

***N*-funktionalisierte Kohlenhydrate als  
Chelatoren für Übergangsmetalle:  
Aminosaccharidderivate, Salicylidenhydrazide und Diamide**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der  
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplomchemikerin Jana Becher  
geboren am 12. März 1979 in Saalfeld

Gutachter:

1. Prof. Dr. D. Klemm

2. Prof. Dr. P. Klüfers

Tag der öffentlichen Verteidigung: 20.12.2006

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielstellung	3
1.1	Kohlenhydrate – vielseitige Naturstoffe	3
1.2	Kohlenhydrat-Metall-Komplexe	4
1.3	<i>N</i> -funktionalisierte Kohlenhydrate als Chelatoren	5
1.4	Zielstellung	9
2	Aminosaccharidderivate: <i>N</i> -( $\beta$ -Ketoen)aminozucker und Schiffssche Basen mit Salicylaldehyd	10
2.1	Einführung	10
2.2	Synthese der Aminozucker	11
2.3	Synthese der Chelatoren	14
2.4	Übergangsmetallkomplexe der Salicylidenimine und <i>N</i> -( $\beta$ -Ketoen)-aminozucker	16
2.4.1	6-Amino-6-deoxy- $\alpha$ -D-glucofuranosederivate	16
2.4.2	6-Amino-6-deoxy- $\beta$ -D-galactopyranosederivate	21
2.4.3	5-Amino-5-deoxy-1,2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranosederivate	23
2.4.4	5-Amino-5-deoxy-1,2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-xylofuranosederivate	24
2.4.5	Abschließende Betrachtung	26
3	Kohlenhydratbasierte Salicylidenhydrazide	28
3.2	Einführung	28
3.2	Synthese der kohlenhydratbasierten Salicylidenhydrazide	29
3.3	Übergangsmetallkomplexe der kohlenhydratbasierten Salicylidenhydrazide	33
3.3.1	Pyranoide Salicylidenhydrazide	34
3.3.2	Furanoide und offenkettige Salicylidenhydrazide	37
3.3.3	Vanadiumkomplexe der Salicylidenhydrazide	39
4	Diamide von On- und Uronsäuren	41
4.1	Einführung	41
4.2	Synthese der Liganden	42
4.3	Übergangsmetallkomplexe der Diamidliganden	45

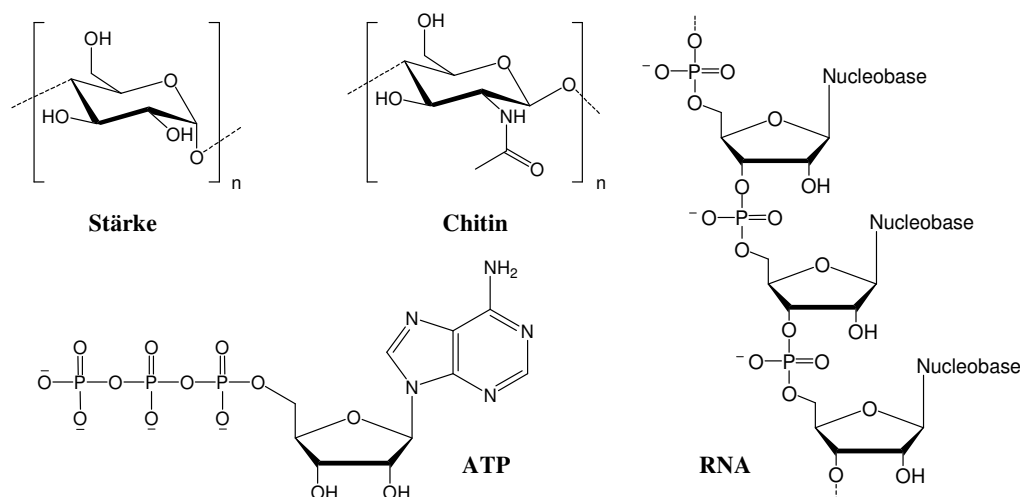
---

5	Asymmetrische Cyclopropanierung von Styren	49
5.1	Einführung	49
5.2	Mechanistische Betrachtung der Cyclopropanierung mit Diazoverbindungen	50
5.2	Asymmetrische Cyclopropanierung mit den Cu(II)-Komplexen der Aminosaccharidderivate, kohlenhydratbasierten Salicylidenhydrazide und Diamide von On- und Uronsäuren	52
6	Zusammenfassung und Ausblick	57
7	Experimenteller Teil	62
7.1	Materialien und Methoden	62
7.2	Synthesevorschriften	63
7.2.1	Allgemeine Vorschriften	63
7.2.2	Synthese der Liganden	63
7.2.3	Übergangsmetallkomplexe	89
7.2.4	Cyclopropanierung von Styren	107
8	Tabellenanhang	108
9	Literaturverzeichnis	113
10	Anhang	120
10.1	Abkürzungsverzeichnis	120
10.2	Abbildungsverzeichnis	122
10.3	Publikationen und Tagungsbeiträge	126
10.4	Danksagung	127
10.5	Lebenslauf	128
10.6	Selbständigkeitserklärung	129

