H₁₁), 2.15-2.11 (m, 2 H, -C₆H₁₁), 1.89-1.67 (m, 5 H, -C₆H₁₁), 1.53-1.43 (m, 2 H, -C₆H₁₁), 1.33-1.23 m, 1 H, -C₆H₁₁).

¹³C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d₆): δ = 168.2 (-CO-), 144.5 (C-Triazol), 135.2 (C-arom.), 133.2 (C-arom.), 124.0 (C-arom.), 122.3 (C-Triazol), 61.4 (-C₆H₁₁), 34.1 (-CH₂-), 33.8 (-C₆H₁₁), 25.7 (-C₆H₁₁), 25.7 (-C₆H₁₁).

Umsetzung von Verbindung 44 mit Kupferperchlorat

100 mg (0,20 mmol) **44** werden in 4 ml wasserfreiem Methanol bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre gelöst. In einem separaten inerten Reaktionsgefäß werden 75 mg (0,20 mmol) Kupferperchlorat Hexahydrat gelöst und anschließend langsam zu Reaktionslösung zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 72 h bei RT gerührt. Anschließend wird der erhaltene Feststoff abfiltriert. Das Edukt **44** wird durch säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (CHCl₃:MeOH 10:1) reisoliert.

Ausbeute : 22 mg (0,07 mmol, 35 %)

Die analytischen Daten stimmen mit Verbindung **44** überein

Umsetzung von Verbindung 44 mit Zinkperchlorat

Zu einer Lösung aus 90 mg (0,18 mmol) des Liganden **44** in 5 ml wasserfreiem Methanol werden 68 mg (0,18 mmol) Zinkperchlorat Hexahydrat gelöst in 2 ml Methanol langsam zugegeben. Die Reaktion wird unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Nach Ende der Reaktionszeit wird das Lösungsmittel entfernt. Das Edukt **44** konnte quantitativ reisoliert werden.

Umsetzung von Verbindung 44 mit Kupfertriflat

100 mg (0,20 mmol) des Liganden **44** werden unter Inertbedingungen in 10 ml wasserfreiem Methanol gelöst. Anschließend werden 66 mg (0,18 mmol) wasserfreies Kupfertriflat gelöst in 5 ml wasserfreiem Methanol zur Reaktionslösung zugegeben. Nun wird 12 h bei RT gerührt. Anschließend wird HPLC-MS Analytik unter Verwendung einer C-18 Umkehrphasensäule durchgeführt. Zunächst wird der freie Ligand **44** eluiert, danach das Phthalimid **57**.

N-(1-Benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl)phthalimid (**59**)

100 mg (0,20 mmol) des Liganden **45** werden in 25 ml wasserfreiem Ethanol gelöst. Zur Reaktionslösung werden 42 mg (0,20 mmol) wasserfreies Zinkacetat gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 72 h unter Rückfluss gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und das Produkt konnte analysenrein erhalten werden.

Ausbeute :	46 mg (0,15 mmol 78 %)
FAB-MS:	m/z 319 [M+H] ⁺
FT-ICR-MS [M+Na] ⁺	m/z 341,100897
Gemessen	m/z 341,101150
EA ber. für C ₁₈ H ₁₄ N ₄ O ₂	C 67,91 H 4,43 N 17,60

Gefunden C 67,37 H 4,36 N 17,60

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 8.12$ (s, 1 H, *H*-Triazol), 7,87-7.86 (m, 4 H, *H*-arom.), 7.30-7.29 (m, 5 H, *H*-arom.), 5.53 (s, 2 H, $-\text{CH}_2-$), 4.82 (s, 2 H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 167.3$ ($-\text{CO}-$), 142.8 (*C*-Triazol), 135.9 (*C*-arom.), 134.5 (*C*-arom.), 131.5 (*C*-arom.), 128.7 (*C*-arom.), 128.0 (*C*-arom.), 127.9 (*C*-arom.), 123.2 (*C*-arom.), 123.1 (*C*-Triazol), 52.7 ($-\text{CH}_2\text{-Ph}$), 32.9 ($-\text{CH}_2-$).

Umsetzung von Verbindung 45 mit Nickel(II)acetat

Zunächst werden 100 mg (0,20 mmol) des Liganden **45** unter inerten Bedingungen in 15 ml wasserfreiem Methanol gelöst und zum Sieden erhitzt. Hierzu werden 49 mg (0,20 mmol) Nickelacetat gelöst in 1 ml wasserfreiem Methanol gegeben. Die Reaktionslösung wird 72 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur bildet sich ein farbloser Niederschlag. Der Niederschlag wird abfiltriert und charakterisiert. Es wurde Verbindung **59** erhalten.

Ausbeute : 35 mg (0,11 mmol, 56 %)

Die NMR- und Massespektren stimmen mit Verbindung **59** überein.

Umsetzung von Verbindung 45 mit Zink(II)perchlorat

86 mg (0,17 mmol) **45** werden zusammen mit 63 mg (0,17 mmol) Zinkperchlorat Hexahydrat in wasserfreiem Methanol gelöst und 72 h bei RT gerührt. Nach 72 h wird das Lösungsmittel entfernt. Mittels massenspektrometrischer und NMR spektroskopischer Untersuchungen konnte sowohl das Phthalimid **59** als auch das Edukt **45** identifiziert werden.

4.8.1 Umsetzungen mit Eisen(III)-Salzen

Na[Fe(25-H₂)₂] (60)

Zunächst werden 100 mg (0,20 mmol) **25** in 5 ml wasserfreiem DMF unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Zur Lösung werden langsam in 3 Portionen 17 mg (0,42 mmol) Natriumhydrid gegeben. Es setzt sofort eine Gasentwicklung ein und ein Farbumschlag nach gelb kann beobachtet werden. Die Reaktionslösung wird 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. In einem separaten Reaktionsgefäß werden 80 mg (0,10 mmol) [Fe(DMF)₆](ClO₄)₃^[151] in 2 ml wasserfreiem DMF gelöst und langsam zur Lösung des deprotonierten Liganden zugetropft. Die Reaktionslösung färbt sich sofort nach Zugabe rot. Anschließend wird 1h bei RT gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und der Rückstand mit wasserfreiem Acetonitril gewaschen. Es wird ein rotbrauner Feststoff erhalten.

Ausbeute:	55 mg (0,05mmol, 52 %)
HR-ESI-TOF-MS [M+H] ⁺	m/z 1058,45225
Gemessen	m/z 1058,45167
MALDI-TOF:	1058 [M+H] ⁺ , 1080 [M+Na] ⁺
ESI-MS	1034 [M-Na] ⁻

Na[Fe(29-H₂)₂] (61)

800 mg (0,6 mmol) des benzylgeschützten Liganden **29** werden in 12 ml wasserfreiem DMSO unter Inertbedingungen gelöst. Hierzu werden 28 mg (1,2 mmol) Natriumhydrid gegeben und 30 min bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung färbt sich gelb. In einem weiteren Reaktionsgefäß werden 227 mg (0,3 mmol) [Fe(DMSO)₆]ClO₄^[169] unter Inertbedingungen in wasserfreiem DMSO gelöst und anschließend

langsam zur Reaktionsmischung getropft. Die braune Lösung wird für 24 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und man erhält einen braunen Feststoff.

Ausbeute: konnte nicht bestimmt werden
MALDI-TOF: 2818.3 [M]⁺, 28.40.6 [M+Na]⁺

Na[Fe(31-H₂)₂] (62)

400 mg (0,3 mmol) des Liganden **31** werden in 10 ml wasserfreiem DMF unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Anschließend werden 13 mg (0,6 mmol) Natriumhydrid hinzugegeben und die Reaktionslösung 30 min bei RT gerührt. Die Reaktionslösung verfärbt sich gelb. 107 mg (0,1 mmol) des gelben Eisenkomplexes [Fe(DMSO)₆]ClO₄^[169] werden separat in DMSO unter Stickstoffatmosphäre gelöst und anschließend langsam in die Reaktionslösung getropft. Die Reaktionslösung färbt sich sofort braun. Nach erfolgter Zugabe wird 12 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und ein rotbrauner Feststoff konnte erhalten werden.

Ausbeute: 188 mg (0,063mmol, 42 %)
MALDI-TOF: 2996.5 [M]⁺, 3018.5 [M+Na]⁺
EA ber. für C₁₇₀H₁₇₄FeN₁₈O₂₈Na C 68,15 H 5,85 N 8,41
Gefunden C 67,92 H 6,11 N 8,59

4.8.2 Umsetzungen mit Kobalt(III)-Salzen

Et₄N[Co(25-H₂)₂] (63)

333 mg (0,68 mmol) des Liganden **25** werden unter inerten Bedingungen in 10 ml wasserfreiem DMF gelöst und anschließend 33 mg (1,38 mmol) Natriumhydrid zugegeben und 30 Minuten bei RT gerührt bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Die Reaktionslösung verfärbt sich dabei gelb. In einem separaten Reaktionsgefäß wird eine blau-

violette Lösung aus 85 mg (0,34 mmol) Kobalt(II)acetat Pentahydrat und 88 mg (0,34 mmol) Tetraethylammoniumacetat Pentahydrat in 10 ml wasserfreiem DMF unter inerten Bedingungen hergestellt. Die beiden Reaktionslösungen werden vereinigt und die Reaktionslösung verfärbt sich sofort dunkelgrün. Zur Oxidation des Kobalts wird die Reaktionslösung anschließend 4 h bei RT an Luftsauerstoff gerührt. Die Reaktionslösung wird dabei dunkler. Nach Beendigung der Reaktion wird filtriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der entstandene Feststoff wird mit 10 ml Acetonitril gelöst und die unlöslichen Bestandteile abfiltriert und vom Lösungsmittel befreit. Es entsteht ein dunkelgrüner Feststoff.

Ausbeute:	444 mg (0,38 mg, 56 %)
ESI-MS:	m/z 1168.9 [M+H] ⁺ m/z 1037.8 [M-Et ₄ N] ⁻
MALDI-TOF	m/z 1083.4 [M-Et ₄ N+Na] ⁺
FT-ICR-MS [M-Et ₄ N+2H] ⁺	m/z 1039.46844
Gemessen	m/z 1039.46818

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.11 (t, 2 H, J = 8.11 Hz, *H*-arom.), 7.81 (d, 4 H, *H*-arom.), 6.88 (s, 4 H, *H*-Triazol), 4.22-4.15 (m, 4 H, -C₆H₁₁), 3.39 (s, 8 H, -CH₂-), 3.30 (q, 8 H, Et₄N), 2.12-2.09 (m, 8 H, -C₆H₁₁), 1.81-1.78 (m, 8 H, -C₆H₁₁), 1.64-1.55 (m, 12 H, -C₆H₁₁), 1.37-1.22 (m, 20 H, -C₆H₁₁, Et₄N), 1.22-1.11 (m, 4 H, -C₆H₁₁).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 168.6 (CO), 157.1 (C-arom.), 146.2 (C-Triazol), 139.6 (C-arom.), 123.2 (C-arom.), 119.3 (C-Triazol), 59.9 (-C₆H₁₁), 52.7 (Et₄N), 38.7 (-CH₂-), 33.4 (-C₆H₁₁), 25.3 (-C₆H₁₁), 7.8 (Et₄N).

IR (signifikante Signale): 1592 (m, ν CO, Amid I, δ NH, Amid II).

Et₄N[Co(29-H₂)₂] (64)

Zunächst werden unter Inertbedingungen 44 mg (0,18 mmol) Kobalt(II)acetat Dihydrat und 47 mg (0,18 mmol) Tetraethylammoniumacetat Pentahydrat in 5 mL DMF gelöst. In einem weiteren Reaktionsgefäß werden 500 mg (0,36 mmol) des benzylgeschützten Liganden **29** in 10 ml DMF gelöst und mit 17 mg (0,72 mmol) NaH versetzt. Die beiden Reaktionsgemische werden für 30 Minuten bei RT gerührt und anschließend vereinigt. Die Reaktionslösung wird weitere 4 Stunden bei RT gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch filtriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt.

Ausbeute: konnte nicht bestimmt werden
ESI-MS: 2798 [M-Et₄N]⁻

4.8.3 Umsetzungen mit Palladium(II)-Salzen

Umsetzung von **25** mit Palladiumacetat: **[(25-H₂)Pd]₂ (65a) und (25-H₂)Pd* C₅H₅N (65b)**

250 mg (0,51 mmol) des Liganden **25** werden in 80 ml wasserfreiem ACN unter Stickstoffatmosphäre bei 30 °C gelöst. Zu dieser Lösung werden 114 mg (0,51 mmol) Palladium(II)acetat (wasserfrei) gegeben. Nach 15 Minuten beginnt ein gelber Feststoff auszufallen und es bildet sich eine Suspension. Die Reaktionslösung wird für 36 h bei 30 °C gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf die Hälfte am Vakuum eingengt und der Feststoff unter Stickstoffatmosphäre abfiltriert. Das Filtrat wird mit 1 ml wasserfreiem ACN nachgewaschen und am Vakuum getrocknet. Man erhält einen gelben Feststoff.

Analytik für **65a**

Ausbeute : 252 mg (0,21 mmol, 83 %)
FT-ICR-MS [M+H]⁺ m/z 1193,337088

Gemessen	m/z 1193.336135
EA ber. für C ₅₀ H ₆₂ N ₁₈ O ₄ Pd ₂	C 50,38 H 5,24 N 22,15
Gefunden	C 50,29 H 5,38 N 21,01

IR (signifikante Signale): 1616 (h, ν CO, Amid I, δ NH, Amid II).

Analytik für: **65b**

FT-ICR-MS [M-Py+H] ⁺	m/z 596,171874
Gemessen	m/z 596,171613

¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅): δ = 8.17 (s, 2 H, *H*-Triazol), 7.99-7.89 (m, 3 H, *H*-arom.), 4.59 (s, 4 H, -CH₂-), 4.43-4.37 (m, 2 H, -C₆H₁₁), 2.05-2.02 (m, 4 H, -C₆H₁₁), 1.75-1.61 (m, 8 H, -C₆H₁₁), 1.51-1.46 (m, 2 H, -C₆H₁₁), 1.27-1.17 (m, 4 H, -C₆H₁₁), 1.10-1.04 (m, 2 H, -C₆H₁₁).

¹³C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d₆): δ = 171.6 (-CO-), 153.6 (C-arom.), 147.9 (C-Triazol), 141.6 (C-arom.), 124.9 (C-arom.), 124.9 (C-Triazol), 121.6 (C-Triazol), 60.3 (-C₆H₁₁), 42.2 (-CH₂-), 34.2 (-C₆H₁₁), 25.8 (-C₆H₁₁), 25.7 (-C₆H₁₁).

Umsetzung von **28** mit Palladiumacetat [**(28-H₂)Pd**]₂ (**66a**) und **(28-H₂)Pd* C₅H₅N**, (**66b**)

104 mg (0,5 mmol) Palladium(II)acetat (wasserfrei) werden in 40 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst. Zur braunen Lösung werden 500 mg (0.5 mmol) **28** gegeben und die Reaktionslösung 48 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung färbt sich gelb. Anschließend wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Zur Aufnahme des NMR Spektrums wurden 20 mg des Produkts in Pyridin-d₅ gelöst und das noch vorhandene Edukt abfiltriert. Nach entfernen des Lösungsmittels konnte eine Elementaranalyse des Pyridin-Addukts erhalten werden.

Analytik für **66a**

Ausbeute :	369 mg (0,31 mmol, 66%)
HR ESI-TOF-MS [M+2Na] ²⁺	m/z 1202,24085
Gemessen	m/z 1202,24119

Analytik für **66b**

$[\alpha]_D^{20}$:	+68,6 (c = 1.0, CHCl ₃)
EA ber. für C ₅₀ H ₆₀ N ₁₀ O ₂₂ Pd	C 47,68 H 4,80 N 11,12
Gefunden	C 47,38 H 4,81 N 10,82

¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅): δ = 8.15 (s, 2 H, H-Triazol), 8.00-7.97 (m, 1 H, *H*-arom.), 7.92-7.90 (m, 2 H, *H*-arom.), 5.71 (t, 2 H, $J_{3,4} = 9.5$ Hz, *H*-3), 5.50-5.43 (m, 4 H, *H*-2, *H*-4), 4.97 (d, 2 H, $J_{1,2} = 8.0$ Hz, *H*-1), 4.72-4.61 (m, 8 H, *H*-6a, -O-CH₂-CH₂-, -CH₂-NH-), 4.45-4.31 (m, 6 H, *H*-6b, -O-CH₂-CH₂-, -CH₂-NH), 4.15-4.08 (m, 4 H, *H*-5, -O-CH₂-CH₂-), 2.01, 2.04, 2.03, 2.01 (4 s, 24 H, -CH₃).

¹³C-NMR (100.6 MHz, Pyridin-d₅): δ = 171.4, 170.9, 170.7, 170.1, 170.1 (4 C, CO-CH₃, -CO-NH), 153.4 (C-aromat.), 148.2 (C-Triazol), 141.4 (C-aromat.), 144.4 (C-aromat.), 124.8 (C-aromat.), 123.3 (C-Triazol), 101.2 (C-1), 73.6 (C-3), 72.7 (C-5), 72.0 (C-2)*, 69.4 (C-4)*, 68.5 (-O-CH₂-CH₂), 62.6 (C-6), 50.3 (-O-CH₂-CH₂), 41.9 (-NH-CH₂-), 23.4, 21.0, 20.8, 20.8 (4 C, -CO-CH₃).

* = Zuordnungen können vertauscht sein.

IR (signifikante Banden): 1601 (h, ν CO, Amid I, δ NH, Amid II).

Umsetzung von **33** mit Palladiumacetat [**(33-H₂)Pd**]₂ (**67a**), und **(33-H₂)Pd*** C₅H₅N **67b**)

81 mg (0,4 mmol) Palladium(II)acetat werden in 30 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst. Zu Reaktionslösung werden 500 mg (0,4 mmol) des Liganden **33** gegeben. Die Reaktionslösung wird anschließend 48 h bei

RT gerührt. Die Farbe schlägt während des Rührens von braun nach gelb um. Anschließend wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und das Produkt als gelber Feststoff erhalten.

Analytik für **67a**:

Ausbeute :	230mg (0,166 mmol, 46 %)
$[\alpha]_D^{20}$:	-51,4 (c = 1.0, CHCl ₃)
FT-ICR-MS [2M+2Na] ²⁺	m/z 1514,38713
Gemessen	m/z 1514,38499

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.92-7.88 (m, 2 H, H-Triazol, *H*-arom.), 7.80 (s, 1 H, *H*-Tiazol), 7.67 (dd, 1 H, J = 7.80 Hz, J = 1.08 Hz, *H*-arom.), 7.47-7.44 (m, 5 H, *H*-aromTrt), 7.33-7.03 (m, 12 H, *H*-arom.Trt), 7.26-7.19 (m, 13 H, *H*-arom., *H*-aromTrt), 7.12-7.08 (m, 3 H, *H*-aromTrt), 5.96 (d, 1 H, J_{1,2} = 8.92 Hz, *H*-1), 5.72 (d, 1 H, J_{1',2'} = 9.28 Hz, *H*-1'), 5.59-5.53 (m, 3 H, *H*-2', *H*-3, *H*-4), 5.35-5.28 (m, 2 H, *H*-3', *H*-4'), 5.21 (d, 1 H, J = 16.16 Hz, -CH₂-), 5.11-5.07 (m, 1 H, *H*-2), 4.49 (d, 1 H, J = 14.93 Hz, -CH₂'-), 4.17-4.15 (m, 1 H, *H*-5), 3.85-3.83 (m, 1 H, *H*-5'), 3.65-3.62 (m, 1 H, *H*-6a), 3.50 (d, 1 H, -CH₂'-), 3.23-3.17 (m, 2 H, *H*-6b, *H*-6a'), 3.08-3.04 (m, 1 H, *H*-6b'), 2.88 (d, 1 H, -CH₂-), 2.02 (s, 3 H, -CH₃), 1.99 (s, 3 H, -CH₃), 1.82-1.81 (m, 9 H, -CH₃), 1.75 (s, 3 H, -CH₃).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 170.2 (-CO-NH-), 170.4 (-CO-CH₃), 170.2 (-C'O-NH-), 169.9, 169.8, 169.1, 168.9, 168.8 (5 C, -CO-CH₃), 152.3 (C-arom.), 152.0 (C-arom.), 148.5 (C-Triazol), 148.0 (C-Triazol), 143.4 (C-aromTrt), 143.4 (C-aromTrt), 141.0 (C-arom.), 128.8 (C-aromTrt), 128.7 (C-aromTrt), 128.1 (C-aromTrt), 127.9 (C-aromTrt), 127.4 (C-aromTrt), 127.1 (C-aromTrt), 87.1 (C-1), 86.9 (-C-Ph₃), 86.8 (-C-Ph₃), 85.8 (C-1'), 77.3 (C-5'), 76.5 (C-5), 73.4 (C-3'), 72.3 (C-2'), 72.0 (C-2), 70.5 (C-3), 68.3 (C-4), 68.1 (C-4'), 62.2 (C-6), 61.2 (C-6'), 41.9 (-CH₂-), 41.6 (-CH₂-), 20.8 (-CH₃), 20.6 (-CH₃), 20.5 (-CH₃), 20.5 (-CH₃), 20.3 (-CH₃).

Analytik für **67b**

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Pyridin- d_5): δ = 8.91 (s, 2 H, H-Triazol), 7.82 (s, 3 H, H-arom.), 7.63-7.62 (m, 12 H, H-aromTrt), 7.37-7.34 (m, 11 H, H-aromTrt), 7.28-7.25 (m, 6 H, H-aromTrt), 6.71 (d, 2 H, $J_{1,2}$ = 9.2 Hz, H-1), 6.29 (t, 2 H, $J_{2,3}$ = 9.4 Hz, H-2), 6.03 (t, 2 H, $J_{3,4}$ = 9.5 Hz, H-3), 5.88 (t, 2 H, $J_{4,5}$ = 9.8 Hz, H-4), 4.54-4.49 (m, 6 H, H-5, $-\text{CH}_2-$), 3.53-3.51 (m, 2 H, H-6a), 3.34 (dd, 2 H, H-6b), 2.00, 1.86, 1.84 (3 s, 18 H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, DMSO- d_5): δ = 171.5 ($-\text{CO}-$), 170.7 ($-\text{CO}-$), 169.7 ($-\text{CO}-$, $-\text{CO-NH}-$), 153.1 (C-arom.), 149.3 (C-Triazol), 144.5 (C-arom.), 129.5 (C-aromTrt), 128.8 (C-aromTrt), 127.9 (C-aromTrt), 124.8 (C-arom.), 122.5 (C-Triazol), 87.5 ($-\text{C-Ph}_3$), 86.6 (C-1), 77.1 (C-5), 74.2 (C-3), 72.0 (C-2), 69.2 (C-4), 63.3 (C-6), 42.3 ($-\text{CH}_2\text{-NH}-$), 20.8, ($-\text{CH}_3$), 20.8 ($-\text{CH}_3$), 20.5 ($-\text{CH}_3$).

IR (signifikante Banden): 1605 (h, ν CO, Amid I, δ NH, Amid II).

4.8.4 Umsetzungen mit Kupfer(II)-Salzen

$[(25\text{-H}_2)\text{Cu}]_2$ (68)

250 mg (0,5 mmol) des Liganden **25** werden unter Stickstoffatmosphäre in 20 ml wasserfreiem Methanol gelöst. In einem weiteren Reaktionsgefäß werden 100 mg (0,5 mmol) Kupfer(II)acetat Monohydrat in 20 ml wasserfreiem Methanol gelöst und anschließend langsam zur Lösung des Liganden zugetropft. Anschließend wird die Reaktionslösung 12 h bei RT gerührt. Im nächsten Schritt wird das Lösungsmittel entfernt und der erhaltene violette Feststoff wird unter Stickstoffatmosphäre mit 20 ml wasserfreiem Acetonitril gewaschen. Das Produkt konnte als violetter Feststoff erhalten werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch langsame Diffusion von Ether in eine Lösung des Komplexes in Methanol erhalten werden.

Ausbeute:	173 mg (0,315mmol, 63 %)
Schmelzpunkt	Zersetzung oberhalb 286 °C
ESI-MS	1129 [M+Na] ⁺ 553 [M/2+H] ⁺ , 575 [M/2+Na] ⁺
FT-ICR-MS [M/2+H] ⁺	m/z 553,19695
Gemessen	m/z 553,19733
EA ber. für C ₅₀ H ₆₂ Cu ₂ N ₁₈ O ₄	C 54,29 H 5,65 N 22,79
Gefunden	C 54,17 H 5,76 N 22,80

IR: 1621 (s, v CO, Amid I, δ NH, Amid II).

Umsetzung von Ligand **27** mit Kupfer(II)acetat

250 mg (0,3 mmol) des Liganden **27** werden in 10 ml Acetonitril gelöst. Hierzu wird eine Lösung aus 46 mg (0,3 mmol) Kupfer(II)acetat Monohydrat in 10 ml Acetonitril langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wird 12 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel entfernt. Ausschließlich das Edukt konnte reisoliert werden.

(**33-H₂**)Cu (**69**)

0,3 g (0,2 mmol) des Liganden **33** werden in 20 ml wasserfreiem Methanol unter inerten Bedingungen vorgelegt. Dazu werden 39 mg (0,2 mmol) Kupfer(II)-acetat, gelöst in 10 ml wasserfreiem Methanol, langsam zugetropft und die Reaktionsmischung 12 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Methanol am Vakuum entfernt. Ein blau-violetter Feststoff wurde erhalten.

Ausbeute:	184 mg (0,127 mmol, 59 %)
FAB-MS:	m/z 1449 [M+H] ⁺
ESI-MS	m/z 1471 [M+Na] ⁺
HR-ESI-TOF [M+Na] ⁺	m/z 1471,41052
Gemessen	m/z 1471,40911

IR (signifikante Banden): 1673 (s, ν CO, Amid I), 1528 cm^{-1} (s, δ NH, Amid II).

Umsetzung in DMF

0,3 g (0,2 mmol) des Liganden **33** werden in 20 ml wasserfreiem DMF unter inerten Bedingungen vorgelegt. Dazu werden 39 mg (0,2 mmol) Kupfer(II)-acetat, gelöst in 10 ml wasserfreiem DMF, langsam zugetropft und die Reaktionsmischung 12 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Methanol am Vakuum entfernt. Ein blau-violetter Feststoff wurde erhalten.

(38-H₂)Cu (70)

Zunächst wurden 500 mg (0,5 mmol) **38** in wasserfreiem Methanol unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Es bildet sich zunächst ein Gel. Es wird so viel DCM hinzugefügt bis der Ligand vollständig in Lösung gegangen ist. Hierzu wird eine Lösung aus 85 mg (0,5 mmol) Kupfer(II)acetat Monohydrat in 10 ml Methanol langsam zugetropft. Es erfolgt sofort ein Farbumschlag der Lösung nach violett. Die Reaktionsmischung wird noch für weitere 12 h bei RT gerührt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel entfernt und der Feststoff mit 5 ml wasserfreiem Acetonitril gewaschen.

Ausbeute: 119 mg (0,103 mmol, 22 %)

FAB-MS: 1155 [M+H]⁺

HR EIS-TOF-MS [M+Na]⁺ m/z 1177,25442

Gemessen m/z 1177,25313

IR (signifikante Banden): 1673 (s, ν CO, Amid I), 1533 cm^{-1} (s, δ NH, Amid II).

Umsetzung von Ligand (52) mit Kupfer(II)acetat

Zu einer Lösung aus 250 mg (0,3 mmol) des Liganden **52** in 20 ml wasserfreiem Methanol werden unter interten Bedingungen werden 55 mg (0,3 mmol) Kupfer(II)acetat Monohydrat gelöst in 20 ml wasserfreiem Methanol gegeben. Es erfolgt sofort ein Farbumschlag nach grün. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Es konnte ausschließlich das Edukt **53** massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

4.8.5 Umsetzungen mit Zink(II)-Salzen

{*N,N'*-Bis[1-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]pyridin-2,6-dicarboxamid}zink(II)dichlorid (**71**)

200 mg (0,21 mmol) des Liganden **27** werden in 10 ml wasserfreiem DMF unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Hierzu werden 31 mg (0,23 mmol) Zink(II)chlorid gelöst in 5 ml wasserfreiem DMF gegeben. Die Reaktionslösung wird 72 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und man erhält einen farblosen Feststoff.

$[\alpha]_D^{20}$: (c = 1.0, CHCl₃)

FAB-MS: m/z 1088 [M+H]⁺, 1050 [M-Cl]⁺

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ = 9.48 (bs, 2 H, -NH-), 8.39-8.36 (m, 4 H, *H*-Triazol, *H*-arom.), 8.27 (t, J = 7.7 Hz, *H*-arom.), 6.27 (d, 2 H, J_{1,2} = 9.1 Hz, *H*-1), 5.61 (t, 2 H, J_{2,3} = 9.3 Hz, *H*-2), 5.53 (t, 2 H, J_{3,4} = 9.5 Hz, *H*-3), 5.28 (t, 2 H, J_{4,5} = 9.7 Hz, *H*-4), 4.80-4.79 (m, 4 H, -CH₂-), 4.35 (ddd, 2 H, J_{5-6a} = 5.1 Hz, J_{5,6b} = 2.3 Hz, *H*-5), 4.27-4.17 (m, 4 H, *H*-6a, *H*-6b), 2.03, 1.97, 1.95, 1.79 (3 s, 24 H, -CH₃).

¹³C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d₆): δ = 170.7, 170.2, 170.0, 169.4 (4 C, -CO-CH₃), 164.0 (-CO-NH-), 149.3 (C-arom.), 146.6 (C-Triazol), 140.8 (C-arom.), 125.8 (C-arom.), 123.7 (C-Triazol), 86.3 (C-1), 75.5 (C-5), 73.3 (C-3), 71.3 (C-2), 68.7 (C-4), 62.6 (C-6), 36.8 (-CH₂-), 20.6, 20.6, 20.5, 20.2 (4 C, -CH₃).

{*N,N'*-Bis[1-(2'-ethyl-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]pyridin-2,6-dicarboxamid}Zink(II)diperchlorat (72)

100 mg (0,09mmol) des Liganden **28** werden in 0,5 ml Methanol- d_4 gelöst. Hierzu werden 4 Portionen von je 8,6 mg Zink(II)perchlorat in jeweils 100 μ l Methanol- d_4 gelöst und zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird nach jeder Zugabe 6 min unter Rückfluss erhitzt und anschließend ein ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen.

4.9 Synthese der Verbindungen aus Kapitel 3.2

***N,N'*-Di(prop-2-ynyl)-2,6-pyridindialdimin (74)**

300 mg (2,2 mmol) 2,6-Pyridindicarboxamid (**73**) werden in 15 ml Wasser suspendiert. Zur Suspension werden langsam 290 μ l (4,6 mmol) Propargylamin (**22**) getropft. Es bildet sich eine farblose Lösung und nach 2 Minuten beginnt ein farbloser Feststoff auszufallen. Die Reaktionslösung wird 12 h bei RT gerührt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und der Rückstand mit 30 ml Wasser gewaschen. Das Produkt konnte ohne weitere Aufreinigung analysenrein als amorpher Feststoff erhalten werden.

Ausbeute:	377 mg (1,8 mmol, 84 %)
FT-ICR-MS [M+H] ⁺	m/z 232,084518
Gemessen	m/z 232,084587
EA ber. für C ₁₃ H ₁₁ N ₃	C 74,62 H 5,30 N 20,08
Gefunden	C 74,84 H 5,36 N 19,98

^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 8.61 (s, 2 H, -HCN-), 8.04-7.96 (m, 3 H, H-arom.), 4.60 (t, 4 H, J = 2.1 Hz, -CH₂-), 3.53 (t, 2 H, -CCH).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, DMSO- d_6): δ = 162.3 (-HCN-), 153.7 (C-arom.), 138.1 (C-arom.), 122.2 (C-arom.), 79.2 (-CCH), 78.6 (-CCH), 46.6 (-CH₂-).

***N,N'*-Di(prop-2-ynyl)-isophthalaldimin (76)**

500 mg (3,7 mmol) Isophthalaldehyd (**75**) werden in Wasser gelöst. Zur Lösung werden unter Rühren vorsichtig 525 μl (8,2 mmol) Propargylamin (**22**) zugetropft. Nach 12 Stunden bei RT wird der entstandene Feststoff abfiltriert und der Rückstand mit 20 ml Wasser gewaschen. Das gewünschte Produkt konnte analysenrein erhalten werden.

Ausbeute: 320mg (1,53 mmol, 41 %)

FAB-MS: m/z 209 [M+H]⁺

FT-ICR-MS [M+H]⁺ m/z 209,10732

Gemessen m/z 209,10729

EA ber. für C₁₄H₁₂N₂ C 80,75 H 5,81 N 13,45

Gefunden C 80,63 H 5,85 N 13,62

^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 8.60 (s, 2 H, -HCN-), 8.17 (s, 1 H, H-arom.), 7.88-7.86 (m, 2 H, H-arom.), 7.56 (t, 1 H, H-arom.), 4.51 (t, 4 H, -CH₂-), 3.46 (t, 2 H, -CCH).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, DMSO- d_6): δ = 161.5 (-HCN-), 136.1 (C-arom.), 130.3 (C-arom.), 129.2 (C-arom.), 127.4 (C-arom.), 79.8 (-CCH), 77.5 (-CCH), 46.8 (-CH₂-).

Umsetzung von 75 mit Cyclohexylazid (1)

100 mg (0,72 mmol) 75 werden mit 179 mg (1,44 mmol) Cyclohexylazid (**1**) und 690 μl (4,08 mmol) DIPEA nach AAV1 umgesetzt. Das gewünscht Produkt konnte nicht isoliert werden. Mittels NMR Spektroskopie konnte ausschließlich die Zersetzung der Edukte festgestellt werden.

***N,N'*-Di(cyclohexyl)-2,6-pyridindialdimin (77)**

300 mg (2,2 mmol) **76**, 560 mg (4,4 mmol) Cyclohexylazid (**1**) und 2,5 ml (13,4 mmol) DIPEA werden in 30 ml Toluol gelöst. Hierzu wird eine katalytische Menge $P(OEt)_3CuI^{[170]}$ gegeben. Die Reaktionslösung wird 12 h bei RT gerührt. Der entstandene Feststoff wird anschließend abfiltriert und der Rückstand mit Toluol gewaschen.

Ausbeute: 215 mg (0,99 mmol, 45%)

FT-ICR-MS $[M+H]^+$ m/z 481.279864

Gemessen m/z 481,279409

1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 8.55 (s, 2 H, -HCN-), 8.17 (s, 1 H, *H*-arom.), 8.06 (s, 2 H, *H*-Triazol), 7.85-7.83 (m, 2 H, *H*-arom.), 7.53 (t, 1 H, J = 7.6 Hz, *H*-arom.), 4.81 (s, 4 H, -CH₂-), 4.47-4.40 (m, 2 H, -C₆H₁₁), 2.03-2.01 (m, 4 H, -C₆H₁₁), 1.81-1.63 (m, 10 H, -C₆H₁₁), 1.46-1.35 (m, 4 H, -C₆H₁₁), 1.27-1.16 (m, 2 H, -C₆H₁₁).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, DMSO- d_6): δ = 162.0 (-HCN-), 144.5 (C-Triazol), 136.3 (C-arom.), 130.4 (C-arom.), 129.1 (C-arom.), 127.0 (C-arom.), 121.0 (C-Triazol), 59.0 (C₆H₁₁), 55.3 (-CH₂-), 32.8 (C₆H₁₁), 26.6 (C₆H₁₁), 24.6 (C₆H₁₁).

***N,N'*-Di(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,6-pyridindialdimin (78)**

390 mg (2,8 mmol) 2,6-Pyridindicarboxaldehyd (**73**) werden in möglichst wenig wasserfreiem Methanol gelöst. Zur Lösung werden anschließend 2,0 g (5,76 mmol) 2,3,4,6 Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosylamin (**51**) in vier Portionen zu je 500 mg gegeben. Die Reaktionslösung wird 12 h bei RT gerührt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und mit wenig Methanol nachgewaschen. Das Produkt wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute : 1,98 g (2,49 mmol, 89 %)

Schmelzpunkt	229,2 °C (Methanol)
$[\alpha]_D^{20}$:	-43,4 (c= 1.0, CHCl ₃)
ESI-MS:	794 [M+H] ⁺ , 816 [M+Na] ⁺
EA ber. für C ₃₅ H ₄₃ N ₃ O ₁₈	C 52,96 H 5,46 N 5,29
Gefunden	C 53,07 H 5,19 N 4,99

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.56 (s, 2 H, -NCH-), 8.03 (d, J = 7.76 Hz, H-arom.), 7.80 (t, 1 H, H-arom.), 5.41-5.37 (m, 2 H, H-3), 5.15 (t, 2 H, J_{4,5} = 9.7 Hz, H-4), 5.00-4.97 (m, 4 H, H-1, H-2), 4.31 (dd, 2 H, J_{6a,6b} = 12.4 Hz, H-6a), 4.19 (dd, 2 H, H-6b), 3.90 (ddd, 2 H, J_{5,6a} = 4.7 Hz, J_{5,6b} = 2.0 Hz, H-5), 2.09, 2.06, 2.04, 2.02 (4 s, 24 H, -CH₃).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 170.9, 170.4, 169.6, 169.5 (4 C, -CO-CH₃), 161.6 (-CO-NH-), 153.9 (C-arom.), 137.6 (C-arom.), 123.4 (C-arom.), 92.0 (C-1), 74.0 (C-5), 73.5 (C-3), 72.1 (C-2), 68.6 (C-4), 62.3 (C-6), 20.9, 20.9, 20.8, 20.8 (4 C, -CH₃).

***N,N'*-Di(2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl-β-D-glucopyranosyl)-2,6-pyridindialdimin (79)**

1,0 g (1,85 mmol) 2,3,4,5-Tetra-*O*-benzyl-β-D-glucopyranosylamin (**53**) werden in 45 ml wasserfreiem Methanol gelöst. Hierzu werden 125 mg (0,93 mmol) 2,6-Pyridindicarboxaldehyd (**73**) langsam, in mehreren Portionen zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wird die Lösung 12 h auf 40 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der entstandene Feststoff abfiltriert und mit wenig kaltem Methanol nach gewaschen. Der Ligand fällt analysenrein als amorpher Feststoff an.

Ausbeute :	680 mg (0,58 mmol, 62 %)
$[\alpha]_D^{20}$:	-22,2 (c = 1.0, CHCl ₃)
FAB-MS:	m/z 1178 [M+H] ⁺
FT-ICR-MS [M+Na] ⁺	m/z 1200,533447
Gemessen	m/z 1200,533528
EA ber. für C ₇₅ H ₇₅ N ₃ O ₁₀	C 76,44 H 6,42 N 3,57

Gefunden C 76,35 H 6,33 N 3,81

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.63 (s, 2 H, -N-CH-), 8.10 (d, 2 H, J = 7.76 Hz, *H*-arom.), 7.77 (t, 2 H, *H*-arom.), 7.33-7.12 (m, 40 H, *H*-aromBn), 4.95-4.51 (m, 18 H, -CH₂-Ph, *H*-1), 3.83-3.66 (m, 10 H, *H*-3, *H*-4, *H*-5, *H*-6b, *H*-6a), 3.47 (t, 2 H, $J_{2,3}$ = 8.8 Hz, *H*-2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 162.0 (-CO-NH-), 154.4 (*C*-arom.), 138.7, 138.2, 138.1 (*C*-aromBn) 137.2 (*C*-arom.), 128.6, 128.5, 128.4, 128.1, 128.0, 128.0, 127.9, 127.9, 127.8 (*C*-aromBn), 122.9 (*C*-arom.), 95.5 (*C*-1), 86.0 (*C*-3)*, 83.1 (*C*-2), 78.1 (*C*-4)*, 77.0 (*C*-5)*, 75.9, 75.5, 75.2, 73.6 (-CH₂-Ph), 69.2 (*C*-6).

* = Zuordnungen können vertauscht sein.

Umsetzung von Verbindung 78 mit Eisen(III)chlorid

200 mg (0,25 mmol) des Liganden 78 werden in 20 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst. In einem separaten Reaktionsgefäß werden 41 mg (0,25 mmol) in 8 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst und langsam zum gelösten Liganden getropft. Es erfolgt ein Farbumschlag nach gelb-grün. Die Reaktionslösung wird anschließend 12 h bei RT unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Im ESI Massenspektrum konnte ausschließlich das Edukt detektiert werden.

Umsetzung von Verbindung 78 mit Eisen(II)chlorid

500 mg (0,63 mmol) **78** werden in 25 ml wasserfreiem n-Butanol unter Stickstoffatmosphäre gelöst und unter Rückfluss erwärmt. Zur Reaktionslösung werden 79 mg (0,63 mmol) Eisen(II)chlorid gegeben und die Reaktionsmischung 30 min unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen werden 20 ml wasserfreier Diethylether hinzugefügt und der blaue Feststoff abfiltriert und mit Butanol nachgewaschen. Im ESI-Massenspektrum konnte das Edukt 78 nachgewiesen werden. Beim Lösen

des Feststoffs tritt nach kurzer Zeit eine Verfärbung nach braun-schwarz auf. Der Ligand zersetzt sich.

Umsetzung von Verbindung 78 mit Eisen(II)bromid

250 mg (0,32 mmol) **78** werden in 10 ml wasserfreiem n-Butanol unter Stickstoffatmosphäre gelöst und unter Rückfluss erwärmt. Zur Reaktionslösung werden 73 mg (0,32 mmol) Eisen(II)bromid gegeben und die Reaktionsmischung 20 min unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen werden 15 ml wasserfreier Diethylether hinzugefügt und der blaue Feststoff abfiltriert und mit Butanol nachgewaschen. Im ESI-Massenspektrum konnte das Edukt **78** nachgewiesen werden. Beim Lösen des Feststoffs tritt nach kurzer Zeit eine Verfärbung nach braun-schwarz auf. Der Ligand zersetzt sich.

Umsetzung von Verbindung 78 mit Zink(II)tetrafluoroborat

Zunächst wird eine Lösung aus 250 mg (0,32 mmol) **78** in 10 ml wasserfreiem Acetonitril hergestellt. Hierzu werden 38 mg (0,16 mmol) Zink(II)tetrafluoroborat gegeben und die Reaktionsmischung 3 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Im NMR-Spektrum konnte lediglich Zerbruch des Edukts detektiert werden.

Umsetzung von Verbindung g 79 mit Eisen(II)chlorid

500 mg (0,42 mmol) **79** werden in 10 ml wasserfreiem n-Butanol unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Hierzu werden 54 mg (0,42 mmol) Eisen(II)chlorid gegeben und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten der Reaktionslösung werden 20 ml wasserfreier Diethylether zugegeben. Der blaue Feststoff wird abfiltriert. Es konnte ausschließlich Zerbruch des Edukts detektiert werden.

4.10 Synthese der Verbindungen aus Kapitel 3.3

4-(-2,2'-Bipyridyl)-2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucoopyranosid (83)

1 g (5,8 mmol) 4-Hydroxy-2,2'-bipyridin (**80**) wird mit genau einem Äquivalent NaOH (0,23 g (5,8 mmol)) in 15 ml H₂O gelöst. Zu der Reaktionsmischung werden 0,99 g (5,8 mmol) Silbernitrat, gelöst in 4 ml H₂O, gegeben. Unter Lichtausschluss lässt man die Reaktionsmischung 30 min bei RT stark rühren. Nun wird der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit jeweils 10 ml H₂O und Ethanol gewaschen und über Phosphorpentoxid getrocknet. Man erhält Silber[2,2'-bipyridin]-4-olat (**81**) als orange-braunen Feststoff. Dieser wird ohne weitere Aufarbeitung umgesetzt.

Hierzu werden 2,38 g (5,8 mmol) 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- α -D-glucoopyranosylbromid unter Stickstoff-Atmosphäre in 200 ml wasserfreiem Toluol vorgelegt und mit dem wasserfreiem 4-Hydroxy-2,2'-bipyridin-Silber versetzt. Die Reaktionsmischung wird anschließend 1 h auf 100 °C erhitzt. Danach wird auf RT abgekühlt, das entstandene Silberbromid abfiltriert mit Toluol gewaschen. Anschließend wird das Lösungsmittel des Filtrats am Vakuum entfernt und das Reaktionsprodukt säulenchromatographisch (PE:EE, 1:4) aufgereinigt. Man erhält 4'-(-2,2''-Bipyridyl)-2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucoopyranosid als weißen Feststoff.

Ausbeute:	1,11 g (2,2 mmol, 38%)
$[\alpha]_D^{20}$:	-29.7 (c = 1.0, CHCl ₃)
FAB-MS:	503 [M+H] ⁺
FT-ICR-MS [M+H] ⁺	m/z 525,14797
Gemessen	m/z 525,148222
EA ber. für C ₂₄ H ₂₆ N ₂ O ₁₀	C 57,37 H 5,58 N 5,58
Gefunden	C 57,79 H 5,31 N 5,35

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.61 (dd, 1 H, J = 4,7 Hz, *H*-arom.), 8.50 (d, 1 H, J = 5,6 Hz, *H*-arom.), 8.36 (d, 1 H, *H*-arom.), 8.02 (d, 1 H, *H*-arom.), 7.78 (ddd, 1 H, J = 7,9 Hz, *H*-arom.), 7.29 (m, 1 H, *H*-arom.), 6.88 (dd, 1 H, J = 2,4 Hz, *H*-arom.), 5.39 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ = 7.6 Hz, *H*-1), 5.32-5.29 (m, 2 H, *H*-2, *H*-3), 5.17-5.12 (m, 1 H, *H*-4), 4.24 (dd, 1 H, *H*-6a), 4.16 (dd, 1 H, *H*-6b), 4.03-3.99 (m, 1 H, *H*-5), 2.02, 2.02, 2.01, 1.95 (4s, 12 H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 170.6, 170.2, 169.3, 169.3 (4 C, $\text{C}=\text{O}$), 163.7 (C-arom.), 158.3, 155.4 (2 C, C-arom.), 150.7 (C-arom.), 149.1 (C-arom.), 137.1 (C-arom.), 124.1 (C-arom.), 121.4 (C-arom.), 112.2 (C-arom.), 108.1 (C-arom.), 97.1 (C-1), 72.7 (C-3), 72.4 (C-5), 71.0 (C-2), 68.2 (C-4), 61.9 (C-6), 20.7, 20.6, 7 (4 C, CH_3).

[(2,3,4,6-Tetra-*O*-benzyl- β -D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl]pyridin (85)

490 μl (4,85 mmol) 2-Ethynylpyridin (**84**) und 2,74 g (4,85 mmol) 2,3,4,6-Tetra-*O*-benzyl- β -D-glucopyranosylazid (**15**) werden in 80 ml *tert*-Butanol gelöst. In einem separaten Reaktionsgefäß werden 302 mg (1,21 mmol) Kupfer(II)sulfat * 6 H_2O in 20 ml Wasser gelöst und 480 mg (2,43 mmol) Natriumascorbat zugegeben. Die wässrige Lösung wird zur Reaktionslösung zugegeben und bei 40 °C für 24 Stunden gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in 150 ml DCM aufgenommen. Die Lösung wird zuerst dreimal mit je 80 ml Wasser, 2-mal mit 80 ml 1M EDTA-Lösung und nochmals 1-mal mit 80 ml Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und der Feststoff aus Ethanol umkristallisiert. Das Produkt konnte als farbloser kristalliner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:	2,43 g (3,63 mmol, 75 %)
Schmelzpunkt	165,4 °C (Ethanol)
$[\alpha]_D^{20}$:	- 39.3 (c = 1.0, CHCl_3)

FAB-MS:	m/z 669 [M+H] ⁺
FT-ICR-MS [M+Na] ⁺	m/z 691,289092
Gemessen	m/z 691,289110
EA ber. für C ₄₁ H ₄₀ N ₄ O ₅	C 73.63 H 6,03 N 8,38
Gefunden	C 73,63 H 6,07 N 8,49

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.64 (m, 1 H, *H*-arom.), 8.32 (s, 1 H, *H*-Triazol), 8.25 (d, 1 H, *J* = 7.8 Hz, *H*-arom.), 7.84-7.80 (m, 1 H, *H*-arom.), 7.37-7.26 (m, 14 H, *H*-arom., -aromBn), 7.24-7.21 (m, 2 H, *H*-aromBn), 7.19-7.10 (m, 3 H, *H*-aromBn), 7.03-7.01 (m, 2 H, *H*-aromBn), 5.71 (d, 1 H, *H*-1), 4.99-90 (m, 3 H, -CH₂-Ph), 4.68-4.51 (m, 4 H, -CH₂-Ph), 4.19 (d, 1 H, -CH₂-Ph), 4.09 (t, 1 H, *J*_{2,3} = 8.8 Hz, *H*-2), 3.93-3.85 (2 H, *H*-3*, *H*-4*), 3.79-3.75 (m, 3 H, *H*-5*, *H*-6b*, *H*-6a*).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 150.1 (C-arom.), 149.6 (C-arom.), 148.7 (C-Triazol), 138.2 (C-aromBn), 137.9 (C-aromBn), 137.9 (C-aromBn), 137.0 (C-aromBn), 136.9 (C-arom.), 128.6 (C-aromBn), 128.5 (C-aromBn), 128.4 (C-aromBn), 128.3 (C-aromBn), 128.1 (C-aromBn), 128.0 (C-aromBn), 128.0 (C-aromBn), 128.0 (C-aromBn), 127.9 (C-aromBn), 127.9 (C-aromBn), 127.8 (C-aromBn), 123.1 (C-arom.), 121.3 (C-arom.), 120.5 (C-Triazol), 87.8 (C-1), 85.5 (C-3)*, 81.1 (C-2), 78.2 (C-4)*, 77.4 (C-5)*, 75.9 (-CH₂-Ph), 75.3 (-CH₂-Ph), 75.1 (-CH₂-Ph), 73.7 (-CH₂-Ph), 68.5 (C-6).