# 1 Einleitung und Zielstellung

## 1.1 Kohlenhydrate – vielseitige Naturstoffe

Kohlenhydrate sind die am häufigsten vorkommenden organischen Verbindungen auf der Erde.<sup>[1]</sup> Den Hauptanteil bilden dabei die Polysaccharide, die vor allem als Energiespeicher (Stärke, Glycogen) oder als Gerüstpolymer (Cellulose, Chitin) in Pflanzen und Tieren fungieren.<sup>[2]</sup> Aber auch Mono-, Di- und Oligosaccharide spielen eine entscheidende Rolle in der lebenden Materie. Oligosaccharide beispielsweise bilden den extrazellulären Bestandteil von Membranproteinen und sind an Zellerkennungsprozessen beteiligt.<sup>[2]</sup> Die Monosaccharide Ribose und Deoxyribose bilden das Grundgerüst der RNA und DNA. Darüber hinaus sind phosphorylierte Zucker Bestandteil vieler Coenzyme wie zum Beispiel ATP oder NADPH.<sup>[2]</sup>



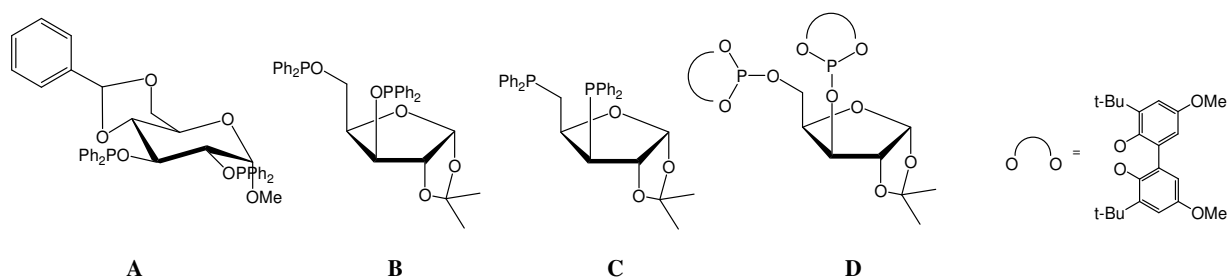
**Abb. 1:** Ausgewählte Beispiele natürlich vorkommender Kohlenhydrate und -derivate.

Kohlenhydrate sind hochfunktionalisierte Verbindungen mit einer großen Anzahl an Stereozentren, die in der Natur in enantiomerenreiner Form vorkommen. Deshalb und aufgrund ihrer enormen strukturellen und stereochemischen Vielfalt sind sie wichtige Vertreter des „chiral pool“.<sup>[3]</sup> Neben ihrer Verwendung als Ausgangsmaterial für die Synthese chiraler Verbindungen hat in den letzten Jahren vor allem die Anwendung kohlenhydratbasierter Metallkomplexe in der enantioselektiven Katalyse an Bedeutung gewonnen.<sup>[3,4]</sup>

## 1.2 Kohlenhydrat-Metall-Komplexe

Kohlenhydrate sind chirale Polyhydroxyverbindungen und deshalb sehr gut geeignet, Metallionen zu komplexieren. Dabei werden in der Regel eine oder mehrere Hydroxylgruppen deprotoniert, die dann als Alkoholat in den Komplex eingehen.<sup>[5]</sup> Vor allem Klüfers et al. beschäftigen sich mit der Synthese und Charakterisierung derartiger Metallkomplexe.<sup>[6-14]</sup> Durch die große Anzahl freier Koordinationsstellen am unfunktionierten Kohlenhydrat treten jedoch oft eine Vielzahl möglicher Komplexstrukturen auf.<sup>[5, 15, 16]</sup> Erst durch gezielte Funktionalisierung können sie in effiziente Chelatliganden umgewandelt werden. Durch Einführung geeigneter Schutzgruppen können Hydroxylgruppen selektiv blockiert werden. Sie stehen dann nicht mehr zur Komplexbildung zur Verfügung. Auch die Löslichkeit, sowie die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Liganden, und damit auch der resultierenden Komplexe, kann man so beeinflussen.<sup>[4, 17, 18]</sup> Das Einbringen anderer Donoratome (wie Phosphor, Stickstoff oder Schwefel) in das Kohlenhydratgerüst ist eine weitere Möglichkeit, die Eigenschaften der Chelatoren zu steuern.<sup>[4, 19]</sup>

Besonders gut untersucht sind Kohlenhydratliganden mit Phosphor als Donoratom. Bereits 1978 veröffentlichten Cullen<sup>[20]</sup> und Thompson<sup>[21]</sup> die Synthese von Diphosphiniten ausgehend von D-Glucose bzw. D-Xylose (Abb. 2: A, B). Die Rh-Komplexe dieser Liganden wurden erfolgreich zur asymmetrischen Hydrierung eingesetzt. In den letzten Jahren konnte vor allem die Arbeitsgruppe um Claver Erfolge auf dem Gebiet der *P*-funktionalisierten Kohlenhydrate verbuchen.<sup>[22-27]</sup> Hier stehen neben den bereits erwähnten Phosphiniten auch Phosphine und Phosphite auf Kohlenhydratbasis im Mittelpunkt der Forschung (Abb. 2: C, D). Alle diese Verbindungsklassen konnten in großer struktureller Vielfalt synthetisiert und ihre Rh-, Pd- und Ir-Komplexe erfolgreich zur enantioselektiven Hydrierung, Allylsubstitution bzw. Hydroformylierung eingesetzt werden.



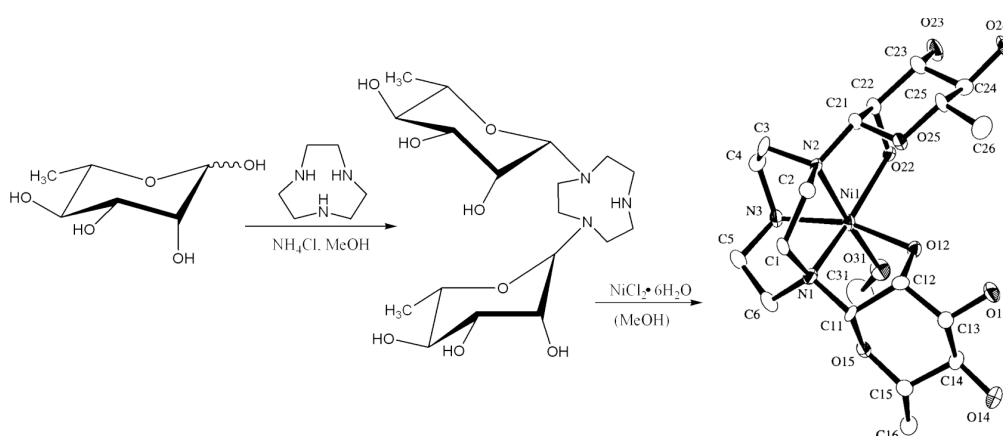
**Abb. 2:** Kohlenhydratbasierte Phosphinite (A, B), Phosphine (C) und Phosphite (D).

Neben Phosphor führten Claver et al. auch Schwefel in Form von Thiolen und Thioethern als zusätzlichen Donor in das Kohlenhydratgerüst ein. Diese Liganden wurden vor allem für die Komplexierung von Ir- und Ru-Salzen verwendet.<sup>[28-31]</sup>

### 1.3 *N*-funktionalisierte Kohlenhydrate als Chelatoren

Stickstoff ist ebenfalls gut geeignet, als Donor in Chelatoren zu fungieren. In der Natur spielen stickstoffhaltige Liganden eine bedeutende Rolle und sind beispielsweise in Form von Porphyrinen oder histidinhaltigen Metalloenzymen weit verbreitet.<sup>[2]</sup>

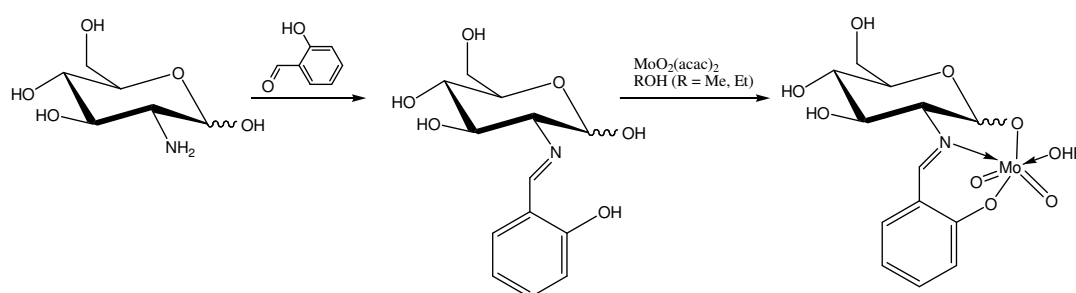
Der einfachste Weg, Stickstoff in das Kohlenhydratgerüst einzubringen, ist die Bildung von *N*-Glycosiden durch Kondensation der glycosidischen Hydroxylgruppe mit einem Amin. Das Komplexierungsverhalten solcher *N*-Glycoside bildet den Forschungsschwerpunkt der Arbeitsgruppe um Yano. Dabei kommen als Ausgangsstoffe neben unsubstituierten Monosacchariden wie D-Glucose<sup>[32]</sup>, D-Mannose<sup>[32-35]</sup> und L-Rhamnose<sup>[33, 34]</sup> auch Glucosamin<sup>[33, 36, 37]</sup>, Galaktosamin<sup>[33]</sup> und Disaccharide wie Maltose<sup>[33]</sup> und Melibiose<sup>[33]</sup> zum Einsatz. Ihre *N*-Glycoside mit Di- und Triaminen wurden mit Co(III), Ni(II), Mn(II/III), Zn(II) und Cu(II)<sup>[38]</sup> komplexiert. Außerdem entwickelten Yano et al. *N*-funktionalisierte Kohlenhydratliganden, deren Pd- und Re-Komplexe Antitumoraktivität zeigen bzw. zum Molecular Imaging eingesetzt werden können.<sup>[39-41]</sup> Auch Yamamoto et al.<sup>[42]</sup>, J. Leary<sup>[43]</sup> und Rao et al.<sup>[44-46]</sup> haben einige *N*-Glycosid-Metallkomplexe hergestellt und untersucht.