* = Zuordnungen können vertauscht sein.

[(2,3,4-Tri-O-acetyl-6-trityl-β-D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl]pyridin (86)

In 200 ml *tert*-Butanol werden 490 µl (4,85 mmol) **84** und 2,78 g (4,85 mmol) **9** gelöst. Dazu gibt man eine Lösung aus 302 mg (1,2 mmol) Kupfer(II)sulfat * 6 H₂O und 480 mg (2,43 mmol) Natriumascorbat in 20 ml Wasser. Die Reaktionslösung wird 48 h bei 40 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in DCM

aufgenommen. Die Lösung wird zuerst dreimal mit je 80 ml Wasser, 2-mal mit 80 ml 1M EDTA-Lösung und nochmals 1-mal mit 80 ml Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und der Feststoff aus Ethanol umkristallisiert. Das Produkt konnte als farbloser kristalliner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:	2,82 g (4,17mmol, 86 %)
Schmelzpunkt	193° C (Ethanol)
$[\alpha]_D^{20}$:	+15.7 (c = 1.0, CHCl ₃)
FAB-MS:	m/z 677 [M+H] ⁺ , 699 [M+Na] ⁺
FT-ICR-MS [M+Na] ⁺	m/z 699,242535
Gemessen	m/z 699,241896
EA ber. für C ₃₈ H ₃₆ N ₄ O ₈	C 67,44 H 5,36 N 8,28
Gefunden	C 67,50 H 5,44 N 8,30

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.60 (d, 1 H, J = 4.3 Hz, *H*-arom.), 8.44 (s, 1 H, *H*-Triazol), 8.15 (d, 1 H, J = 7.92 Hz, *H*-arom.), 7.79-7.74 (m, 1 H, *H*-arom.), 7.41-7.35 (m, 6 H, *H*-aromTrt), 7.27-7.17 (m, 10 H, *H*-aromTrt, *H*-arom.), 5.90 (d, 1 H, J_{1,2} = 9.2 Hz, *H*-1), 5.49-5.44 (m, 1 H, *H*-2), 5.41-5.36 (m, 2 H, *H*-3, *H*-4), 3.89 (ddd, J_{5,6b} = 4.4 Hz, J_{5,6a} = 2.1 Hz, *H*-5), 3.37 (dd, 1 H, J_{6a,6b} = 10.9 Hz, *H*-6a), 3.16 (dd, 1 H, *H*-6b), 2.01, 1.88, 1.78 (3 s, 9 H, -CH₃).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 170.3, 169.0, 169.0 (3 C, CO), 149.8 (C-arom.), 149.8 (C-arom.), 149.2 (C-Triazol), 143.4 (C-aromTrt), 136.9 (C-arom.), 128.8 (C-aromTrt), 128.0 (C-aromTrt), 127.3 (C-aromTrt), 123.2 (C-arom.), 120.4 (C-Triazol), 120.4 (C-arom.), 87.0 (-C-Ph₃), 86.3 (C-1), 77.3 (C-5), 73.1 (C-3)*, 71.0 (C-2), 68.2 (C-4)*, 61.9 (C-6), 20.7, 20.5, 20.4 (3 C, -CH₃).

* = Zuordnungen können vertauscht sein.

2,6-Bis[1-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-1H-1,2,3-triazol-4'-yl]pyridin (88)

1,3 g (3,5 mmol) 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosylazid (**4**) und 210 mg (1,7 mmol) 2,6-Bis(ethinyl)pyridin (**87**) werden in 10 ml *tert*-Butanol vorgelegt. Dazu werden 171 mg (0,7 mmol) Kupfer(II)sulfat * 6 H₂O und 274 mg (1,4 mmol) Natriumascorbat gelöst in 10 ml Wasser zugegeben. Anschließend gibt man 100 ml einer 1:1 Mischung aus *tert*-Butanol und Wasser zu und rührt die Reaktionslösung bei 40 °C. Nach DC-Kontrolle (PE:EE, 1:1) wird mit 100 ml Wasser verdünnt und dreimal mit je 100 ml DCM extrahiert. Nach Trocknen über MgSO₄, wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (PE:EE, 1:2) aufgereinigt und aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält das Produkt als weißen kristallinen Feststoff.

Ausbeute:	920 mg (1,05 mmol, 62 %)
Schmelzpunkt	268 °C (Ethanol)
$[\alpha]_D^{20}$:	-81,1(c = 1.0, CHCl ₃)
FAB-MS:	m/z 874 [M+H] ⁺
EA ber. für C ₃₇ H ₄₃ N ₇ O ₁₈	C 50,86 H 4,96 N 11,22
Gefunden	C 51,08 H 4,91 N 11,13

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.45 (s, 2 H, *H*-Triazol), 8.10 (d, 2 H, J = 7.8 Hz, *H*-arom.), 7.87 (t, 2 H, J = 7.8 Hz, *H*-arom.), 5.96 (d, 2 H, J_{1,2} = 9.4 Hz, *H*-1), 5.60 (t, 2 H, J_{2,3} = 9.5 Hz, *H*-2), 5.46 (t, 2 H, J_{3,4} = 9.4 Hz, *H*-3), 5.30 (t, 2 H, J_{4,5} = 9,8 Hz, *H*-4), 4.34 (dd, 2 H, J_{6a,6b} = 12.6 Hz, *H*-6a), 4.18 (dd, 2 H, *H*-6b), 4.05 (ddd, 2 H, J_{5,6a} = 5.2 Hz, J_{5,6b} = 2.0 Hz, *H*-5), 2.10, 2.09, 2.05, 1.90 (4 s, 24 H, -CH₃).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 170.7, 170.1, 169.5, 169.1 (4 C, CO), 149.5 (C-arom.), 149.0 (C-Triazol), 137.9 (C-arom.), 120.8 (C-Triazol), 119.9 (C-arom.), 86.0 (C-1), 75.4 (C-5), 72.9 (C-3), 70.5 (C-2), 68.0 (C-4), 61.8 (C-6), 20.8, 20.7, 20.3 (4 C, -CH₃).

2,6-Bis[1-(2,3,4,6-tetra-O-benzyl- β -D-glucoopyranosyl)-1H-1,2,3-triazol-4'-yl]pyridin (89)

Eine Lösung aus 213 mg (1,7 mmol) 2,6-Bis(ethinyl)pyridin (**87**) und 2 g (3,5 mmol) **6** in 100 ml *tert*-Butanol wird hergestellt. Hierzu wird eine Lösung aus 175 mg (0,7 mmol) Kupfer(II)sulfat * 6 H₂O und 277 mg (1,4 mmol) Natriumascorbat gelöst in 10 ml Wasser gegeben. Die Reaktionslösung wird 48 h bei 40 °C gerührt. Nachdem die DC-Kontrolle (PE:EE, 1:1) vollständigen Umsatz anzeigt wird das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird mit 100 ml Wasser aufgenommen und dreimal mit je 100 ml Wasser, einmal mit 100 ml 1 M EDTA-Lösung und nochmals mit 100 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (PE:EE, 1:2) aufgereinigt. Man erhält ein farbloses Öl.

Ausbeute: 1,3 g (1.04 mmol, 61 %)

$[\alpha]_D^{20}$: -60,2 (c = 1.0, CHCl₃)

HR-ESI-TOF [M+H]⁺ m/z 1258,56482

Gemessen m/z 1258,56378

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.24 (s, 2 H, *H*-Triazol), 8.11 (d, 2 H, J = 7.8 Hz, *H*-arom.), 7.82 (t, 1 H, J = 7.8 Hz, *H*-arom.), 7.31-6.91 (m, 40 H, *H*-aromBn), 5.67 (2 H, J_{1,2} = 9.0 Hz, *H*-1), 4.95-4.84 (m, 6 H, -CH₂-Ph), 4.61 (d, 2 H, -CH₂-Ph), 4.63-4.45 (m, 6 H, -CH₂-Ph), 4.16 (d, 2 H, -CH₂-Ph), 4.08-4.04 (m, 2 H, *H*-2), 3.89-3.82 (m, 4 H, *H*-3, *H*-4), 3.76-3.67 (m, 6 H, *H*-5, *H*-6a, *H*-6b).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 149.6$ (C-arom.), 148.6 (C-Triazol), 138.2 (C-arom.), 137.8 (C-arom.), 137.7 (C-arom.), 136.8 (C-arom.), 128.5 (C-arom.), 128.5 (C-arom.), 128.5 (C-arom.), 128.4 (C-arom.), 128.0 (C-arom.), 127.9 (C-arom.), 127.9 (C-arom.), 127.8 (C-arom.), 127.7 (C-arom.), 121.5 (C-Triazol), 119.4 (C-arom.), 87.8 (C-1), 85.6 (C-3)*, 80.5 (C-2), 78.1 (C-5), 77.3 (C-4)*, 75.8 (- CH_2 -Ph), 75.2 (- CH_2 -Ph), 74.8 (- CH_2 -Ph), 73.6 (- CH_2 -Ph), 68.4 (C-6).

* = Zuordnungen können vertauscht sein.

[83(bipy)₂Ru](PF₆)₂ (90)

Eine Lösung von 151 mg (0,3 mmol) **83** und 150 mg cis-Ru[bipy]₂Cl₂*2 H₂O in 25 ml 70 % Ethanol / Wasser wird 8 h unter Stickstoffatmosphäre auf 80 °C erhitzt. Anschließend wird das Ethanol am Vakuum entfernt und die Reaktionslösung 2 h bei RT gerührt. Die wässrige Reaktionslösung wird filtriert und das Filtrat wird mit so viel gesättigter wässriger NH₄PF₆-Lösung versetzt bis kein weiterer Feststoff mehr ausfällt. Der orange-rote Feststoff wird abfiltriert und mit je 50 ml kaltem Wasser und Diethylether gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 307 mg (0,26 mmol, 85 %)

$[\alpha]_D^{20}$: (c = 1.0, CHCl_3)

EA ber. für C₄₄H₄₂F₁₂N₆O₁₀P₂Ru C 43,83 H 3,51 N 6,97

Gefunden C 43,58 H 3,45 N 6,65

^1H -NMR (250 MHz, DMSO-d₆): $\delta = 8.87$ -8.81 (m, 5 H, H-arom.), 8.44 (d, 1 H, J = 2.5 Hz, H-arom.), 8.19-8.13 (m, 5 H, H-arom.), 7.88-7.84 (m, 1 H, H-arom.), 7.77-7.72 (m, 5 H, H-arom.), 7.57-7.52 (m, 6 H, H-arom.), 7.25-7.16 (m, 1 H, H-arom.), 5.94-5.86 (2 d, 1 H, H-1), 5.46-5.33 (m, 1 H, H-3), 5.21-5.02 (m, 2 H, H-2, H-4), 4.35-4.28 (m, 1 H, H-5), 4.24-4.02 (m, 2 H, H-6b, H-6a), 2.02, 2.01, 1.98, 1.92, 1.78 (5 s, 12 H, CH₃).

^{13}C -NMR (62.5 MHz, DMSO- d_6): δ = 169.8, 169.7, 169.5, 169.2, 169.2, 169.0 (-CO-), 163.2 (C-arom.), 163.1 (C-arom.), 157.9 (C-arom.), 156.7 (C-arom.), 156.5 (C-arom.), 156.4 (C-arom.), 156.2 (C-arom.), 152.1 (C-arom.), 151.2 (C-arom.), 137.8 (C-arom.), 128.0 (C-arom.), 127.7 (C-arom.), 124.6 (C-arom.), 124.3 (C-arom.), 115.1 (C-arom.), 114.7 (C-arom.), 113.0 (C-arom.), 96.0, 95.6 (C-1), 71.8 (C-2)*, 71.2, 71.2 (C-3)*, 70.1 (C-4)*, 67.6, 67.5 (C-5)*, 61.3, 61.2 (C-6), 20.3, 20.3, 20.2, 20.2 (-CH₃).

* = Zuordnungen können vertauscht sein.

[**91(bipy)₂Ru**](PF₆)₂ (**92**)

137 mg (0,3 mmol) 4-Pyridin-2-yl-1-(2',3',4',6'-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-1,2,3-triazol (**91**)^[123] und 150 mg *cis*-Ru[bipy]₂Cl₂*2 H₂O werden in 25 ml 70 % Ethanol/Wasser gelöst. Die Reaktionslösung wird 12 h auf 80 °C erhitzt. Anschließend wird das Ethanol am Vakuum entfernt und die wässrige Reaktionslösung weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert und das Filtrat mit so viel gesättigter wässriger NH₄PF₆-Lösung versetzt bis kein weiterer Feststoff mehr ausfällt. Der orange-rote Feststoff wird abfiltriert und mit 50 ml kaltem Wasser und 20 ml wasserfreiem Ether gewaschen und getrocknet.

Ausbeute:	236 mg (0,2mmol, 67 %)
$[\alpha]_D^{20}$:	(c = 1.0, CHCl ₃)
FAB-MS:	m/z 1035 [M-PF ₆] ⁺
FT-ICR-MS [M+PF ₆] ⁺	m/z 1035,161171
Gemessen	m/z 1035,161126
EA ber. für C ₄₁ H ₄₀ F ₁₂ N ₈ O ₉ P ₂ Ru	C 41,75 H 3,42 N 9,50
Gefunden	C 41,92 H 3,41 N 9,20

^1H -NMR (250 MHz, DMSO- d_6): δ = 9.75, 9.69 (2 s, 1 H, *H*-Triazol), 8.86-8.75 (m, 4 H, *H*-arom.), 8.83-8.36 (m, 1 H, *H*-arom.), 8.23-8.10 (m, 5 H, *H*-arom.), 7.88-7.44 (m, 10 H, *H*-arom.), 6.43-6.35 (bd, 1 H, *H*-1),

5.54-5.47 (m, 1 H, *H*-3), 5.54-5.27 (m, 1 H, *H*-2), 5.19-5.14 (m, 1 H, *H*-4), 4.37-4.29 (m, 1 H, *H*-5), 4.25-4.07 (m, 2 H, *H*-6b, *H*-6a), 2.03, 2.01, 2.01, 1.99, 1.98, 1.93, 1.80, 1.32 (8 s, 12 H, -CH₃).

¹³C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d₆): δ = 170.0, 170.0, 169.4, 169.4, 169.3, 169.3, 169.3, 168.0 (-CO-), 157.1 (C-arom.), 157.0 (C-arom.), 156.8 (C-arom.), 156.7 (C-arom.), 156.6 (C-arom.), 156.4 (C-arom.), 151.8 (C-arom.), 151.6 (C-arom.), 151.4 (C-arom.), 15.8 (C-arom.), 149.8 (C-Triazol), 149.7 (C-Triazol), 148.0 (C-arom.), 138.5 (C-arom.), 138.2 (C-arom.), 138.0 (C-arom.), 137.8 (C-arom.), 127.9, (C-arom.), 127.6 (C-arom.), 127.3 (C-arom.), 127.2 (C-arom.), 126.7 (C-arom.), 125.2 (C-arom.), 125.0 (C-Triazol), 125.0 (C-Triazol), 124.6 (C-arom.), 124.5 (C-arom.), 124.3 (C-arom.), 124.2 (C-arom.), 123.9 (C-arom.), 123.2 (C-arom.), 123.0 (C-arom.), 85.1, 85.1 (C-1), 73.8, 73.7 (C-5), 71.2, 71.1 (C3), 70.9, 70.6 (C-2), 67.2 (C-4), 61.6, 61.5 (C-5), 20.5, 50.5, 20.3, 20.2, 20.2, 20.1, 19.5 (-CH₃).

[93(bipy)₂Ru](PF₆)₂ (94)

156 mg (0,3 mmol) 2-(4-(2-Pyridyl)-1,2,3-triazol-1-yl)ethyl-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-β-D-glucopyranosid (**93**)^[110] und 150 mg (0,3 mmol) *cis*-Dichlorbis(2,2'-bipyridin)ruthenium(II) Dihydrat werden in 30 ml 70 % Ethanol/Wasser gelöst. Die Reaktionslösung wird 8 h auf 80 °C erhitzt. Anschließend wird das Ethanol am Vakuum entfernt und die wässrige Reaktionslösung weiterer 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert und das Filtrat mit so viel gesättigter wässriger NH₄PF₆-Lösung versetzt bis kein weiterer Feststoff mehr ausfällt. Der orange-rote Feststoff wird abfiltriert und mit 50 ml kaltem Wasser und 20 ml wasserfreiem Ether gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 275 mg (0,225 mmol, 76 %)

[α]_D²⁰: (c = 1.0, CHCl₃)

FAB-MS:	m/z 1079 [M-PF ₆] ⁺
FT-ICR-MS [M-PF ₆] ⁺	m/z 1079,187268
Gemessen	m/z 1079,187480
EA ber. für C ₄₃ H ₄₄ F ₁₂ N ₈ O ₁₀ P ₂ Ru	C 42,20 H 3,62 N 9,16
Gefunden	C 42,02 H 3,79 N 8,99

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 9.28, 9.27 (2 s, 1 H, *H*-Triazol), 8.87-8.76 (m, 4 H, *H*-arom.), 8.39-8.36 (m, 1 H, *H*-arom.), 8.24-8.10 (m, 5 H, *H*-arom.), 7.89-7.76 (m, 4 H, *H*-arom.), 7.65-7.55 (m, 4 H, *H*-arom.), 7.49-7.43 (m, 2 H, *H*-arom.), 5.29-5.18 (m, 1 H, *H*-3), 4.95-4.63 (m, 5 H, *H*-1, *H*-2, *H*-4, -CH₂-), 4.17-3.89 (m, 5 H, *H*-5, *H*-6a, *H*-6b, -CH₂-), 2.0, 1.99, 1.95, 1.94, 1.85, 1.74, 1.73 (-CH₃).

¹³C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d₆): δ = 170.0, 169.9, 159.6, 159.6, 169.3, 169.3, 169.0, 168.9 (-CO-), 157.2 (C-arom.), 156.9 (C-arom.), 156.8 (C-arom.), 156.8 (C-arom.), 156.7 (C-arom.), 156.6 (C-arom.), 151.8 (C-arom.), 151.5 (C-arom.), 151.4 (C-arom.), 150.3 (C-arom.), 146.9 (C-Triazol), 138.4 (C-arom.), 137.9 (C-arom.), 137.7 (C-arom.), 127.7 (C-arom.), 127.11 (C-Triazol), 126.7 (C-arom.), 126.6 (C-arom.), 126.3 (C-arom.), 124.5 (C-arom.), 124.2 (C-arom.), 123.8 (C-arom.), 122.5 (C-arom.), 99.4, 99.0 (C-1), 71.9, 71.7 (C-3), 70.7 (C-5)*, 70.5 (C-2), 68.4, 68.4 (C-4), 68.0, 66.7 (-O-CH₂-)*, 61.6, 61.5 (C-6)*, 51.8 (-O-CH₂-CH₂-), 20.5, 20.4, 20.3 20.3 (-CH₃).

* = Zuordnungen können vertauscht sein.

Terpyridin-{2,6-Bis[1-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl]pyridin}-ruthenium(II)-hexafluorophosphat (96)

0,5 g (6 mmol) 2,6-Bis-1-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-pyridin (**88**) werden in 60 ml abs. Methanol gelöst. Nach Zugabe von 0,25 g (6 mmol) Ru(tpy)Cl₃^[161] (**89**) färbt sich die Lösung rot. Nun werden 20 Tropfen *N*-Ethylmorpholin hinzugegeben und 24 h

unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wird heiß abfiltriert, mit 0,5 g Ammoniumhexafluorophosphat versetzt und 30 min bei RT gerührt. Das Produkt wird durch Zugabe von H₂O gefällt, abfiltriert und dreimal mit je 20ml H₂O gewaschen. Man erhält Terpyridin-{2,6-Bis[1-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazo-4-yl]pyridin}-ruthenium(II)-hexafluorophosphat (**96**) als orangenen Feststoff.

Ausbeute: 0,5 g (3,5 mmol; 62%)

$[\alpha]_D^{20}$: (c = 1.0, CHCl₃)

FT-ICR-MS [M-PF₆]⁺ m/z 1353,231036

Gemessen m/z 1353,231799

EA ber. für C₅₂H₅₄F₁₂N₁₀O₁₈P₂Ru C 41,69 H 3,68 N 9,35

Gefunden C 41,55 H 3,82 N 9,02

¹H-NMR (400 MHz, DMSO): δ = 9.65 (s, 2 H, *H*-Triazol), 8.99 (d, 2 H, J = 8,1 Hz, *H*-arom.), 8.79 (d, 2 H, J = 8.1 Hz, *H*-arom.), 8.62-8.60 (m, 2 H, *H*-arom.), 8.54-8.49 (m, 2 H, *H*-arom.), 8.10-8.07 (m, 2 H, *H*-arom.), 7.53-7.51 (m, 2 H, *H*-arom.), 7.38-7.34 (m, 2 H, *H*-arom.), 6.19 (d, 2 H, J_{1,2} = 9.0 Hz, *H*-1), 5.37 (t, 2 H, *H*-3), 5.21 (t, 2 H, *H*-2), 5.09 (t, 2 H, *H*-4), 4.22-4.18 (m, 2 H, *H*-5), 4.11-3.99 (m, 4 H, *H*-6b, *H*-6a), 1.97, 1.94, 1.89, 1.12 (4 s, 24 H, -CH₃).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 170.0, 169.5, 169.3 167.9 (-CO-), 157.7 (C-arom.), 155.9 (C-arom.), 152.9 (C-arom.), 150.1 (C-arom.), 148.5 (C-Triazol), 138.7 (C-arom.), 128.0 (C-Triazol), 125.3 (C-arom.), 124.5 (C-arom.), 123.4 (C-arom.), 121.8 (C-arom.), 85.9 (C-1), 73.8 (C-5), 71.1 (C-3), 70.1 (C-2), 67.1 (C-4), 61.5 (C-6), 20.5, 20.3, 20.1, 19.1 (-CH₃).

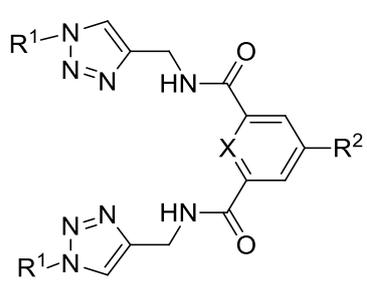
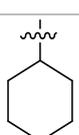
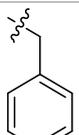
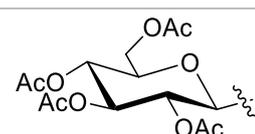
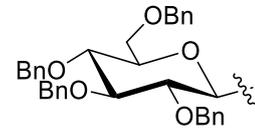
5 Zusammenfassung

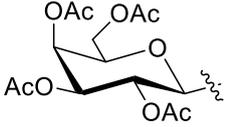
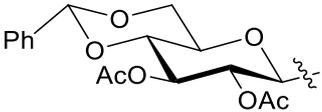
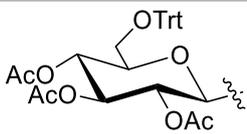
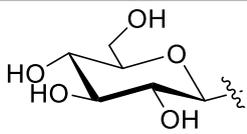
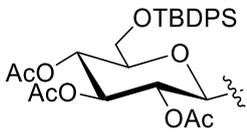
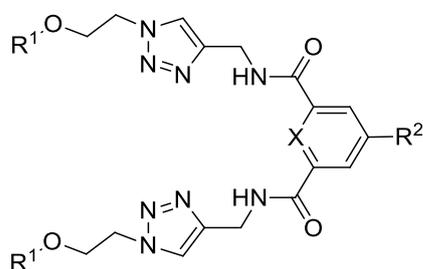
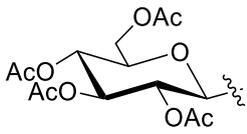
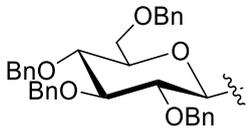
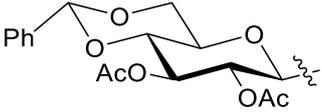
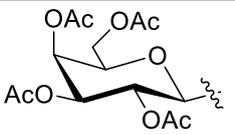
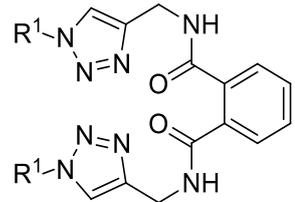
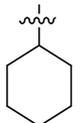
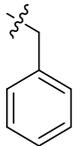
Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines modularen Systems zur Synthese von Kohlenhydrat-Clustern unter Verwendung der kupferkatalysierten 1,3-dipolaren-Cycloaddition als Methode zur Verknüpfung der Kohlenhydrate (Glucose und Galactose) mit dem Komplexrückgrat.

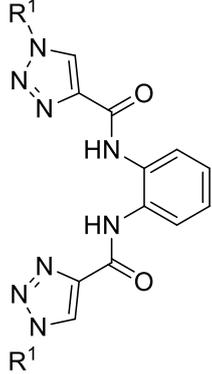
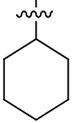
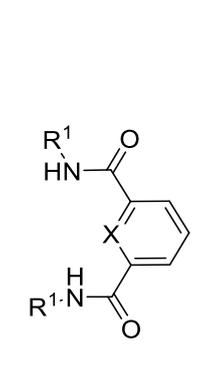
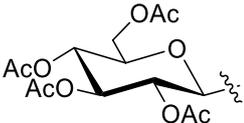
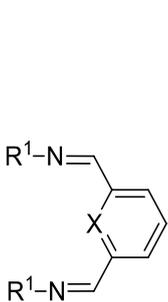
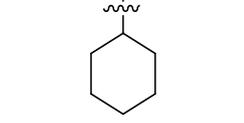
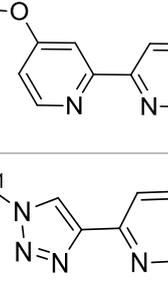
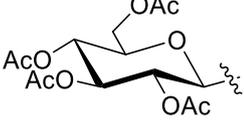
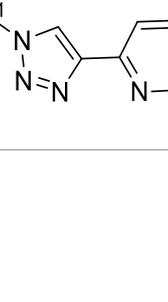
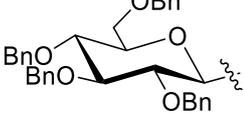
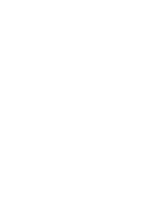
Dabei wurde zunächst aus den drei Rückgratsystemen Dicarboxamid, Bisimino und Pyridin-Triazol folgende Kohlenhydratkomplex-Bibliothek aufgebaut (Tabelle 22).

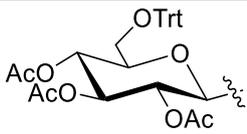
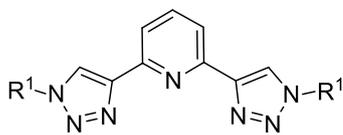
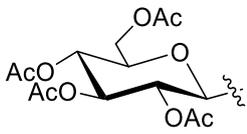
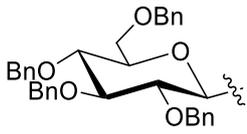
Aus der großen Anzahl der dargestellten Komplexliganden und verschiedenen Übergangsmetallsalzen konnten mehrere Kohlenhydrat-Metallkomplexe erfolgreich aufgebaut und charakterisiert werden (Tabelle 23).

Tabelle 22: Übersicht der dargestellten Komplexliganden.

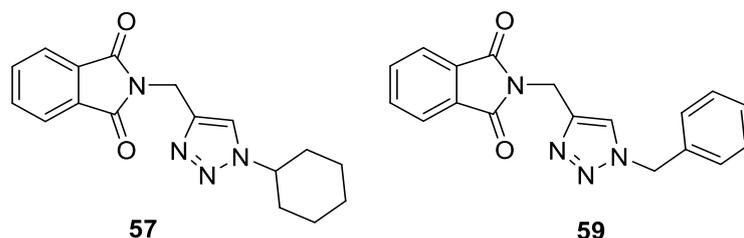
	R¹	R²	X	Verb.
		H	N	25
		H	C-H	40
		H	N	26
		H	C-H	41
		O-BN	N	38
			H	N
	H		C-H	43

		H	N	35
		H	N	31
		H	N	33
		H	N	37
		H	N	34a, 34b
		O-Bn	N	39
		H	N	30
		H	N	32
		H	N	36
		-	-	44
		-	-	45

		-	-	48
		-	-	49
		-	N	52,
		-	N	54
		-	N	56
		-	C-H	77
		-	N	78
		-	N	79
		-	-	83
		-	-	85

				86
		-	-	88
		-	-	89

Bei der Umsetzung der Liganden mit Phthalsäurerückgrat **44** und **45** konnte keine Komplexierung mit unterschiedlichen Übergangsmetallsalzen (ZnCl_2 , $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{OAc})_2$) erreicht werden. Stattdessen wurden die entsprechenden Phthalimide **57** und **59** erhalten.



Damit haben sich die Verbindungen mit dem Phthalsäurerückgrat als einzige der gewählten Vertreter der Carboxamid-Liganden als ungeeignet zum Aufbau für diese Art Kohlenhydrat-Cluster erwiesen.

Die systematische Umsetzung der anderen Dicarboxamidliganden mit verschiedenen Übergangsmetallsalzen (Tabelle 23) konnte zeigen, dass sich durch die Wahl eines geeigneten Metalls zum einen die Anzahl an Zuckerresten des Clusters steuern lässt, und zum anderen eine definierte räumliche Ausrichtung der Zuckerreste erreicht werden kann.

Tabelle 23: Umsetzungen der Carboxamidliganden mit Übergangsmetallsalzen.

Nr	Ligand	Metallsalz	Metallkomplex
1	25	[Fe(DMF) ₆](ClO ₄) ₃	Na[Fe(25 -H ₂) ₂] (60), 52 %
2	29		Na[Fe(29 -H ₂) ₂] (61)
3	30		Na[Fe(30 -H ₂) ₂] (62), 42 %
4	25	Co(OAc) ₂ + [Et ₄ N]OAc	Et ₄ N[Co(25 -H ₂) ₂] (64), 56 %
5	29		Et ₄ N[Co(29 -H ₂) ₂] (63)
6	25	Pd(OAc) ₂	[(25 -H ₂)Pd] ₂ (65a), 83 % (25 -H ₂)Pd* C ₅ H ₅ N, (65b)
7	28		[(28 -H ₂)Pd] ₂ (66a), 66 % (28 -H ₂)Pd* C ₅ H ₅ N, (66b)
8	33		[(33 -H ₂)Pd] ₂ (67a), 46 % (33 -H ₂)Pd* C ₅ H ₅ N, (67b)
9	25	Cu(OAc) ₂ *H ₂ O	[(25 -H ₂)Cu] ₂ (68), 63 %
10	33		(33 -H ₂)Cu (69), 59 %
11	38		(38 -H ₂)Cu (70), 22 %
12	27	ZnCl ₂	(27)ZnCl ₂ (71)
13	28	Zn(ClO ₄) ₂	(28)Zn(ClO ₄) ₂ (72)

Aus den Experimenten mit Eisen und Kobalt (Tabelle 23, Nr. 1-5) wurden jeweils Komplexe mit zwei Liganden und somit vier Kohlenhydratresten isoliert.

Bei den Umsetzungen mit Palladium hat sich gezeigt, dass es sich durch die Wahl der Reaktionspartner steuern lässt, ob sich ein Komplex aus einem Palladiumatom und einem Liganden ausbildet (**65b**, **66b**, **67b**) oder aus zwei Liganden und zwei Palladiummetallzentren (**65a**, **66a**, **66a**). Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass Palladium eine quadratisch-planare Koordination bevorzugt.

Von den Metallkomplexen mit Kupfer(II)acetat konnte von **68** eine Einkristallstruktur erhalten werden, die eine detailliertere Analyse der räumlichen Anordnung der Zuckerreste zulässt. Im Festkörper koordinieren zwei Liganden quadratisch-planar an zwei Kupferatome. Es kann hier gezeigt werden, dass die vier Cyclohexanringe in die gleiche Richtung ausgerichtet sind.

Bei den Zinkkomplexen **71** und **72** findet die Koordination an das Zink(II)-Zentrum über die beiden Carbonyl-Sauerstoffatome statt. Es konnte mittels NMR-Titrationsexperimenten gezeigt werden, dass es sich in Lösung um ein Gleichgewicht zwischen metallfreiem Liganden und Metallkomplex handelt und somit um eine schwache Komplexbindung.

Keine der Umsetzungsversuche der Bisimino-Liganden (**78**, **79**) mit Übergangsmetallsalzen führten zur erhofften Komplexierung sondern zur Zersetzung der Verbindungen. Aufgrund dieser Beobachtungen hat sich dieses Rückgrat als ungeeignet zum Aufbau von Kohlenhydrat-Clustern erwiesen.

Die dargestellten Pyridin-Triazol-Liganden wurden mit Rutheniumsalzen als Vertreter der Übergangsmetalle umgesetzt (Tabelle 24). Außerdem wurde darauf verzichtet mehr als einen Zuckerrest einzuführen, um die chirale Komplexität der Verbindungen nicht zu stark zu erhöhen. Beim Einsatz der Liganden **83**, **91** und **93** bilden sich dabei Diastereomere, die nicht getrennt werden konnten.

Tabelle 24: Umsetzungen der Pyridin-Triazol-Liganden mit Rutheniumsalzen.

Ligand	Metallsalz	Metallkomplex
83	cis-Ru(bipy) ₂ Cl ₂	[83 (bipy) ₂ Ru](PF ₆) ₂ (90), 85 %
91		[91 (bipy) ₂ Ru](PF ₆) ₂ (92), 67 %
93		[93 (bipy) ₂ Ru](PF ₆) ₂ (94), 76 %
88	Ru(tertpy)Cl ₃	[88 (terpy)Ru](PF ₆) ₂ (96), 62 %

Es konnte gezeigt werden, dass der Aufbau von Pyridin-Triazol-Rutheniumkomplexen möglich ist. Weiterhin ist nun denkbar, auf diese Art multivalente Kohlenhydrat-Metallkomplexe aufzubauen, die beispielsweise mehrere Pyridin-Triazol-Liganden tragen.

Insgesamt hat sich die 1,3-dipolare Cycloaddition als geeignete Reaktion zum selektiven Aufbau von Kohlenhydrat-Komplex-Liganden in guter Ausbeute erwiesen. Des Weiteren eignet sich sowohl das Carboxamid- als auch das Pyridin-Triazol-Rückgrat zum Aufbau der Kohlenhydrat-Cluster, wobei gezeigt werden konnte, dass sich durch die Wahl des Metalls sowohl die Anzahl an Zuckerresten, als auch die räumliche Ausrichtung steuern lässt.

6 Anhang

6.1 Kristallstrukturdaten Verbindung 58

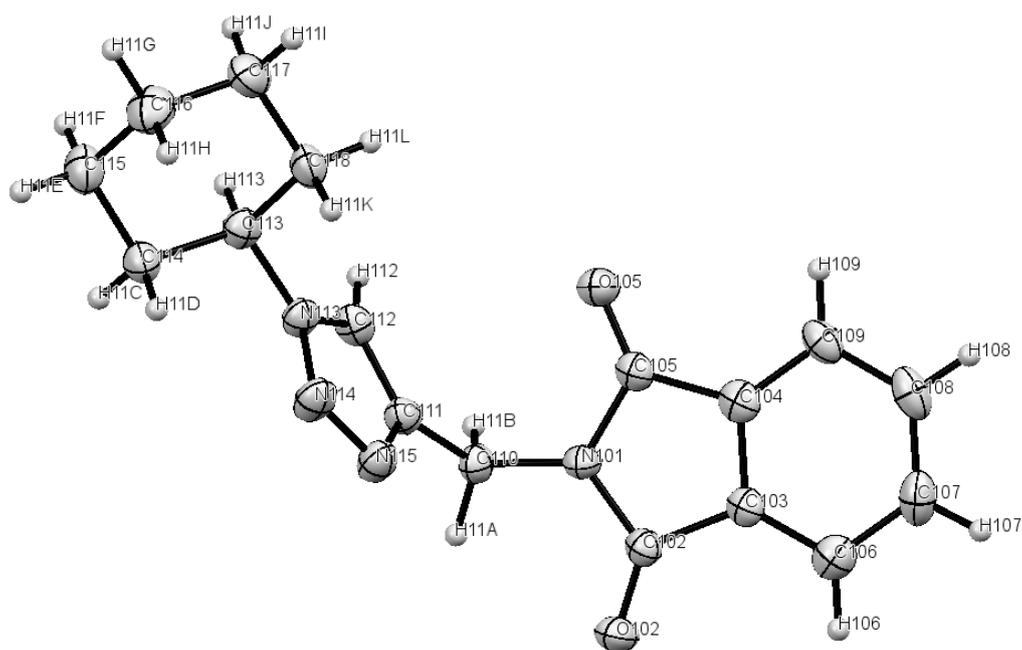


Abbildung 54: ORTEP-Plot einer Formeleinheit von Verbindung **58**, Ellipsoide mit Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Formel	$C_{17}H_{18}N_4O_2$
Formelmasse [g/mol]	310.35
Temperatur	137(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P1

Einheitszelle	$a = 5.6030(9) \text{ \AA}, \alpha = 87.976(14)^\circ$ $b = 8.1478(15) \text{ \AA}, \beta = 84.362(14)^\circ$ $c = 16.792(3) \text{ \AA}, \gamma = 87.107(14)^\circ$
Zellvolumen	761.5(2) A^3
Formeleinheit pro Zelle	2
Dichte (berechnet)	1.353 mg/m^3
Absorptionskoeffizient	0.092 mm^{-1}
F (000)	328
Kristallabmessungen	0.30 x 0.05 x 0.05 mm
Messbereich	$3.44^\circ \leq \theta \leq 25.35^\circ$
Bereich der Indizes	$-6 \leq h \leq 6, -9 \leq k \leq 9, -20 \leq l \leq 20$
Gemessene Reflexe	9706
Unabhängige Reflexe	5232 [$R_{\text{int}} = 0.0854$]
Vollständigkeit zu $2\theta = 25.35^\circ$	99.8 %
Absorptionskorrektur	keine
Methode der Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	3232 / 3 / 41
Goof	1.086
R-Werte [$I > \sigma(I)$]	$R_1 = 0.0525, wR_2 = 0.1027$

R-Werte (alle Daten) $R_1 = 0.0693$, $wR_2 = 0.1098$

Absol. Strukturparameter 0.3 (15)

Größe und kleinste 0.180 und 0.206 e.Å⁻³

Rasterelektronendichte

Tabelle 25 Atomkoordinaten [$x \cdot 10^4$] und äquivalente isotropische Verschiebungsparameter [$\text{Å}^2 \cdot 10^3$] für Verbindung **58**.

	x	y	z	U(eq)
C(2)	5382(6)	10258(4)	5136(2)	27(1)
C(3)	4076(6)	10139(4)	5947(2)	27(1)
C(4)	1928(6)	11022(4)	5947(2)	28(1)
C(5)	1775(6)	11799(4)	5130(2)	26(1)
C(6)	4704(7)	9237(4)	6620(2)	35(1)
C(7)	3066(8)	9269(5)	7294(2)	41(1)
C(8)	907(8)	10161(5)	7292(2)	43(1)
C(9)	276(7)	11075(5)	6619(2)	36(1)
C(10)	4430(6)	11656(4)	3836(2)	31(1)
C(11)	3990(6)	10254(4)	3319(2)	25(1)
C(12)	1886(6)	9623(4)	3145(2)	27(1)
C(13)	1020(6)	7116(4)	2393(2)	29(1)

C(14)	1984(6)	6537(4)	1563(2)	33(1)
C(15)	372(7)	5234(5)	1302(2)	41(1)
C(16)	261(7)	3780(5)	1897(3)	45(1)
C(17)	-708(8)	4347(5)	2725(3)	46(1)
C(18)	825(7)	5679(5)	3005(2)	38(1)
C(102)	3615(6)	4136(4)	7145(2)	25(1)
C(103)	3793(6)	4850(4)	6310(2)	26(1)
C(104)	1721(6)	5822(4)	6219(2)	28(1)
C(105)	141(6)	5720(4)	6980(2)	25(1)
C(106)	5603(7)	4699(4)	5698(2)	33(1)
C(107)	5285(7)	5569(5)	4983(2)	38(1)
C(108)	3230(7)	6543(5)	4897(2)	36(1)
C(109)	1380(7)	6686(4)	5507(2)	31(1)
C(110)	371(6)	4262(4)	8310(2)	26(1)
C(111)	-120(6)	5734(4)	8826(2)	26(1)
C(112)	-2248(6)	6500(4)	9079(2)	28(1)
C(113)	-3328(6)	9115(4)	9838(2)	29(1)
C(114)	-2671(6)	9562(4)	10661(2)	32(1)
C(115)	-4345(7)	10967(4)	10989(2)	39(1)

C(116)	-4239(7)	12456(5)	10410(2)	43(1)
C(117)	-4938(7)	12004(5)	9602(2)	39(1)
C(118)	-3307(6)	10597(4)	9258(2)	34(1)
N(1)	3892(5)	11259(3)	4685(2)	27(1)
N(13)	2560(4)	8340(3)	2687(2)	25(1)
N(14)	4951(5)	8149(4)	2572(2)	34(1)
N(15)	5822(5)	9331(4)	2962(2)	33(1)
N(101)	1402(5)	4721(3)	7501(2)	26(1)
N(113)	-1684(4)	7778(3)	9498(2)	26(1)
N(114)	699(5)	7828(4)	9505(2)	34(1)
N(115)	1673(5)	6562(4)	9100(2)	32(1)
O(2)	7290(4)	9635(3)	4876(2)	36(1)
O(5)	239(4)	12696(3)	4871(2)	36(1)
O(102)	5018(4)	3215(3)	7463(1)	33(1)
O(105)	-1846(4)	6340(3)	7148(1)	33(1)

Tabelle 26: Wasserstoffkoordinaten [$\times 10^4$] und isotropische Verschiebungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für Verbindung **58**.

	x	y	z	U(eq)
H(6)	6194	8625	6618	42

H(7)	3435	8668	7765	50
H(8)	-182	10153	7762	51
H(9)	-1203	11699	6622	43
H(10A)	6132	11942	3734	37
H(10B)	3421	12630	3687	37
H(12)	296	10012	3313	33
H(13)	-619	7641	2358	34
H(14A)	3644	6067	1576	40
H(14B)	2015	7481	1175	40
H(15A)	-1266	5725	1262	49
H(15B)	1006	4849	766	49
H(16A)	-792	2953	1719	54
H(16B)	1887	3257	1919	54
H(17A)	-712	3398	3110	56
H(17B)	-2384	4786	2711	56
H(18A)	94	6085	3527	45
H(18B)	2450	5203	3081	45
H(106)	7014	4029	5760	40
H(107)	6501	5491	4549	45

H(108)	3080	7134	4406	43
H(109)	-45	7338	5442	37
H(11A)	1497	3474	8561	32
H(11B)	-1146	3708	8275	32
H(112)	-3807	6199	8981	34
H(113)	-4992	8707	9904	34
H(11C)	-2808	8592	11032	39
H(11D)	-988	9898	10619	39
H(11E)	-3873	11279	11513	46
H(11F)	-6011	10598	11070	46
H(11G)	-5345	13351	10630	51
H(11H)	-2592	12860	10349	51
H(11I)	-4821	12973	9230	47
H(11J)	-6625	11674	9657	47
H(11K)	-1647	10966	9149	40
H(11L)	-3854	10277	8745	40

Tabelle 27: Bindungslängen [\AA] für Verbindung **58**.

C(2)-O(2)	1.208(4)
C(2)-N(1)	1.396(4)
C(2)-C(3)	1.483(5)

C(3)-C(4)	1.370(5)
C(3)-C(6)	1.391(5)
C(4)-C(9)	1.388(5)
C(4)-C(5)	1.500(5)
C(5)-O(5)	1.205(4)
C(5)-N(1)	1.398(4)
C(6)-C(7)	1.386(5)
C(7)-C(8)	1.380(6)
C(8)-C(9)	1.395(6)
C(10)-N(1)	1.457(4)
C(10)-C(11)	1.503(5)
C(11)-N(15)	1.346(4)
C(11)-C(12)	1.371(5)
C(12)-N(13)	1.336(4)
C(13)-N(13)	1.479(4)
C(13)-C(14)	1.526(5)
C(13)-C(18)	1.531(5)
C(14)-C(15)	1.531(5)
C(15)-C(16)	1.522(6)
C(16)-C(17)	1.521(6)
C(17)-C(18)	1.532(5)
C(102)-O(102)	1.209(4)
C(102)-N(101)	1.392(4)
C(102)-C(103)	1.495(5)
C(103)-C(106)	1.375(5)
C(103)-C(104)	1.390(5)
C(104)-C(109)	1.391(5)
C(104)-C(105)	1.484(5)
C(105)-O(105)	1.211(4)
C(105)-N(101)	1.393(4)
C(106)-C(107)	1.395(5)
C(107)-C(108)	1.382(6)

C(108)-C(109)	1.387(5)
C(110)-N(101)	1.465(4)
C(110)-C(111)	1.504(4)
C(111)-C(112)	1.355(5)
C(111)-N(115)	1.362(4)
C(112)-N(113)	1.345(4)
C(113)-N(113)	1.483(4)
C(113)-C(118)	1.524(5)
C(113)-C(114)	1.526(4)
C(114)-C(115)	1.525(5)
C(115)-C(116)	1.527(5)
C(116)-C(117)	1.512(5)
C(117)-C(118)	1.523(5)
N(13)-N(14)	1.337(4)
N(14)-N(15)	1.323(4)
N(113)-N(114)	1.339(4)
N(114)-N(115)	1.321(4)

Tabelle 28: Bindungswinkel [$^{\circ}$] für Verbindung **58**.

O(2)-C(2)-N(1)	124.4(3)
O(2)-C(2)-C(3)	130.5(3)
N(1)-C(2)-C(3)	105.2(3)
C(4)-C(3)-C(6)	121.6(3)
C(4)-C(3)-C(2)	109.1(3)
C(6)-C(3)-C(2)	129.2(3)
C(3)-C(4)-C(9)	121.9(3)
C(3)-C(4)-C(5)	108.3(3)
C(9)-C(4)-C(5)	129.8(3)
O(5)-C(5)-N(1)	124.5(3)
O(5)-C(5)-C(4)	130.7(3)

N(1)-C(5)-C(4)	104.8(3)
C(7)-C(6)-C(3)	117.2(4)
C(8)-C(7)-C(6)	121.0(4)
C(7)-C(8)-C(9)	122.0(4)
C(4)-C(9)-C(8)	116.3(4)
N(1)-C(10)-C(11)	112.3(3)
N(15)-C(11)-C(12)	108.1(3)
N(15)-C(11)-C(10)	121.3(3)
C(12)-C(11)-C(10)	130.6(3)
N(13)-C(12)-C(11)	104.9(3)
N(13)-C(13)-C(14)	111.7(3)
N(13)-C(13)-C(18)	108.4(3)
C(14)-C(13)-C(18)	111.6(3)
C(13)-C(14)-C(15)	109.4(3)
C(16)-C(15)-C(14)	110.8(3)
C(17)-C(16)-C(15)	110.3(3)
C(16)-C(17)-C(18)	110.9(3)
C(13)-C(18)-C(17)	110.9(3)
O(102)-C(102)-N(101)	125.3(3)
O(102)-C(102)-C(103)	129.2(3)
N(101)-C(102)-C(103)	105.5(3)
C(106)-C(103)-C(104)	121.5(3)
C(106)-C(103)-C(102)	130.5(3)
C(104)-C(103)-C(102)	108.1(3)
C(103)-C(104)-C(109)	121.7(3)
C(103)-C(104)-C(105)	108.1(3)
C(109)-C(104)-C(105)	130.2(3)
O(105)-C(105)-N(101)	124.5(3)
O(105)-C(105)-C(104)	129.5(3)
N(101)-C(105)-C(104)	105.9(3)
C(103)-C(106)-C(107)	117.3(4)
C(108)-C(107)-C(106)	121.1(3)

C(107)-C(108)-C(109)	122.0(3)
C(108)-C(109)-C(104)	116.5(3)
N(101)-C(110)-C(111)	111.8(3)
C(112)-C(111)-N(115)	108.4(3)
C(112)-C(111)-C(110)	129.2(3)
N(115)-C(111)-C(110)	122.3(3)
N(113)-C(112)-C(111)	105.3(3)
N(113)-C(113)-C(118)	109.9(3)
N(113)-C(113)-C(114)	110.8(3)
C(118)-C(113)-C(114)	111.9(3)
C(115)-C(114)-C(113)	109.9(3)
C(114)-C(115)-C(116)	110.7(3)
C(117)-C(116)-C(115)	110.5(3)
C(116)-C(117)-C(118)	110.8(3)
C(117)-C(118)-C(113)	110.9(3)
C(2)-N(1)-C(5)	112.6(3)
C(2)-N(1)-C(10)	124.0(3)
C(5)-N(1)-C(10)	123.4(3)
N(14)-N(13)-C(12)	111.2(3)
N(14)-N(13)-C(13)	120.5(2)
C(12)-N(13)-C(13)	127.9(3)
N(15)-N(14)-N(13)	106.6(3)
N(14)-N(15)-C(11)	109.2(3)
C(102)-N(101)-C(105)	112.4(3)
C(102)-N(101)-C(110)	125.2(3)
C(105)-N(101)-C(110)	122.2(3)
N(114)-N(113)-C(112)	110.7(3)
N(114)-N(113)-C(113)	121.3(3)
C(112)-N(113)-C(113)	127.5(3)
N(115)-N(114)-N(113)	107.1(3)
N(114)-N(115)-C(111)	108.4(3)

Tabelle 29: Anisotrope Verschiebungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] von Verbindung **58**. Der Exponent des anisotropischen Verschiebungsfaktors hat die Formel: $-2\pi^2(h^2a^*U_{11} + \dots + 2ha^*b^*U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(2)	24(2)	21(2)	37(2)	-5(1)	-6(2)	-3(1)
C(3)	30(2)	21(2)	33(2)	-1(1)	-8(2)	-6(1)
C(4)	31(2)	23(2)	31(2)	-4(1)	-4(2)	-5(1)
C(5)	23(2)	22(2)	32(2)	-7(1)	1(1)	0(1)
C(6)	43(2)	28(2)	38(2)	0(2)	-12(2)	-7(2)
C(7)	58(3)	37(2)	32(2)	6(2)	-12(2)	-14(2)
C(8)	59(3)	41(2)	29(2)	-2(2)	2(2)	-21(2)
C(9)	31(2)	37(2)	38(2)	-8(2)	2(2)	-4(2)
C(10)	29(2)	26(2)	36(2)	3(1)	0(2)	-3(1)
C(11)	25(2)	25(2)	25(2)	5(1)	1(1)	0(1)
C(12)	20(2)	29(2)	31(2)	-1(1)	3(1)	4(1)
C(13)	22(2)	31(2)	34(2)	-1(1)	-3(1)	-3(1)
C(14)	35(2)	32(2)	33(2)	0(1)	-5(2)	-2(2)
C(15)	46(2)	39(2)	40(2)	-4(2)	-13(2)	-2(2)
C(16)	48(2)	35(2)	53(2)	-4(2)	-10(2)	-7(2)
C(17)	45(2)	42(2)	53(3)	6(2)	-7(2)	-20(2)
C(18)	37(2)	46(2)	31(2)	3(2)	-3(2)	-13(2)

C(102)	28(2)	24(2)	24(2)	-3(1)	-5(1)	-1(1)
C(103)	28(2)	22(2)	27(2)	-4(1)	-6(1)	-3(1)
C(104)	32(2)	23(2)	32(2)	-6(1)	-7(2)	-6(1)
C(105)	26(2)	24(2)	27(2)	-4(1)	-6(1)	-4(1)
C(106)	31(2)	34(2)	36(2)	-6(2)	-2(2)	-6(2)
C(107)	40(2)	47(2)	26(2)	-5(2)	3(2)	-15(2)
C(108)	50(2)	35(2)	26(2)	2(2)	-11(2)	-13(2)
C(109)	39(2)	28(2)	28(2)	0(2)	-12(2)	-6(2)
C(110)	27(2)	28(2)	24(2)	2(1)	2(1)	-2(1)
C(111)	23(2)	31(2)	25(2)	1(1)	-3(1)	-2(1)
C(112)	27(2)	31(2)	27(2)	0(1)	-5(1)	-7(1)
C(113)	26(2)	31(2)	29(2)	-2(1)	-1(1)	-4(1)
C(114)	37(2)	35(2)	25(2)	-1(1)	-4(1)	2(2)
C(115)	49(2)	39(2)	28(2)	-3(2)	-1(2)	-2(2)
C(116)	50(2)	33(2)	44(2)	-6(2)	-1(2)	3(2)
C(117)	39(2)	41(2)	34(2)	9(2)	-3(2)	3(2)
C(118)	38(2)	41(2)	22(2)	0(2)	-5(1)	-2(2)
N(1)	30(2)	23(2)	29(2)	-1(1)	-3(1)	0(1)
N(13)	19(1)	30(2)	26(1)	2(1)	-1(1)	-1(1)

N(14)	25(2)	42(2)	37(2)	-10(1)	-2(1)	-1(1)
N(15)	25(2)	41(2)	32(2)	-7(1)	-2(1)	-1(1)
N(101)	25(2)	23(1)	27(2)	0(1)	-2(1)	3(1)
N(113)	21(1)	33(2)	25(1)	-3(1)	0(1)	-5(1)
N(114)	22(2)	46(2)	36(2)	-9(1)	1(1)	-5(1)
N(115)	24(2)	40(2)	32(2)	-7(1)	0(1)	-2(1)
O(2)	28(1)	35(1)	44(2)	-2(1)	-3(1)	4(1)
O(5)	31(1)	33(1)	43(2)	-2(1)	-1(1)	6(1)
O(102)	30(1)	34(1)	35(1)	5(1)	-5(1)	6(1)
O(105)	29(1)	35(1)	35(1)	1(1)	-4(1)	4(1)

6.2 Kristallstrukturdaten Verbindung 68

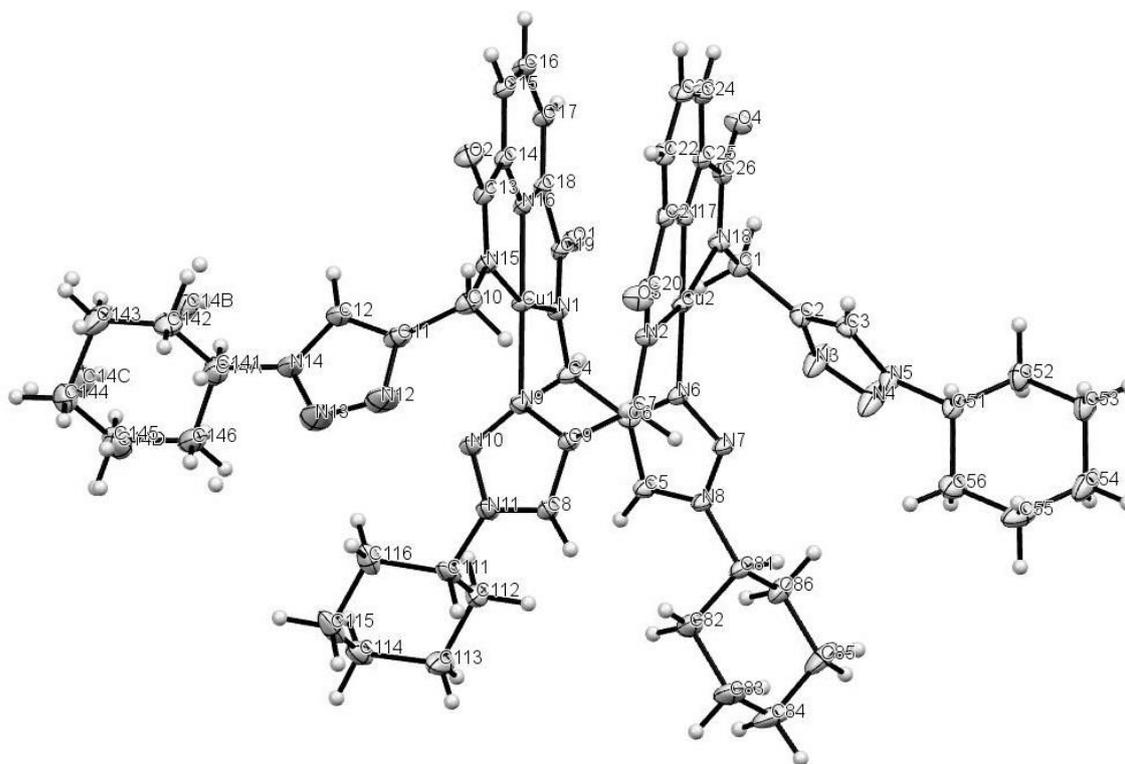


Abbildung 55: ORTEP-Plot einer Formeleinheit von Verbindung **68**, Ellipsoide mit Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Formel	$C_{50}H_{62}Cu_2N_{18}O_4$
Formelmass [g/mol]	1106.26
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Einheitszelle	$a = 13.9542(13) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$

	$b = 20.6276(18) \text{ \AA}, \beta = 92.152(3)^\circ$
	$c = 17.6052(16) \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$5063.9(8) \text{ \AA}^3$
Formeleinheit pro Zelle	4
Dichte (berechnet)	1.451 mg/m^3
Absorptionskoeffizient	$0,905 \text{ mm}^{-1}$
F (000)	2312
Kristallabmessungen	$0.22 \times 0.2 \times 0.12 \text{ mm}$
Messbereich	$1.97^\circ \leq \theta \leq 28.28^\circ$
Bereich der Indizes	$-18 \leq h \leq 18, -27 \leq k \leq 27, -23 \leq l \leq 23$
Gemessene Reflexe	177233
Unabhängige Reflexe	12493 [$R_{\text{int}} = 0.0355$]
Vollständigkeit zu $2\theta = 28.28^\circ$	99.3 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.000 und 0.919
Methode der Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten /Restraints / Parameter	12493 / 1 / 704
Goof	1.036

R-Werte [$I > \sigma(I)$] R1 = 0.0340, wR2 = 0.0807

R-Werte (alle Daten) R1 = 0.0473, wR2 = 0.0874

Größe und kleinste 0.909 und -0.815 e.Å⁻³

Rasterelektronendichte

Tabelle 30: Atomkoordinaten [$x \cdot 10^4$] und äquivalente isotropische Verschiebungsparameter [$\text{Å}^2 \cdot 10^3$] für Verbindung **68**.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	3274(1)	5592(1)	5485(1)	14(1)
Cu(2)	1658(1)	5503(1)	4273(1)	14(1)
O(1)	4330(1)	5338(1)	3378(1)	19(1)
O(2)	3164(1)	4044(1)	6903(1)	26(1)
O(3)	618(1)	5113(1)	6346(1)	24(1)
O(4)	2229(1)	4009(1)	2861(1)	23(1)
N(1)	3595(1)	5807(1)	4409(1)	15(1)
N(2)	1282(1)	5664(1)	5342(1)	15(1)
N(3)	1449(1)	6247(1)	1809(1)	35(1)
N(4)	596(1)	6509(1)	1660(1)	39(1)
N(5)	-28(1)	6193(1)	2087(1)	22(1)
N(6)	1819(1)	6413(1)	3992(1)	16(1)
N(7)	1068(1)	6803(1)	3903(1)	17(1)
N(8)	1429(1)	7390(1)	3787(1)	17(1)

N(9)	2873(1)	6460(1)	5792(1)	17(1)
N(10)	3509(1)	6927(1)	5938(1)	19(1)
N(11)	2998(1)	7449(1)	6096(1)	20(1)
N(12)	3266(2)	6257(1)	8018(1)	44(1)
N(13)	4073(2)	6499(1)	8324(1)	62(1)
N(14)	4798(2)	6140(1)	8074(1)	51(1)
N(15)	3100(1)	5102(1)	6436(1)	17(1)
N(16)	3699(1)	4756(1)	5160(1)	15(1)
N(17)	1485(1)	4625(1)	4601(1)	15(1)
N(18)	1958(1)	5050(1)	3324(1)	16(1)
C(1)	2188(1)	5365(1)	2613(1)	19(1)
C(2)	1358(1)	5764(1)	2322(1)	19(1)
C(3)	415(1)	5728(1)	2504(1)	17(1)
C(4)	3622(1)	6445(1)	4046(1)	17(1)
C(5)	2396(1)	7384(1)	3801(1)	19(1)
C(6)	2649(1)	6750(1)	3941(1)	15(1)
C(7)	1085(1)	6287(1)	5701(1)	17(1)
C(8)	2045(1)	7329(1)	6044(1)	18(1)
C(9)	1967(1)	6688(1)	5847(1)	16(1)
C(10)	2736(1)	5357(1)	7143(1)	21(1)
C(11)	3484(1)	5739(1)	7579(1)	23(1)

C(12)	4458(2)	5659(1)	7621(1)	28(1)
C(13)	3280(1)	4464(1)	6410(1)	18(1)
C(14)	3660(1)	4267(1)	5652(1)	16(1)
C(15)	3947(1)	3653(1)	5438(1)	20(1)
C(16)	4275(1)	3568(1)	4708(1)	21(1)
C(17)	4308(1)	4090(1)	4205(1)	18(1)
C(18)	4004(1)	4690(1)	4455(1)	15(1)
C(19)	3992(1)	5320(1)	4015(1)	15(1)
C(20)	1002(1)	5136(1)	5727(1)	17(1)
C(21)	1192(1)	4518(1)	5301(1)	16(1)
C(22)	1089(1)	3889(1)	5563(1)	19(1)
C(23)	1311(1)	3385(1)	5074(1)	21(1)
C(24)	1615(1)	3509(1)	4341(1)	19(1)
C(25)	1691(1)	4154(1)	4118(1)	16(1)
C(26)	1993(1)	4403(1)	3354(1)	17(1)
C(51)	-1058(1)	6331(1)	2023(1)	21(1)
C(52)	-1485(1)	6066(1)	1279(1)	26(1)
C(53)	-2560(1)	6197(1)	1225(1)	31(1)
C(54)	-2750(2)	6921(1)	1287(2)	39(1)
C(55)	-2328(2)	7190(1)	2024(2)	37(1)
C(56)	-1252(1)	7054(1)	2108(1)	29(1)

C(81)	763(1)	7942(1)	3702(1)	19(1)
C(82)	1006(2)	8454(1)	4303(1)	30(1)
C(83)	283(2)	9011(1)	4240(1)	35(1)
C(84)	234(2)	9292(1)	3442(2)	41(1)
C(85)	25(2)	8776(1)	2848(1)	35(1)
C(86)	759(1)	8223(1)	2905(1)	24(1)
C(111)	3457(1)	8087(1)	6210(1)	26(1)
C(112)	3610(2)	8400(1)	5442(1)	34(1)
C(113)	4018(2)	9083(1)	5552(2)	45(1)
C(114)	4946(1)	9058(1)	6038(1)	35(1)
C(115)	4809(2)	8722(1)	6794(1)	38(1)
C(116)	4387(1)	8039(1)	6686(1)	29(1)
C(141)	5887(2)	6278(1)	8216(2)	19(1)
C(142)	6192(3)	5846(2)	8889(3)	30(1)
C(144)	7424(3)	6663(2)	9302(3)	32(1)
C(145)	7142(3)	7082(2)	8617(2)	26(1)
C(14A)	5551(4)	6239(3)	8630(4)	29(2)
C(14B)	6279(4)	5731(3)	8458(4)	25(1)
C(14C)	7536(5)	6560(3)	8864(5)	38(2)
C(14D)	6757(5)	7051(3)	8972(5)	38(2)
C(143)	7229(2)	5923(1)	9059(2)	43(1)

C(146)	6011(2)	6965(1)	8417(1)	38(1)
--------	---------	---------	---------	-------

Tabelle 31: Wasserstoffkoordinaten [$\times 10^4$] und isotropische Verschiebungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für Verbindung **68**.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	2345	5033	2231	23
H(1B)	2758	5646	2697	23
H(3)	134	5438	2851	20
H(4A)	3911	6401	3544	21
H(4B)	4039	6736	4361	21
H(5)	2813	7742	3730	22
H(7A)	776	6207	6189	21
H(7B)	628	6534	5370	21
H(8)	1539	7626	6127	22
H(10A)	2520	4993	7461	26
H(10B)	2175	5639	7025	26
H(12)	4820	5332	7382	34
H(15)	3921	3298	5780	24
H(16)	4478	3151	4550	26
H(17)	4532	4035	3706	22
H(22)	873	3805	6059	23
H(23)	1256	2949	5242	25

H(24)	1764	3166	4006	23
H(51)	-1372	6102	2447	26
H(52A)	-1367	5593	1252	31
H(52B)	-1172	6274	847	31
H(53A)	-2831	6033	734	37
H(53B)	-2879	5965	1639	37
H(54A)	-2465	7148	855	47
H(54B)	-3450	7000	1261	47
H(55A)	-2657	6993	2456	45
H(55B)	-2438	7664	2039	45
H(56A)	-911	7297	1716	34
H(56B)	-1007	7202	2614	34
H(81)	102	7779	3792	23
H(82A)	1661	8622	4231	36
H(82B)	990	8257	4815	36
H(83A)	-359	8850	4370	42
H(83B)	472	9355	4608	42
H(84A)	-274	9627	3408	50
H(84B)	852	9504	3339	50
H(85A)	38	8974	2336	42
H(85B)	-625	8599	2914	42

H(86A)	588	7882	2528	29
H(86B)	1405	8389	2795	29
H(111)	3005	8368	6490	32
H(11A)	2993	8422	5147	40
H(11B)	4060	8134	5152	40
H(11C)	4145	9276	5051	54
H(11D)	3544	9359	5803	54
H(11E)	5441	8825	5756	42
H(11F)	5178	9506	6132	42
H(11G)	4375	8985	7102	46
H(11H)	5436	8692	7075	46
H(11I)	4848	7758	6428	35
H(11K)	4260	7845	7187	35
H(141)	6256	6167	7757	23
H(14A)	5829	5968	9340	36
H(14B)	6048	5387	8766	36
H(14C)	7036	6780	9741	38
H(14D)	8110	6727	9448	38
H(14E)	7526	6959	8177	31
H(14F)	7263	7544	8735	31
H(14G)	5329	6214	9163	35

H(14H)	6460	5753	7920	30
H(14I)	6034	5291	8565	30
H(14J)	7723	6566	8327	45
H(14K)	8107	6679	9186	45
H(14L)	6500	7002	9486	46
H(14M)	7024	7494	8931	46
H(14N)	7594	5815	8605	52
H(14O)	7438	5629	9477	52
H(14P)	7033	5912	9593	52
H(14Q)	7758	5609	9000	52
H(14R)	5627	7073	8862	45
H(14S)	5795	7244	7986	45
H(14T)	6263	6966	7899	45
H(14U)	5522	7311	8452	45

Tabelle 32: Bindungslängen [\AA] für Verbindung **68**.

Cu(1)-N(16)	1.9186(14)
Cu(1)-N(9)	1.9570(14)
Cu(1)-N(15)	1.9786(15)
Cu(1)-N(1)	2.0127(14)
Cu(1)-Cu(2)	3.0514(4)
Cu(2)-N(17)	1.9195(14)

Cu(2)-N(6)	1.9568(14)
Cu(2)-N(18)	1.9733(14)
Cu(2)-N(2)	2.0003(14)
O(1)-C(19)	1.234(2)
O(2)-C(13)	1.241(2)
O(3)-C(20)	1.234(2)
O(4)-C(26)	1.242(2)
N(1)-C(19)	1.350(2)
N(1)-C(4)	1.464(2)
N(2)-C(20)	1.348(2)
N(2)-C(7)	1.462(2)
N(3)-N(4)	1.324(2)
N(3)-C(2)	1.356(2)
N(4)-N(5)	1.342(2)
N(5)-C(3)	1.343(2)
N(5)-C(51)	1.466(2)
N(6)-N(7)	1.3252(19)
N(6)-C(6)	1.356(2)
N(7)-N(8)	1.3302(19)
N(8)-C(5)	1.349(2)
N(8)-C(81)	1.473(2)
N(9)-N(10)	1.328(2)
N(9)-C(9)	1.356(2)

N(10)-N(11)	1.327(2)
N(11)-C(8)	1.352(2)
N(11)-C(111)	1.475(2)
N(12)-N(13)	1.327(3)
N(12)-C(11)	1.361(2)
N(13)-N(14)	1.341(3)
N(14)-C(12)	1.348(3)
N(14)-C(14A)	1.424(6)
N(14)-C(141)	1.557(4)
N(15)-C(13)	1.341(2)
N(15)-C(10)	1.460(2)
N(16)-C(18)	1.333(2)
N(16)-C(14)	1.334(2)
N(17)-C(25)	1.329(2)
N(17)-C(21)	1.331(2)
N(18)-C(26)	1.337(2)
N(18)-C(1)	1.457(2)
C(1)-C(2)	1.496(2)
C(1)-H(1A)	0.9900
C(1)-H(1B)	0.9900
C(2)-C(3)	1.368(2)
C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(6)	1.502(2)

C(4)-H(4A)	0.9900
C(4)-H(4B)	0.9900
C(5)-C(6)	1.375(2)
C(5)-H(5)	0.9500
C(7)-C(9)	1.497(2)
C(7)-H(7A)	0.9900
C(7)-H(7B)	0.9900
C(8)-C(9)	1.371(2)
C(8)-H(8)	0.9500
C(10)-C(11)	1.496(3)
C(10)-H(10A)	0.9900
C(10)-H(10B)	0.9900
C(11)-C(12)	1.368(3)
C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-C(14)	1.510(2)
C(14)-C(15)	1.385(2)
C(15)-C(16)	1.391(3)
C(15)-H(15)	0.9500
C(16)-C(17)	1.395(2)
C(16)-H(16)	0.9500
C(17)-C(18)	1.387(2)
C(17)-H(17)	0.9500
C(18)-C(19)	1.512(2)

C(20)-C(21)	1.510(2)
C(21)-C(22)	1.386(2)
C(22)-C(23)	1.392(3)
C(22)-H(22)	0.9500
C(23)-C(24)	1.397(3)
C(23)-H(23)	0.9500
C(24)-C(25)	1.391(2)
C(24)-H(24)	0.9500
C(25)-C(26)	1.514(2)
C(51)-C(52)	1.520(3)
C(51)-C(56)	1.523(3)
C(51)-H(51)	1.0000
C(52)-C(53)	1.525(3)
C(52)-H(52A)	0.9900
C(52)-H(52B)	0.9900
C(53)-C(54)	1.522(3)
C(53)-H(53A)	0.9900
C(53)-H(53B)	0.9900
C(54)-C(55)	1.510(4)
C(54)-H(54A)	0.9900
C(54)-H(54B)	0.9900
C(55)-C(56)	1.530(3)
C(55)-H(55A)	0.9900

C(55)-H(55B)	0.9900
C(56)-H(56A)	0.9900
C(56)-H(56B)	0.9900
C(81)-C(86)	1.518(2)
C(81)-C(82)	1.524(3)
C(81)-H(81)	1.0000
C(82)-C(83)	1.531(3)
C(82)-H(82A)	0.9900
C(82)-H(82B)	0.9900
C(83)-C(84)	1.519(3)
C(83)-H(83A)	0.9900
C(83)-H(83B)	0.9900
C(84)-C(85)	1.513(4)
C(84)-H(84A)	0.9900
C(84)-H(84B)	0.9900
C(85)-C(86)	1.535(3)
C(85)-H(85A)	0.9900
C(85)-H(85B)	0.9900
C(86)-H(86A)	0.9900
C(86)-H(86B)	0.9900
C(111)-C(112)	1.520(3)
C(111)-C(116)	1.523(3)
C(111)-H(111)	1.0000

C(112)-C(113)	1.528(3)
C(112)-H(11A)	0.9900
C(112)-H(11B)	0.9900
C(113)-C(114)	1.525(3)
C(113)-H(11C)	0.9900
C(113)-H(11D)	0.9900
C(114)-C(115)	1.520(4)
C(114)-H(11E)	0.9900
C(114)-H(11F)	0.9900
C(115)-C(116)	1.537(3)
C(115)-H(11G)	0.9900
C(115)-H(11H)	0.9900
C(116)-H(11I)	0.9900
C(116)-H(11K)	0.9900
C(141)-C(146)	1.470(3)
C(141)-C(142)	1.530(5)
C(141)-H(141)	1..000
C(142)-C(143)	1.475(4)
C(142)-H(14A)	0.9900
C(142)-H(14B)	0.9900
C(144)-C(145)	1.523(5)
C(144)-C(143)	1.605(4)
C(144)-H(14C)	0.9900

C(144)-H(14D)	0.9900
C(145)-C(146)	1.623(4)
C(145)-H(14E)	0.9900
C(145)-H(14F)	0.9900
C(14A)-C(14B)	1.499(9)
C(14A)-C(146)	1.677(6)
C(14A)-H(14G)	1.0000
C(14B)-C(143)	1.712(7)
C(14B)-H(14H)	0.9900
C(14B)-H(14I)	0.9900
C(14C)-C(143)	1.428(8)
C(14C)-C(14D)	1.504(10)
C(14C)-H(14J)	0.9900
C(14C)-H(14K)	0.9900
C(14D)-C(146)	1.412(7)
C(14D)-H(14L)	0.9900
C(14D)-H(14M)	0.9900
C(143)-H(14N)	0.9900
C(143)-H(14O)	0.9900
C(143)-H(14P)	0.9900
C(143)-H(14Q)	0.9900
C(146)-H(14R)	0.9900
C(146)-H(14S)	0.9900

C(146)-H(14T)	0.9900
C(146)-H(14U)	0.9900

Tabelle 33: Bindungswinkel [°] für Verbindung **68**.

N(16)-Cu(1)-N(9)	177.90(6)
N(16)-Cu(1)-N(15)	80.93(6)
N(9)-Cu(1)-N(15)	100.88(6)
N(16)-Cu(1)-N(1)	80.45(6)
N(9)-Cu(1)-N(1)	97.74(6)
N(15)-Cu(1)-N(1)	161.38(6)
N(16)-Cu(1)-Cu(2)	88.02(4)
N(9)-Cu(1)-Cu(2)	92.10(4)
N(15)-Cu(1)-Cu(2)	116.73(4)
N(1)-Cu(1)-Cu(2)	62.58(4)
N(17)-Cu(2)-N(6)	177.06(6)
N(17)-Cu(2)-N(18)	80.80(6)
N(6)-Cu(2)-N(18)	102.14(6)
N(17)-Cu(2)-N(2)	80.43(6)
N(6)-Cu(2)-N(2)	96.63(6)
N(18)-Cu(2)-N(2)	161.22(6)
N(17)-Cu(2)-Cu(1)	86.84(4)
N(6)-Cu(2)-Cu(1)	91.74(4)
N(18)-Cu(2)-Cu(1)	116.49(4)

N(2)-Cu(2)-Cu(1)	62.94(4)
C(19)-N(1)-C(4)	115.28(14)
C(19)-N(1)-Cu(1)	115.44(11)
C(4)-N(1)-Cu(1)	128.20(11)
C(20)-N(2)-C(7)	115.43(14)
C(20)-N(2)-Cu(2)	115.47(11)
C(7)-N(2)-Cu(2)	127.79(11)
N(4)-N(3)-C(2)	108.99(15)
N(3)-N(4)-N(5)	106.78(15)
N(4)-N(5)-C(3)	111.00(15)
N(4)-N(5)-C(51)	121.15(15)
C(3)-N(5)-C(51)	127.65(15)
N(7)-N(6)-C(6)	110.82(13)
N(7)-N(6)-Cu(2)	120.91(11)
C(6)-N(6)-Cu(2)	127.91(11)
N(6)-N(7)-N(8)	105.54(13)
N(7)-N(8)-C(5)	111.92(14)
N(7)-N(8)-C(81)	118.60(14)
C(5)-N(8)-C(81)	129.40(14)
N(10)-N(9)-C(9)	110.70(14)
N(10)-N(9)-Cu(1)	121.37(11)
C(9)-N(9)-Cu(1)	127.83(12)
N(11)-N(10)-N(9)	105.56(13)

N(10)-N(11)-C(8)	111.89(14)
N(10)-N(11)-C(111)	121.29(14)
C(8)-N(11)-C(111)	126.36(15)
N(13)-N(12)-C(11)	108.73(19)
N(12)-N(13)-N(14)	107.36(18)
N(13)-N(14)-C(12)	110.4(2)
N(13)-N(14)-C(14A)	104.0(3)
C(12)-N(14)-C(14A)	138.2(3)
N(13)-N(14)-C(141)	126.2(2)
C(12)-N(14)-C(141)	123.2(2)
C(14A)-N(14)-C(141)	34.2(3)
C(13)-N(15)-C(10)	117.02(15)
C(13)-N(15)-Cu(1)	116.37(12)
C(10)-N(15)-Cu(1)	126.48(11)
C(18)-N(16)-C(14)	123.37(15)
C(18)-N(16)-Cu(1)	118.86(11)
C(14)-N(16)-Cu(1)	117.77(12)
C(25)-N(17)-C(21)	123.48(15)
C(25)-N(17)-Cu(2)	117.72(12)
C(21)-N(17)-Cu(2)	118.78(11)
C(26)-N(18)-C(1)	118.08(15)
C(26)-N(18)-Cu(2)	116.63(12)
C(1)-N(18)-Cu(2)	125.22(11)

N(18)-C(1)-C(2)	110.24(14)
N(18)-C(1)-H(1A)	109.6
C(2)-C(1)-H(1A)	109.6
N(18)-C(1)-H(1B)	109.6
C(2)-C(1)-H(1B)	109.6
H(1A)-C(1)-H(1B)	108.1
N(3)-C(2)-C(3)	108.13(16)
N(3)-C(2)-C(1)	122.79(16)
C(3)-C(2)-C(1)	129.08(16)
N(5)-C(3)-C(2)	105.10(15)
N(5)-C(3)-H(3)	127.4
C(2)-C(3)-H(3)	127.4
N(1)-C(4)-C(6)	113.08(14)
N(1)-C(4)-H(4A)	109.0
C(6)-C(4)-H(4A)	109.0
N(1)-C(4)-H(4B)	109.0
C(6)-C(4)-H(4B)	109.0
H(4A)-C(4)-H(4B)	107.8
N(8)-C(5)-C(6)	105.14(15)
N(8)-C(5)-H(5)	127.4
C(6)-C(5)-H(5)	127.4
N(6)-C(6)-C(5)	106.57(15)
N(6)-C(6)-C(4)	123.25(14)

C(5)-C(6)-C(4)	130.17(15)
N(2)-C(7)-C(9)	113.13(14)
N(2)-C(7)-H(7A)	109.0
C(9)-C(7)-H(7A)	109.0
N(2)-C(7)-H(7B)	109.0
C(9)-C(7)-H(7B)	109.0
H(7A)-C(7)-H(7B)	107.8
N(11)-C(8)-C(9)	105.17(15)
N(11)-C(8)-H(8)	127.4
C(9)-C(8)-H(8)	127.4
N(9)-C(9)-C(8)	106.67(15)
N(9)-C(9)-C(7)	124.02(15)
C(8)-C(9)-C(7)	129.30(15)
N(15)-C(10)-C(11)	111.63(15)
N(15)-C(10)-H(10A)	109.3
C(11)-C(10)-H(10A)	109.3
N(15)-C(10)-H(10B)	109.3
C(11)-C(10)-H(10B)	109.3
H(10A)-C(10)-H(10B)	108.0
N(12)-C(11)-C(12)	107.87(18)
N(12)-C(11)-C(10)	122.52(18)
C(12)-C(11)-C(10)	129.61(17)
N(14)-C(12)-C(11)	105.66(18)

N(14)-C(12)-H(12)	127.2
C(11)-C(12)-H(12)	127.2
O(2)-C(13)-N(15)	129.18(17)
O(2)-C(13)-C(14)	119.29(16)
N(15)-C(13)-C(14)	111.52(15)
N(16)-C(14)-C(15)	119.70(16)
N(16)-C(14)-C(13)	113.26(15)
C(15)-C(14)-C(13)	127.04(16)
C(14)-C(15)-C(16)	118.37(16)
C(14)-C(15)-H(15)	120.8
C(16)-C(15)-H(15)	120.8
C(15)-C(16)-C(17)	120.64(16)
C(15)-C(16)-H(16)	119.7
C(17)-C(16)-H(16)	119.7
C(18)-C(17)-C(16)	117.96(16)
C(18)-C(17)-H(17)	121.0
C(16)-C(17)-H(17)	121.0
N(16)-C(18)-C(17)	119.96(16)
N(16)-C(18)-C(19)	113.03(14)
C(17)-C(18)-C(19)	127.00(16)
O(1)-C(19)-N(1)	128.55(16)
O(1)-C(19)-C(18)	119.56(15)
N(1)-C(19)-C(18)	111.88(14)

O(3)-C(20)-N(2)	128.26(16)
O(3)-C(20)-C(21)	119.80(15)
N(2)-C(20)-C(21)	111.93(14)
N(17)-C(21)-C(22)	120.26(16)
N(17)-C(21)-C(20)	112.67(14)
C(22)-C(21)-C(20)	127.07(16)
C(21)-C(22)-C(23)	117.62(16)
C(21)-C(22)-H(22)	121.2
C(23)-C(22)-H(22)	121.2
C(22)-C(23)-C(24)	121.10(16)
C(22)-C(23)-H(23)	119.4
C(24)-C(23)-H(23)	119.4
C(25)-C(24)-C(23)	117.73(16)
C(25)-C(24)-H(24)	121.1
C(23)-C(24)-H(24)	121.1
N(17)-C(25)-C(24)	119.81(16)
N(17)-C(25)-C(26)	113.23(14)
C(24)-C(25)-C(26)	126.97(16)
O(4)-C(26)-N(18)	129.44(17)
O(4)-C(26)-C(25)	119.29(15)
N(18)-C(26)-C(25)	111.27(15)
N(5)-C(51)-C(52)	110.36(16)
N(5)-C(51)-C(56)	111.08(15)

C(52)-C(51)-C(56)	111.90(16)
N(5)-C(51)-H(51)	107.8
C(52)-C(51)-H(51)	107.8
C(56)-C(51)-H(51)	107.8
C(51)-C(52)-C(53)	110.02(17)
C(51)-C(52)-H(52A)	109.7
C(53)-C(52)-H(52A)	109.7
C(51)-C(52)-H(52B)	109.7
C(53)-C(52)-H(52B)	109.7
H(52A)-C(52)-H(52B)	108.2
C(54)-C(53)-C(52)	110.07(17)
C(54)-C(53)-H(53A)	109.6
C(52)-C(53)-H(53A)	109.6
C(54)-C(53)-H(53B)	109.6
C(52)-C(53)-H(53B)	109.6
H(53A)-C(53)-H(53B)	108.2
C(55)-C(54)-C(53)	111.09(17)
C(55)-C(54)-H(54A)	109.4
C(53)-C(54)-H(54A)	109.4
C(55)-C(54)-H(54B)	109.4
C(53)-C(54)-H(54B)	109.4
H(54A)-C(54)-H(54B)	108.0
C(54)-C(55)-C(56)	111.44(19)

C(54)-C(55)-H(55A)	109.3
C(56)-C(55)-H(55A)	109.3
C(54)-C(55)-H(55B)	109.3
C(56)-C(55)-H(55B)	109.3
H(55A)-C(55)-H(55B)	108.0
C(51)-C(56)-C(55)	110.32(16)
C(51)-C(56)-H(56A)	109.6
C(55)-C(56)-H(56A)	109.6
C(51)-C(56)-H(56B)	109.6
C(55)-C(56)-H(56B)	109.6
H(56A)-C(56)-H(56B)	108.1
N(8)-C(81)-C(86)	111.66(15)
N(8)-C(81)-C(82)	109.99(15)
C(86)-C(81)-C(82)	111.78(16)
N(8)-C(81)-H(81)	107.7
C(86)-C(81)-H(81)	107.7
C(82)-C(81)-H(81)	107.7
C(81)-C(82)-C(83)	109.93(17)
C(81)-C(82)-H(82A)	109.7
C(83)-C(82)-H(82A)	109.7
C(81)-C(82)-H(82B)	109.7
C(83)-C(82)-H(82B)	109.7
H(82A)-C(82)-H(82B)	108.2

C(84)-C(83)-C(82)	111.13(18)
C(84)-C(83)-H(83A)	109.4
C(82)-C(83)-H(83A)	109.4
C(84)-C(83)-H(83B)	109.4
C(82)-C(83)-H(83B)	109.4
H(83A)-C(83)-H(83B)	108.0
C(85)-C(84)-C(83)	111.82(17)
C(85)-C(84)-H(84A)	109.3
C(83)-C(84)-H(84A)	109.3
C(85)-C(84)-H(84B)	109.3
C(83)-C(84)-H(84B)	109.3
H(84A)-C(84)-H(84B)	107.9
C(84)-C(85)-C(86)	111.54(18)
C(84)-C(85)-H(85A)	109.3
C(86)-C(85)-H(85A)	109.3
C(84)-C(85)-H(85B)	109.3
C(86)-C(85)-H(85B)	109.3
H(85A)-C(85)-H(85B)	108.0
C(81)-C(86)-C(85)	108.87(16)
C(81)-C(86)-H(86A)	109.9
C(85)-C(86)-H(86A)	109.9
C(81)-C(86)-H(86B)	109.9
C(85)-C(86)-H(86B)	109.9

H(86A)-C(86)-H(86B)	108.3
N(11)-C(111)-C(112)	109.46(16)
N(11)-C(111)-C(116)	111.89(16)
C(112)-C(111)-C(116)	111.86(16)
N(11)-C(111)-H(111)	107.8
C(112)-C(111)-H(111)	107.8
C(116)-C(111)-H(111)	107.8
C(111)-C(112)-C(113)	110.0(2)
C(111)-C(112)-H(11A)	109.7
C(113)-C(112)-H(11A)	109.7
C(111)-C(112)-H(11B)	109.7
C(113)-C(112)-H(11B)	109.7
H(11A)-C(112)-H(11B)	108.2
C(114)-C(113)-C(112)	110.17(18)
C(114)-C(113)-H(11C)	109.6
C(112)-C(113)-H(11C)	109.6
C(114)-C(113)-H(11D)	109.6
C(112)-C(113)-H(11D)	109.6
H(11C)-C(113)-H(11D)	108.1
C(115)-C(114)-C(113)	112.01(19)
C(115)-C(114)-H(11E)	109.2
C(113)-C(114)-H(11E)	109.2
C(115)-C(114)-H(11F)	109.2

C(113)-C(114)-H(11F)	109.2
H(11E)-C(114)-H(11F)	107.9
C(114)-C(115)-C(116)	111.74(17)
C(114)-C(115)-H(11G)	109.3
C(116)-C(115)-H(11G)	109.3
C(114)-C(115)-H(11H)	109.3
C(116)-C(115)-H(11H)	109.3
H(11G)-C(115)-H(11H)	107.9
C(111)-C(116)-C(115)	108.83(18)
C(111)-C(116)-H(11I)	109.9
C(115)-C(116)-H(11I)	109.9
C(111)-C(116)-H(11K)	109.9
C(115)-C(116)-H(11K)	109.9
H(11I)-C(116)-H(11K)	108.3
C(146)-C(141)-C(142)	110.4(3)
C(146)-C(141)-N(14)	108.6(2)
C(142)-C(141)-N(14)	105.1(3)
C(146)-C(141)-H(141)	110.9
C(142)-C(141)-H(141)	110.9
N(14)-C(141)-H(141)	110.9
C(143)-C(142)-C(141)	109.6(3)
C(143)-C(142)-H(14A)	109.7
C(141)-C(142)-H(14A)	109.7

C(143)-C(142)-H(14B)	109.7
C(141)-C(142)-H(14B)	109.7
H(14A)-C(142)-H(14B)	108.2
C(145)-C(144)-C(143)	106.9(3)
C(145)-C(144)-H(14C)	110.3
C(143)-C(144)-H(14C)	110.3
C(145)-C(144)-H(14D)	110.3
C(143)-C(144)-H(14D)	110.3
H(14C)-C(144)-H(14D)	108.6
C(144)-C(145)-C(146)	107.9(3)
C(144)-C(145)-H(14E)	110.1
C(146)-C(145)-H(14E)	110.1
C(144)-C(145)-H(14F)	110.1
C(146)-C(145)-H(14F)	110.1
H(14E)-C(145)-H(14F)	108.4
N(14)-C(14A)-C(14B)	104.4(5)
N(14)-C(14A)-C(146)	104.6(4)
C(14B)-C(14A)-C(146)	108.2(5)
N(14)-C(14A)-H(14G)	113.0
C(14B)-C(14A)-H(14G)	113.0
C(146)-C(14A)-H(14G)	113.0
C(14A)-C(14B)-C(143)	103.1(5)
C(14A)-C(14B)-H(14H)	111.1

C(143)-C(14B)-H(14H)	111.1
C(14A)-C(14B)-H(14I)	111.1
C(143)-C(14B)-H(14I)	111.1
H(14H)-C(14B)-H(14I)	109.1
C(143)-C(14C)-C(14D)	111.4(6)
C(143)-C(14C)-H(14J)	109.4
C(14D)-C(14C)-H(14J)	109.4
C(143)-C(14C)-H(14K)	109.4
C(14D)-C(14C)-H(14K)	109.4
H(14J)-C(14C)-H(14K)	108.0
C(146)-C(14D)-C(14C)	110.2(6)
C(146)-C(14D)-H(14L)	109.6
C(14C)-C(14D)-H(14L)	109.6
C(146)-C(14D)-H(14M)	109.6
C(14C)-C(14D)-H(14M)	109.6
H(14L)-C(14D)-H(14M)	108.1
C(14C)-C(143)-C(142)	110.6(3)
C(142)-C(143)-C(144)	108.2(2)
C(14C)-C(143)-C(14B)	107.3(4)
C(144)-C(143)-C(14B)	120.4(3)
C(14C)-C(143)-H(14N)	81.1
C(142)-C(143)-H(14N)	110.1
C(144)-C(143)-H(14N)	110.1

C(14B)-C(143)-H(14N)	81.9
C(14C)-C(143)-H(14O)	131.4
C(142)-C(143)-H(14O)	110.1
C(144)-C(143)-H(14O)	110.1
C(14B)-C(143)-H(14O)	121.1
H(14N)-C(143)-H(14O)	108.4
C(14C)-C(143)-H(14P)	110.2
C(142)-C(143)-H(14P)	83.4
C(144)-C(143)-H(14P)	79.6
C(14B)-C(143)-H(14P)	110.2
H(14N)-C(143)-H(14P)	158.7
H(14O)-C(143)-H(14P)	50.5
C(14C)-C(143)-H(14Q)	110.2
C(142)-C(143)-H(14Q)	129.6
C(144)-C(143)-H(14Q)	122.0
C(14B)-C(143)-H(14Q)	110.2
H(14N)-C(143)-H(14Q)	50.2
H(14O)-C(143)-H(14Q)	58.4
H(14P)-C(143)-H(14Q)	108.5
C(14D)-C(146)-C(141)	111.4(3)
C(141)-C(146)-C(145)	107.4(2)
C(14D)-C(146)-C(14A)	103.7(4)
C(145)-C(146)-C(14A)	117.5(3)

C(14D)-C(146)-H(14R)	80.3
C(141)-C(146)-H(14R)	110.2
C(145)-C(146)-H(14R)	110.2
C(14A)-C(146)-H(14R)	78.6
C(14D)-C(146)-H(14S)	130.7
C(141)-C(146)-H(14S)	110.2
C(145)-C(146)-H(14S)	110.2
C(14A)-C(146)-H(14S)	125.6
H(14R)-C(146)-H(14S)	108.5
C(14D)-C(146)-H(14T)	111.0
C(141)-C(146)-H(14T)	79.7
C(145)-C(146)-H(14T)	79.8
C(14A)-C(146)-H(14T)	111.0
H(14R)-C(146)-H(14T)	161.8
H(14S)-C(146)-H(14T)	53.3
C(14D)-C(146)-H(14U)	111.0
C(141)-C(146)-H(14U)	129.4
C(145)-C(146)-H(14U)	123.2
C(14A)-C(146)-H(14U)	111.0
H(14R)-C(146)-H(14U)	52.8
H(14S)-C(146)-H(14U)	55.8
H(14T)-C(146)-H(14U)	109.0

Tabelle 34: Anisotrope Verschiebungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] von Verbindung **68**. Der Exponent des anisotropischen Verschiebungsfaktors hat die Formel: $-2\pi^2(h^2a^*U_{11} + \dots + 2ha^*b^*U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	14(1)	12(1)	16(1)	0(1)	2(1)	3(1)
Cu(2)	14(1)	10(1)	17(1)	2(1)	2(1)	0(1)
O(1)	19(1)	21(1)	18(1)	1(1)	4(1)	4(1)
O(2)	32(1)	23(1)	23(1)	8(1)	5(1)	4(1)
O(3)	27(1)	22(1)	22(1)	2(1)	12(1)	-2(1)
O(4)	29(1)	19(1)	22(1)	-5(1)	3(1)	-2(1)
N(1)	15(1)	13(1)	18(1)	2(1)	1(1)	2(1)
N(2)	16(1)	13(1)	18(1)	0(1)	3(1)	1(1)
N(3)	17(1)	39(1)	48(1)	28(1)	-1(1)	-4(1)
N(4)	18(1)	43(1)	57(1)	36(1)	1(1)	-4(1)
N(5)	16(1)	21(1)	28(1)	11(1)	-2(1)	-5(1)
N(6)	16(1)	13(1)	18(1)	2(1)	2(1)	2(1)
N(7)	17(1)	12(1)	22(1)	3(1)	1(1)	1(1)
N(8)	17(1)	12(1)	23(1)	4(1)	1(1)	1(1)
N(9)	16(1)	16(1)	19(1)	-1(1)	3(1)	1(1)
N(10)	17(1)	17(1)	25(1)	-6(1)	1(1)	3(1)
N(11)	16(1)	17(1)	28(1)	-9(1)	2(1)	2(1)
N(12)	55(1)	37(1)	39(1)	-17(1)	-2(1)	23(1)
N(13)	76(2)	45(1)	63(2)	-36(1)	-33(1)	32(1)

N(14)	53(1)	27(1)	69(2)	-24(1)	-36(1)	21(1)
N(15)	17(1)	18(1)	17(1)	1(1)	3(1)	4(1)
N(16)	13(1)	13(1)	18(1)	0(1)	0(1)	2(1)
N(17)	13(1)	13(1)	18(1)	1(1)	0(1)	-1(1)
N(18)	17(1)	15(1)	16(1)	2(1)	1(1)	-1(1)
C(1)	18(1)	21(1)	19(1)	3(1)	2(1)	0(1)
C(2)	18(1)	18(1)	19(1)	4(1)	-2(1)	-5(1)
C(3)	20(1)	15(1)	16(1)	3(1)	-1(1)	-4(1)
C(4)	16(1)	14(1)	23(1)	3(1)	3(1)	1(1)
C(5)	16(1)	15(1)	26(1)	3(1)	2(1)	0(1)
C(6)	17(1)	13(1)	16(1)	2(1)	2(1)	-1(1)
C(7)	16(1)	15(1)	21(1)	-1(1)	5(1)	1(1)
C(8)	14(1)	18(1)	22(1)	-5(1)	2(1)	3(1)
C(9)	16(1)	16(1)	16(1)	-1(1)	3(1)	2(1)
C(10)	21(1)	23(1)	21(1)	2(1)	7(1)	5(1)
C(11)	31(1)	21(1)	18(1)	-1(1)	3(1)	10(1)
C(12)	32(1)	20(1)	32(1)	-8(1)	-8(1)	9(1)
C(13)	15(1)	20(1)	19(1)	3(1)	0(1)	2(1)
C(14)	12(1)	16(1)	21(1)	2(1)	-1(1)	1(1)
C(15)	18(1)	16(1)	26(1)	3(1)	0(1)	3(1)
C(16)	20(1)	14(1)	30(1)	-4(1)	0(1)	4(1)