**Abb. 3:** Nickelkomplex eines L-Rhamnose-*N*-Glycosid-Komplexes, Syntheseweg und ORTEP-Plot der Röntgenstruktur.<sup>[38]</sup>

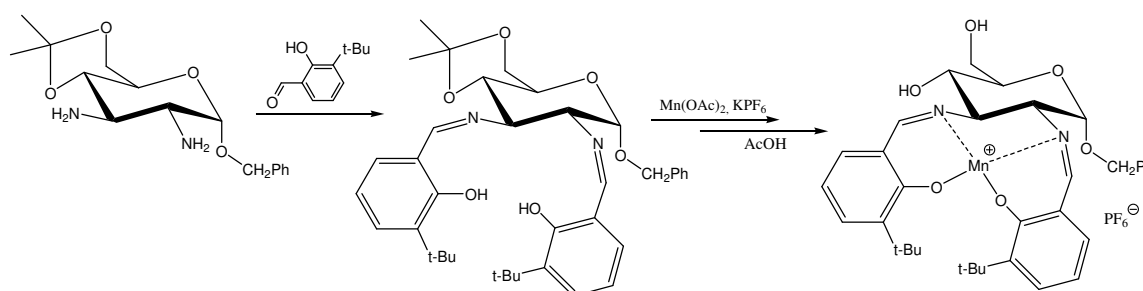
Neben den leicht zu synthetisierenden *N*-Glycosiden werden auch kommerziell erhältliche Aminosaccharide wie Glucosamin oder Galaktosamin häufig als Ausgangsstoff für die

Synthese *N*-funktionalisierter Kohlenhydratliganden genutzt. Von besonderer Bedeutung sind hier die Schiffischen Basen mit Salicylaldehyd. Bereits 1979 publizierten Adam und Hall die ersten Übergangsmetallkomplexe solcher Liganden.<sup>[47, 48]</sup> Holland et al. gelang 1981 die Synthese eines Cu(II)-Salenkomplexes ausgehend von 4,6-*O*-Benzyliden-2-amino-2-deoxy- $\alpha$ -D-allopyranosid.<sup>[49]</sup> Die Anwendung derartiger Komplexe in metallvermittelten Reaktionen ist erst seit wenigen Jahren bekannt. Kühn et al. setzten 2003 Molybdän(VI)-Komplexe Schiffischer Basen zur enantioselektiven Epoxydierung ein (Abb. 4).<sup>[50, 51]</sup> 2005 publizierten Ruffo et al. einen Vanadium(IV)-Salicylidenkomplex als Katalysator für enantioselektive Sulfoxidation.<sup>[52]</sup>



**Abb. 4:** Synthese eines Mo(VI)-Salenkomplexes ausgehend von Glucosamin.<sup>[50]</sup>

Will man den Stickstoff an anderen Positionen des Kohlenhydratgerüsts einführen, sind oft aufwendige Schutzgruppensynthesen nötig. Vermutlich deshalb gibt es vergleichsweise wenige Arbeiten zu solchen Aminosaccharid-Metallkomplexen. Yano et al. veröffentlichten 1986 die ersten auf 2,3-Diamino-2,3-dideoxy- $\alpha$ -D-Glucose bzw. -mannose basierenden Pt(II)-Komplexe. Beide *cis*-Platin Analoga zeigen Antitumoraktivität.<sup>[53]</sup> Derivate derselben Diamine setzte die Arbeitsgruppe um Ruffo zu den entsprechenden Salicylidenimininen um. Die Cu(II)-Komplexe dieser Liganden sind aktive Katalysatoren für enantioselektive Cyclopropanierung von Olefinen.<sup>[54]</sup> Die entsprechenden Mn(III)-Komplexe verwendeten Ruffo et al. 2004 erfolgreich zur enantioselektiven Epoxydierung von Styren.<sup>[55, 56]</sup>