C(17)	16(1)	18(1)	21(1)	-3(1)	1(1)	3(1)
C(18)	11(1)	16(1)	19(1)	0(1)	-1(1)	1(1)
C(19)	11(1)	16(1)	19(1)	0(1)	-1(1)	1(1)
C(20)	13(1)	17(1)	20(1)	2(1)	2(1)	-1(1)
C(21)	11(1)	16(1)	20(1)	2(1)	0(1)	-1(1)
C(22)	16(1)	19(1)	23(1)	5(1)	1(1)	-3(1)
C(23)	22(1)	12(1)	30(1)	5(1)	-1(1)	-2(1)
C(24)	19(1)	13(1)	25(1)	-1(1)	-1(1)	-1(1)
C(25)	13(1)	14(1)	21(1)	1(1)	-2(1)	-1(1)
C(26)	15(1)	17(1)	19(1)	0(1)	-2(1)	-1(1)
C(51)	15(1)	21(1)	27(1)	8(1)	0(1)	-3(1)
C(52)	20(1)	31(1)	28(1)	5(1)	-1(1)	-3(1)
C(53)	20(1)	36(1)	35(1)	11(1)	-6(1)	-6(1)
C(54)	17(1)	37(1)	63(2)	24(1)	-5(1)	-1(1)
C(55)	28(1)	23(1)	61(2)	13(1)	11(1)	2(1)
C(56)	25(1)	21(1)	39(1)	5(1)	1(1)	-4(1)
C(81)	16(1)	14(1)	26(1)	5(1)	1(1)	3(1)
C(82)	32(1)	25(1)	32(1)	-5(1)	-5(1)	11(1)
C(83)	38(1)	24(1)	44(1)	-6(1)	1(1)	14(1)
C(84)	41(1)	21(1)	63(2)	14(1)	14(1)	15(1)
C(85)	30(1)	41(1)	35(1)	21(1)	6(1)	16(1)

C(86)	20(1)	26(1)	25(1)	8(1)	1(1)	5(1)
C(111)	15(1)	20(1)	44(1)	-17(1)	3(1)	0(1)
C(112)	26(1)	18(1)	55(1)	1(1)	-16(1)	-3(1)
C(113)	26(1)	18(1)	90(2)	0(1)	-13(1)	-3(1)
C(114)	19(1)	24(1)	63(2)	-15(1)	1(1)	-3(1)
C(115)	25(1)	45(1)	45(1)	-29(1)	4(1)	-10(1)
C(116)	24(1)	38(1)	27(1)	-11(1)	0(1)	-6(1)
C(141)	19(1)	21(1)	17(2)	-4(1)	4(1)	1(1)
C(142)	38(2)	19(2)	33(2)	6(2)	-5(2)	-2(1)
C(144)	35(2)	31(2)	28(2)	-3(2)	-8(2)	-1(1)
C(145)	23(2)	22(2)	32(2)	-2(1)	-4(2)	-2(1)
C(14A)	29(3)	30(3)	27(3)	-7(2)	-5(3)	9(2)
C(14B)	19(3)	30(3)	26(4)	-1(3)	-2(2)	4(2)
C(14C)	26(3)	49(4)	36(4)	-19(3)	-10(3)	10(3)
C(14D)	28(4)	35(3)	51(5)	-19(3)	-4(3)	4(3)
C(143)	37(1)	38(1)	54(2)	15(1)	-4(1)	12(1)
C(146)	48(1)	27(1)	38(1)	-7(1)	-13(1)	15(1)

6.3 Bezifferung der Verbindungen

- 1 Cyclohexylazid
- 2 Benzylazid
- 3 *tert*-Butylazid
- 4 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosylazid
- 5 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-galactopyranosylazid
- 6 2,3,4,6-Tetra-*O*-benzyl- β -D-glucopyranosylazid
- 7 2,3-Di-*O*-acetyl-4,6-*O*-benzyliden- β -D-glucopyranosylazid
- 8 2,3,4-Tri-*O*-acetyl-6-*O*-*tert*-butyl-diphenylsilyl- β -D-glucopyranosylazid
- 9 2,3,4-Tri-*O*-acetyl-6-*O*-trityl- β -D-glucopyranosylazid
- 10 (2-Azidoethyl)-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosid
- 11 (2-Azidoethyl)-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-galactopyranosid
- 12 (2-Azidoethyl)-2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl- β -D-glucopyranosid
- 13 (2-Azidoethyl)-4,6-*O*-benzyliden-2,3-*O*-benzyl- β -D-glucopyranosid
- 14 β -D-Glucopyranosylazid
- 15 6-*O*-*tert*-Butyl-diphenylsilyl- β -D-glucopyranosylazid
- 16 2,6-Di(prop-2-ynyl)pyridindicarboxamid
- 17 4-Benzyloxy-2,6-di-(prop-2-ynyl)-pyridindicarboxamid

- 18 1,3-Di(prop-2-ynyl)isophthalamid
- 19 1,2-Di(prop-2-ynyl)phthalamid
- 20 *N,N'*-1,2-Phenylenbis-3-butanamid
- 21 4-Benzoyloxy-2,6-bis(chlormethyl)pyridin
- 22 Propargylamin
- 23 *o*-Phenylendiamin
- 24 Propiolsäure
- 25 *N,N'*-Bis[1-cyclohexyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]pyridin-2,6-dicarboxamid
- 26 *N,N'*-Bis[1-benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]pyridin-2,6-dicarboxamid
- 27 *N,N'*-Bis[1-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]pyridin-2,6-dicarboxamid
- 28 *N,N'*-Bis[1-(2'-ethyl-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]pyridin-2,6-dicarboxamid
- 29 *N,N'*-Bis[1-(2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl- β -D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]pyridin-2,6-dicarboxamid
- 30 *N,N'*-Bis[1-(2'-ethyl-2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl- β -D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]pyridin-2,6-dicarboxamid

- 31 *N,N'*-Bis[1-(2,3-tetra-*O*-acetyl-*O*-4,6-benzyliden- β -D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]pyridin-2,6-dicarboxamid
- 32 *N,N'*-Bis[1-(2'-ethyl-2,3-di-*O*-benzyl-4,6-*O*-benzyliden- β -D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]pyridin-2,6-dicarboxamid
- 33 *N,N'*-Bis[1-(2,3,4-tri-*O*-acetyl-6-*O*-trityl- β -D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]pyridin-2,6-dicarboxamid
- 34a *N*-(Prop-2-ynyl)-*N'*-[1-(2,3,4-tri-*O*-acetyl-6-*O*-*tert*-butyl-diphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]pyridin-2,6-dicarboxamid
- 34b *N,N'*-Bis-[1-(2,3,4-tri-*O*-acetyl-6-*O*-*tert*-butyl-diphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]pyridin-2,6-dicarboxamid
- 35 *N,N'*-Bis[1-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-galactopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]pyridin-2,6-dicarboxamid
- 36 *N,N'*-Bis[1-(2'-ethyl-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-galactopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]pyridin-2,6-dicarboxamid
- 37 *N,N'*-Bis[1-(β -D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]pyridin-2,6-dicarboxamid
- 38 *N,N'*-Bis[1-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]-4-benzyloxy-pyridin-2,6-dicarboxamid

- 39 *N,N'*-Bis[1-(2'-ethyl-2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl- β -D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]-4-benzyloxy-pyridin-2,6-dicarboxamid
- 40 *N,N'*-Bis[1-cyclohexyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]isophthalamid
- 41 *N,N'*-Bis[1-benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]isophthalamid
- 42 *N,N'*-Bis[1-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]isophthalamid
- 43 *N,N'*-Bis[1-(2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl- β -D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]isophthalamid
- 44 *N,N'*-Bis[1-cyclohexyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]phththalamid
- 45 *N,N'*-Bis[1-benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]phththalamid
- 46 *N*-(1-*Tert*-butyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl)phthalimid
- 47 *N,N'*-Bis[1-*tert*-butyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl]phththalamid
- 48 *N,N'*-(1,2-Phenyl)bis(1-cyclohexyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-carboxamid)
- 49 *N,N'*-(1,2-Phenyl)bis[1-(1-azido-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-carboxamid]
- 50 2,6-Pyridindicarbonsäuredichlorid
- 51 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosylamin

- 52 *N,N'*-Bis-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)pyridin-2,6-dicarboxamid
- 53 2,3,4,6-Tetra-*O*-benzyl- β -D-glucopyranosylamin
- 54 *N,N'*-Bis-(2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl- β -D-glucopyranosyl)pyridin-2,6-dicarboxamid
- 55 (2-Aminoethyl)-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosid
- 56 *N,N'*-Bis-(2'-ethyl-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)pyridin-2,6-dicarboxamid
- 57 *N*-(1-Cyclohexyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl)phthalimid
- 58 (Cyclohexyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)methylamin
- 59 *N*-(1-Benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methyl)phthalimid
- 60 Na[Fe(**25**-H₂)₂]
- 61 Na[Fe(**39**-H₂)₂]
- 62 Na[Fe(**30**-H₂)₂]
- 63 Et₄N[Co(**25**-H₂)₂]
- 64 Et₄N[Co(**29**-H₂)₂]
- 65a [(**25**-H₂)Pd]₂
- 65b (**25**-H₂)Pd* C₅H₅N
- 66a [(**28**-H₂)Pd]₂
- 66b (**28**-H₂)Pd* C₅H₅N

- 67a $[(\mathbf{33}\text{-H}_2)\text{Pd}]_2$
- 67b $(\mathbf{33}\text{-H}_2)\text{Pd}^* \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
- 68 $[(\mathbf{25}\text{-H}_2)\text{Cu}]_2$
- 69 $(\mathbf{33}\text{-H}_2)\text{Cu}$
- 70 $(\mathbf{38}\text{-H}_2)\text{Cu}$
- 71 $\{N,N'\text{-Bis}[1\text{-}(2,3,4,6\text{-tetra-}O\text{-acetyl-}\beta\text{-D-glucopyranosyl})\text{-}1H\text{-}1,2,3\text{-triazol-}4\text{-yl-methyl}]\text{pyridin-}2,6\text{-dicarboxamid}\}$ zink(II)dichlorid
- 72 $\{N,N'\text{-Bis}[1\text{-}(2'\text{-ethyl-}2,3,4,6\text{-tetra-}O\text{-acetyl-}\beta\text{-D-glucopyranosyl})\text{-}1H\text{-}1,2,3\text{-triazol-}4\text{-yl-methyl}]\text{pyridin-}2,6\text{-dicarboxamid}\}$ Zink(II)diperchlorat
- 73 2,6-Pyridindicarboxaldehyd
- 74 $N,N'\text{-Di(prop-}2\text{-inyl)-}2,6\text{-pyridindialdimin}$
- 75 Isophthalaldehyd
- 76 $N,N'\text{-Di(prop-}2\text{-inyl)-isophthalaldimin}$
- 77 $N,N'\text{-Di(cyclohexyl)-}2,6\text{-pyridindialdimin}$
- 78 $N,N'\text{-Di}(2,3,4,6\text{-tetra-}O\text{-acetyl-}\beta\text{-D-glucopyranosyl})\text{-}2,6\text{-pyridindialdimin}$
- 79 $N,N'\text{-Di}(2,3,4,6\text{-tetra-}O\text{-benzyl-}\beta\text{-D-glucopyranosyl})\text{-}2,6\text{-pyridindialdimin}$
- 80 4-Hydroxy-2,2'-Bipyridin

- 81 Silber[2,2'-bipyridin]-4-olat
- 82 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosylbromid
- 83 4-(-2,2'-Bipyridyl)-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosid
- 84 2-Ethynyl-pyridin
- 85 [(2,3,4,6-Tetra-*O*-benzyl- β -D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl]pyridin
- 86 [(2,3,4-Tri-*O*-acetyl-6-trityl- β -D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl]pyridin
- 87 2,6-Bis(ethynyl)pyridin
- 88 2,6-Bis[1-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl]pyridin
- 89 2,6-Bis[1-(2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl- β -D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazo-4-yl]pyridin
- 90 [**83**(bipy)₂Ru](PF₆)₂
- 91 (4-(2-Pyridyl)-1,2,3-triazol-1-yl)-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosid
- 92 [**91**(bipy)₂Ru](PF₆)₂
- 93 2-(4-(2-Pyridyl)-1,2,3-triazol-1-yl)ethyl-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosid
- 94 [**93**(bipy)₂Ru](PF₆)₂
- 95 Trichlor [2,2':6',2''-terpyridin]ruthenium(III)

- 96 Terpyridin-{2,6-Bis[1-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl]pyridin}-ruthenium(II)-hexafluorophosphat

6.4 Abkürzungen

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
ACN	Acetonitril
bs	breites Singulett
Cp*-	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl-
CuAAC	kupferkatalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition
CV	Cyclovoltametrie
DCC	N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid
CSD	Cambridge Structural Database
d	Dublett
dd	Dublett vom Dublett
ddd	Dublett vom Dublett vom Dublett
DCM	Dichlormethan

DCPT	<i>trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril
DCTB	<i>trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitril
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIPEA	Diisopropylethylamin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EE	Essigsäureethylester
ESI	Elektrospray-Ionisation
FAB	Fast Atom Bombardment
FT-ICR	Fouriertransformations-Ionenzyklotronresonanz
h	Stunde
IR	Infrarot
NBD	Norbornadien
m	Multipllett
MAO	Methylaluminoxan
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NPA	Natural Population Analysis
MS	Massenspektrometrie
PE	Petrolether
ppm	parts per million

RT	Raumtemperatur
SG	Schutzgruppe
tptz	2,4,6-Tri-(2-pyridyl)-1,2,3-Triazin

7 Literaturverzeichnis

- [1] N. S. Sampson, M. Mrksich, C. R. Bertozzi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2001**, *98*, 12870-12871.
- [2] T. W. Rademacher, R. B. Parekh, R. A. Dwek, *Annu. Rev. Biochem.*, **1988**, *57*, 785-838.
- [3] Y. C. Lee, R. T. Lee, *Acc. Chem. Res.*, **1995**, *28*, 321-327.
- [4] R. A. Dwek, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 683-720.
- [5] H. Jan, G. Anki, E. B. Michael, *Immunol. Cell Biol.*, **2005**, *83*, 694-708.
- [6] P. M. Rudd, T. Elliott, P. Cresswell, I. A. Wilson, R. A. Dwek, *Science*, **2001**, *291*, 2370-2376.
- [7] S. J. Williams, G. J. Davies, *Trends Biotechnol.*, **2001**, *19*, 356-362.
- [8] T. Hasegawa, T. Yonemura, K. Matsuura, K. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*, 3989-3992.
- [9] R. J. Pieters, *Org. Biomol. Chem.*, **2009**, *7*, 2013-2025.
- [10] J. J. Lundquist, E. J. Toone, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 555-578.
- [11] S. Sakai, Y. Shigemasa, T. Sasaki, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 8145-8148.
- [12] R. Roy, J. M. Kim, *Tetrahedron*, **2003**, *59*, 3881-3893.
- [13] S. Orlandi, R. Annunziata, M. Benaglia, F. Cozzi, L. Manzoni, *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 10048-10060.
- [14] S. Sakai, T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 1587-1588.
- [15] T. Ziegler, C. Hermann, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, 2166-2169.
- [16] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2001**, *40*, 2004-2021.
- [17] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 2056-2075.
- [18] R. Huisgen, L. Möbius, G. Müller, H. Stangl, G. Szeimies, J. M. Vernon, *Chem. Ber.*, **1965**, *98*, 3992-4013.

- [19] A. Michael, *J. Prakt. Chem.*, **1893**, 48, 94-95.
- [20] R. Huisgen, *Angew. Chem.*, **1963**, 75, 604-637.
- [21] R. Huisgen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1963**, 2, 565-598.
- [22] C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 3057-3064.
- [23] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew Chem Int Ed Engl*, **2002**, 41, 2596-2599.
- [24] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 2596-2599.
- [25] L. K. Rasmussen, B. C. Boren, V. V. Fokin, *Org. Lett.*, **2007**, 9, 5337-5339.
- [26] L. Zhang, X. Chen, P. Xue, H. H. Y. Sun, I. D. Williams, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, G. Jia, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 15998-15999.
- [27] T. R. Chan, R. Hilgraf, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Org. Lett.*, **2004**, 6, 2853-2855.
- [28] S. Diez-Gonzalez, *Catal. Sci. Technol.*, **2011**, 1.
- [29] F. Pérez-Balderas, M. Ortega-Muñoz, J. Morales-Sanfrutos, F. Hernández-Mateo, F. G. Calvo-Flores, J. A. Calvo-Asín, J. Isac-García, F. Santoyo-González, *Org. Lett.*, **2003**, 5, 1951-1954.
- [30] B. H. Lipshutz, B. R. Taft, *Angew. Chem.*, **2006**, 118, 8415-8418.
- [31] B. H. Lipshutz, B. R. Taft, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2006**, 45, 8235-8238.
- [32] J. C. Jewett, C. R. Bertozzi, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 1272-1279.
- [33] J.-F. Lutz, *Angew. Chem.*, **2008**, 120, 2212-2214.
- [34] J.-F. Lutz, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2008**, 47, 2182-2184.
- [35] C. R. Becer, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2009**, 48, 4900-4908.
- [36] C. R. Becer, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Angew. Chem.*, **2009**, 121, 4998-5006.

- [37] V. O. Rodionov, V. V. Fokin, M. G. Finn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2005**, *44*, 2210-2215.
- [38] V. O. Rodionov, V. V. Fokin, M. G. Finn, *Angew. Chem.*, **2005**, *117*, 2250-2255.
- [39] V. D. Bock, H. Hiemstra, J. H. van Maarseveen, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, *2006*, 51-68.
- [40] F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V. V. Rostovtsev, L. Noodleman, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *127*, 210-216.
- [41] R. Berg, B. F. Straub, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2013**, *9*, 2715-2750.
- [42] J. E. Moses, A. D. Moorhouse, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36.
- [43] G. C. Tron, T. Piralì, R. A. Billington, P. L. Canonico, G. Sorba, A. A. Genazzani, *Med. Res. Rev.*, **2008**, *28*, 278-308.
- [44] M. V. Gil, M. J. Arévalo, Ó. López, *Synthesis*, **2007**, *2007*, 1589,1620.
- [45] L. Liang, D. Astruc, *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, *255*, 2933-2945.
- [46] P. L. Golas, K. Matyjaszewski, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39.
- [47] K. Günther, C. Schips, T. Ziegler, *J. Carbohydr. Chem.*, **2008**, *27*, 446-463.
- [48] N. Pietrzik, D. Schmollinger, T. Ziegler, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2008**, *4*, 30.
- [49] S. Dedola, S. A. Nepogodiev, R. A. Field, *Org. Biomol. Chem.*, **2007**, *5*.
- [50] V. Aragão-Leoneti, V. L. Campo, A. S. Gomes, R. A. Field, I. Carvalho, *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 9475-9492.
- [51] H. Struthers, T. L. Mindt, R. Schibli, *Dalton Trans.*, **2010**, 39.
- [52] D. Schweinfurth, N. Deibel, F. Weisser, B. Sarkar, *Nachr. Chem.*, **2011**, *59*, 937-941.
- [53] T. L. Mindt, H. Struthers, L. Brans, T. Anguelov, C. Schweinsberg, V. Maes, D. Tourwé, R. Schibli, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 15096-15097.

- [54] A. Maisonial, P. Serafin, M. Traïkia, E. Debiton, V. Théry, D. J. Aitken, P. Lemoine, B. Viossat, A. Gautier, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 2008, 298-305.
- [55] G. Aromí, L. A. Barrios, O. Roubeau, P. Gamez, *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255, 485-546.
- [56] B. M. J. M. Suijkerbuijk, B. N. H. Aerts, H. P. Dijkstra, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, *Dalton Trans.*, **2007**, 1273-1276.
- [57] E. M. Schuster, M. Botoshansky, M. Gandelman, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2008**, 47, 4555-4558.
- [58] E. M. Schuster, M. Botoshansky, M. Gandelman, *Angew. Chem.*, **2008**, 120, 4631-4634.
- [59] P. Mathew, A. Neels, M. Albrecht, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 13534-13535.
- [60] G. Guisado-Barrios, J. Bouffard, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.*, **2010**, 122, 4869-4872.
- [61] G. Guisado-Barrios, J. Bouffard, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2010**, 49, 4759-4762.
- [62] S. Hohloch, C.-Y. Su, B. Sarkar, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 2011, 3067-3075.
- [63] T. L. Mindt, C. Müller, M. Melis, M. de Jong, R. Schibli, *Bioconjugate Chem.*, **2008**, 19, 1689-1695.
- [64] H. Sigel, R. B. Martin, *Chem. Rev.*, **1982**, 82, 385-426.
- [65] A. Rajput, R. Mukherjee, *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, 257, 350-368.
- [66] W. Jacob, R. Mukherjee, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 4565-4573.
- [67] R. L. Chapman, R. S. Vagg, *Inorg. Chim. Acta*, **1979**, 33, 227-234.
- [68] M. Nonoyama, K. Yamasaki, *Inorg. Chim. Acta*, **1969**, 3, 585-590.
- [69] M. Nonoyama, K. Yamasaki, *Inorg. Chim. Acta*, **1971**, 5, 124-128.
- [70] O. Belda, C. Moberg, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 727-740.
- [71] W. Huang, J. Jia, J. Cummings, M. Nelson, G. Schneider, Y. Lindqvist, *Structure*, **1997**, 5, 691-699.

- [72] S. Nagashima, M. Nakasako, N. Dohmae, M. Tsujimura, K. Takio, M. Odaka, M. Yohda, N. Kamiya, I. Endo, *Nat. Struct. Mol. Biol.*, **1998**, *5*, 347-351.
- [73] J. C. Noveron, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 3247-3259.
- [74] D. S. Marlin, P. K. Mascharak, *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, *29*, 69-74.
- [75] D. S. Marlin, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 3258-3260.
- [76] K. Delany, S. K. Arora, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 705-712.
- [77] A. Mishra, N. K. Kaushik, A. K. Verma, R. Gupta, *Eur. J. Med. Chem.*, **2008**, *43*, 2189-2196.
- [78] M. Ray, D. Ghosh, Z. Shirin, R. Mukherjee, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 3568-3572.
- [79] R. Vilar, J. E. Reed, A. J. P. White, S. Neidle, *Dalton Trans.*, **2009**, 2558-2568.
- [80] T. Moriuchi, M. Kamikawa, S. Bandoh, T. Hirao, *Chem. Commun.*, **2002**, 1476-1477.
- [81] D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, F. Di Colo, G. Guglielmetti, L. Labella, F. Marchetti, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, *359*, 127-135.
- [82] A. M. Fuller, D. A. Leigh, P. J. Lusby, I. D. Oswald, S. Parsons, D. B. Walker, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2004**, *43*, 3914-3918.
- [83] A.-M. Fuller, D. A. Leigh, P. J. Lusby, I. D. H. Oswald, S. Parsons, D. B. Walker, *Angew. Chem.*, **2004**, *116*, 4004-4008.
- [84] T. Hirao, T. Moriuchi, X. L. Shen, *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 12237-12246.
- [85] S. J. Brown, X. L. Tao, T. A. Wark, D. W. Stephan, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 1581-1587.
- [86] P. K. Mascharak, D. S. Marlin, M. M. Olmstead, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, *323*, 1-4.
- [87] H. Sharghi, M. Hosseini-Sarvari, F. Moeini, *Can. J. Chem.*, **2008**, *86*, 1044-1051.

-
- [88] F. A. Chavez, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 1410-1412.
- [89] P. K. Mascharak, D. S. Marlin, M. M. Olmstead, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 7003-7008.
- [90] K. B. Gudasi, R. S. Vadavi, R. V. Shenoy, M. S. Patil, S. A. Patil, *Transition Met. Chem.*, **2005**, *30*, 569-574.
- [91] K. B. Gudasi, S. A. Patil, R. S. Vadavi, R. V. Shenoy, M. S. Patil, *J. Serb. Chem. Soc.*, **2006**, *71*, 529-542.
- [92] F. Lions, K. V. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, *79*, 2733-2738.
- [93] G. J. P. Britovsek, M. Bruce, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Stromberg, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 8728-8740.
- [94] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.*, **1998**, 849-850.
- [95] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, 428-447.
- [96] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.*, **1999**, *111*, 448-468.
- [97] M. A. Esteruelas, A. M. Lopez, L. Mendez, M. Olivan, E. Onate, *Organometallics*, **2003**, *22*, 395-406.
- [98] B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 4049-4050.
- [99] S. Demartin, G. Zassinovich, G. Mestroni, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, *174*, 9-11.
- [100] C. Bianchini, H. M. Lee, *Organometallics*, **2000**, *19*, 1833-1840.
- [101] B. Cetinkaya, E. Cetinkaya, M. Brookhart, P. S. White, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, *142*, 101-112.
- [102] M. J. Adam, L. D. Hall, *Can. J. Chem.*, **1982**, *60*, 2229-2237.
- [103] J. Costamagna, L. E. Lillo, B. Matsuhiro, M. D. Nosedá, M. Villagran, *Carbohydr. Res.*, **2003**, *338*, 1535-1542.

- [104] A. Burkhardt, H. Gorls, W. Plass, *Carbohydr. Res.*, **2008**, *343*, 1266-1277.
- [105] J. C. Pessoa, I. Tomaz, R. T. Henriques, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *356*, 121-132.
- [106] D. Chatterjee, S. Basak, J. Muzart, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**, *271*, 270-276.
- [107] D. Chatterjee, S. Basak, A. Riahi, J. Muzart, *Catal. Commun.*, **2007**, *8*, 1345-1348.
- [108] F. R. Han, J. Q. Zhao, Y. C. Zhang, W. Y. Wang, Y. Y. Zuo, J. W. An, *Carbohydr. Res.*, **2008**, *343*, 1407-1413.
- [109] Y. Li, J. C. Huffman, A. H. Flood, *Chem. Commun.*, **2007**, 2692-2694.
- [110] M. Obata, A. Kitamura, A. Mori, C. Kameyama, J. A. Czaplewska, R. Tanaka, I. Kinoshita, T. Kusumoto, H. Hashimoto, M. Harada, Y. Mikata, T. Funabiki, S. Yano, *Dalton Trans.*, **2008**, 3292-3300.
- [111] J. T. Fletcher, B. J. Bumgarner, N. D. Engels, D. A. Skoglund, *Organometallics*, **2008**, *27*, 5430-5433.
- [112] U. Monkowius, S. Ritter, B. König, M. Zabel, H. Yersin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, *2007*, 4597-4606.
- [113] C. Kaes, A. Katz, M. W. Hosseini, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 3553-3590.
- [114] H. Hofmeier, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, *33*, 373-399.
- [115] G. Chelucci, R. P. Thummel, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3129-3170.
- [116] U. S. Schubert, C. Eschbaumer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2002**, *41*, 2892-2926.
- [117] U. S. Schubert, C. Eschbaumer, *Angew. Chem.*, **2002**, *114*, 3016-3050.
- [118] V. Balzani, G. Bergamini, F. Marchioni, P. Ceroni, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 1254-1266.
- [119] R. D. Gerardi, N. W. Barnett, S. W. Lewis, *Anal. Chim. Acta*, **1999**, *378*, 1-41.

- [120] E. C. Constable, C. E. Housecroft, A. Mahmood, *Carbohydr. Res.*, **2008**, *343*, 2567-2575.
- [121] D. Schweinfurth, C. Y. Su, S. C. Wei, P. Braunstein, B. Sarkar, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 12984-12990.
- [122] B. Happ, C. Friebe, A. Winter, M. D. Hager, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Chem.-Asian J.*, **2009**, *4*, 154-163.
- [123] B. L. Wilkinson, L. F. Bornaghi, S. A. Poulsen, T. A. Houston, *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 8115-8125.
- [124] K. J. Kilpin, E. L. Gavey, C. J. McAdam, C. B. Anderson, S. J. Lind, C. C. Keep, K. C. Gordon, J. D. Crowley, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 6334-6346.
- [125] O. Schwardt, S. Rabbani, M. Hartmann, D. Abgottspon, M. Wittwer, S. Kleeb, A. Zalewski, M. Smieško, B. Cutting, B. Ernst, *Bioorg. Med. Chem.*, **2011**, *19*, 6454-6473.
- [126] S. Yano, H. Ohi, M. Ashizaki, M. Obata, Y. Mikata, R. Tanaka, T. Nishioka, I. Kinoshita, Y. Sugai, I. Okura, S. Ogura, J. A. Czaplewska, M. Gottschaldt, U. S. Schubert, T. Funabiki, K. Morimoto, M. Nakai, *Chem Biodivers*, **2012**, *9*, 1903-1915.
- [127] S. Chao, Z. Hui, Z. Pengfei, C. Xinzhi, *J. Carbohydr. Chem.*, **2010**, *29*, 155-163.
- [128] J. P. Sauvage, J. P. Collin, J. C. Chambron, S. Guillerez, C. Coudret, V. Balzani, F. Barigelletti, L. Decola, L. Flamigni, *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 993-1019.
- [129] O. Sato, J. Tao, Y. Z. Zhang, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2007**, *46*, 2152-2187.
- [130] U. Heber, *Dissertation, Universität Tübingen*, **2007**.
- [131] Y. J. Li, J. C. Huffman, A. H. Flood, *Chem. Commun.*, **2007**, 2692-2694.
- [132] R. M. Meudtner, M. Ostermeier, R. Goddard, C. Limberg, S. Hecht, *Chem.-Eur. J.*, **2007**, *13*, 9834-9840.
- [133] S. A. Wang, J. A. Cuesta-Seijo, D. Lafont, M. M. Palcic, S. Vidal, *Chem.-Eur. J.*, **2013**, *19*, 15346-15357.

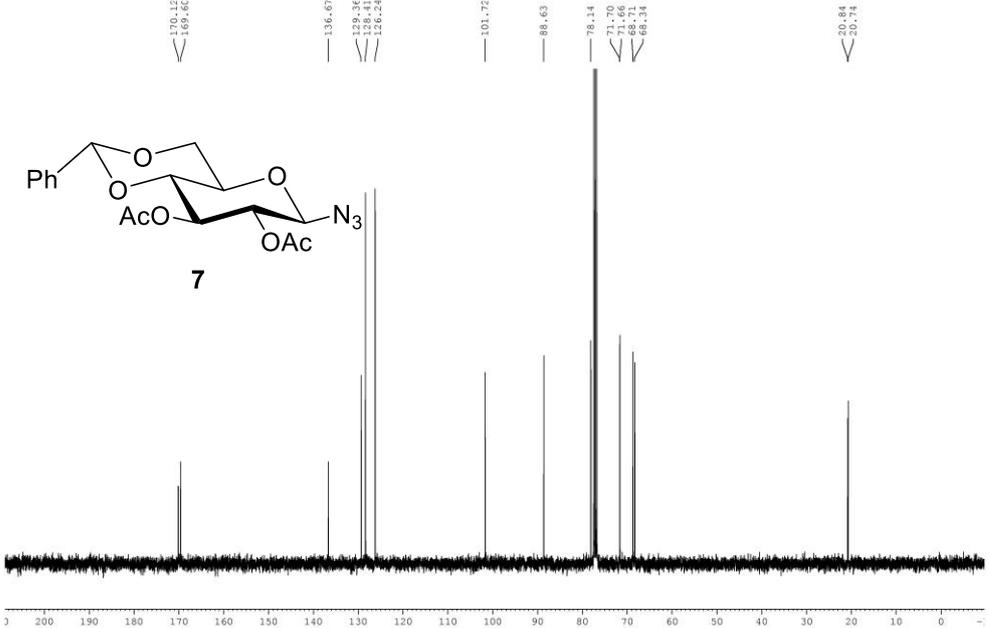
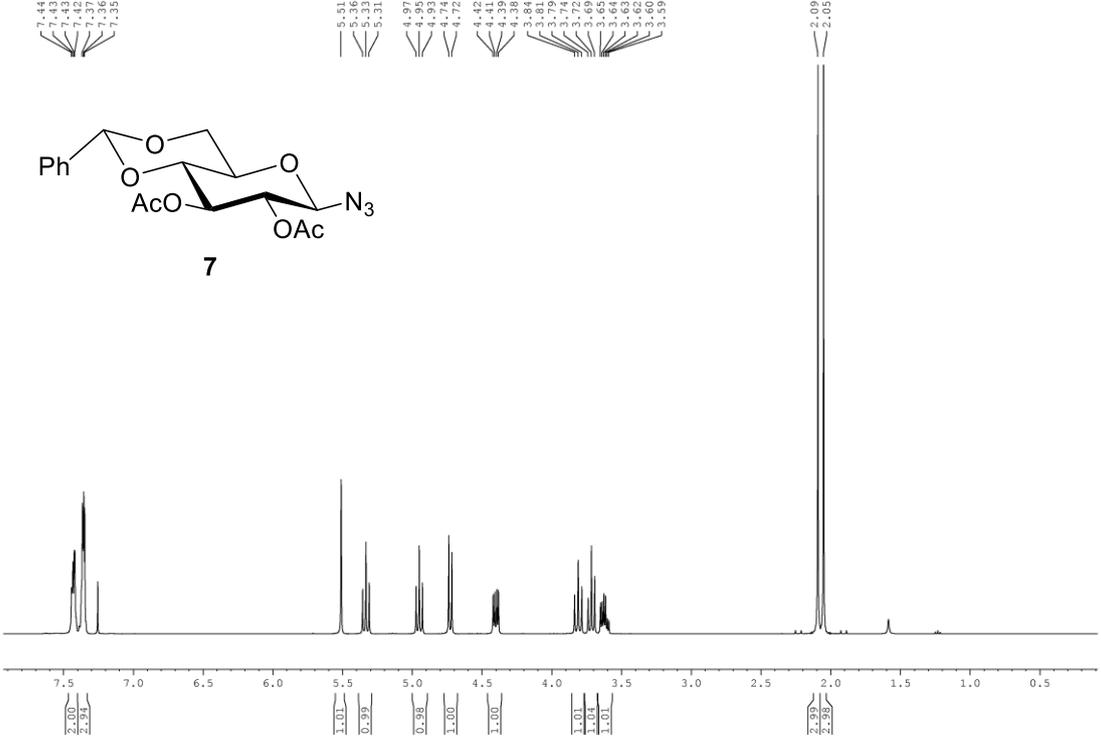
- [134] S. G. Alvarez, M. T. Alvarez, *Synthesis*, **1997**, 1997, 413,414.
- [135] T. Curtius, G. Ehrhart, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1922**, 55, 1559-1571.
- [136] J. C. Bottaro, P. E. Penwell, R. J. Schmitt, *Synth. Commun.*, **1997**, 27, 1465-1467.
- [137] F. M. Ibatullin, K. A. Shabalin, *Synth. Commun.*, **2000**, 30, 2819-2823.
- [138] T. Ogawa, S. Nakabayashi, S. Shibata, *Agric. Biol. Chem.*, **1983**, 47, 281-285.
- [139] A. El Meslouti, D. Beaupère, G. Demailly, R. Uzan, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, 3913-3916.
- [140] A. Y. Chernyak, G. V. M. Sharma, L. O. Kononov, P. R. Krishna, A. B. Levinsky, N. K. Kochetkov, A. V. Rama Rao, *Carbohydr. Res.*, **1992**, 223, 303-309.
- [141] L. Zhang, X. Chai, B. Wang, S. Yu, H. Hu, Y. Zou, Q. Zhao, Q. Meng, Q. Wu, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2013**, 23, 5057-5060.
- [142] M. Alpe, S. Oscarson, *Carbohydr. Res.*, **2002**, 337, 1715-1722.
- [143] G. Chessa, A. Scriveranti, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1996**, 307-311.
- [144] F. E. Ziegler, K. W. Fowler, W. B. Rodgers, R. T. Wester, *Org. Synth.*, **1987**, 65.
- [145] A. P. Esteves, L. M. Rodrigues, M. E. Silva, S. Gupta, A. M. F. Oliveira-Campos, O. Machalicky, A. J. Mendonca, *Tetrahedron*, **2005**, 61, 8625-8632.
- [146] K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, A. Z. Nalbandian, D. A. Longbottom, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 6234-6235.
- [147] J. Petrig, R. Schibli, C. Dumas, R. Alberto, P. A. Schubiger, *Chem.-Eur. J.*, **2001**, 7, 1868-1873.
- [148] G. Kaupp, J. Schmeyers, J. Boy, *Tetrahedron*, **2000**, 56, 6899-6911.
- [149] D. V. Ramana, T. E. Yuvaraj, K. R. Reddy, *Indian J. Heterocycl. Chem.*, **2002**, 12, 103-108.

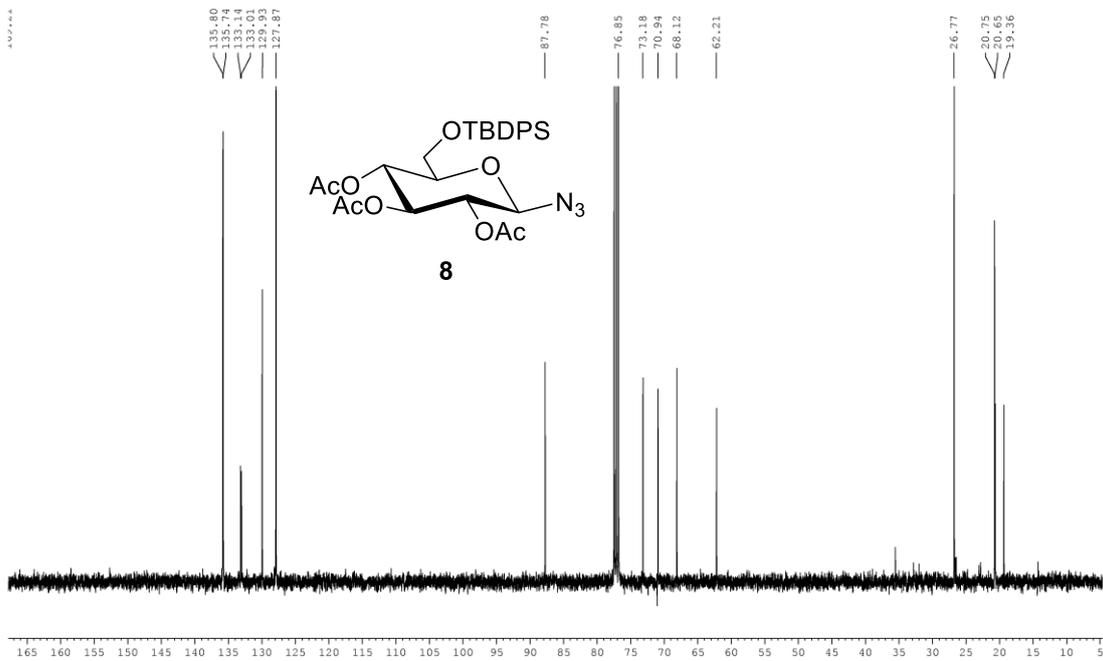
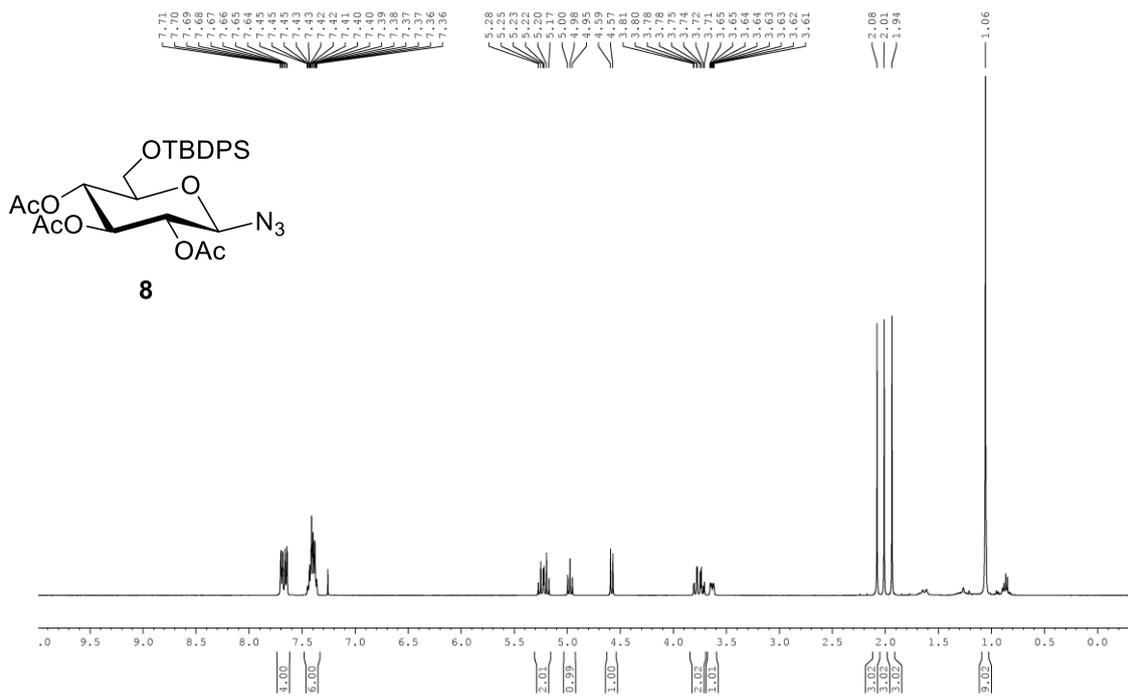
- [150] L. A. Carpino, R. E. Padykula, S. N. Lee, G. Y. Han, R. K. Kirkley, *J. Org. Chem.*, **1988**, *53*, 6047-6053.
- [151] J. Hodgkinson, R. B. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 763-768.
- [152] P. M. Guha, H. Phan, J. S. Kinyon, W. S. Brotherton, K. Sreenath, J. T. Simmons, Z. Wang, R. J. Clark, N. S. Dalal, M. Shatruk, L. Zhu, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 3465-3477.
- [153] U. Monkowius, S. Ritter, B. König, H. Yersin, M. Zabel, *Acta Crystallogr E*, **2008**, *64*, M195-U1881.
- [154] P. S. Donnelly, S. D. Zanatta, S. C. Zammit, J. M. White, S. J. Williams, *Chem. Commun.*, **2008**, 2459-2461.
- [155] J. M. Berg, Y. Shi, *Science*, **1996**, *271*, 1081-1085.
- [156] W. N. Lipscomb, N. Sträter, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 2375-2434.
- [157] M. Sprecher, R. Breslow, O. Uziel, T. M. Link, *Org. Prep. Proced. Int.*, **1994**, *26*, 696-701.
- [158] V. A. Dorokhov, L. S. Vasil'ev, N. K. Khoa, N. K. Hao, V. S. Bogdanov, *Russ. Chem. Bull.*, **1997**, *46*, 1967-1969.
- [159] B. Helferich, K.-F. Wedemeyer, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1949**, *563*, 139-145.
- [160] G. Wagner, H. Pischel, *Arch. Pharm.*, **1962**, *295*, 373-383.
- [161] B. P. Sullivan, J. M. Calvert, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 1404-1407.
- [162] M. Lässle, *Diplomarbeit, Universität Tübingen*, **2011**.
- [163] J. Kraft, *Diplomarbeit, Universität Tübingen*, **2012**.
- [164] G. M. Sheldrick, *SHELXS 97, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen, Germany*, **1997**.
- [165] G. M. Sheldrick, *SHELXTL; Bruker Analytical X-ray Division, Madison, WI*, **2001**.
- [166] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A*, **1990**, *46*, 467-473.
- [167] P. Y. Chong, P. A. Petillo, *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 2113-2116.
- [168] C. Hermann, *Diplomarbeit, Universität Tübingen*, **2007**.

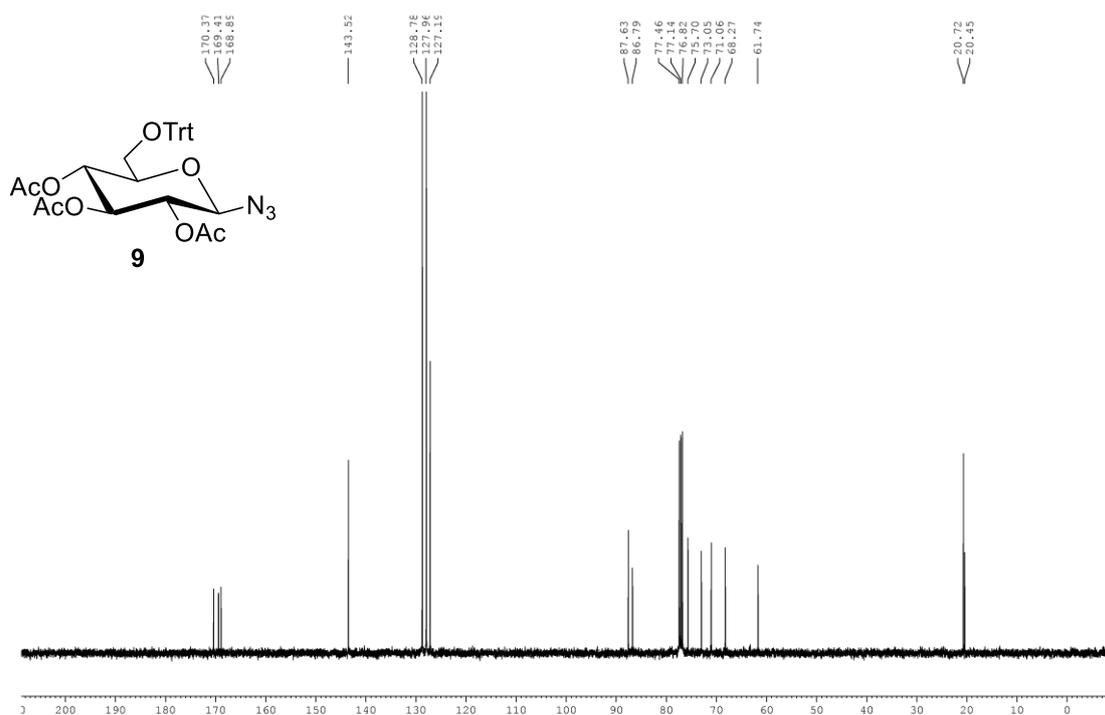
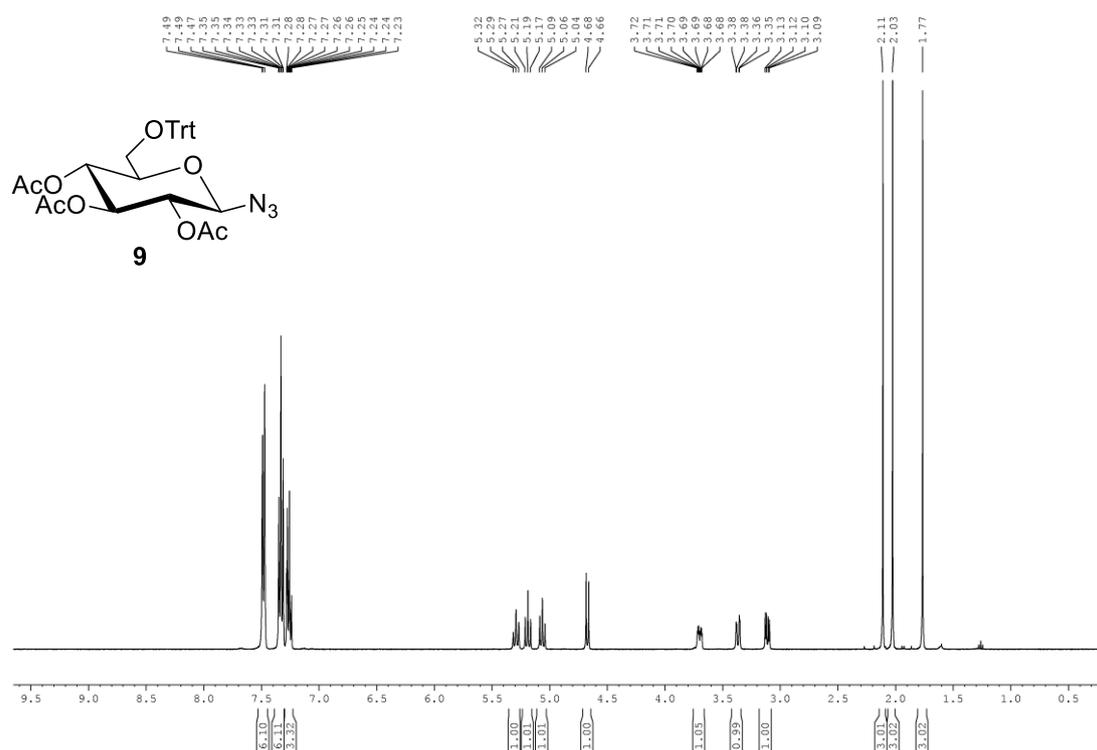
[169] L. Rusnak, R. B. Jordan, *Inorg. Chem.*, **1972**, *11*, 196-199.