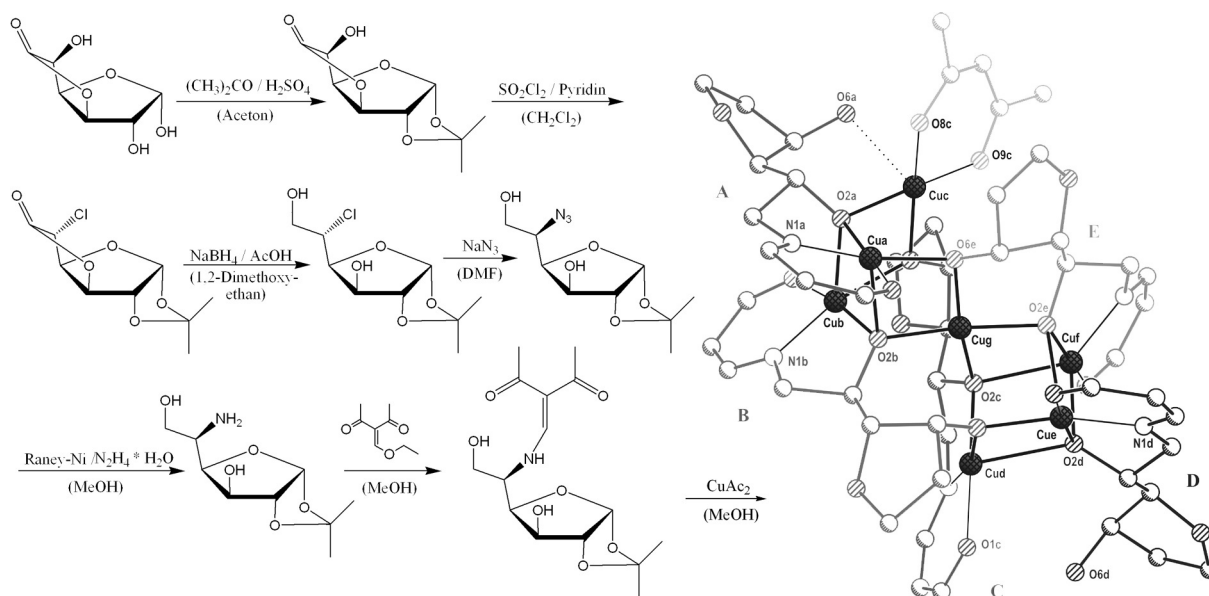


**Abb. 5:** Synthese chiraler Mn(III)-Salenkomplexe ausgehend von 2,3-Diamino-2,3-dideoxy- $\alpha$ -D-Glucosederivaten.<sup>[56]</sup>



Bereits zwei Jahre zuvor gelang Yan aus der Arbeitsgruppe D. Klemm die Synthese des ersten Mn(III)-Disalenkomplexes auf Kohlenhydratbasis<sup>[57]</sup>, welcher ebenfalls die enantioselektive Epoxydierung von Styren katalysiert. Ruffo et al. untersuchten außerdem die Pt(0) und Pd(0)-Komplexe der Pyridincarbaldehydimine von 6-Amino-6-deoxy- $\alpha$ -D-glucose bzw. -mannose-derivaten auf ihre Fähigkeit zur selektiven Olefinkoordination.<sup>[58-60]</sup>

Besonders ausführlich setzte sich Gottschaldt aus unserer Arbeitsgruppe mit *N*-funktionalisierten Kohlenhydraten und deren Cu(II)-Komplexen auseinander. Er stellte Aminosaccharide mit Aminoethanol- bzw. Aminopropanolsubstruktur her, die er dann mit Enolethern zu den entsprechenden *N*-( $\beta$ -Ketoen)derivaten umsetzte.<sup>[17]</sup> Diese dreizähligen Liganden bilden - im Gegensatz zu analogen nicht-Saccharidderivaten - mit Cu(II)-Salzen bevorzugt mehrkernige Komplexe (Abb. 6), die als Enzymmodell für Catecholoxidase dienen können.<sup>[17, 61-64]</sup>



**Abb. 6:** Synthese und Röntgenstruktur eines siebenkernigen Cu(II)-Komplexes ausgehend von Glucuronsäure- $\gamma$ -lacton.<sup>[17]</sup>

Gottschaldt stellte fest, dass die unterschiedliche Anordnung der funktionalisierten NH- und freien OH-Gruppe am Kohlenhydratgerüst einen entscheidenden Einfluss auf die Komplexbildung hat. 6-Amino-6-deoxypyranosen mit einer freien OH-Gruppe am C-4 beispielsweise sind gute Komplexbildner, wohingegen eine *trans*-diäquatoriale Anordnung der Hydroxylgruppen in 2- und 3-Position sehr ungünstig ist. Auch die Komplexstruktur und die katalytische Aktivität bei der Oxidation von Di-*tert*-butylcatechol mit Luftsauerstoff werden maßgeblich durch die Grundstruktur des eingesetzten Aminosaccharids, sowie die elektronischen und sterischen Eigenschaften der Substituenten beeinflusst.<sup>[17, 61-64]</sup>

Stickstoff kann in den Liganden natürlich nicht nur in Form von *N*-Glycosiden oder Aminosacchariden am Kohlenhydrat gebunden sein. Es sind auch Beispiele von Gluconamid-Gd(III)- und Mn(II)-Komplexen<sup>[65]</sup> und Ribonamid-Cu(II)-Komplexen<sup>[66]</sup> bekannt. 1964 wurde der erste Osazon-Cu(II)-Komplex beschrieben.<sup>[67]</sup> Auch Übergangsmetallkomplexe von Schiffischen Basen mit Oxozuckern<sup>[66]</sup> oder Kohlenhydraten mit *N*-funktionalisierten Seitenketten sind publiziert worden.<sup>[18, 68]</sup>