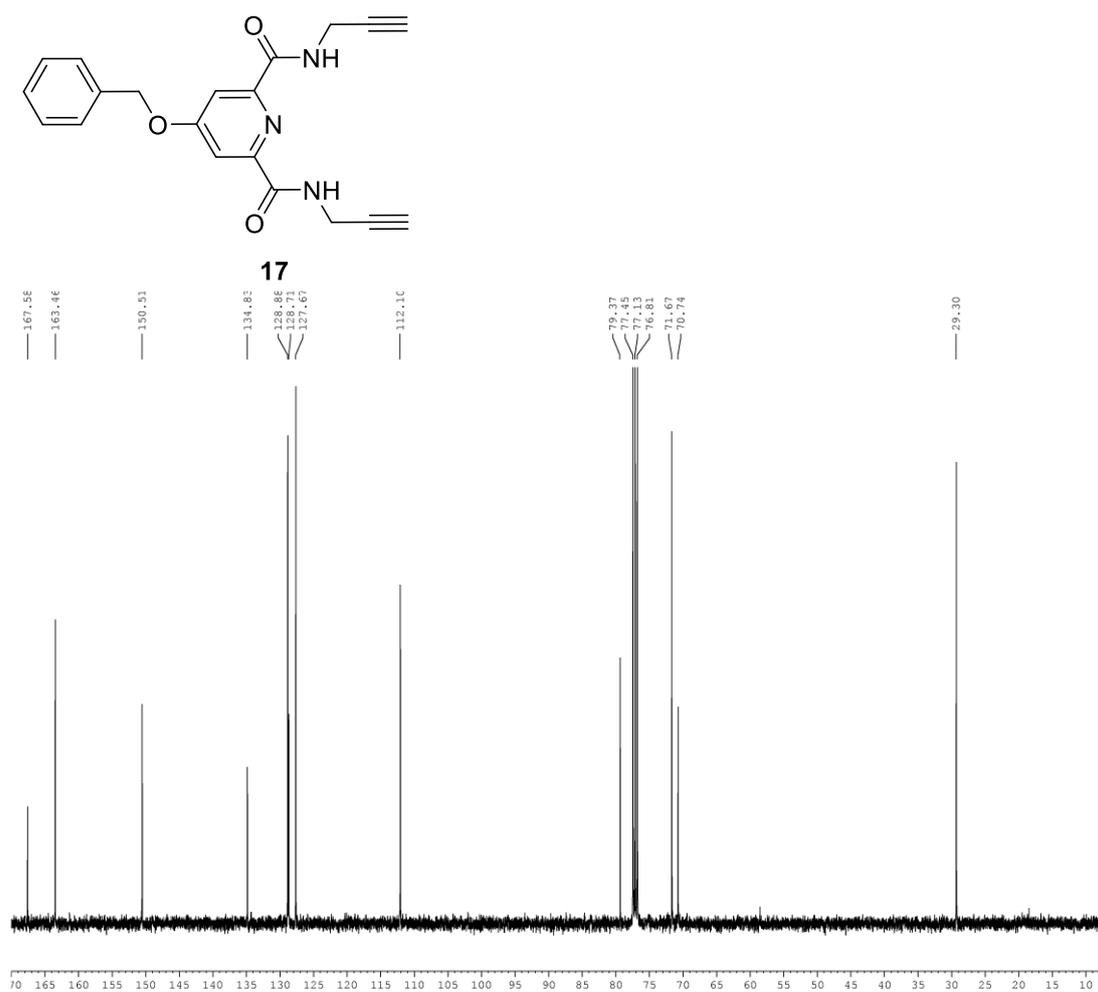
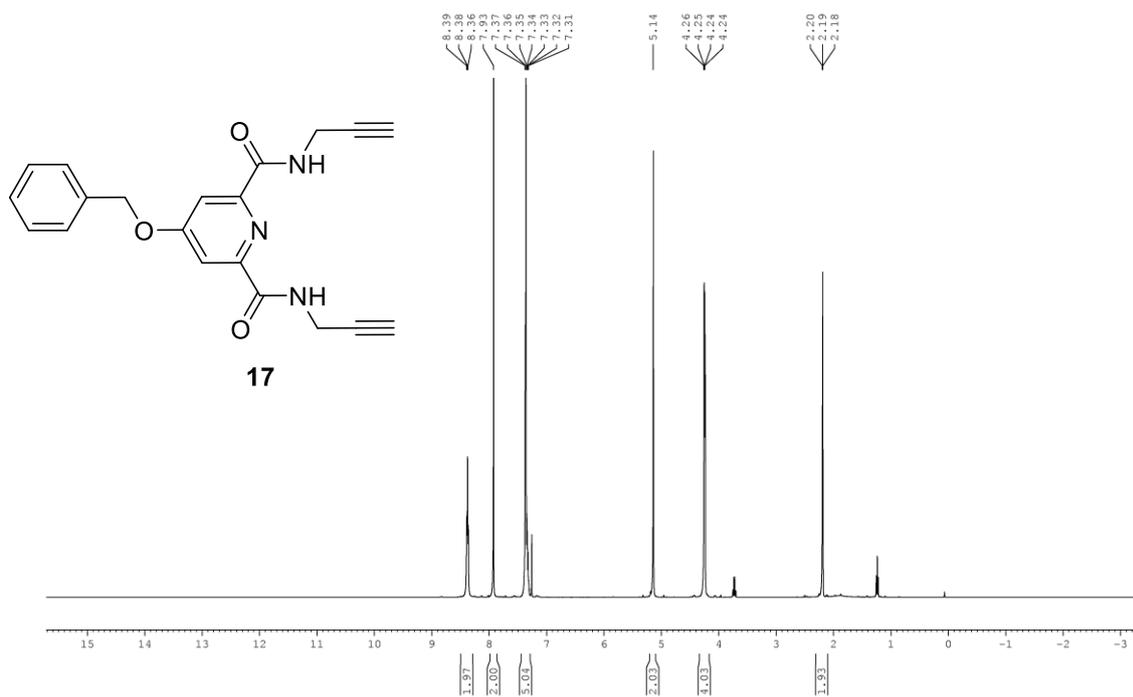
[170] F. E. Ziegler, K. W. Fowler, W. B. Rodgers, R. T. Wester, T. Oshima,
R. Noyori, *Org. Synth.*, **2003**, *65*, 108

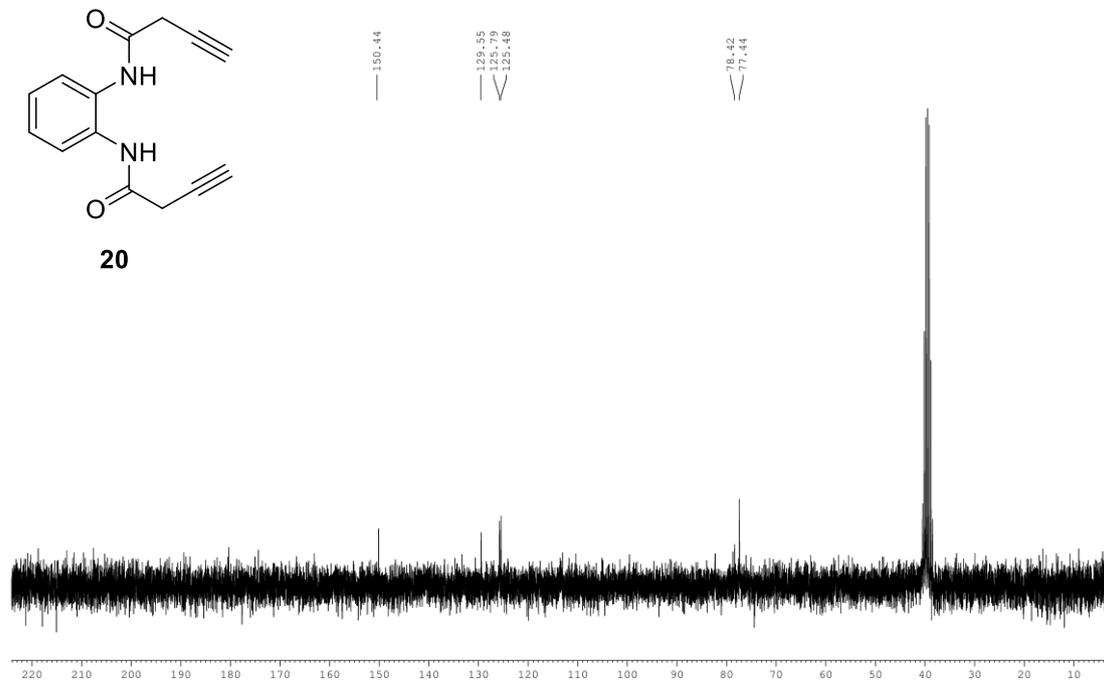
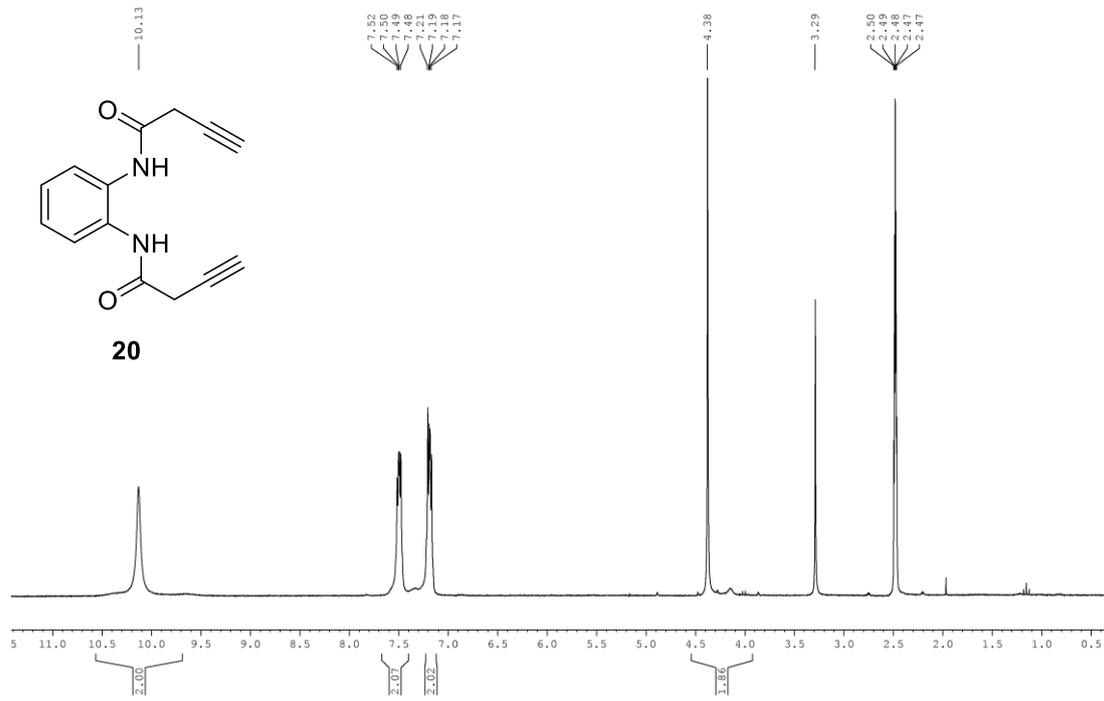
8 Spektrenanhang

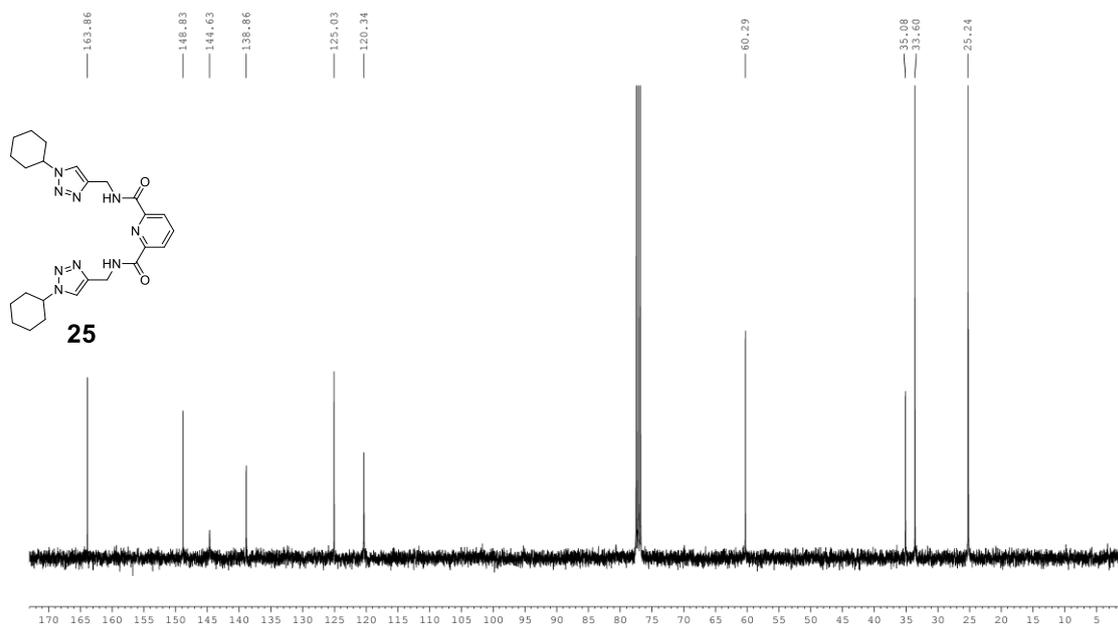
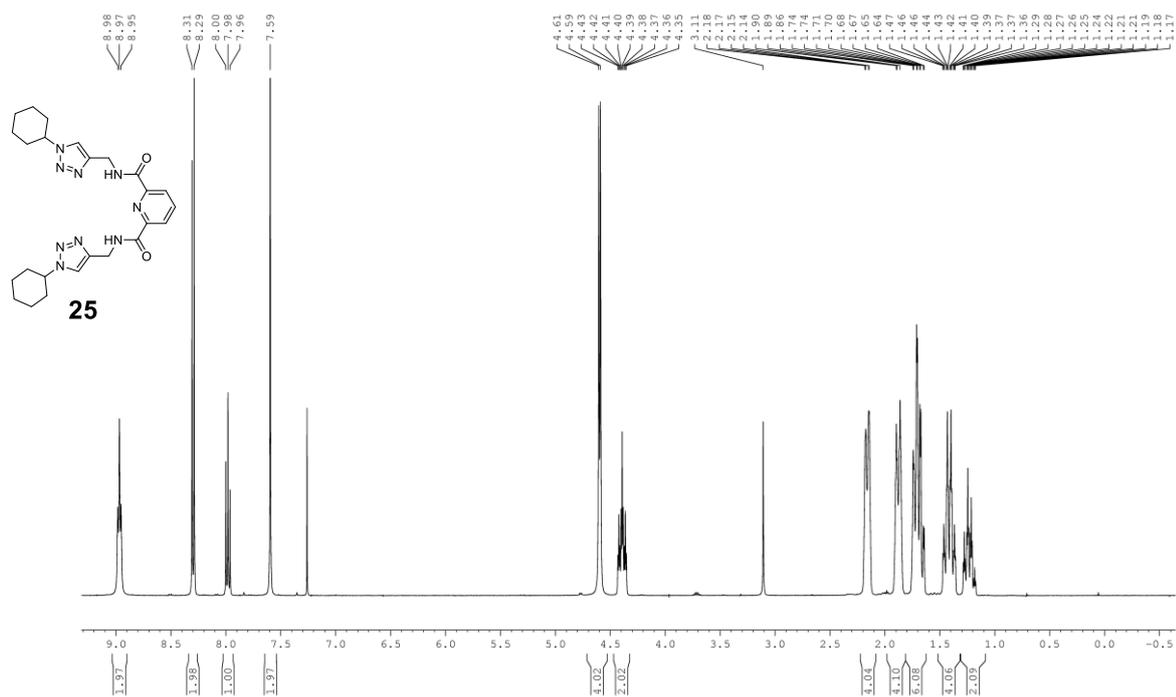


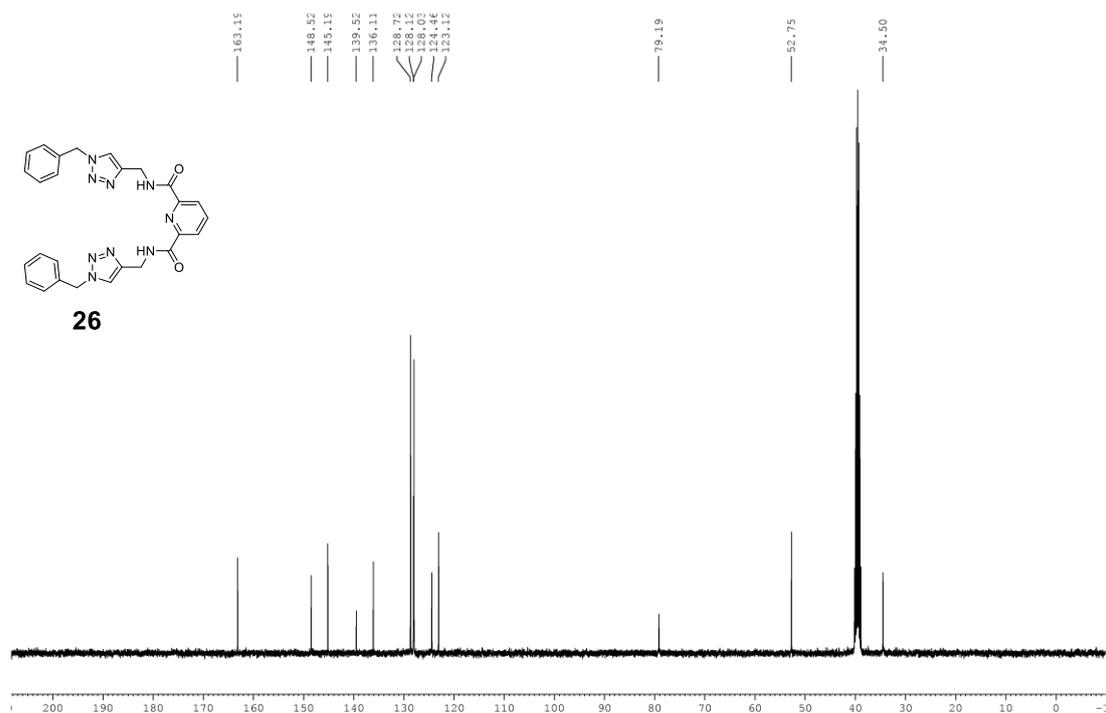
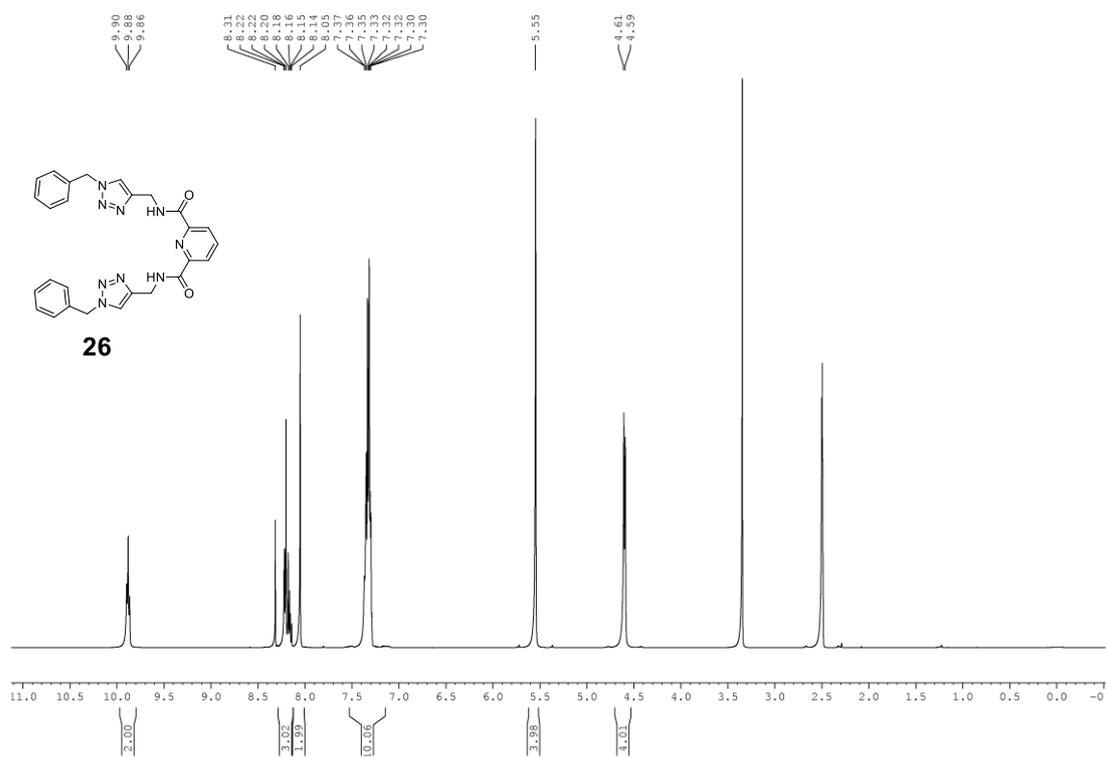


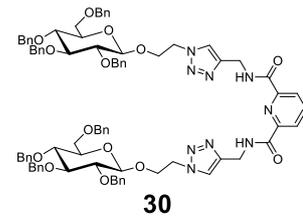
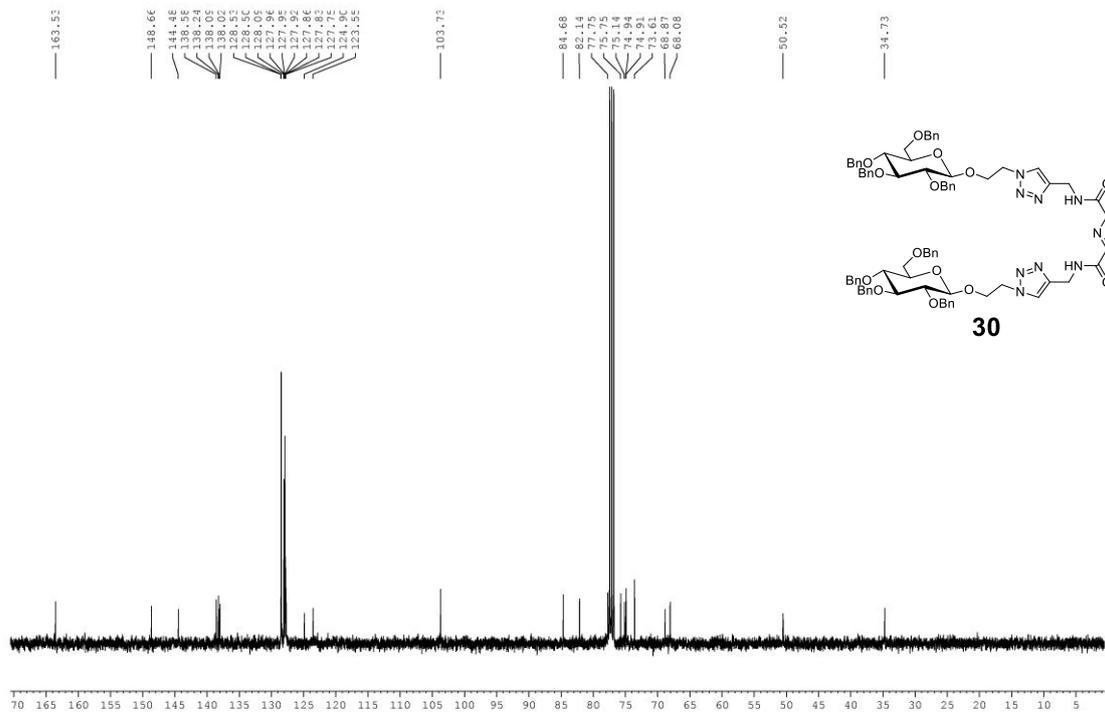
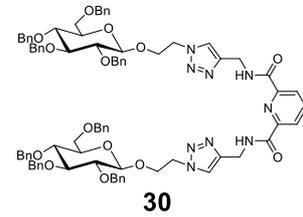
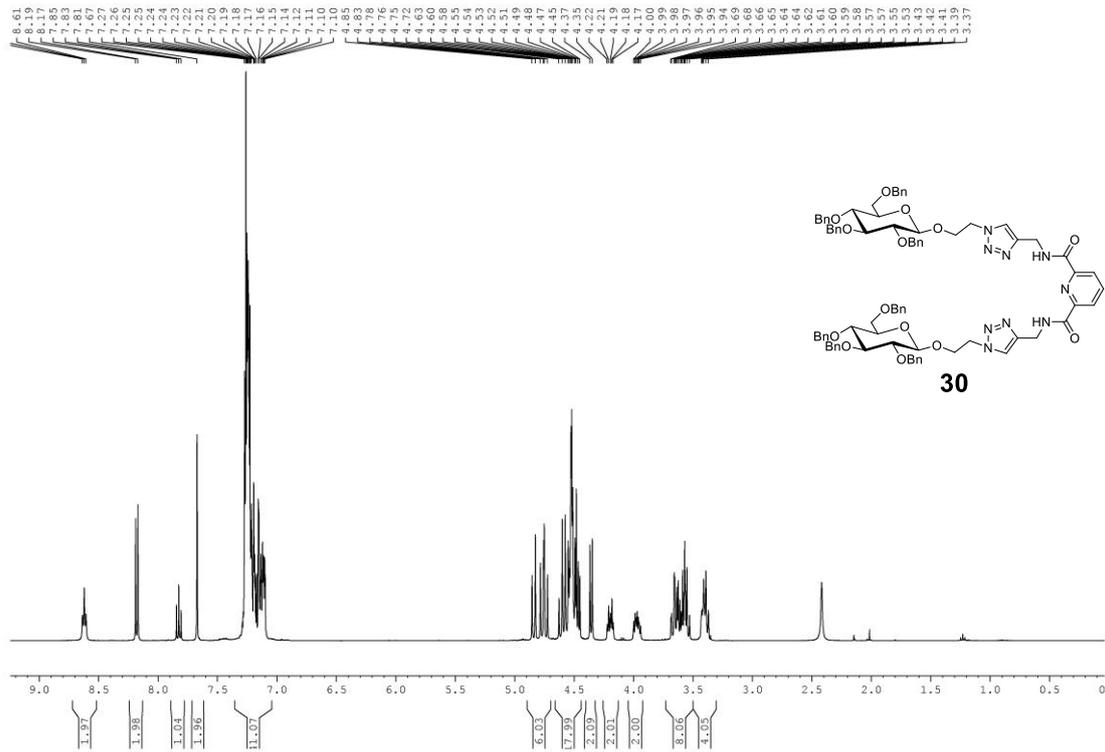


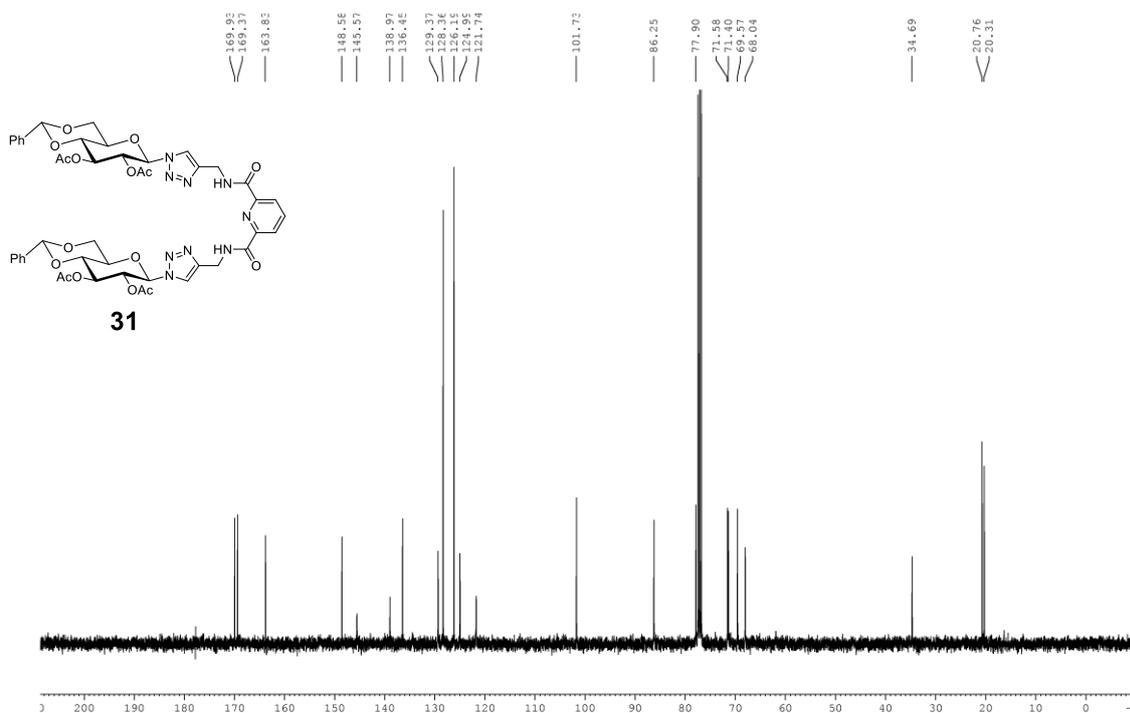
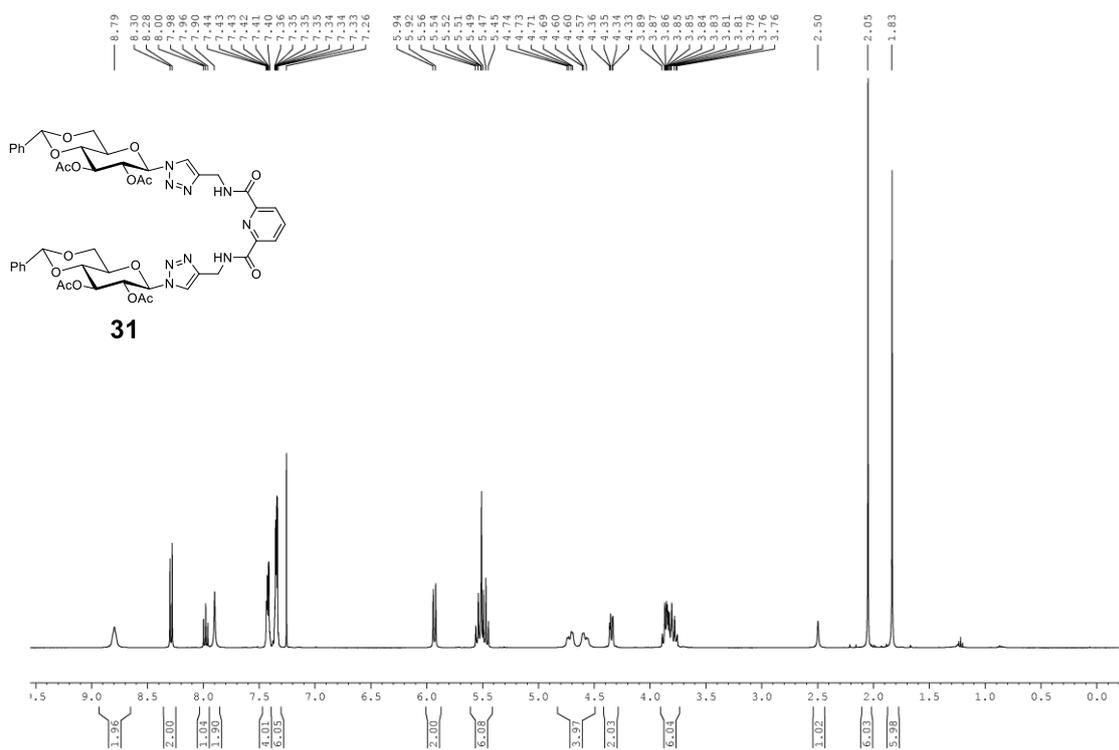


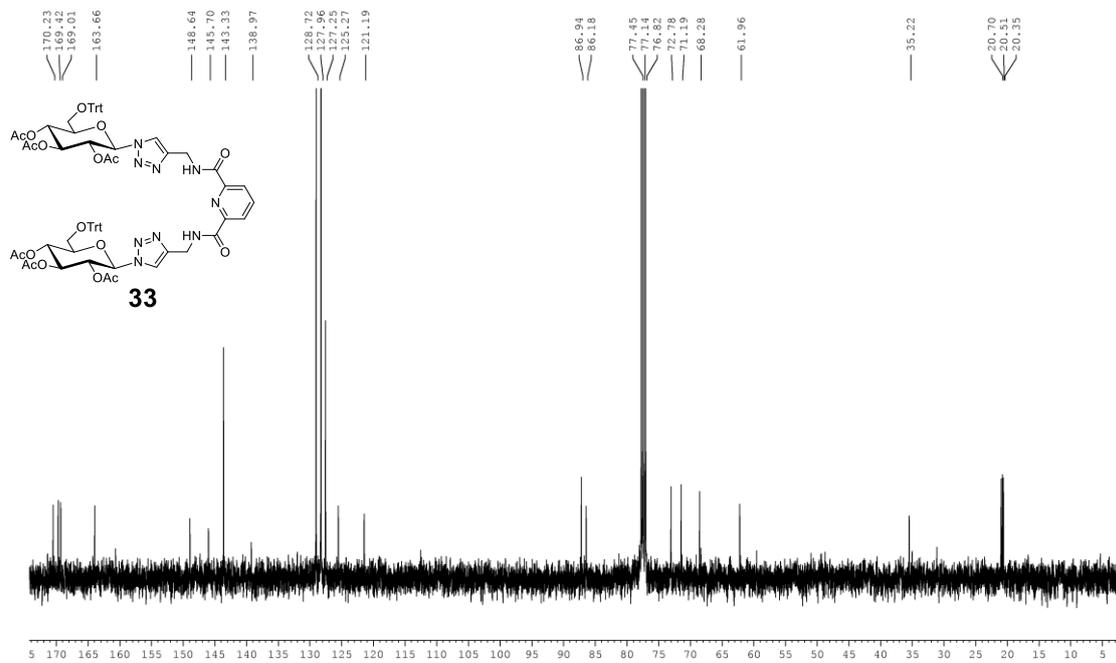
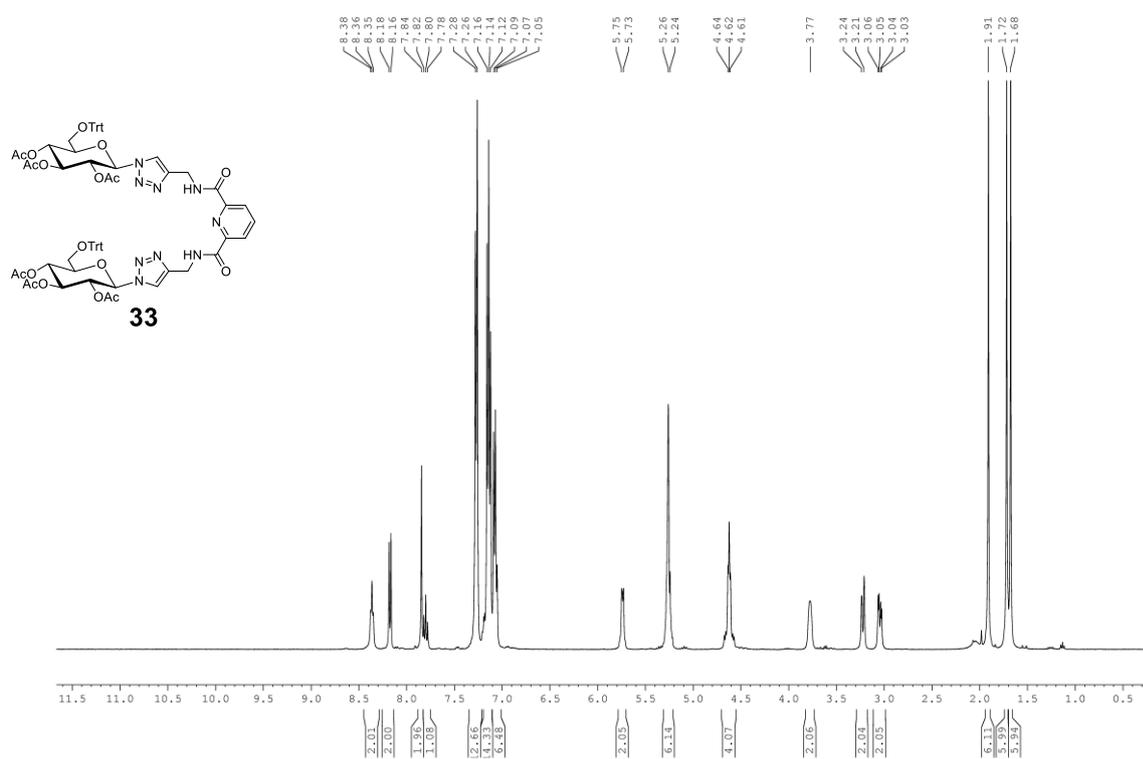


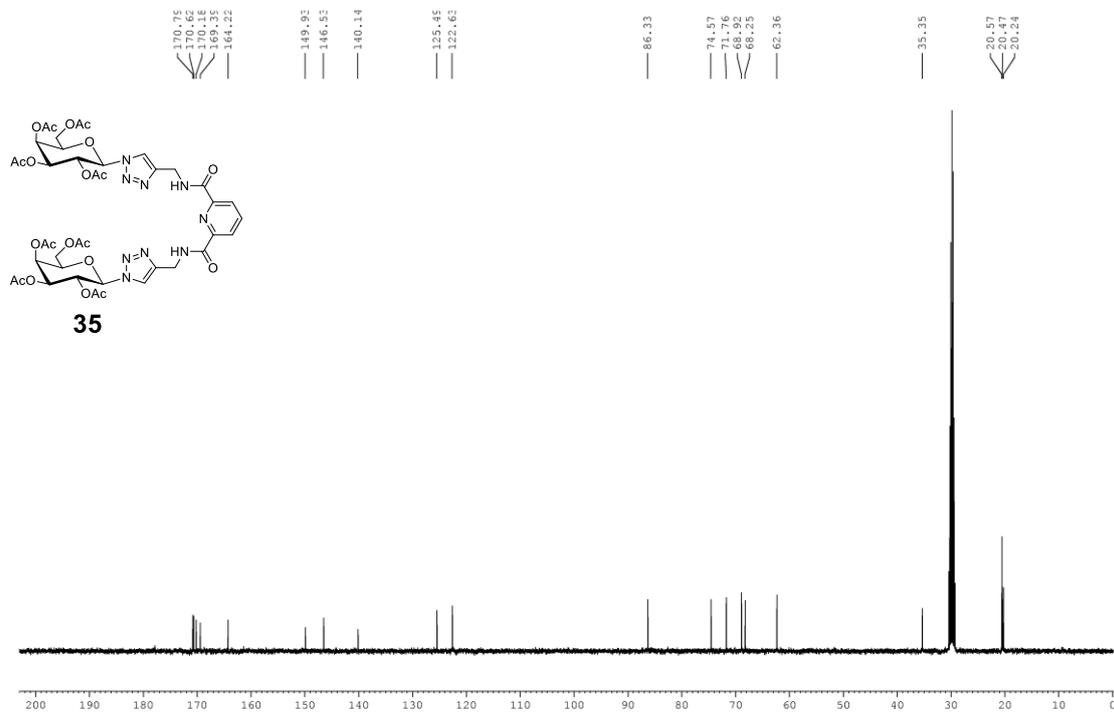
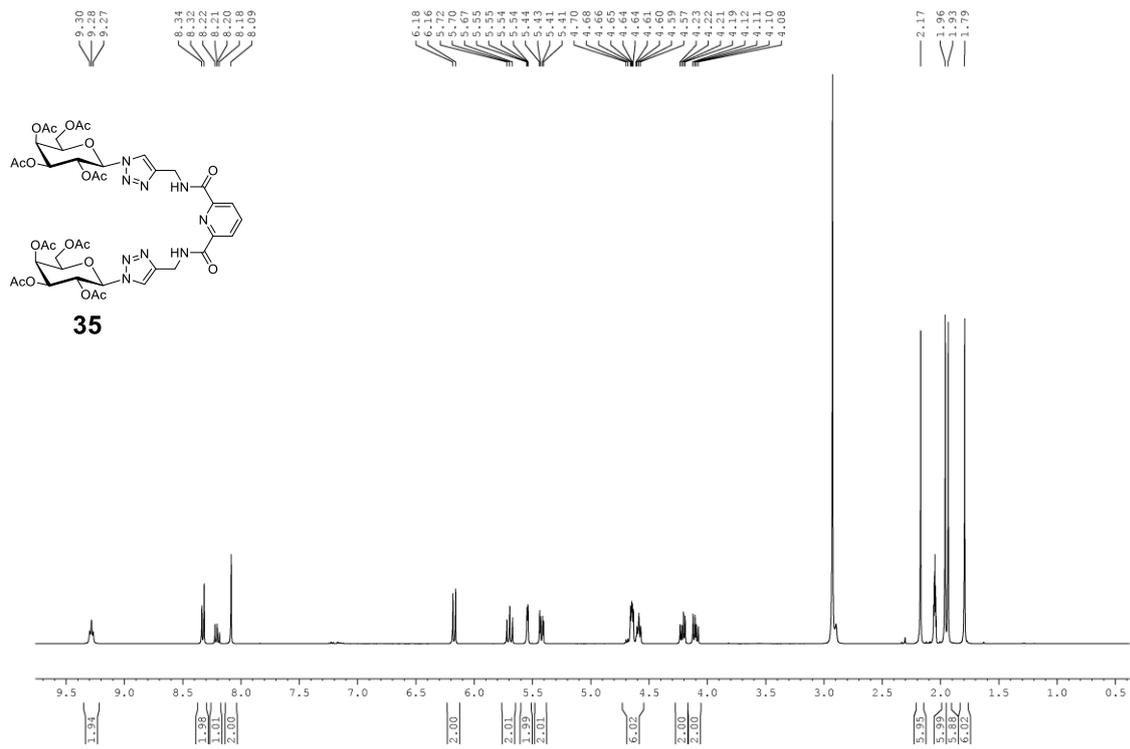


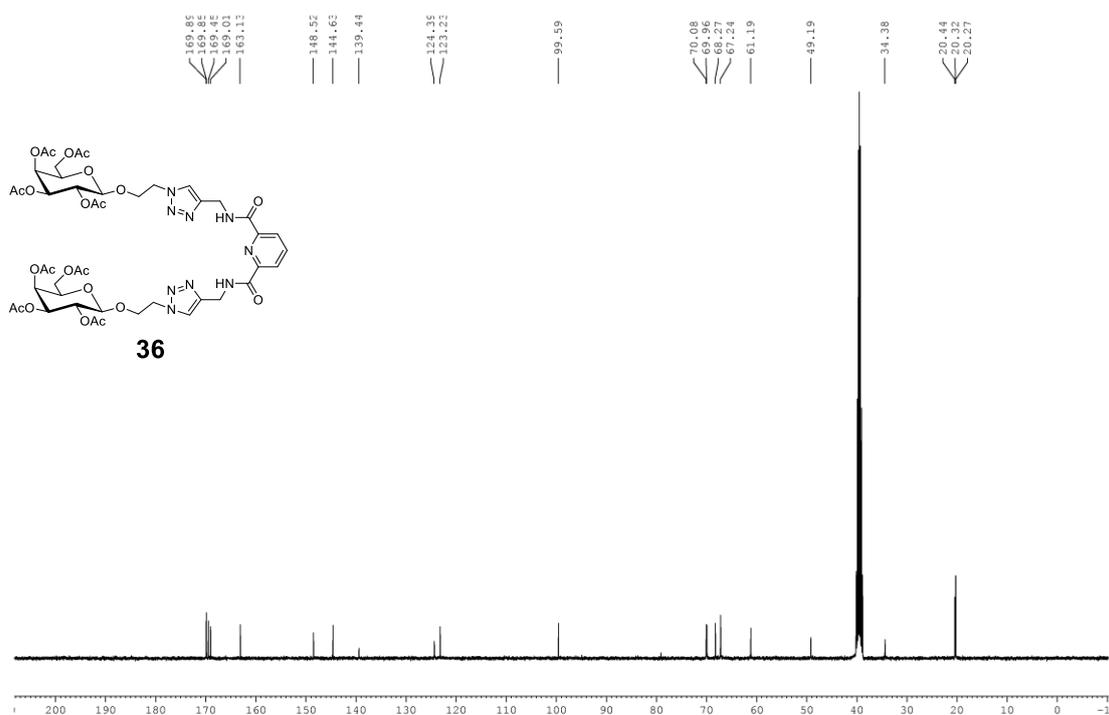
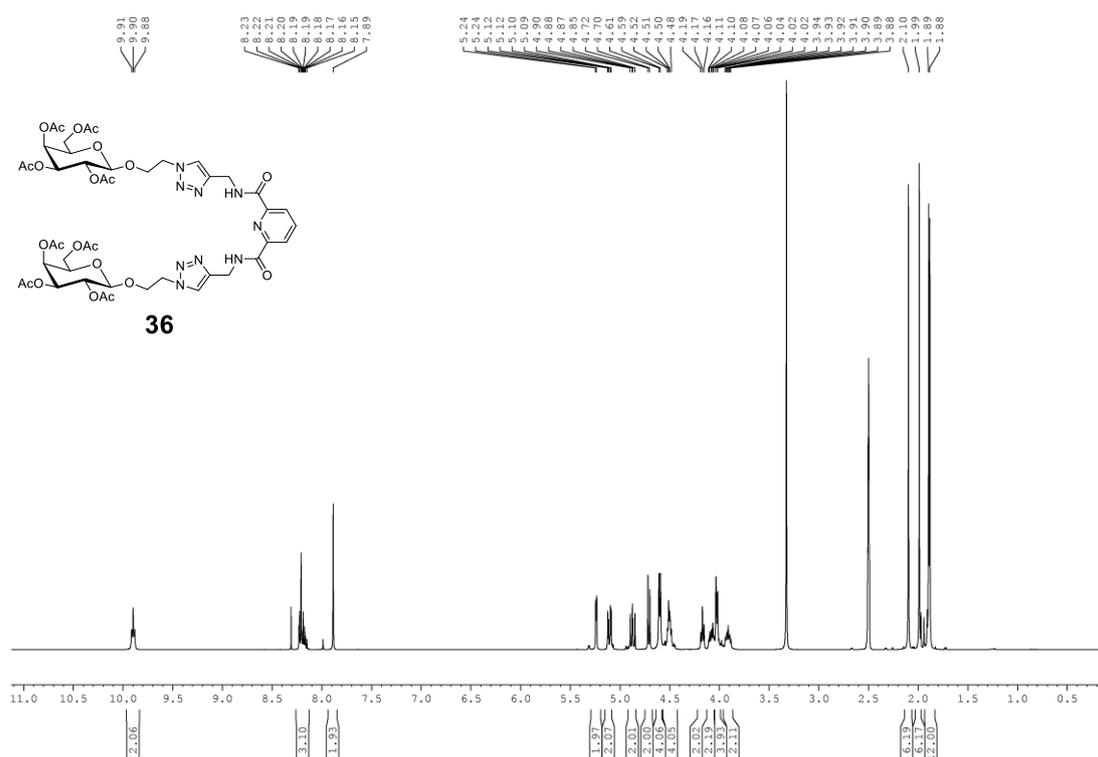