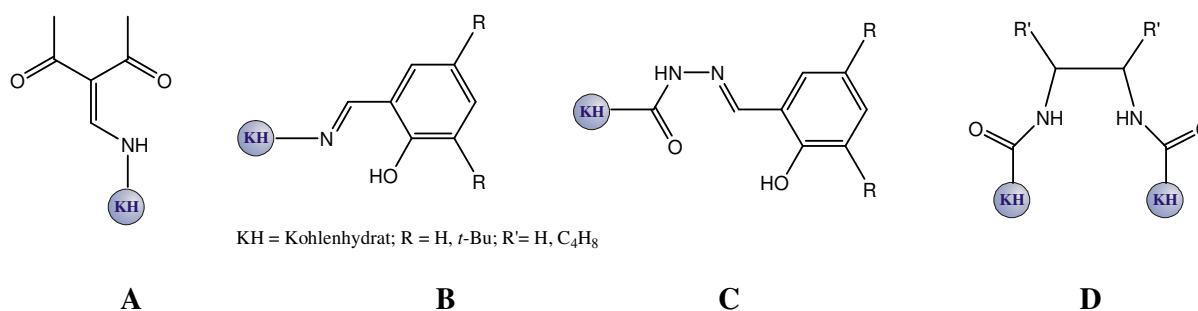
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Kohlenhydrat-Metallkomplexe zwar seit über 40 Jahren bekannt sind, aber erst in den letzten fünf Jahren an Bedeutung gewonnen haben. Sie finden Anwendung als Enzymmodelle, Katalysatoren in (enantioselektiven) metallvermittelten Reaktionen oder als biologisch aktive Substanzen (Antitumoraktivität, Molecular Imaging).

Trotz allem ist das Potential dieser Substanzklasse noch lange nicht ausgeschöpft. Vor allem Chelatoren und Metallkomplexe, die nicht durch einfache Synthesewege aus kommerziell erhältlichen Kohlenhydraten hergestellt werden können, sind weitgehend unerforscht.

## 1.4 Zielstellung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung neuer Chelatoren auf der Basis *N*-funktionalisierter Kohlenhydrate. Dabei sollen folgende Ligandtypen im Mittelpunkt stehen (siehe Abb. 7):

- Aminosaccharidderivate (*N*-( $\beta$ -Ketoen)-funktionalisierte Aminosaccharide und Schiffsbasen mit Salicylaldehyd),
- kohlenhydratbasierte Salicylidenhydrazide,
- Diamide von On- und Uronsäuren.



**Abb. 7:** *N*-( $\beta$ -Ketoen)-funktionalisierte Aminosaccharide (A), Schiffsbasen mit Salicylaldehyd (B), Salicylidenhydrazide (C) und Diamide auf Kohlenhydratbasis (D).

Bei der Herstellung der Liganden ist zu beachten, dass nur nichtreduzierende Zucker zum Einsatz kommen, da sonst eine Redoxreaktion mit den eingesetzten Metallsalzen eintreten könnte (z.B. Fehling'sche Reaktion mit Cu(II)). Zudem gilt es, mit möglichst einfachen Synthesewegen eine große strukturelle Vielfalt zu erzielen.

Die hergestellten Liganden sollen hinsichtlich ihres Komplexierungsverhaltens gegenüber ausgewählten Übergangsmetallionen untersucht werden. Einen weiteren Schwerpunkt soll die Erforschung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der erhaltenen Chelatoren und Komplexe bilden. Des Weiteren ist an einem ausgewählten Beispiel zu klären, ob in metallvermittelten Reaktionen eine Übertragung der Chiralität vom Komplex zum Substrat möglich ist.

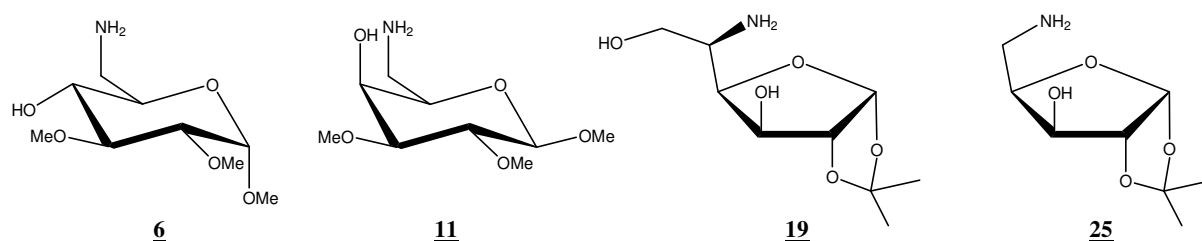
## 2 Aminosaccharidderivate: *N*-( $\beta$ -Ketoen)aminozucker und Schiffsche Basen mit Salicylaldehyd

### 2.1 Einführung

Wie bereits in Kapitel 1.3 erwähnt, konnte Gottschaldt durch systematische Variation des Zuckergrundgerüsts und der Position der *N*-funktionalisierten Amino- und freien Hydroxylgruppe in *N*-( $\beta$ -Ketoen)aminosacchariden Rückschlüsse auf die Fähigkeit zur Metallionenkomplexierung dieser Verbindungen ziehen. Es zeigte sich, dass 4,6-funktionalisierte pyranoide Systeme besonders gut Cu(II) komplexieren. Bei furanoiden Systemen wurde eine besonders gute Komplexierung von Cu(II) für 5,6- bzw. 3,5-funktionalisierte Zucker beobachtet.<sup>[17]</sup>

Um die von Gottschaldt gewonnenen Erkenntnisse auszubauen, sollten in einem ersten Teil der vorliegenden Arbeit ausgewählte Aminosaccharide mit mindestens einer freien OH-Gruppe synthetisiert und zu *N*-( $\beta$ -Ketoen)aminosacchariden, aber auch zu ihren Schiffschen Basen mit Salicylaldehyd umgesetzt werden. Neben Cu(II) sollten diese Liganden auch mit anderen Übergangsmetallionen, wie Co(III) oder Mn(III) umgesetzt werden, um das Komplexierungsverhalten umfassender zu untersuchen.