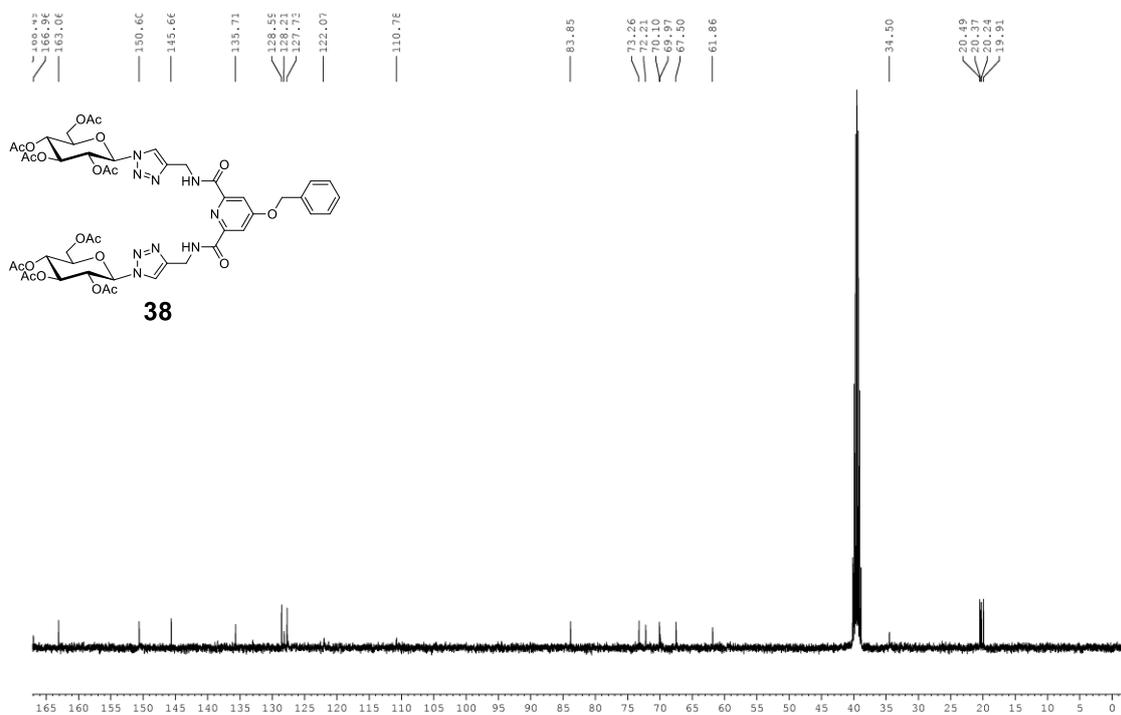
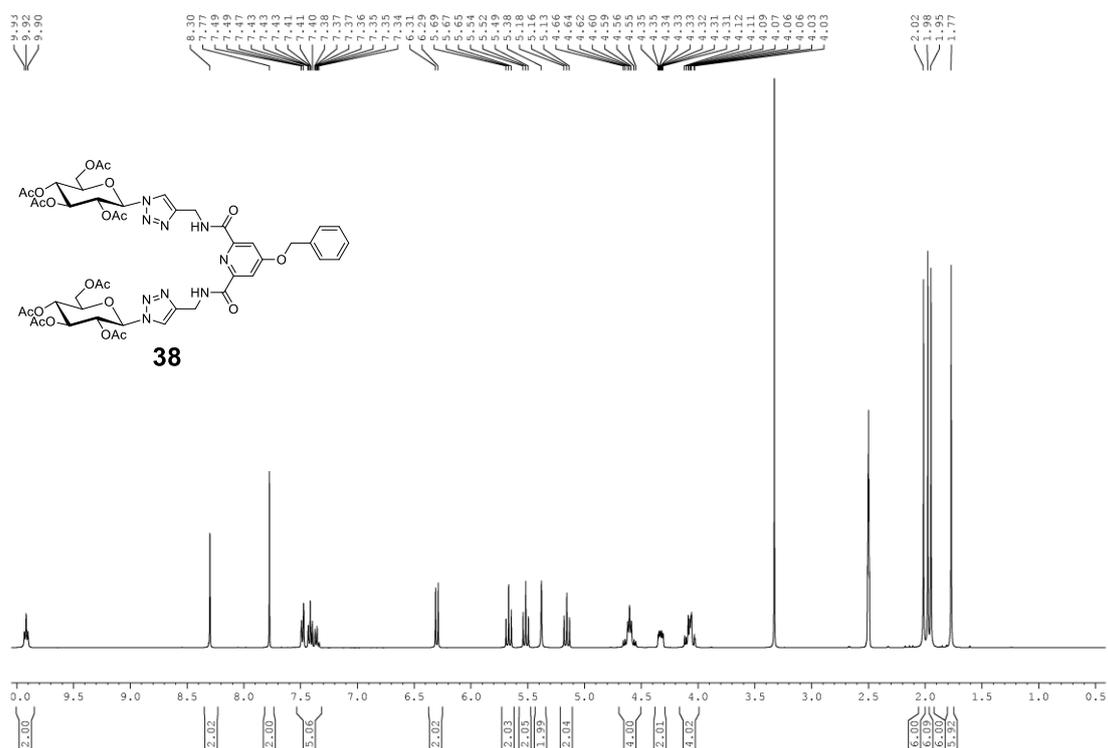


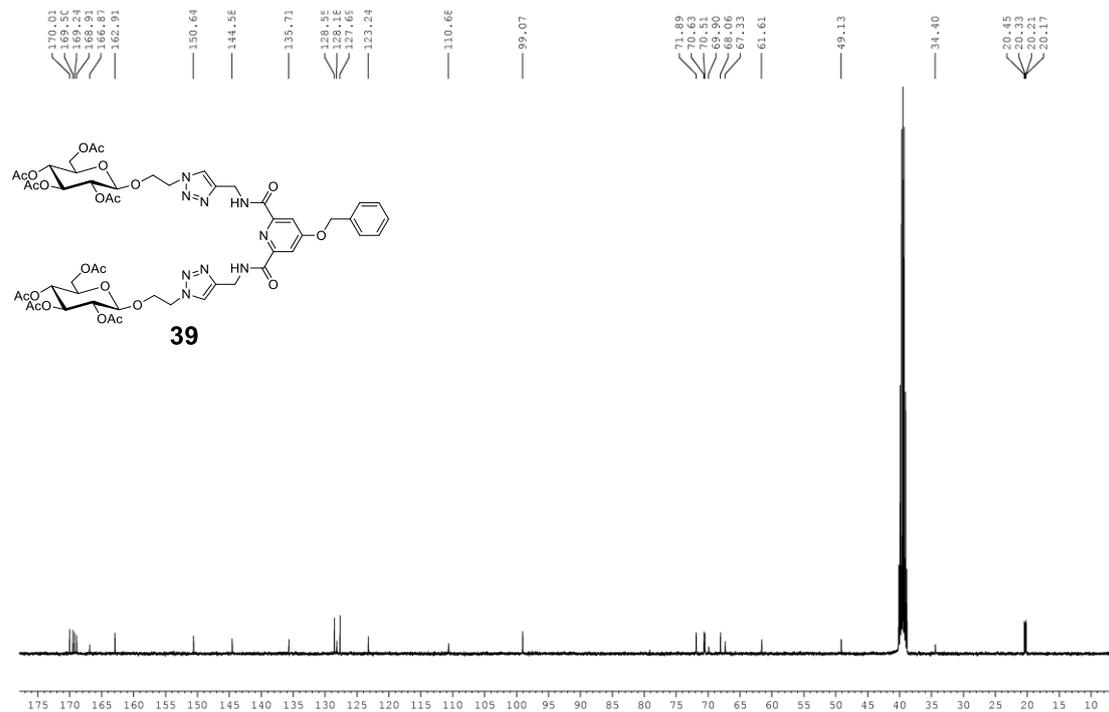
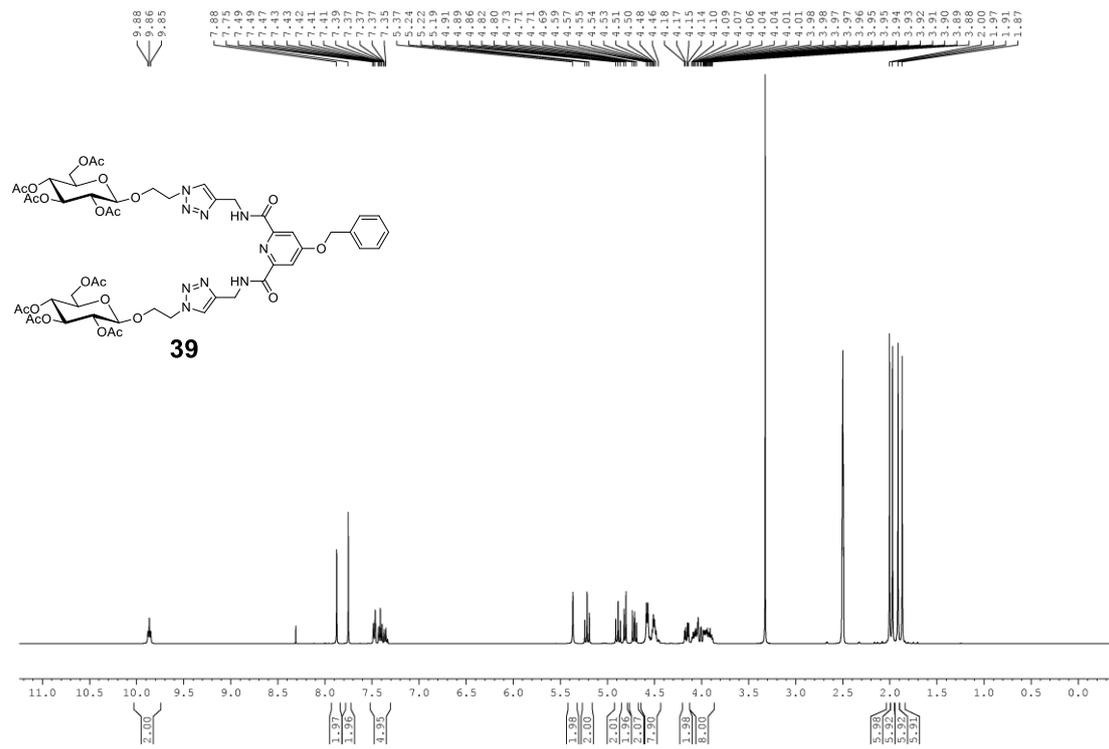


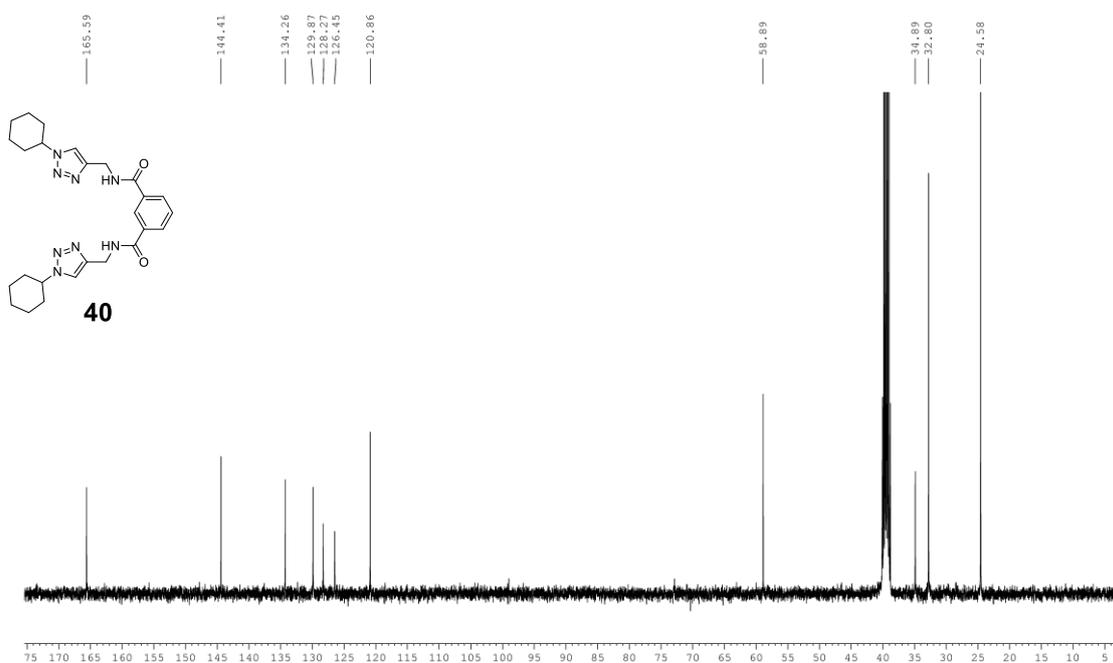
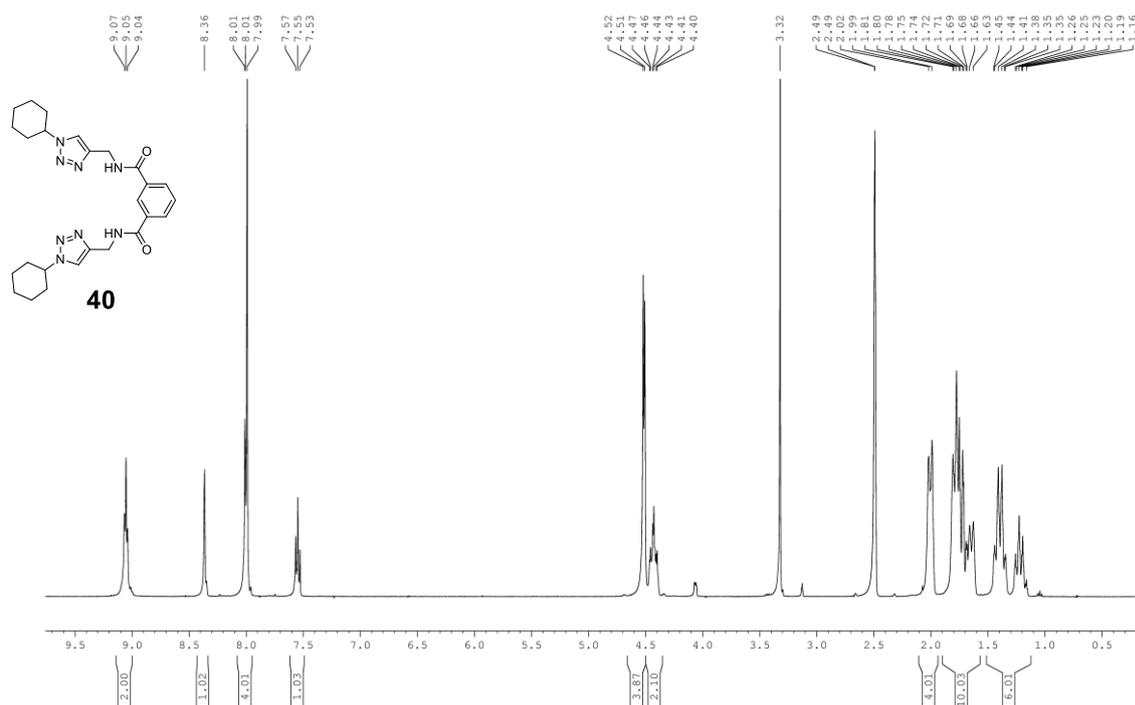


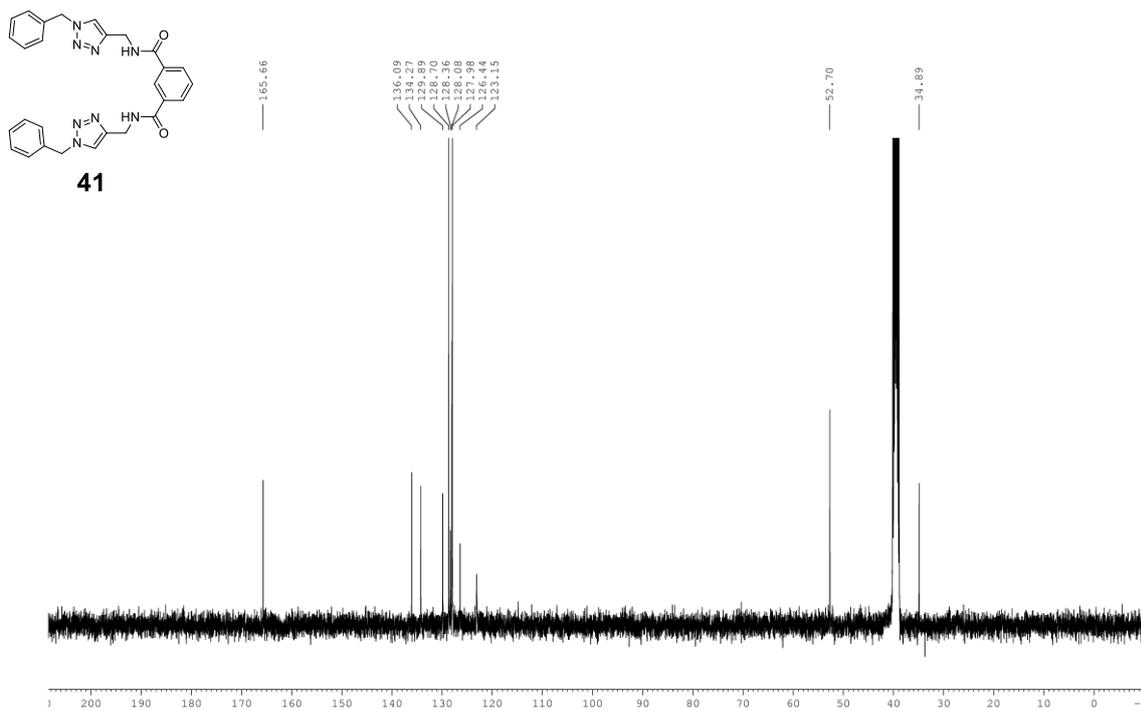
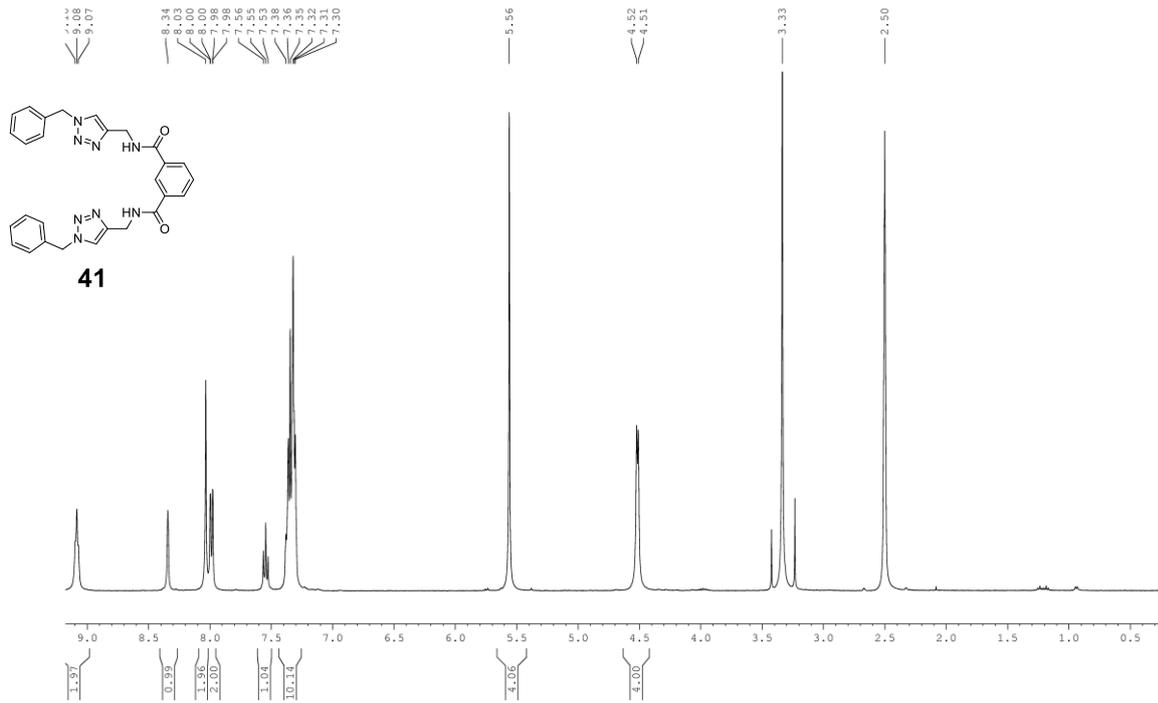


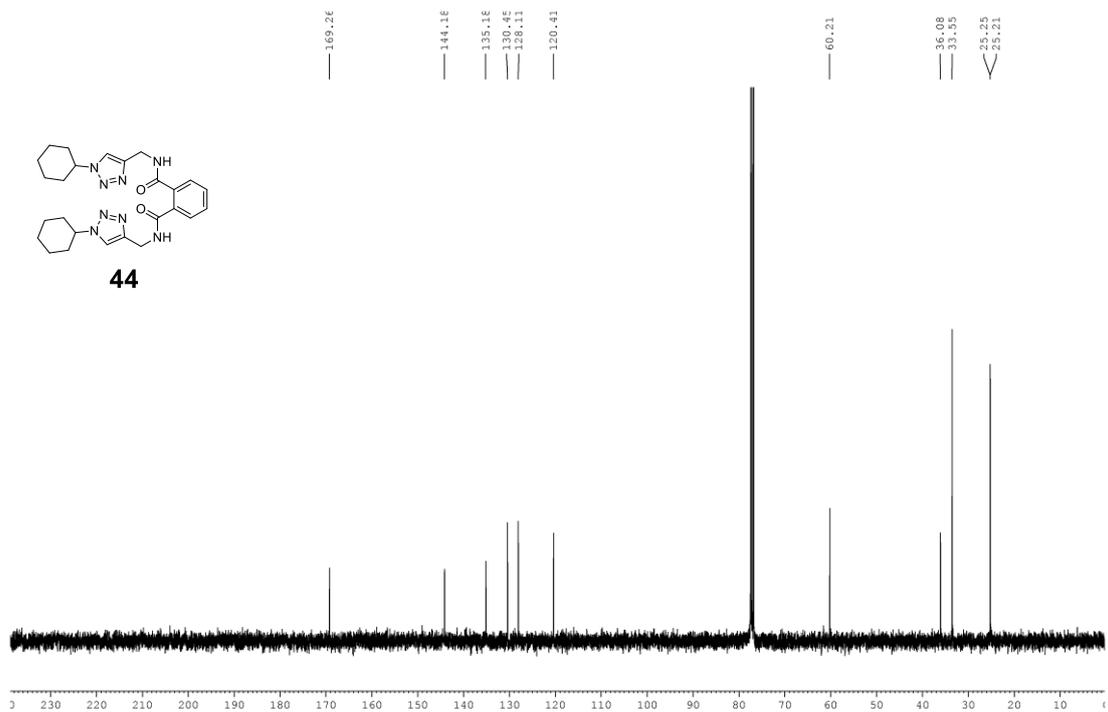
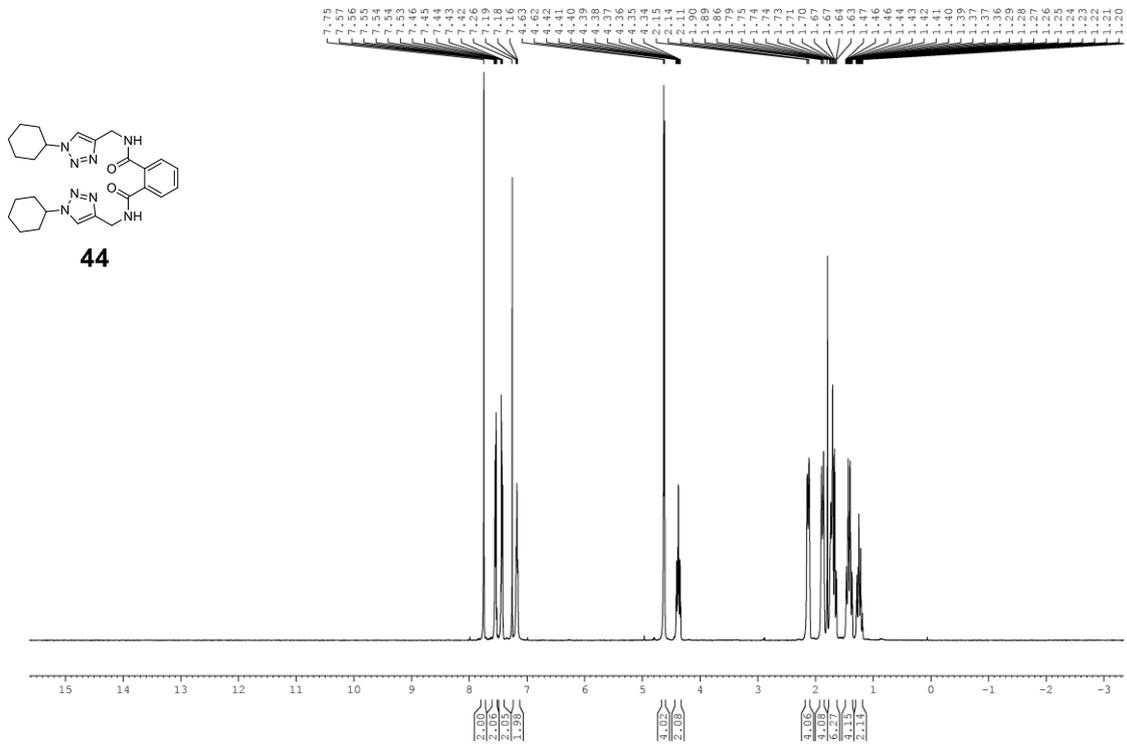


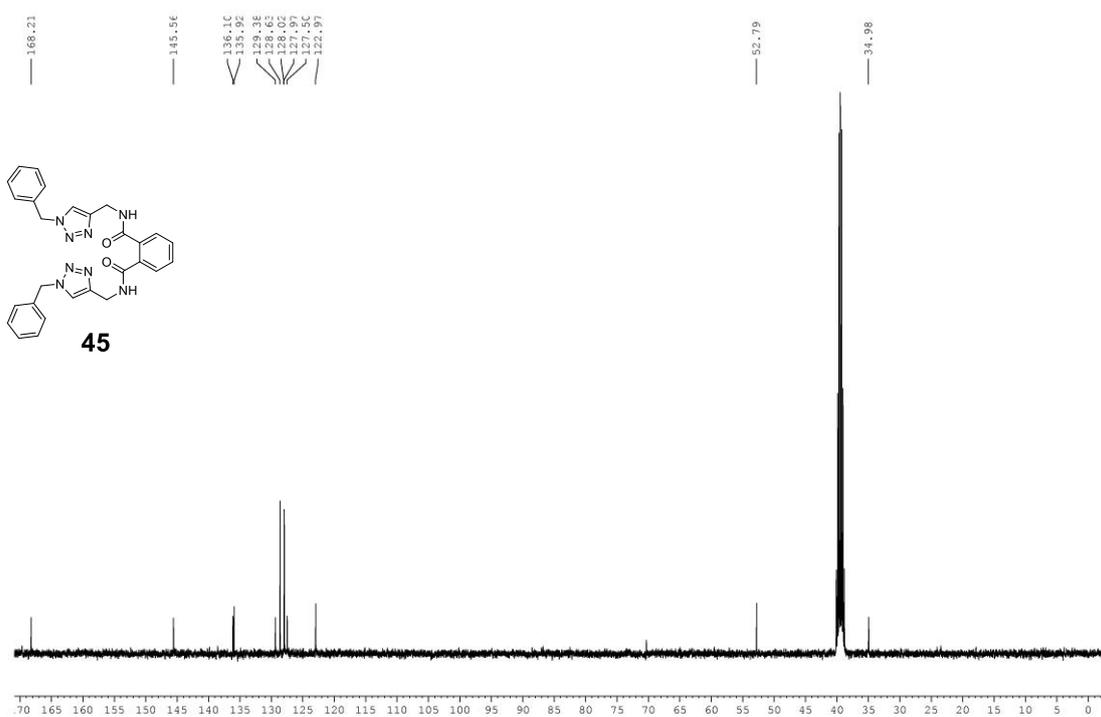
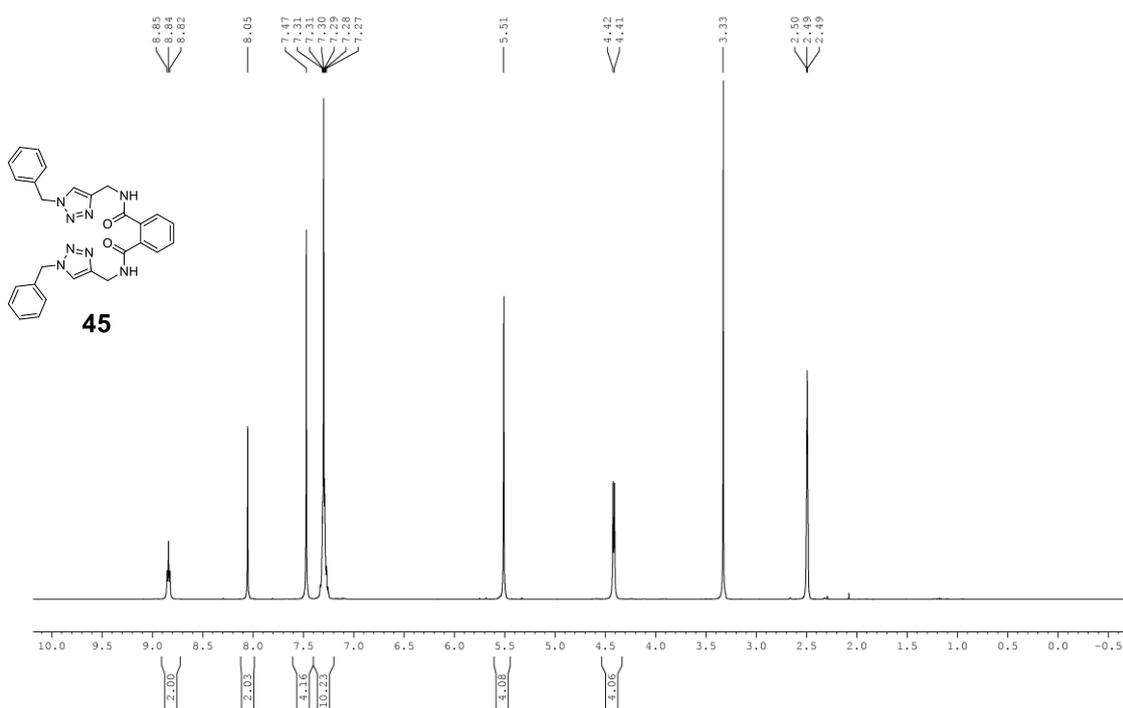


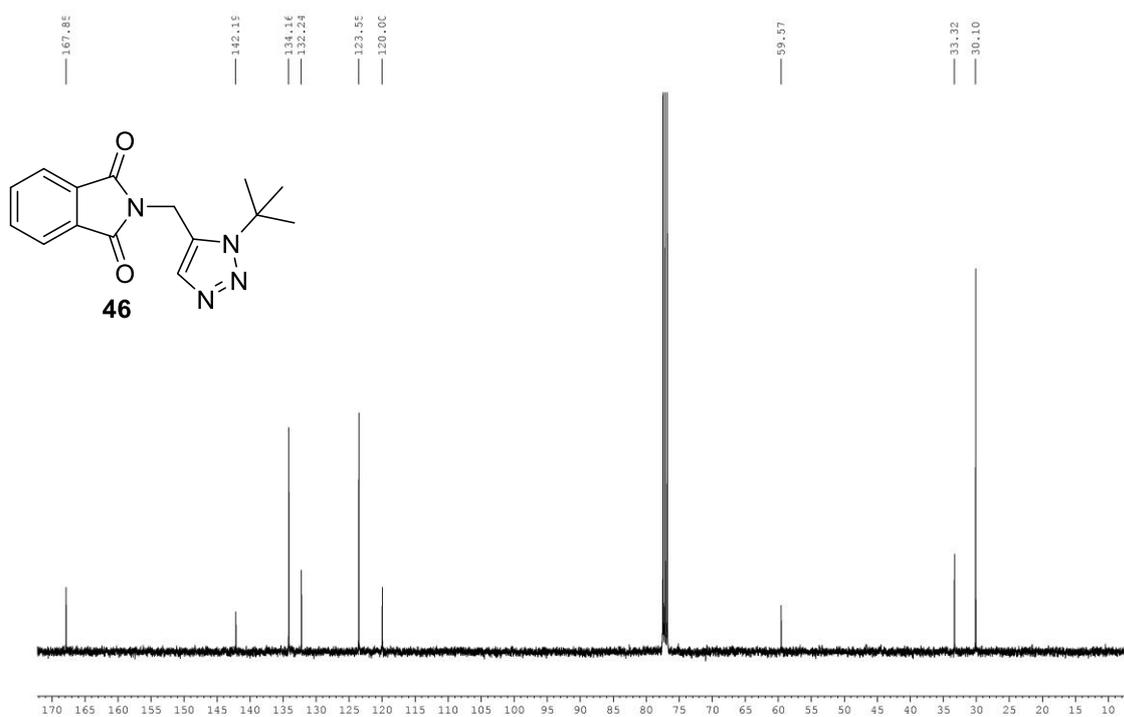
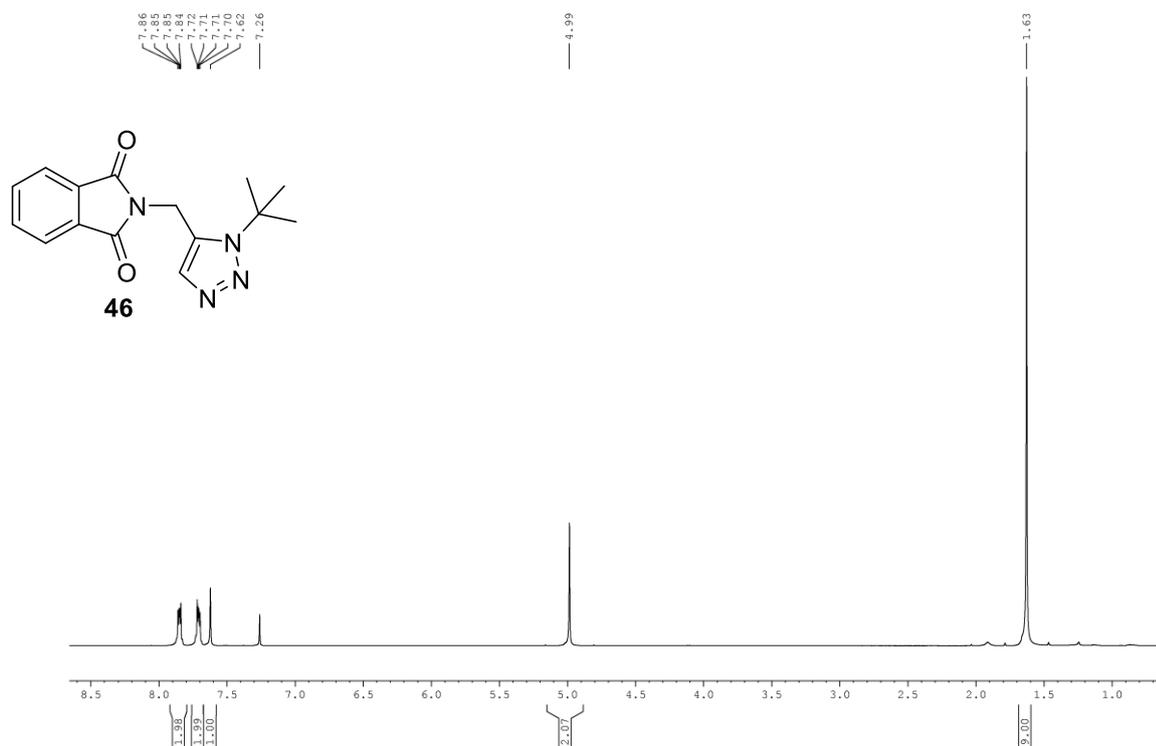


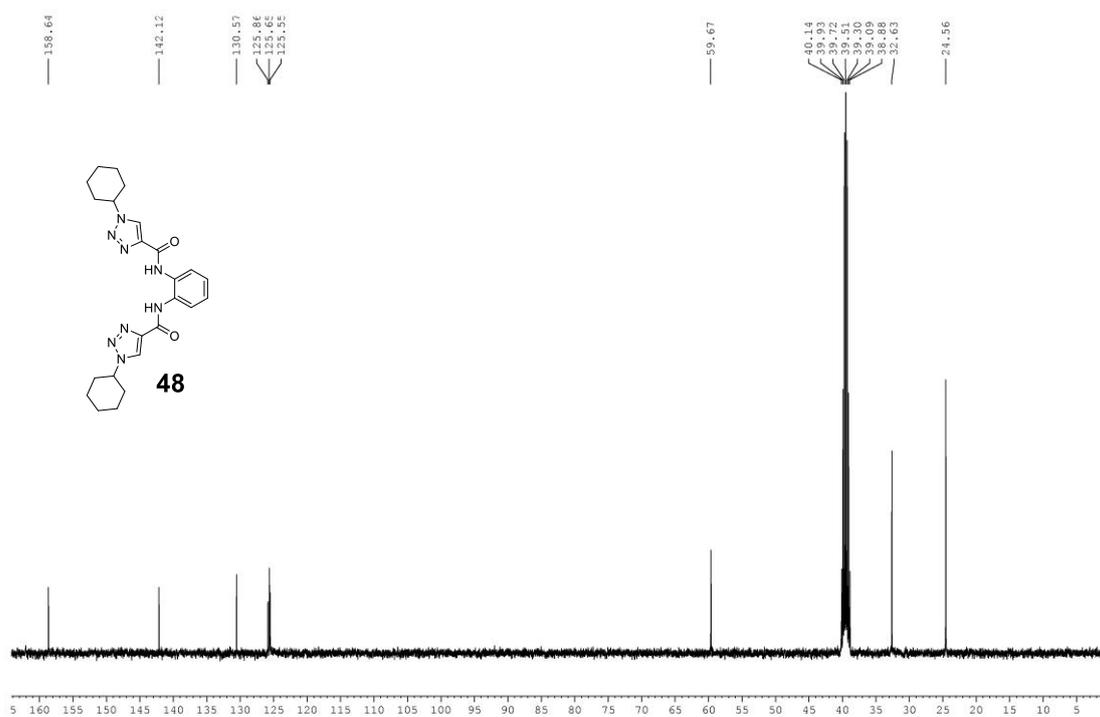
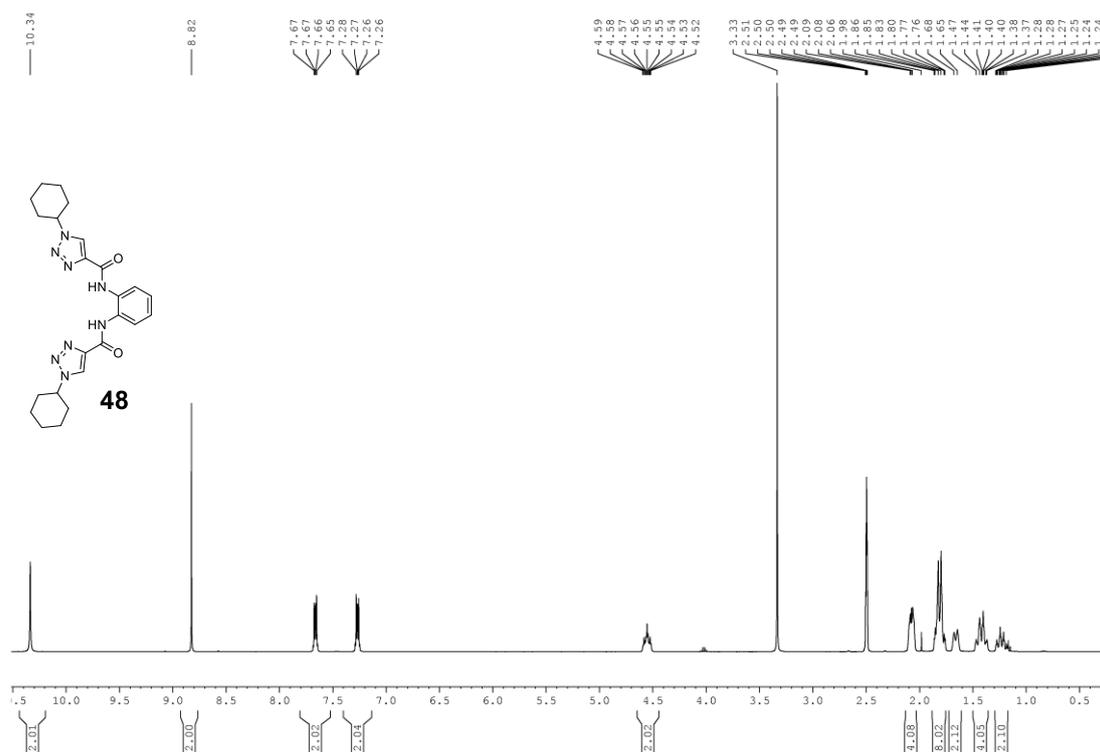


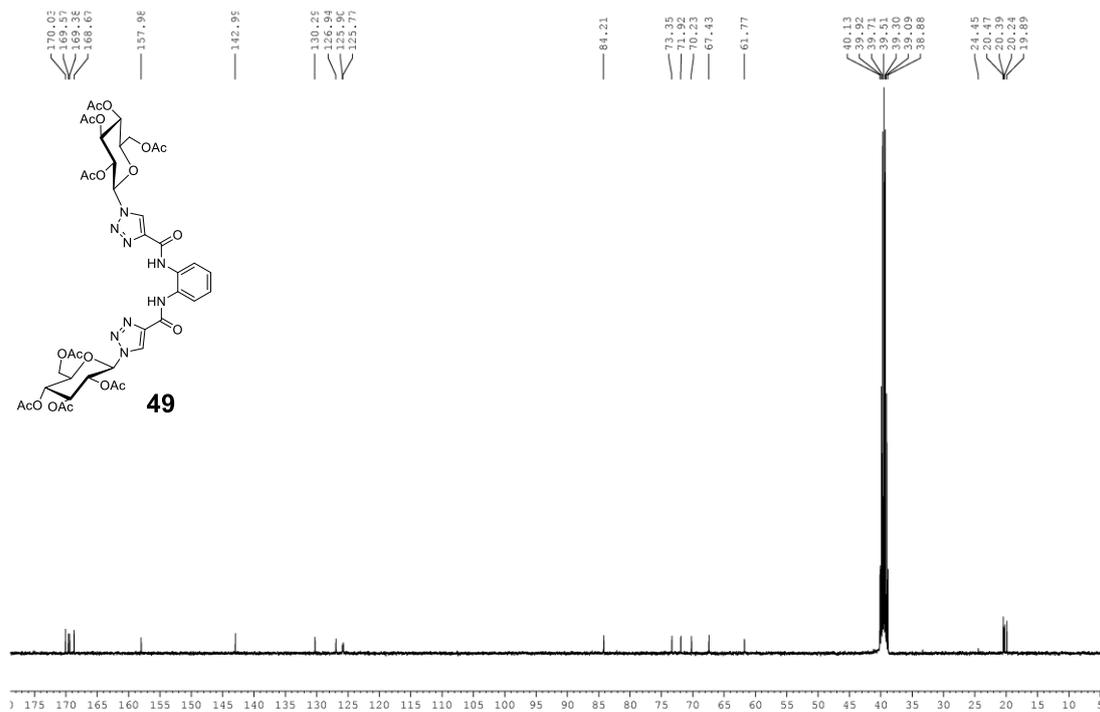
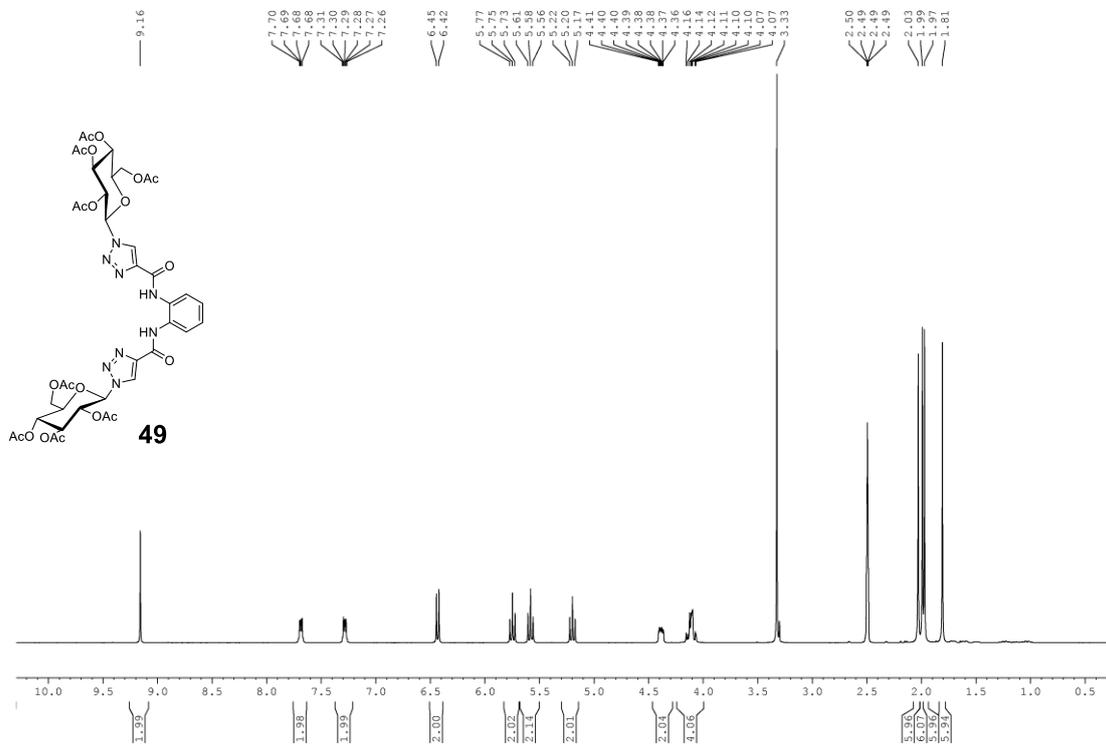


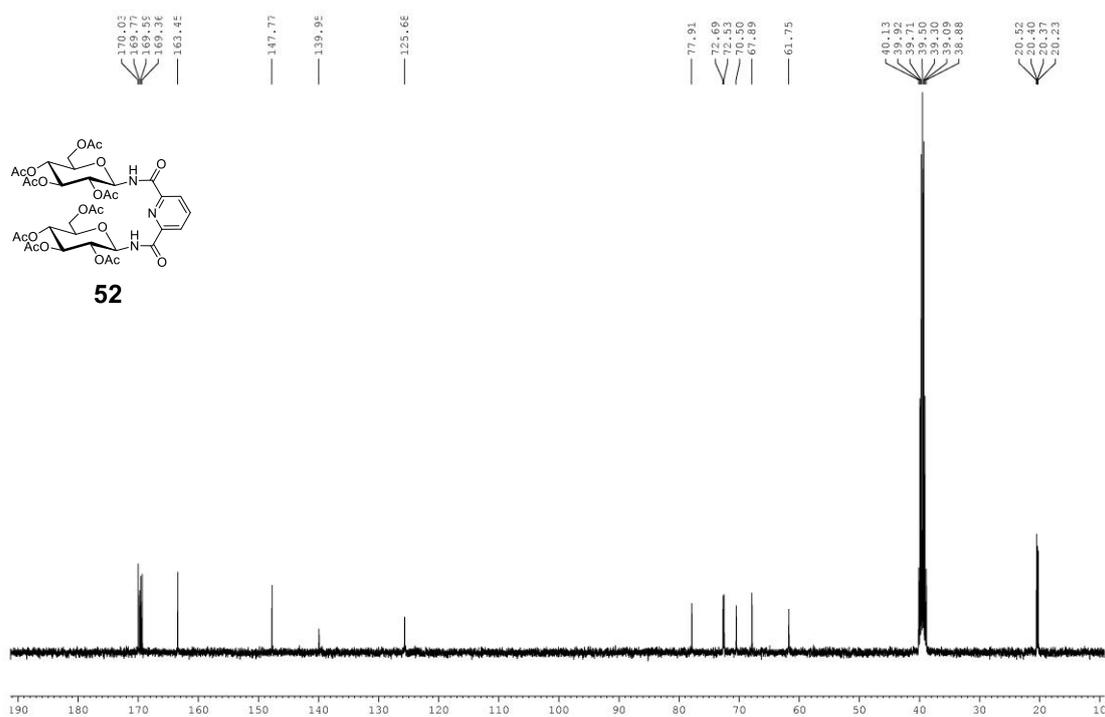
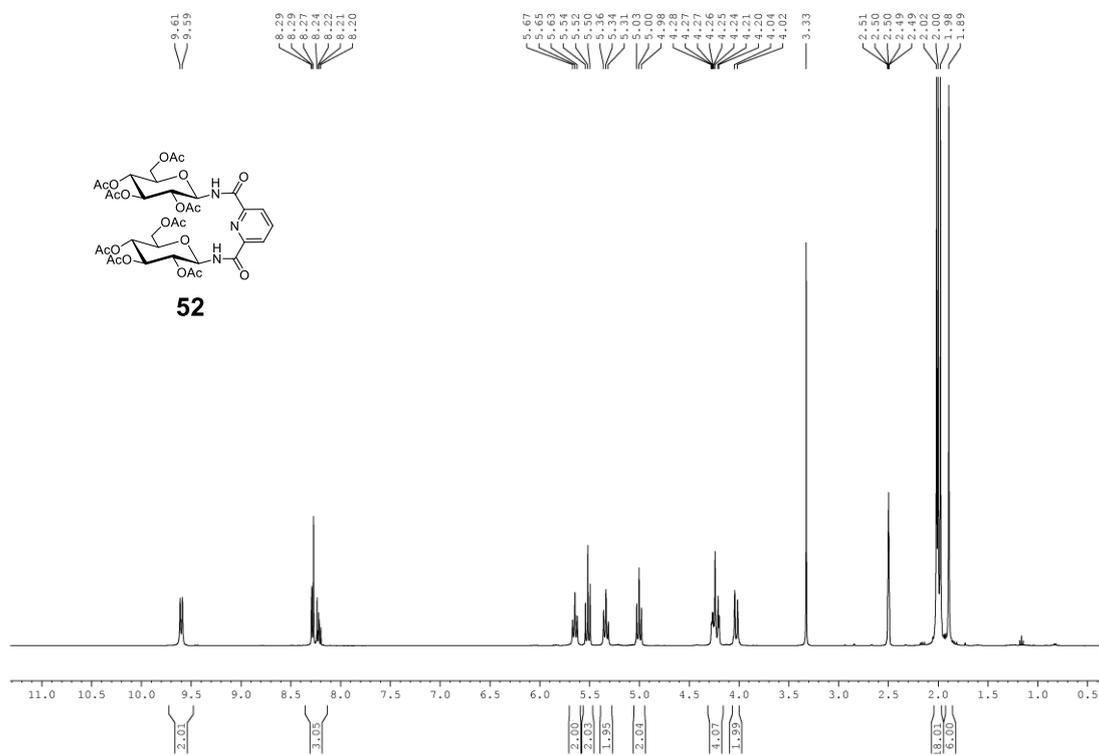


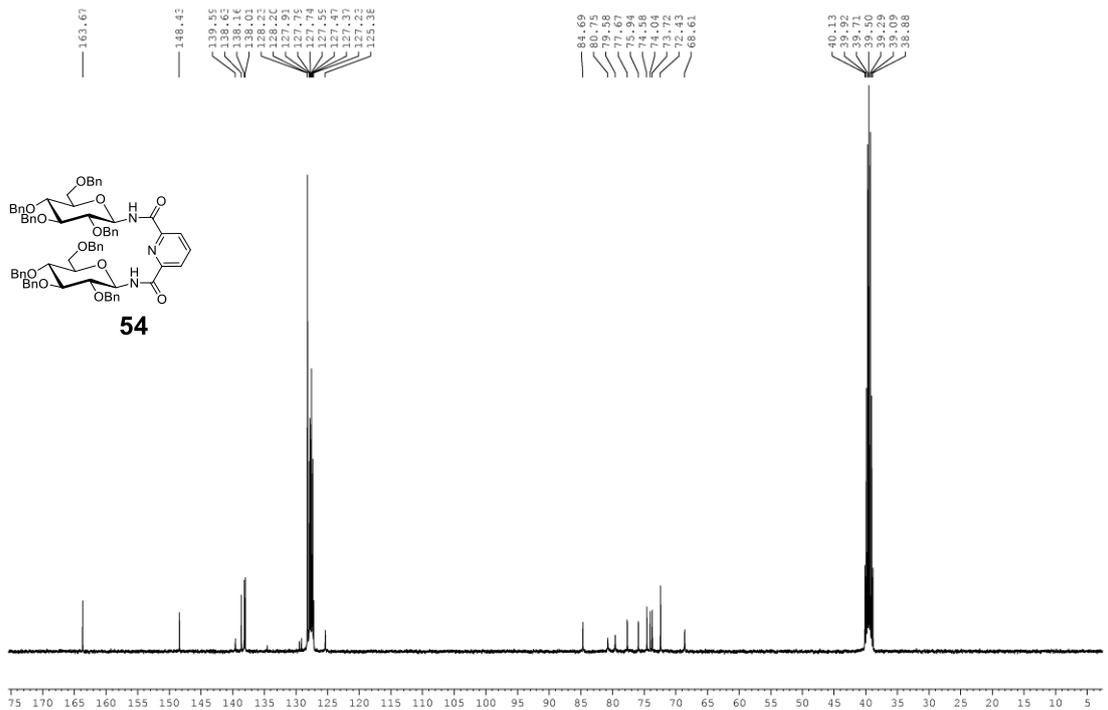
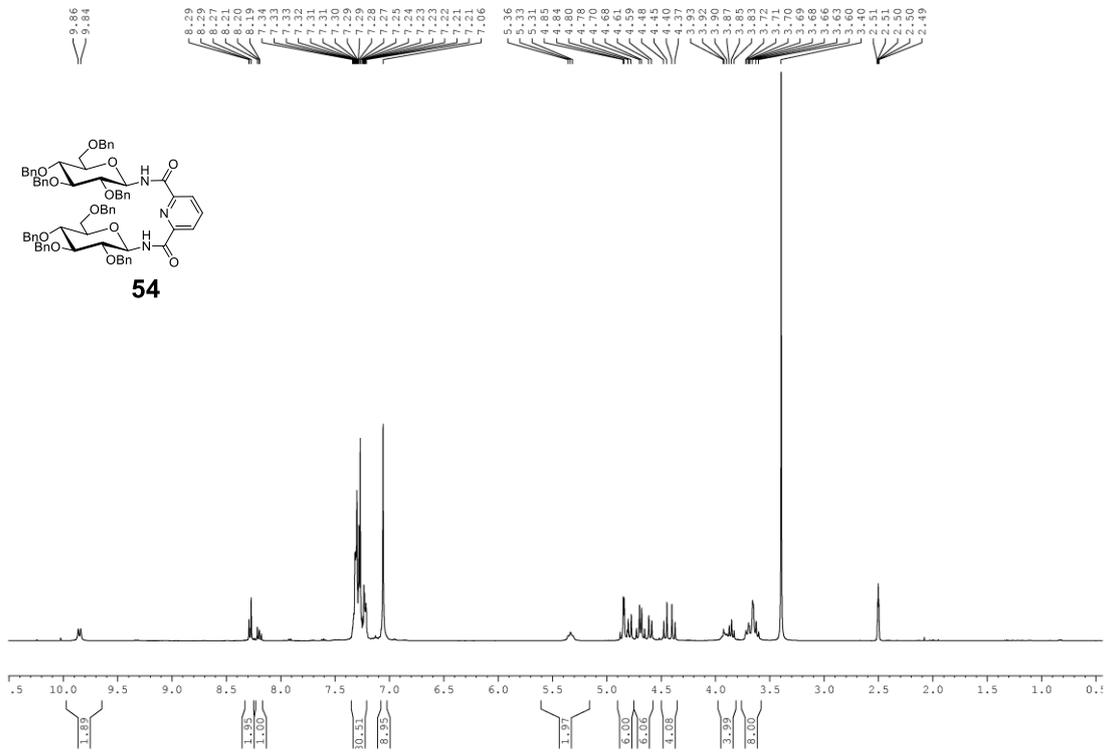


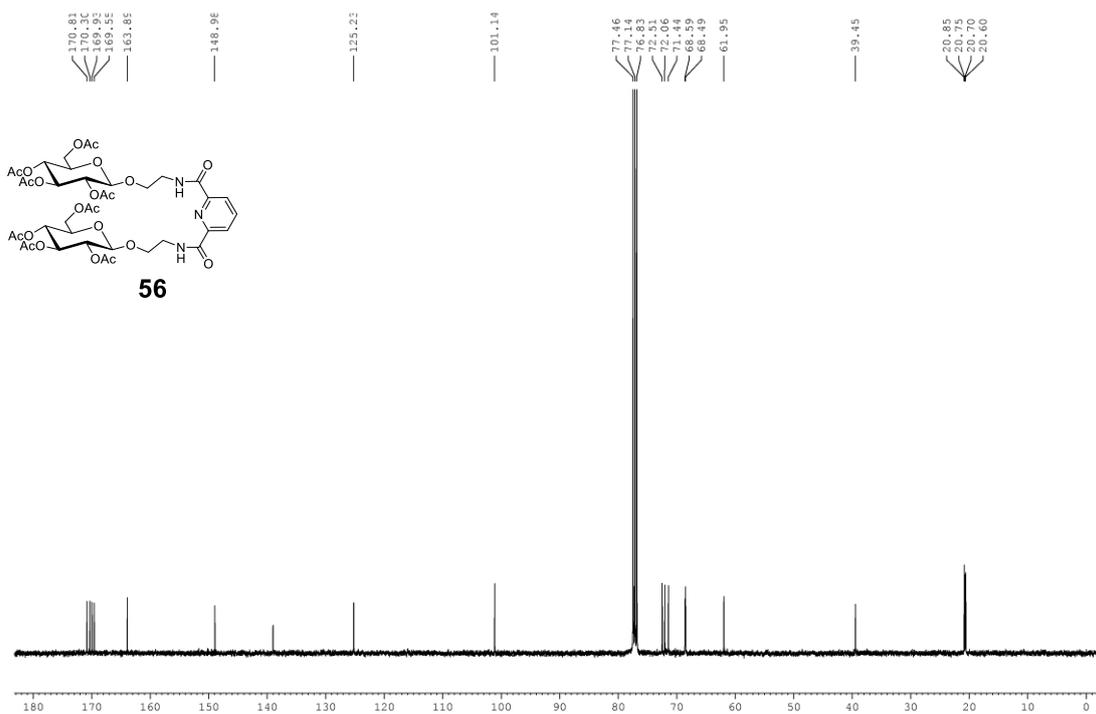
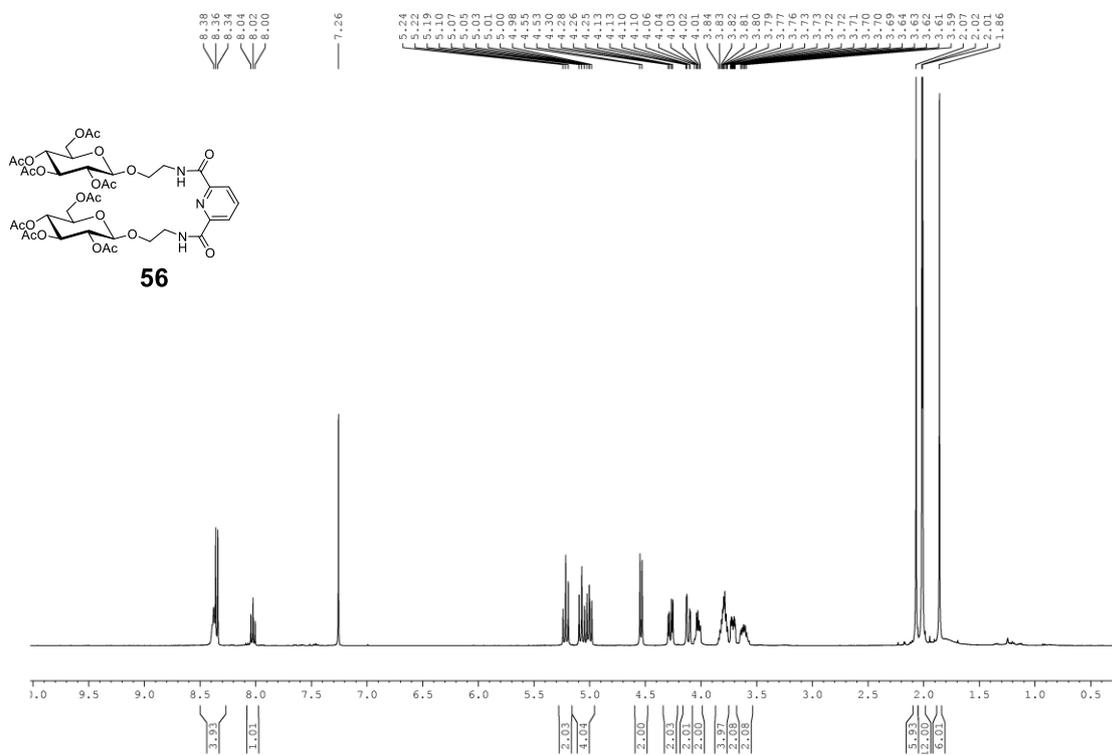


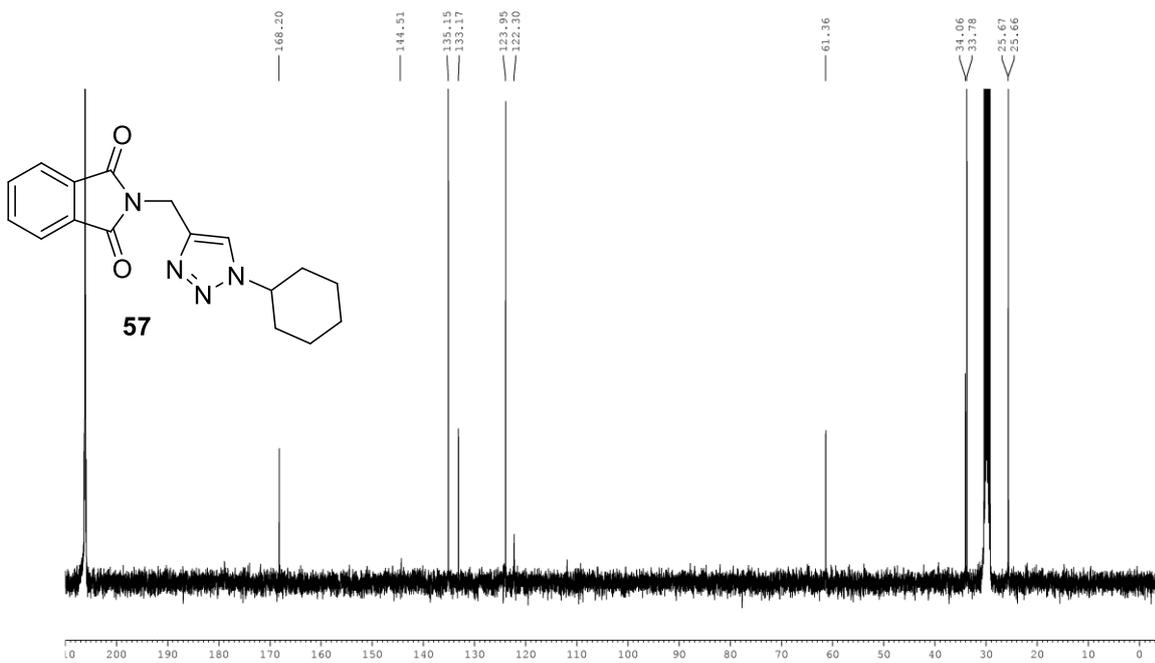
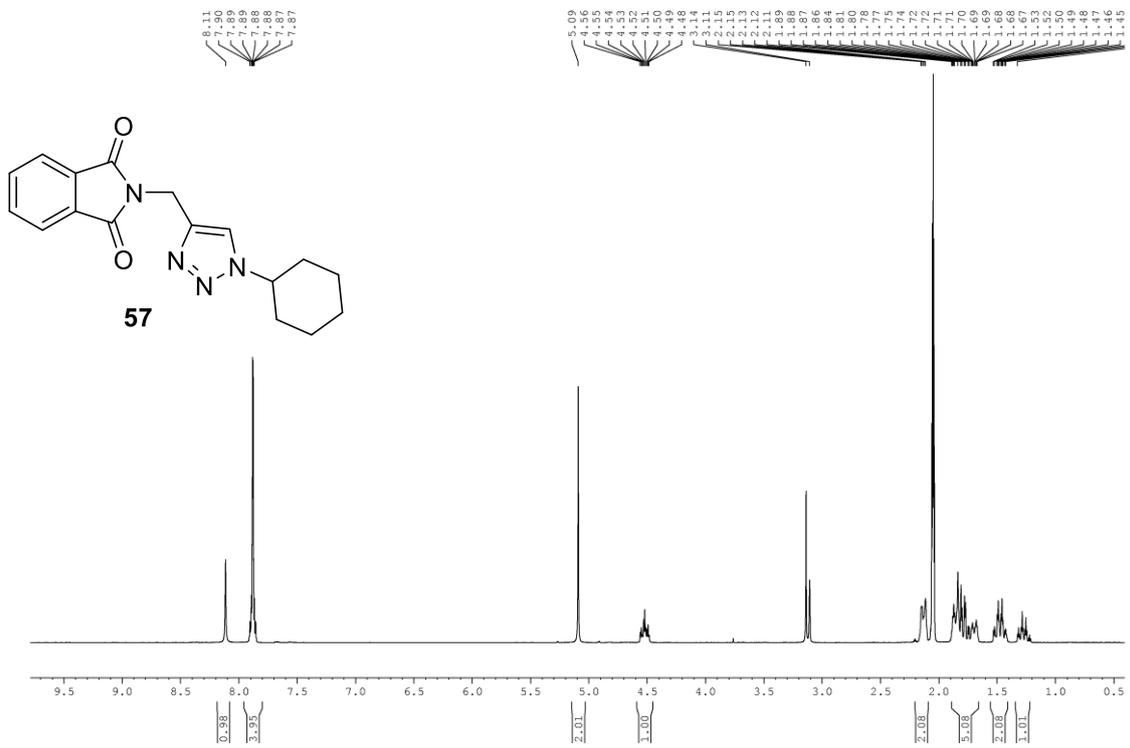


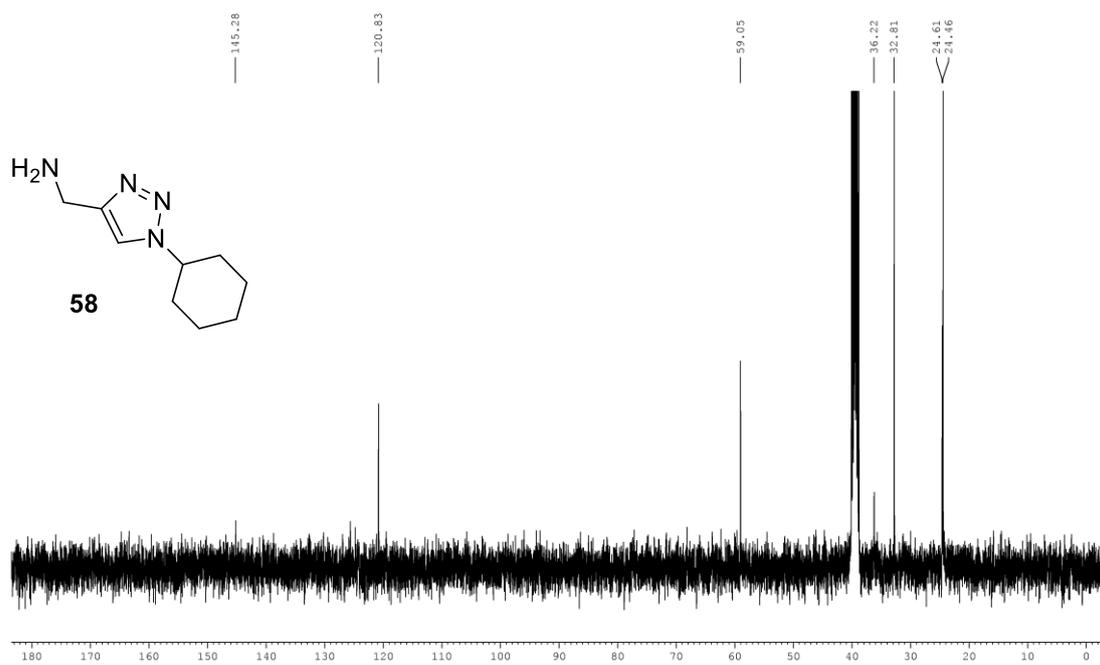
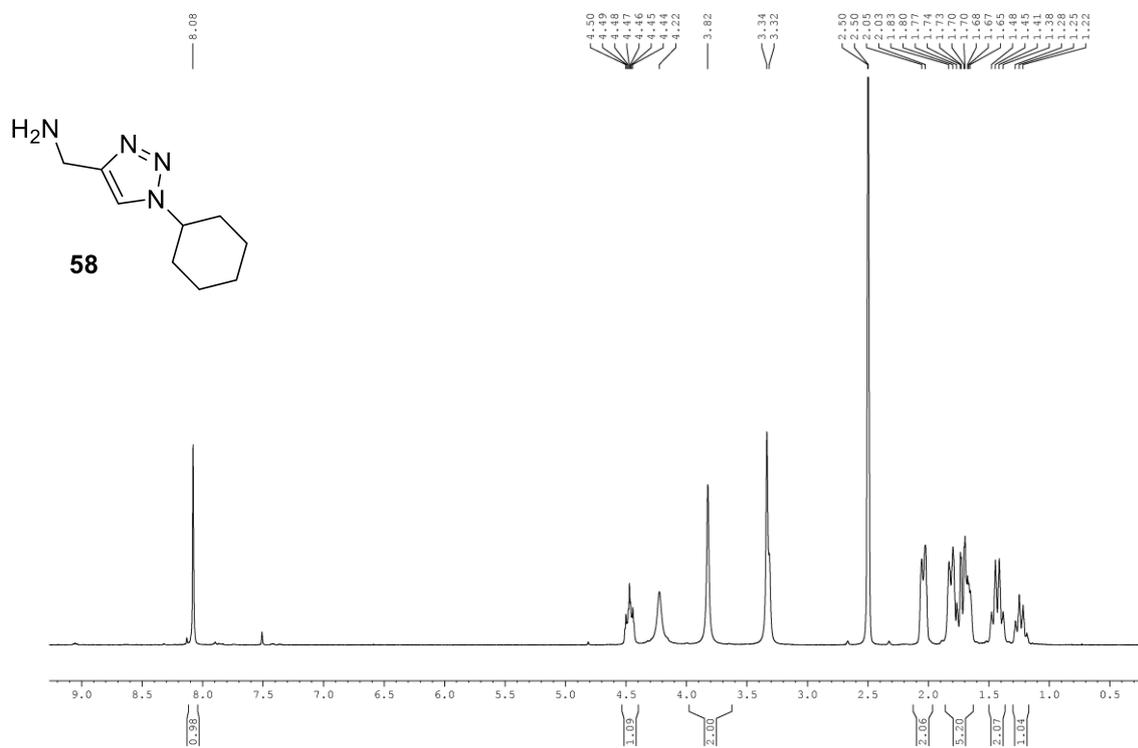


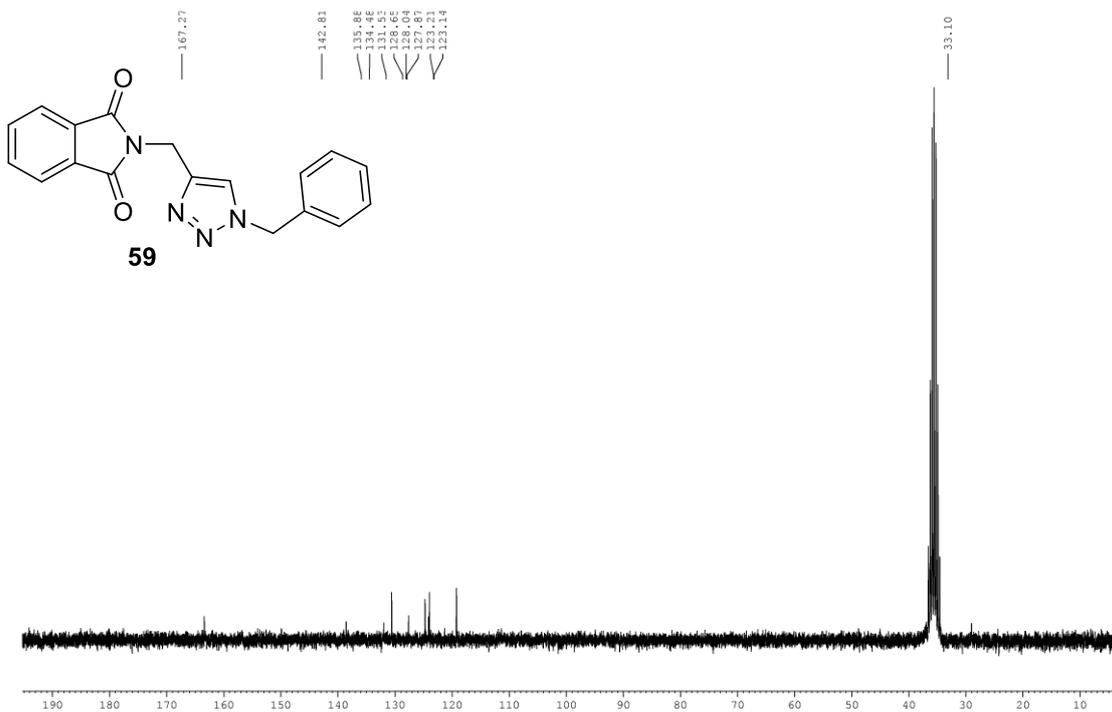
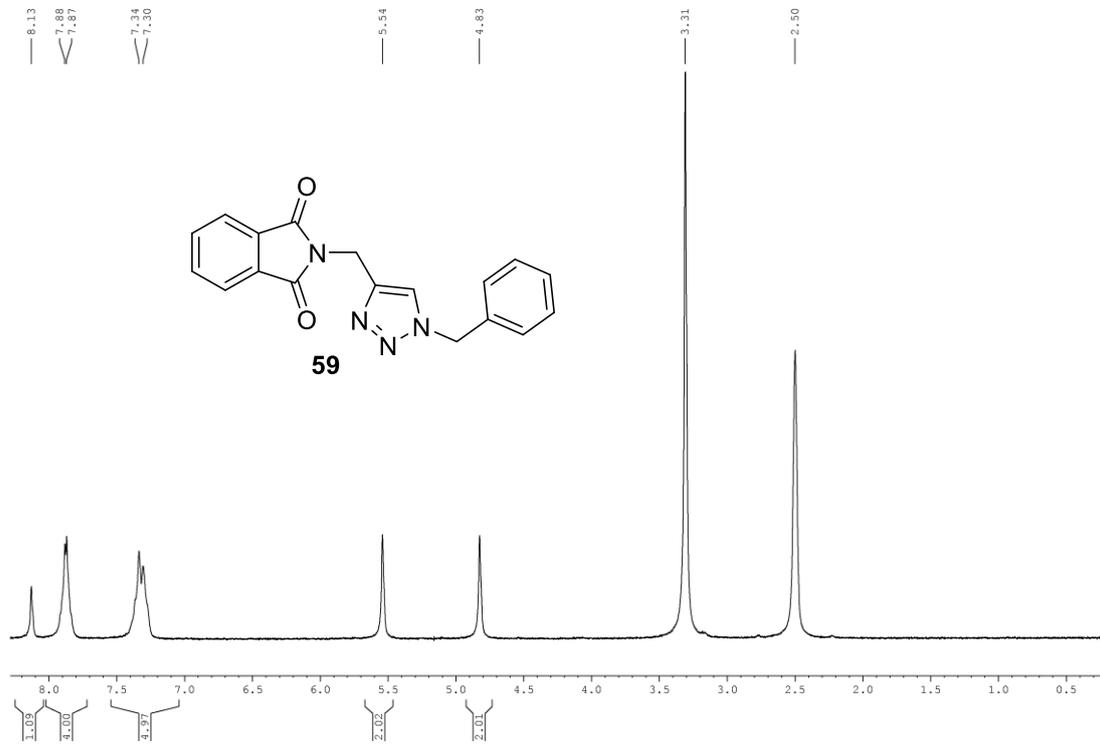


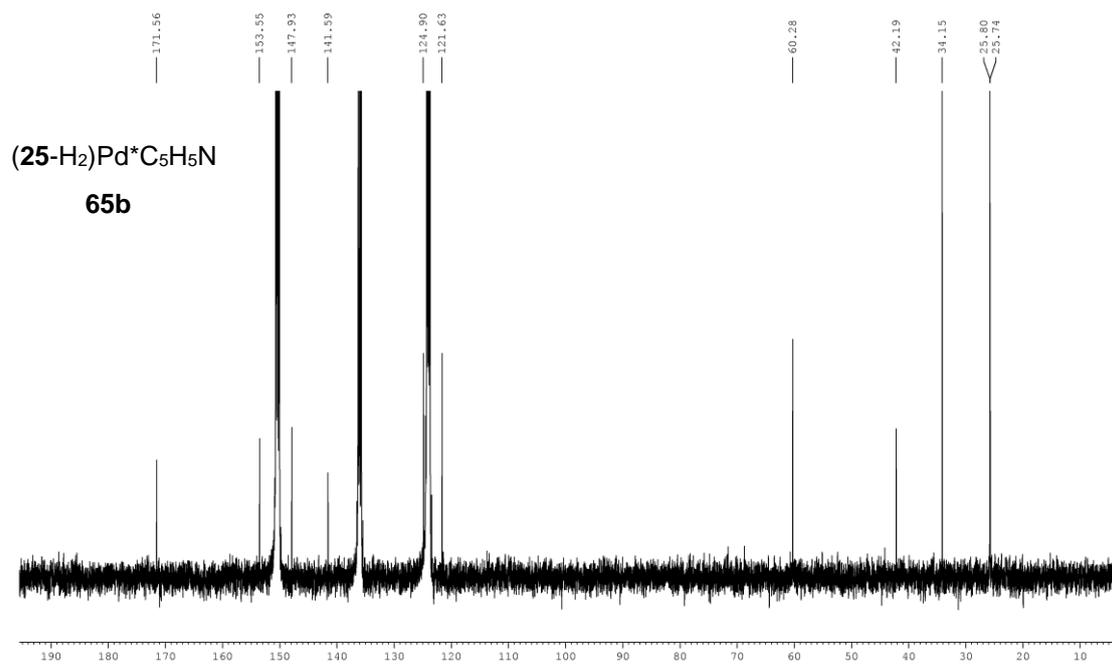
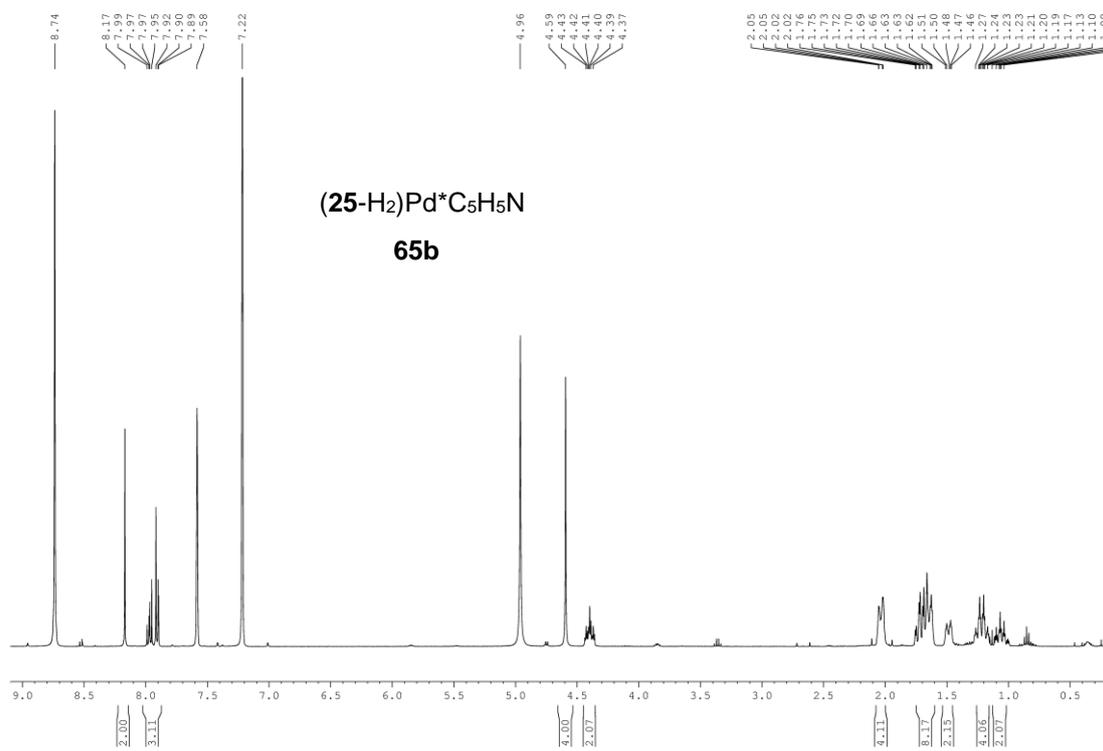




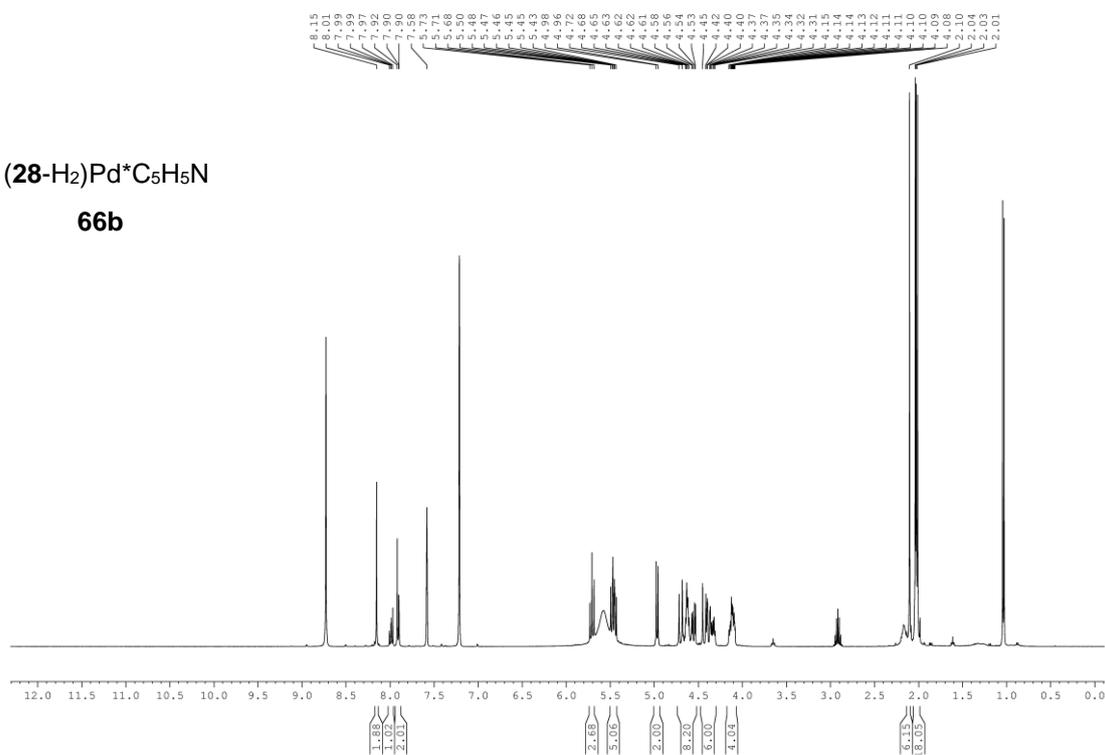




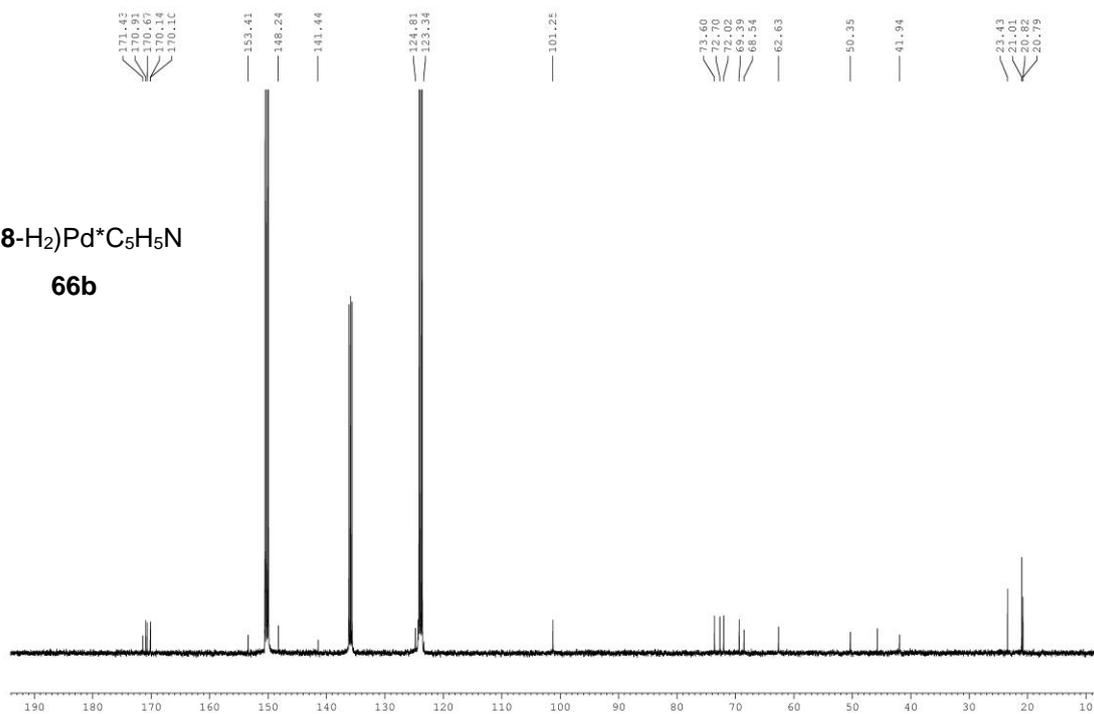




(28-H₂)Pd*C₅H₅N
66b

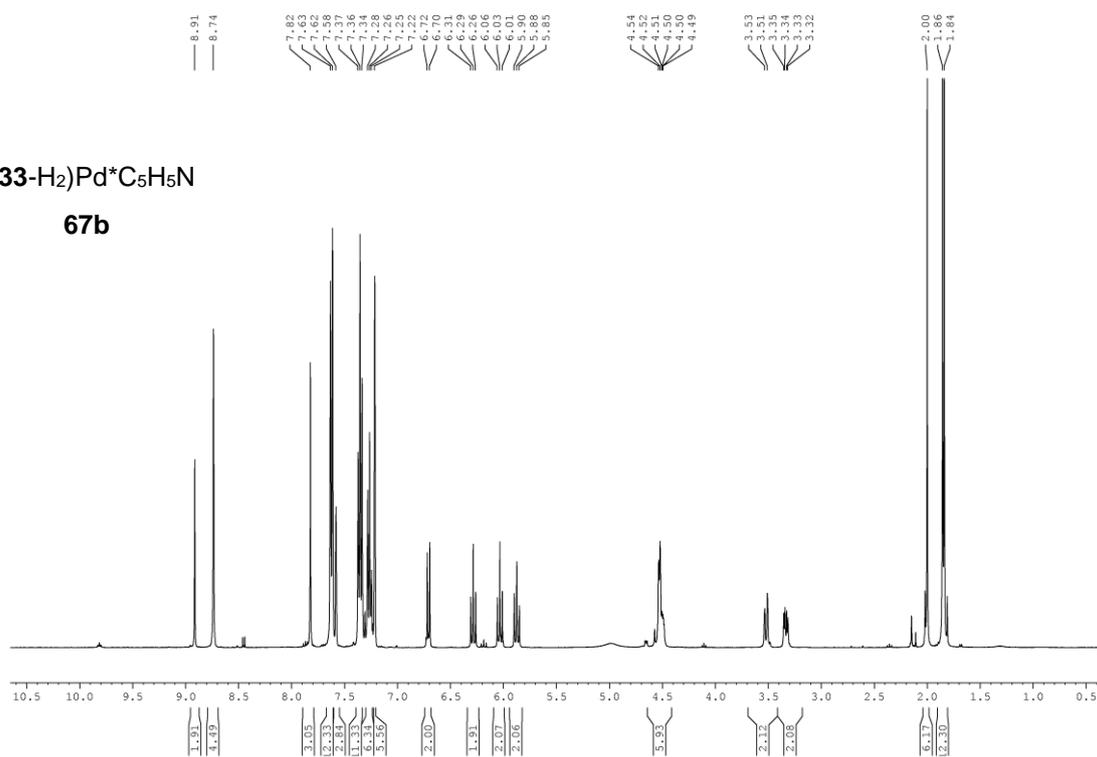


(28-H₂)Pd*C₅H₅N
66b



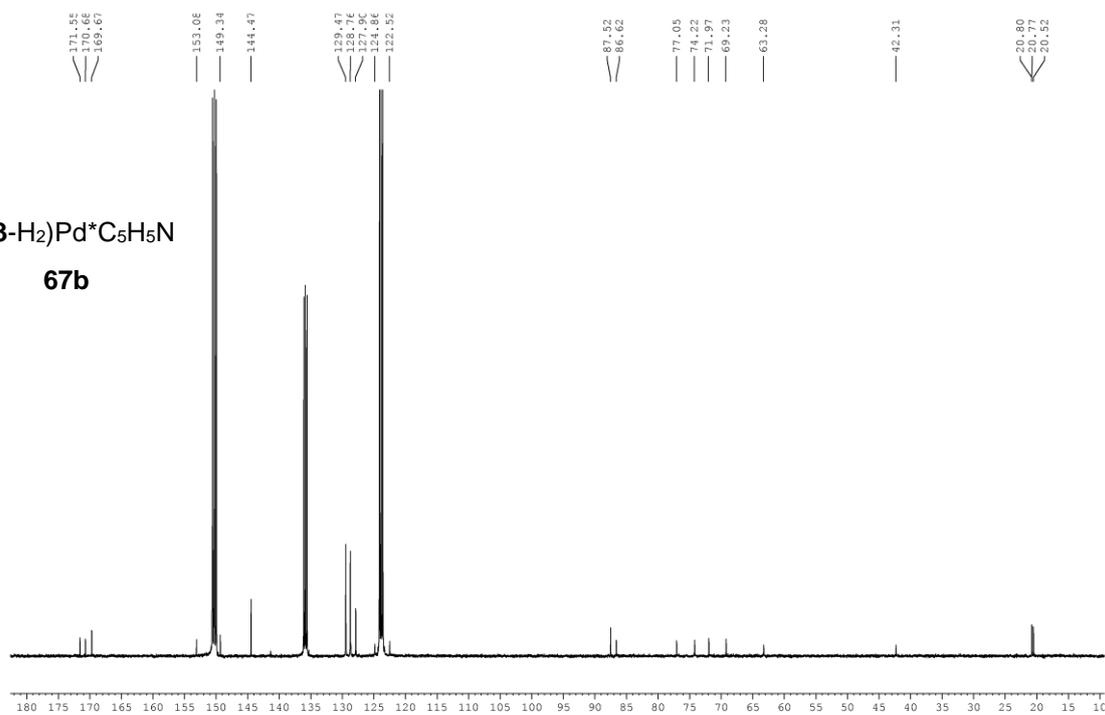
(33-H₂)Pd⁺C₅H₅N

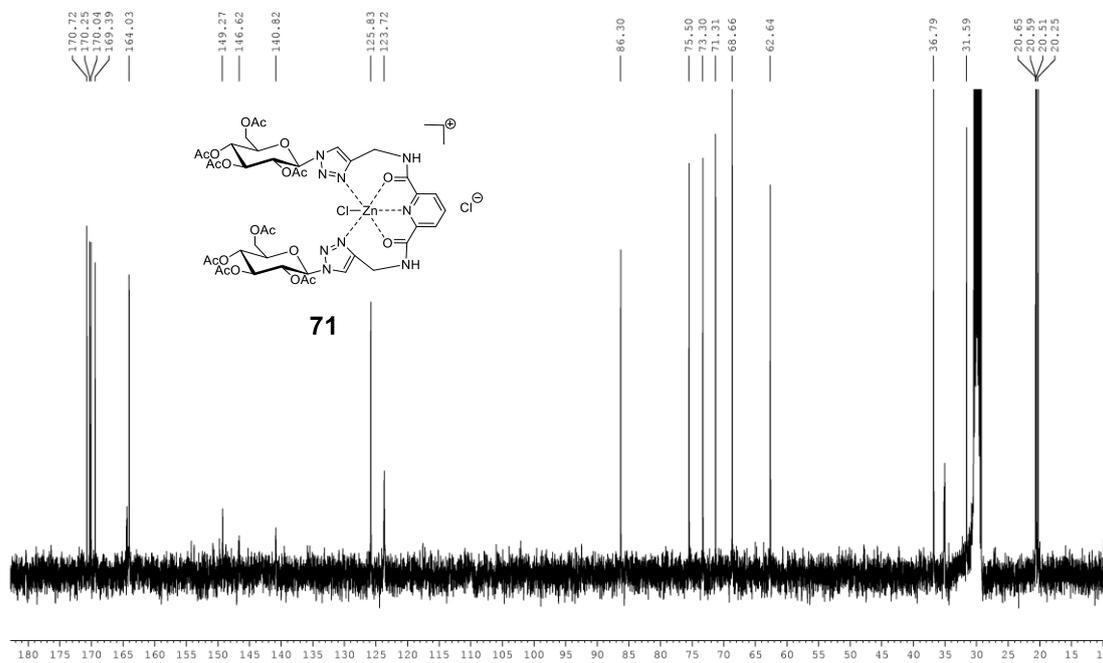
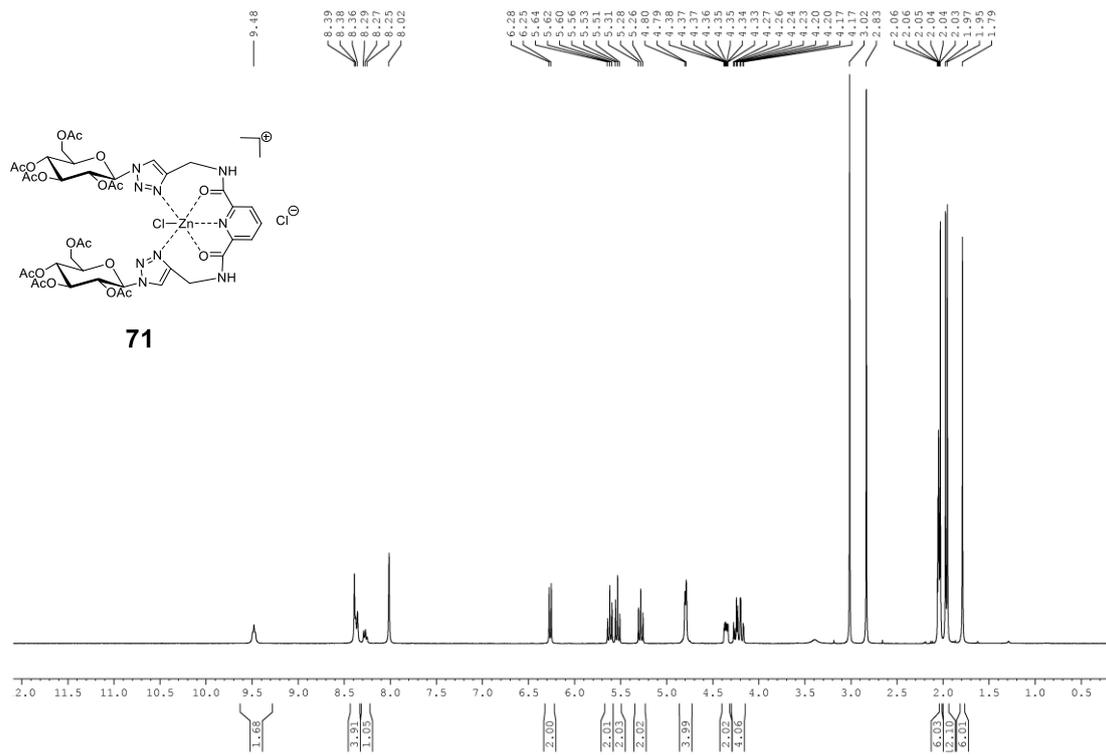
67b