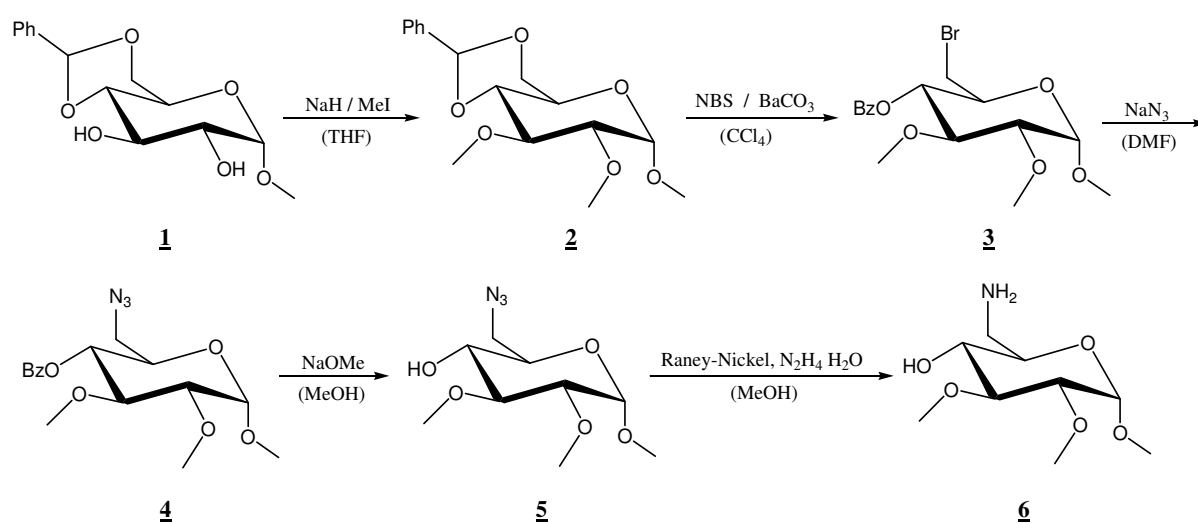
Die Aminosaccharide sind in Abbildung 8 dargestellt. Es handelt sich um zwei pyranoide 6-Amino-6-deoxyzucker mit unterschiedlicher Konfiguration der freien OH-Gruppe am C-4 und zwei furanoide Saccharide gleicher Konfiguration mit einer bzw. zwei freien OH-Gruppen. Die Derivate dieser Zucker sollten durch die Anordnung der Amino- und freien Hydroxylgruppen sehr gut zur Metallionenkomplexierung geeignet sein.



**Abb. 8:** Eingesetzte Aminosaccharidderivate: 6-Amino-6-deoxy-1,2,3-tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranose (**6**), 6-Amino-6-deoxy-1,2,3-tri-*O*-methyl- $\beta$ -D-galactopyranose (**11**), 5-Amino-5-deoxy-1,2-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose (**19**), 5-Amino-5-deoxy-1,2-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-xylofuranose (**25**).

## 2.2 Synthese der Aminozucker

Die Synthesen der Aminosaccharide waren bereits in der Arbeitsgruppe D. Klemm bekannt.<sup>[17, 70]</sup> Sie erfolgen durch Reduktion der entsprechenden Azide mit Raney-Nickel und Hydrazinhydrat. Diese können durch Substitution geeigneter Abgangsgruppen wie Halogenide oder Sulfonate eingeführt werden. Die selektive Funktionalisierung der OH-Gruppen muss der Konfiguration des Zuckers entsprechend vorgenommen werden. Abbildung 9 zeigt die Synthese von 6-Amino-6-deoxy-1,2,3-tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranose **6** ausgehend von Methyl-4,6-*O*-benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosid **1**.



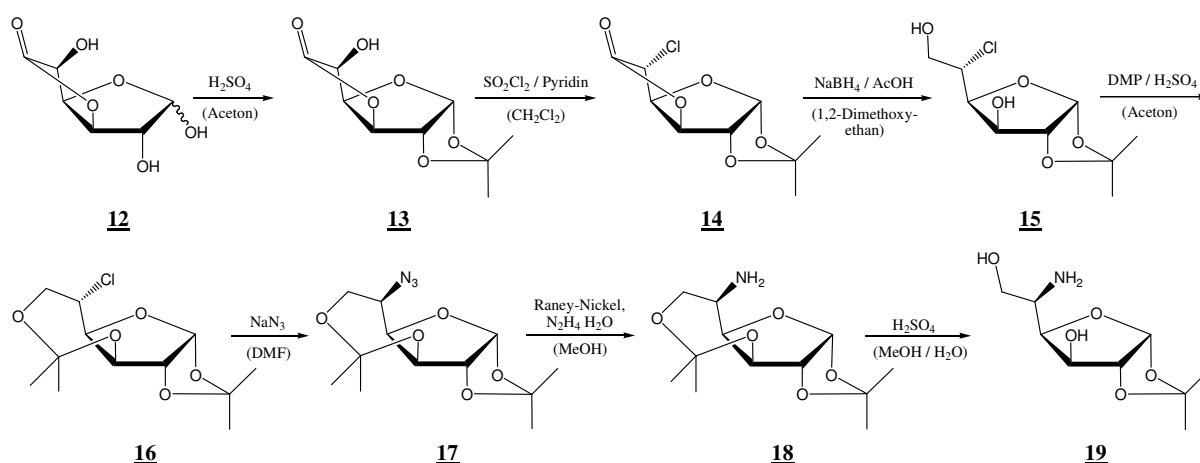
**Abb. 9:** Reaktionsschema zur Herstellung von 6-Amino-6-deoxy-1,2,3-tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranose (**6**).