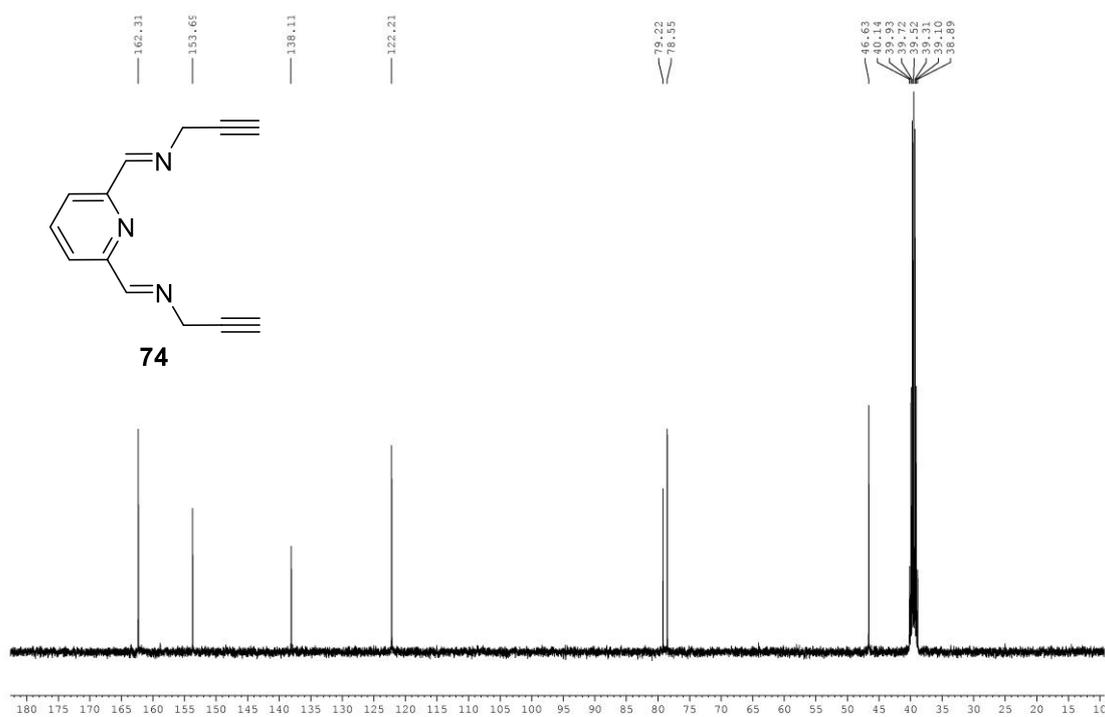
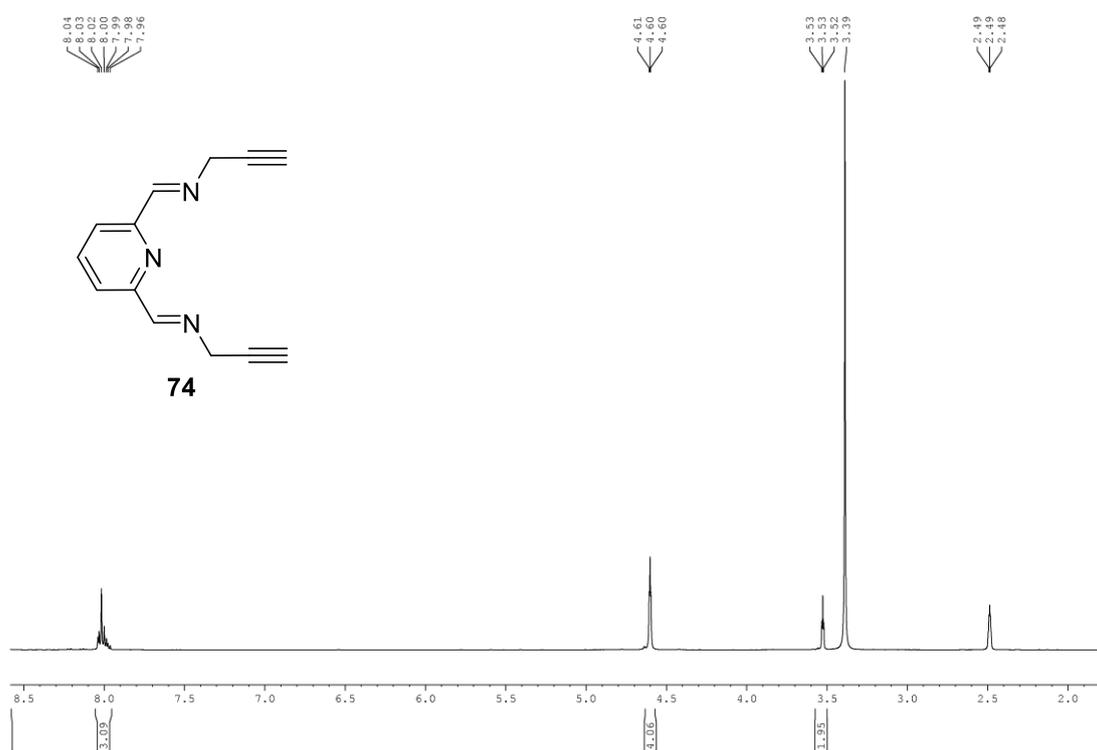


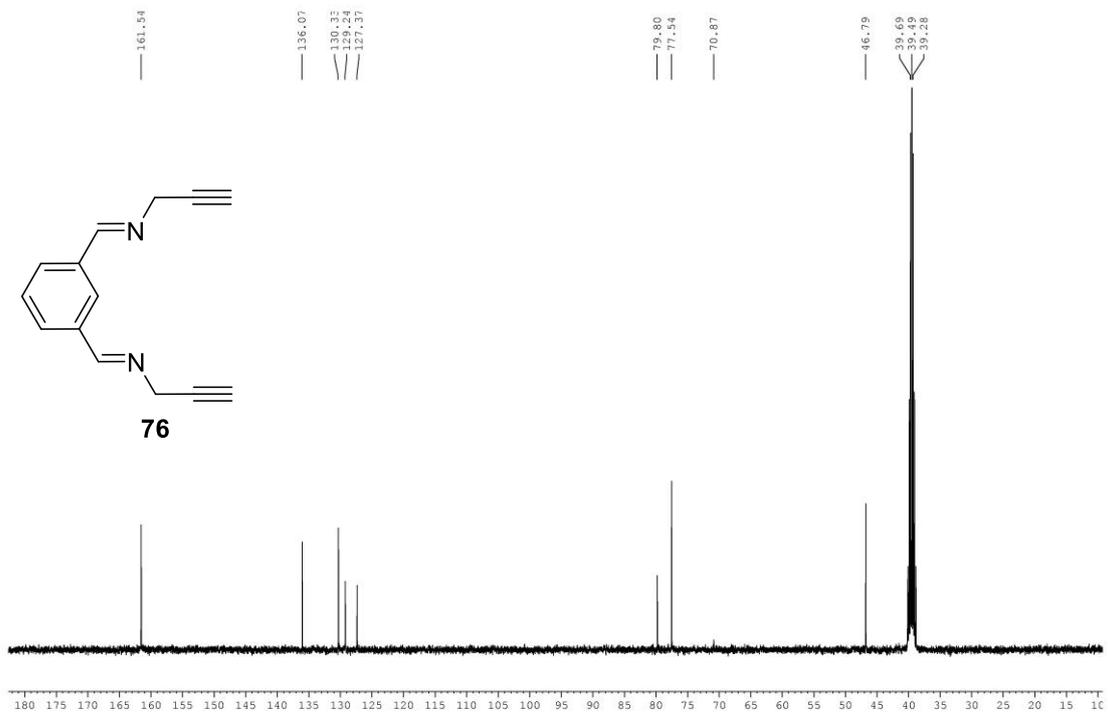
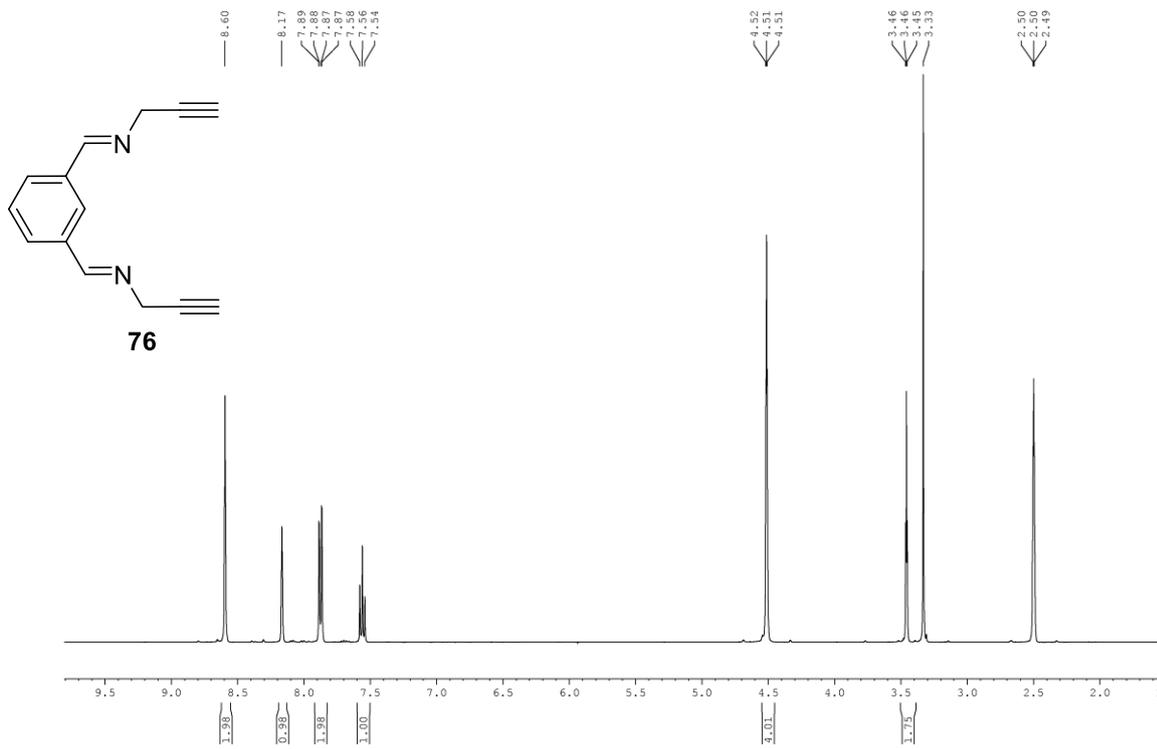
(33-H₂)Pd⁺C₅H₅N

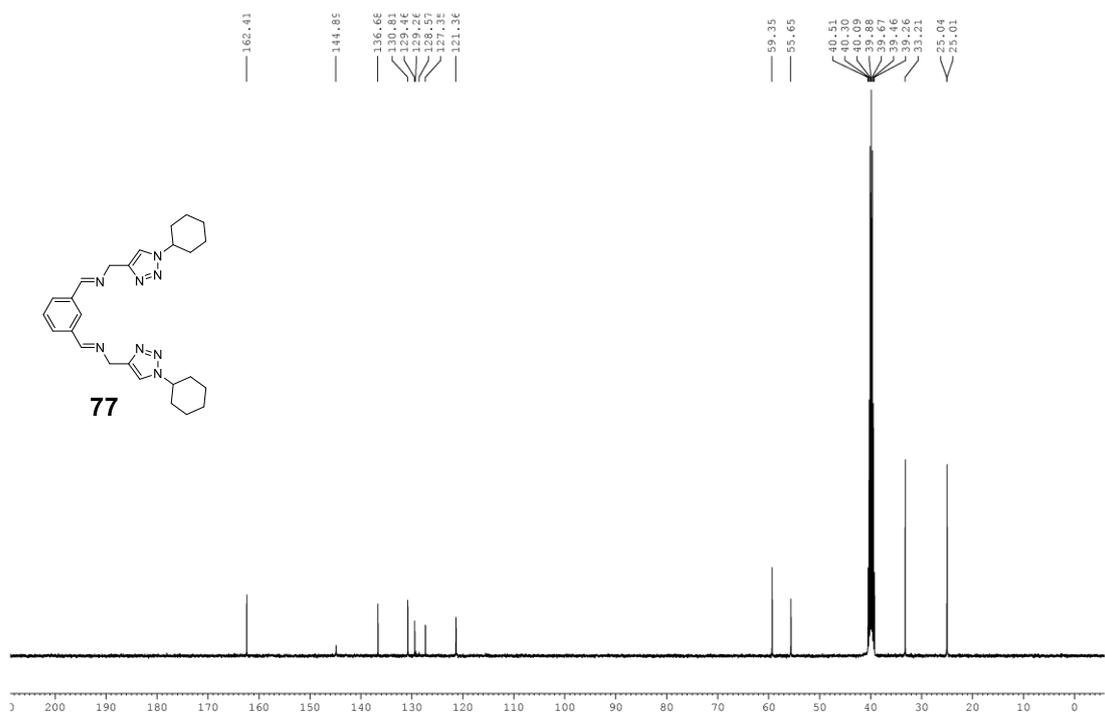
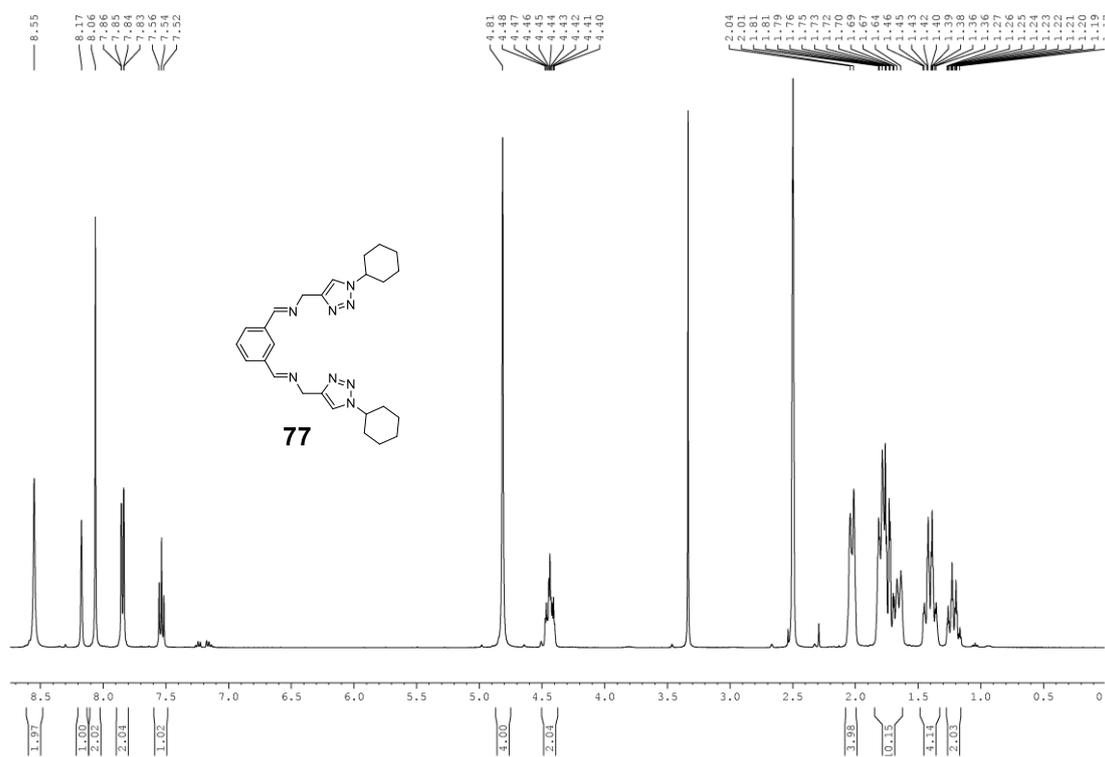
67b

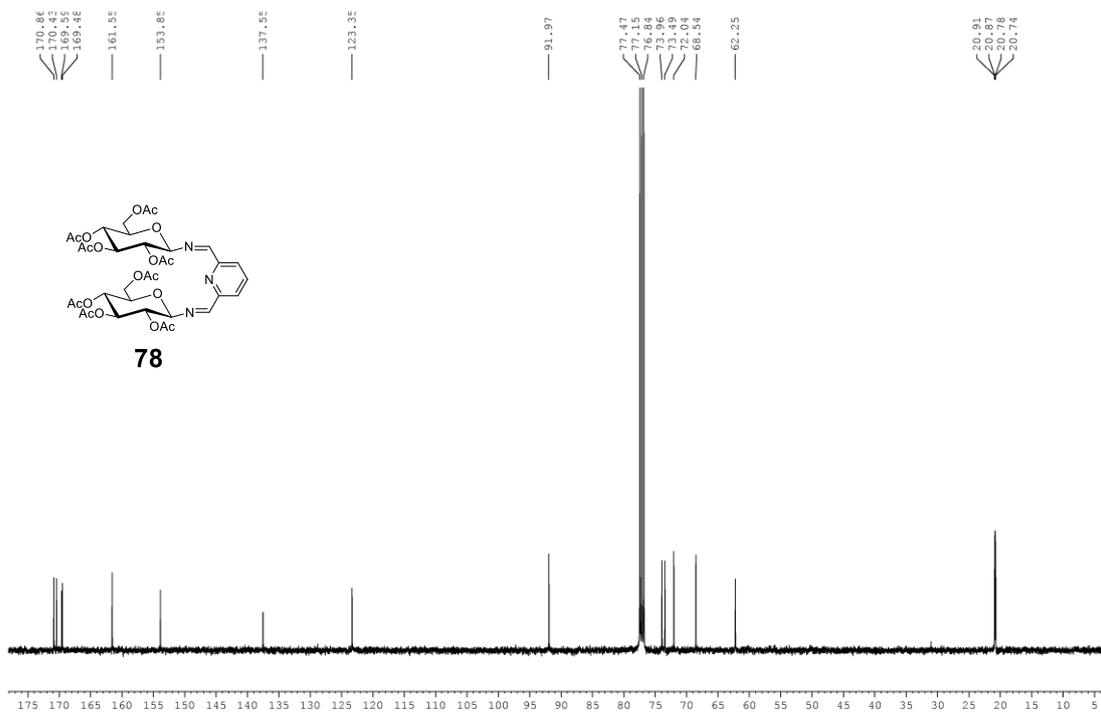
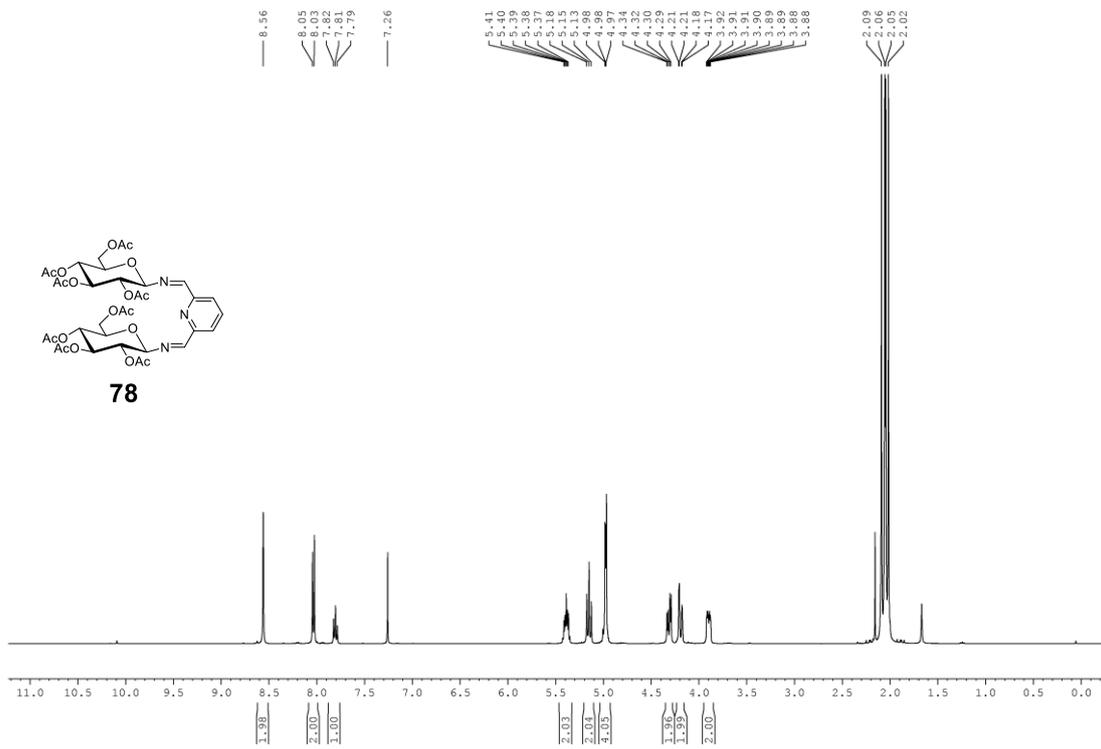


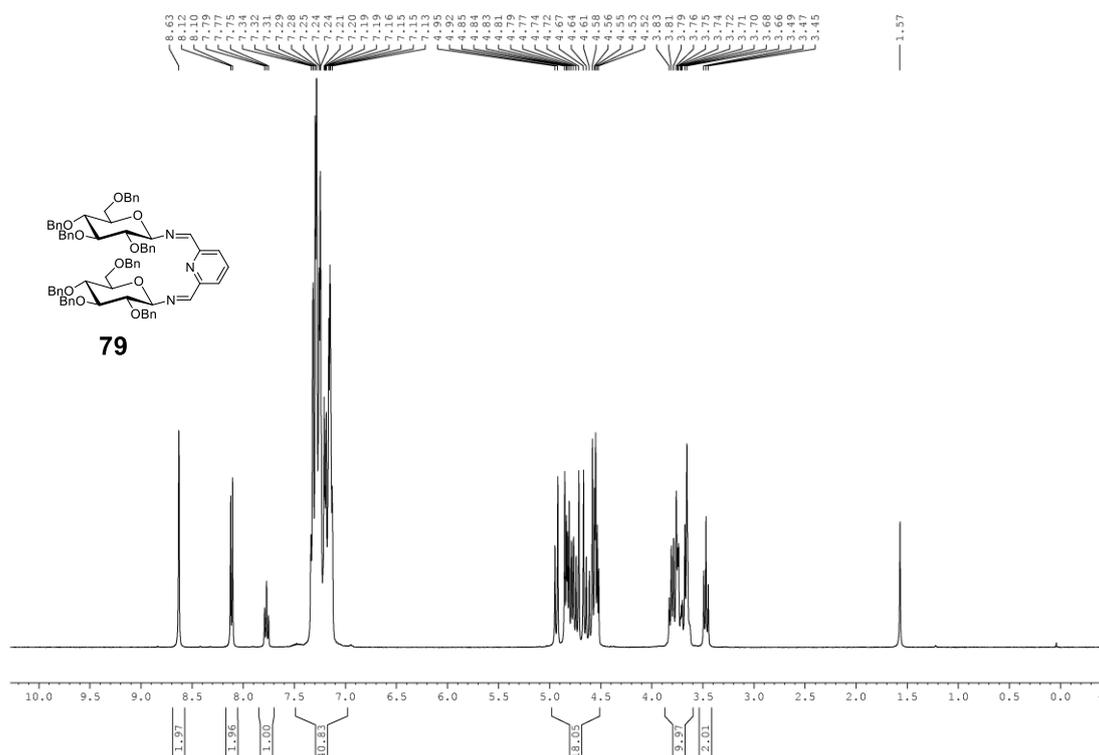


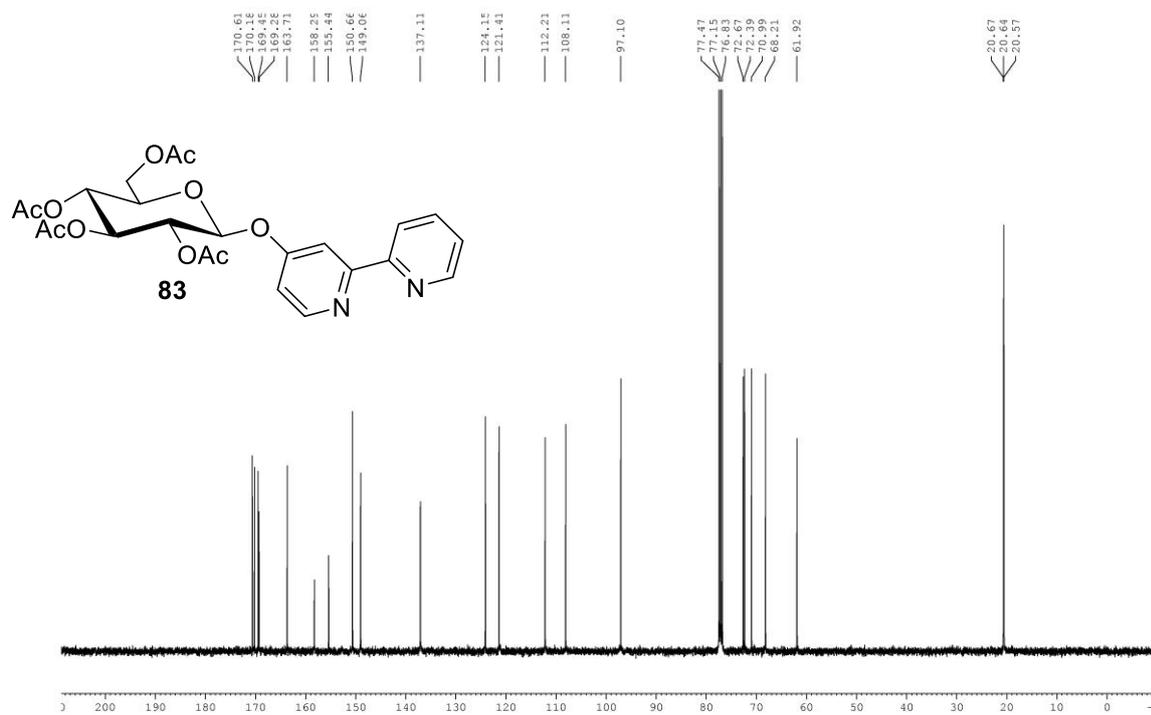
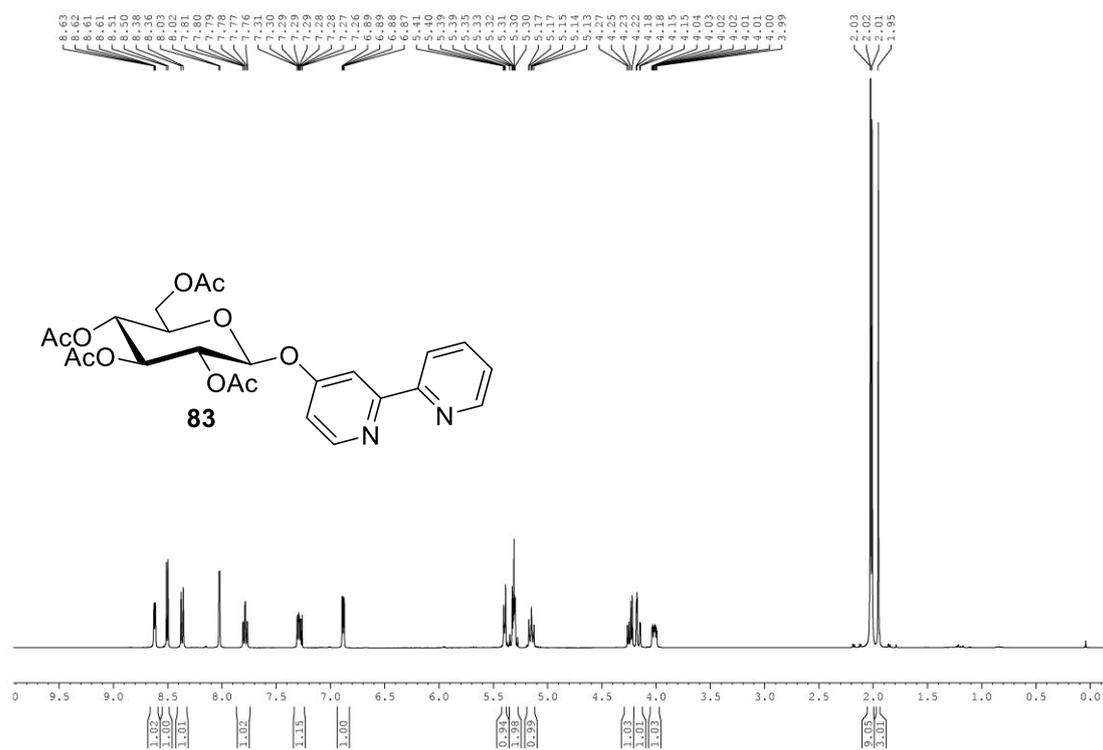


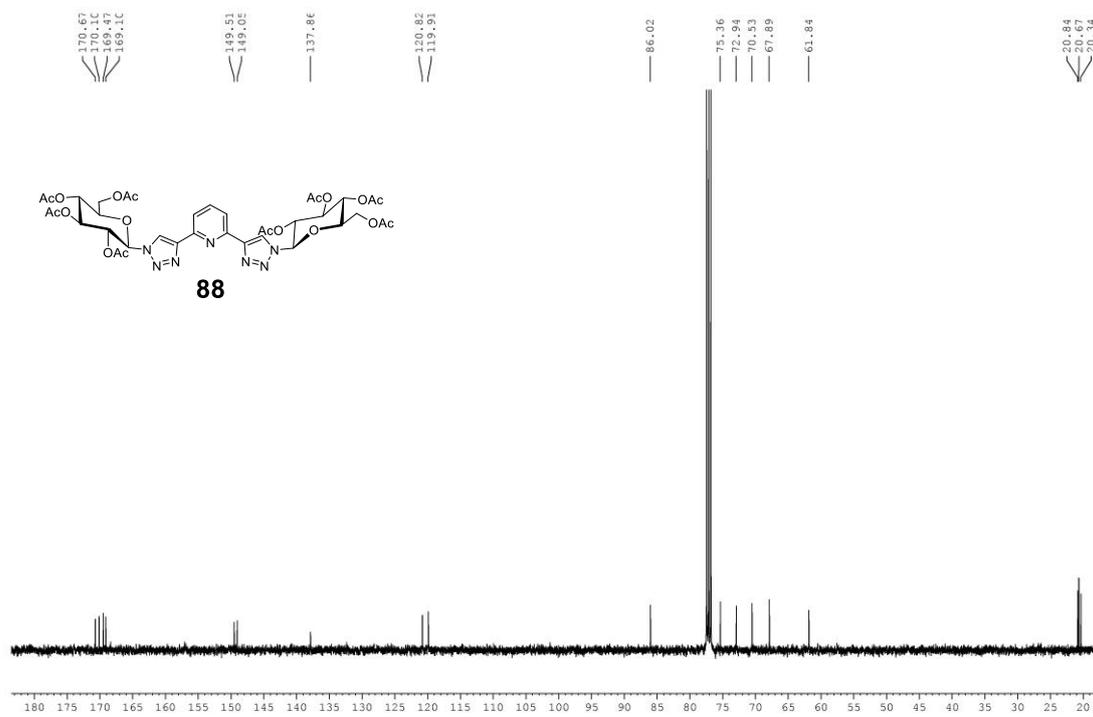
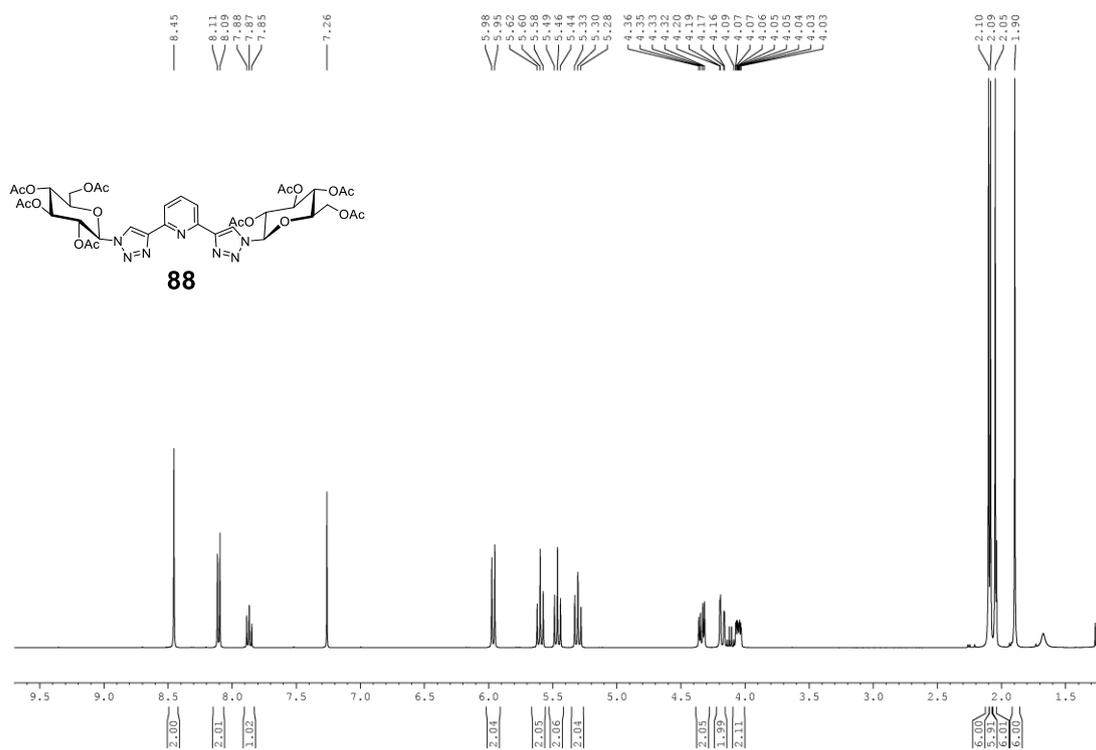


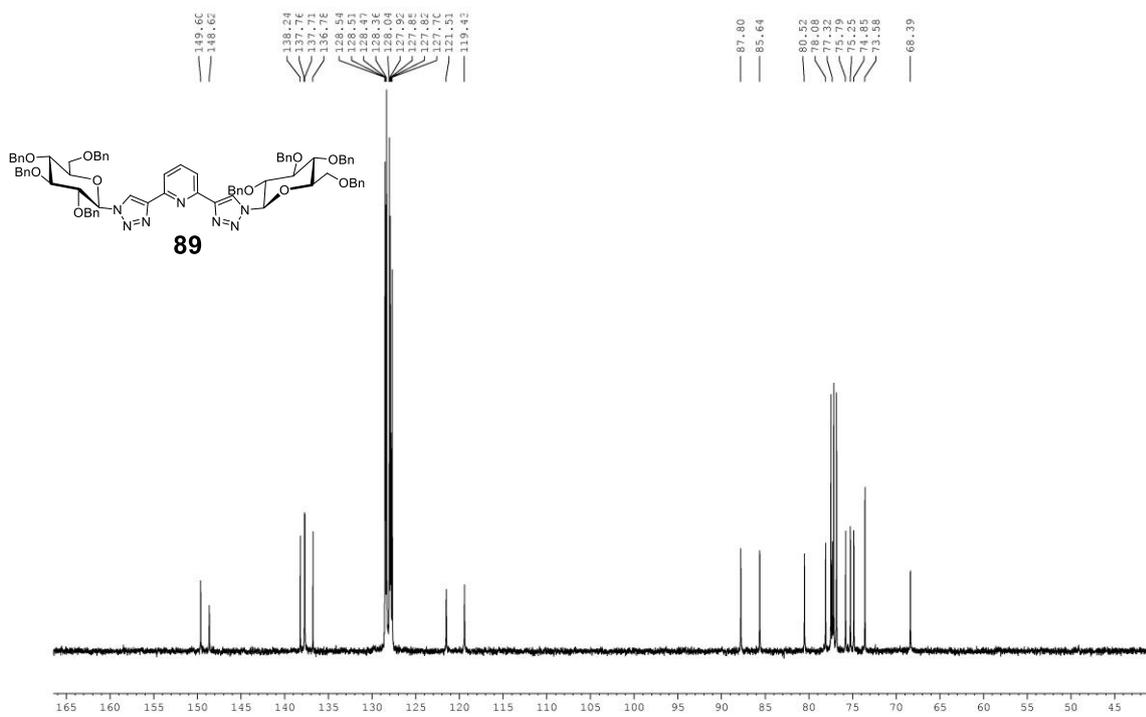
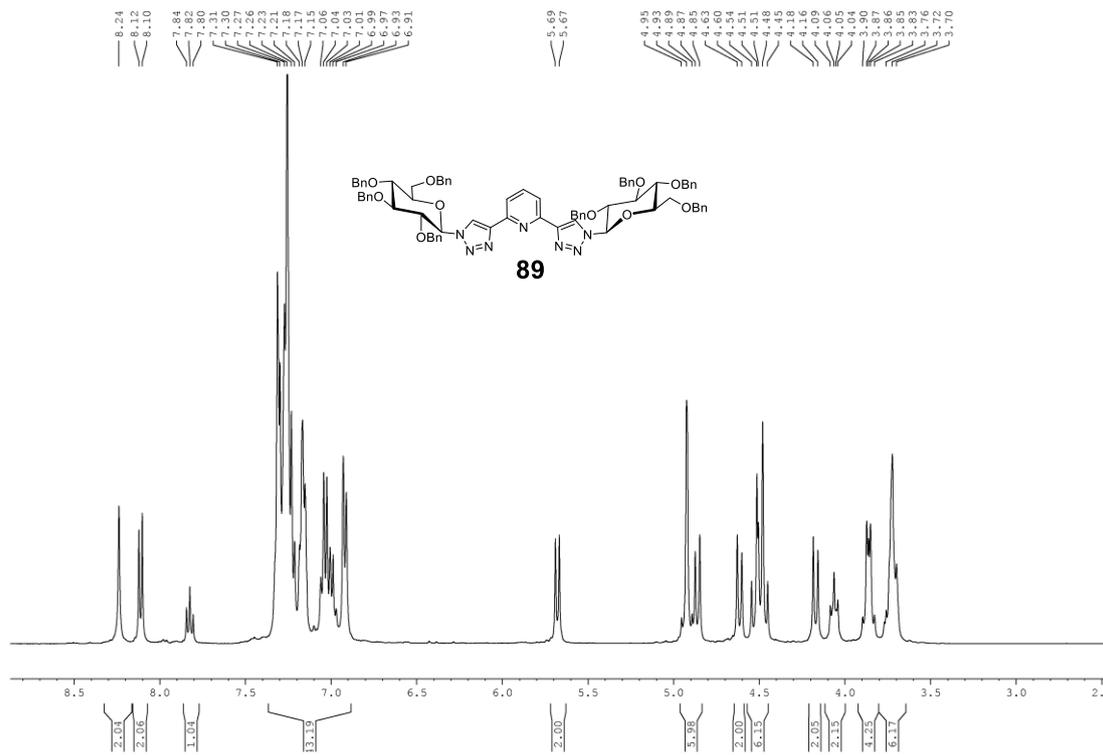


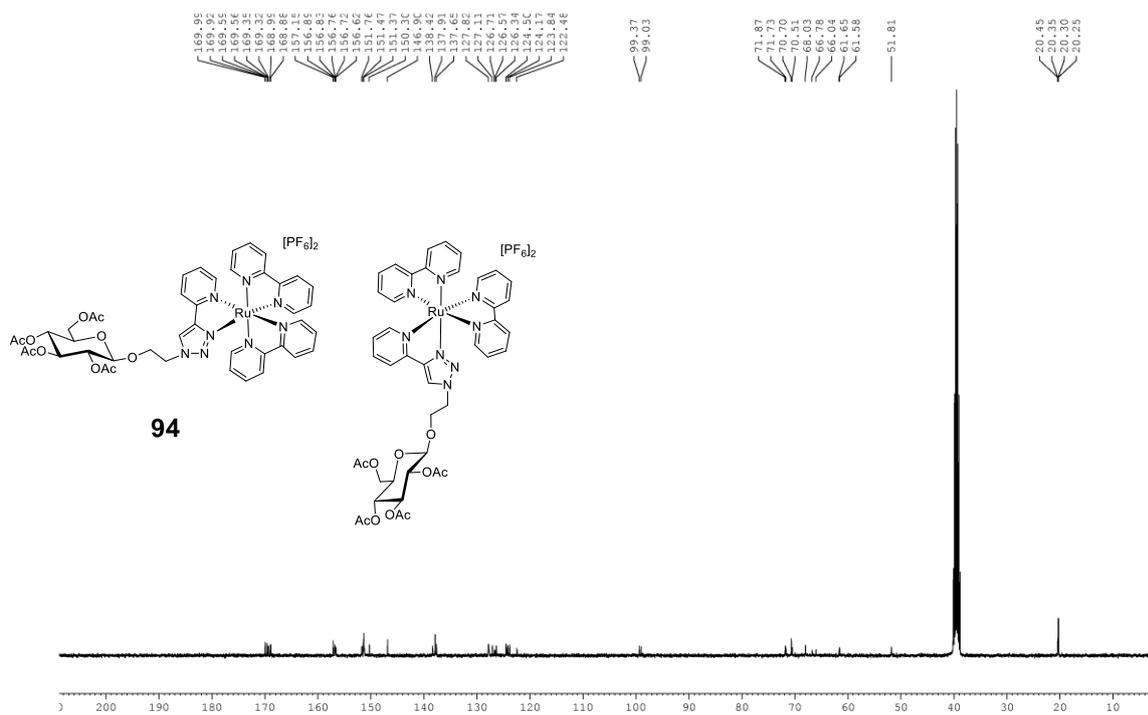
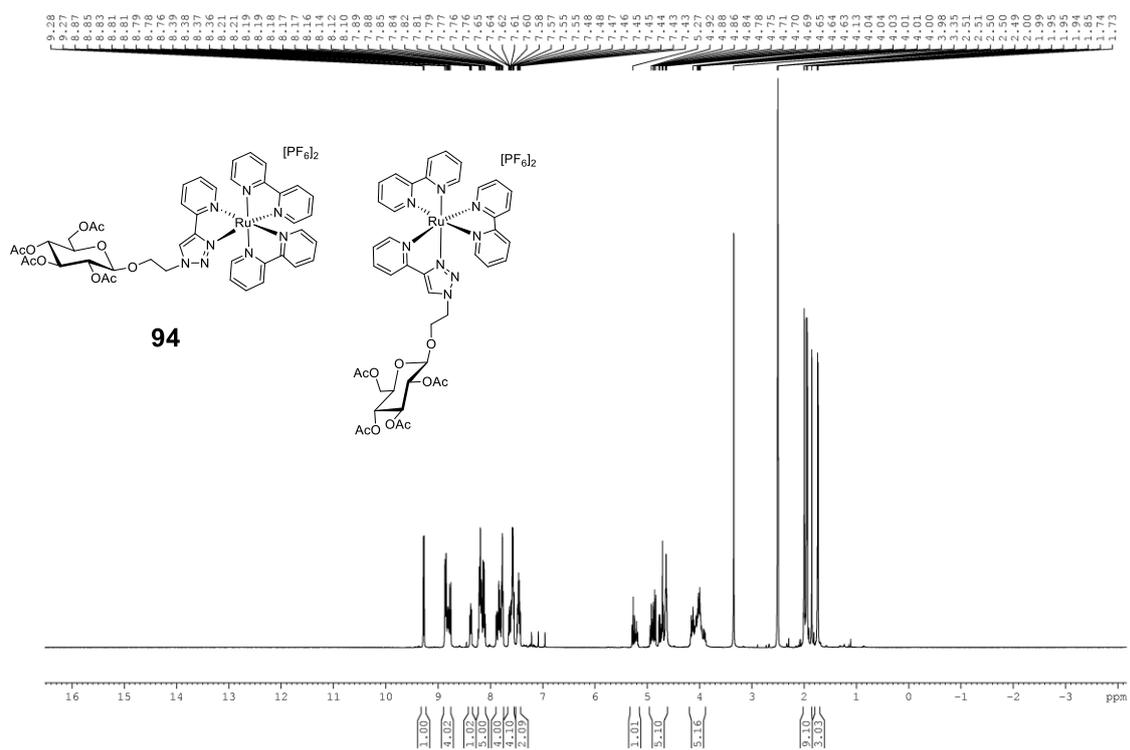


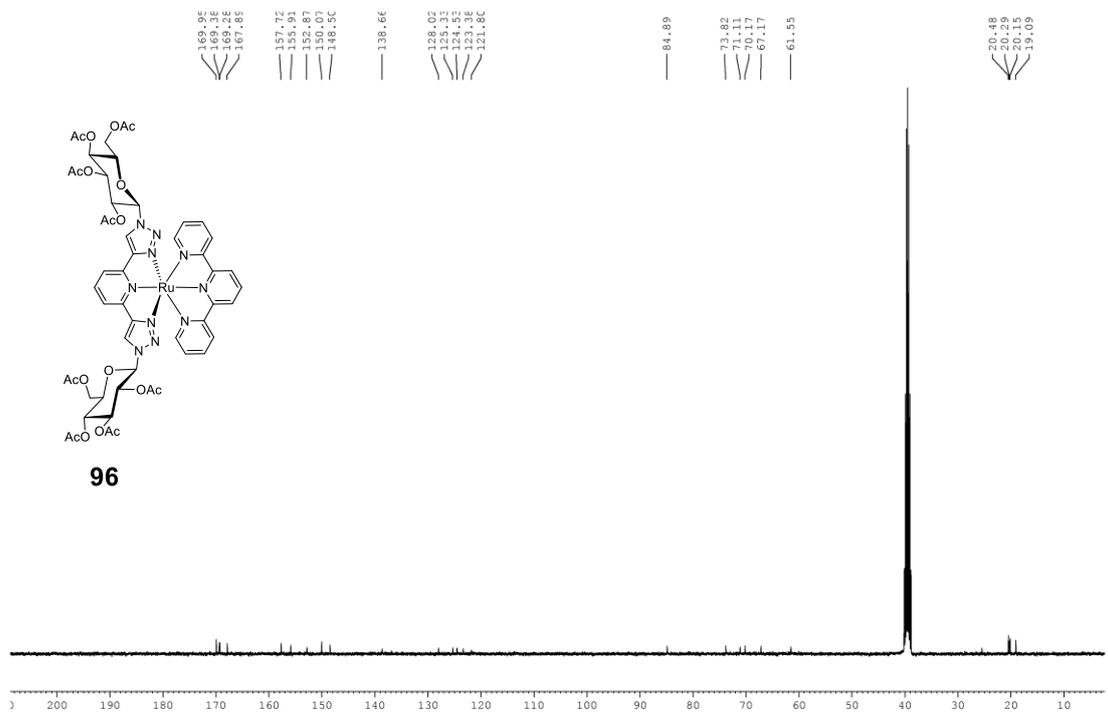
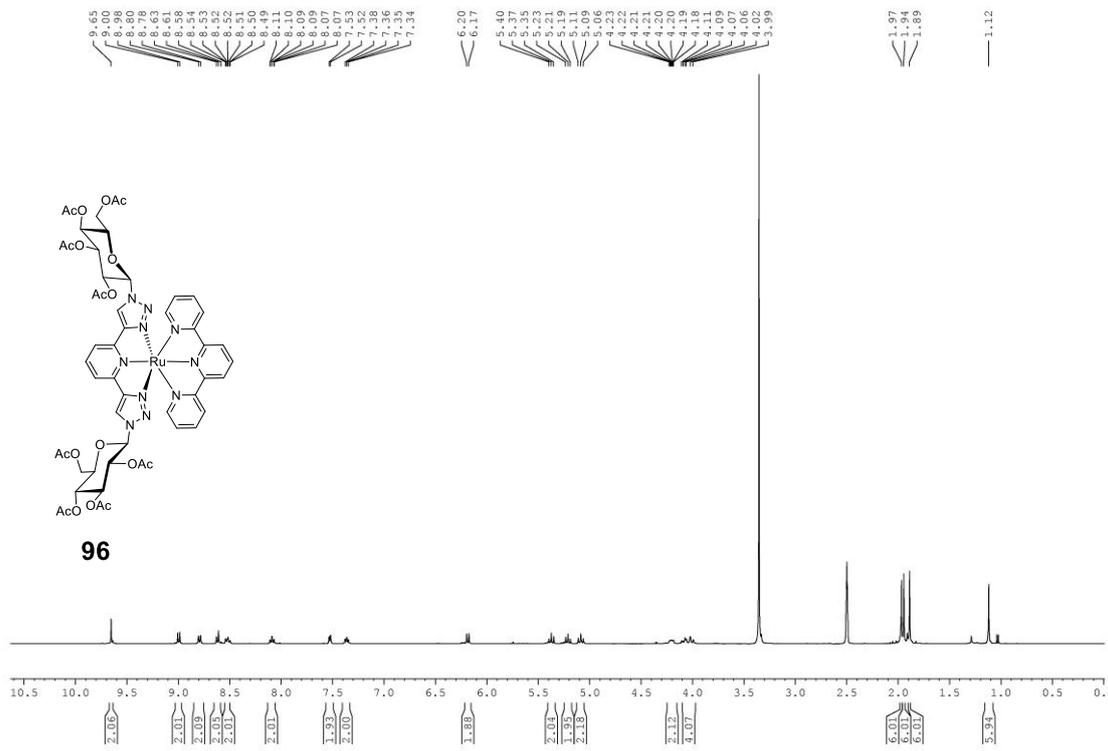












9 Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name:	Daniel Schmollinger
Geburtsdatum:	09.07.1980
Geburtsort:	Tübingen
Familienstand:	verheiratet
Nationalität:	deutsch
Vater:	Wilfried Schmollinger
Mutter:	Inge Schmollinger, geb. Nagel

Schulbildung:

1987-1992	Grundschule Entringen
1992-1997	Walter-Erbe-Realschule Tübingen
1997-2000	Wirtschaftsgymnasium Tübingen

Akademische Ausbildung:

2001-2007	Studium der Chemie an der Eberhard Karls Universität Tübingen
09.09.2003	Vordiplom Chemie
23.04.2007	Diplom Chemie