Zunächst werden die freien OH-Gruppen in 2- und 3-Position durch Umsetzung mit Natriumhydrid und Methyljodid verethert.<sup>[70]</sup> Es entsteht 4,6-*O*-Benzyliden-1,2,3-tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranose (**2**), die mit NBS und Bariumcarbonat unter oxidativer Acetalspaltung selektiv zu 6-Brom-6-deoxy-4-*O*-benzoyl-1,2,3-tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranose (**3**) reagiert.<sup>[71]</sup> Das Bromid kann nun mit Natriumazid substituiert<sup>[17]</sup> (**4**) und anschließend das Benzoat im Basischen hydrolysiert werden<sup>[72]</sup> (**5**). Durch katalytische Reduktion mit Raney-Nickel und Hydrazinhydrat erhält man das gewünschte Produkt **6**.<sup>[73]</sup> Die Gesamtausbeute über alle fünf Stufen beträgt 78%.

Die Herstellung von 6-Amino-6-deoxy-1,2,3-tri-*O*-methyl- $\beta$ -D-galactopyranose (**11**) verläuft analog zu der von **6**. Durch die axiale Stellung am C-4 ist das Bromid **8** jedoch deutlich instabiler als das entsprechende *gluco*-Derivat. Bei der nucleophilen Substitution mit

Natriumazid entsteht deshalb 4-*O*-Benzoyl-6-deoxy-1,2,3-tri-*O*-methyl- $\alpha$ -L-arabino-hex-5-enopyranose (**9a**) als ungesättigtes Nebenprodukt.<sup>[74]</sup> Auch die anderen Reaktionsschritte werden durch die Konfiguration am C-4 negativ beeinflusst. Die Ausbeuten liegen deutlich unter denen der entsprechenden *gluco*-Derivate, die Gesamtausbeute beträgt 28%.

Die Synthese der 5-Amino-5-deoxy-1,2-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucufuranose **19** ausgehend von Glucuronsäure- $\gamma$ -lacton **12** ist in Abbildung 10 dargestellt.

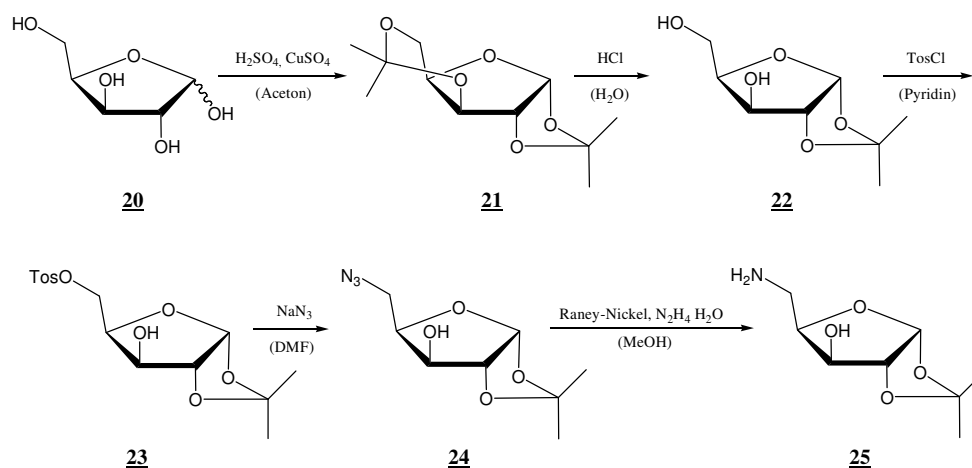


**Abb. 10:** Reaktionsschema zur Herstellung von 5-Amino-5-deoxy-1,2-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucufuranose **19**.

In einem ersten Schritt werden die Hydroxylgruppen in 1- und 2-Position durch ein Isopropylidenacetal geschützt (**13**).<sup>[75]</sup> Dabei bildet sich ausschließlich das  $\alpha$ -Anomer. Anschließend wird die OH-Gruppe am C-5 durch Reaktion mit Sulfurylchlorid zu dem entsprechenden Chlorid **14** umgesetzt.<sup>[75]</sup> Durch Reduktion des Lactons mit Natriumborhydrid<sup>[76]</sup> und anschließende Umsetzung mit 2,2-Dimethoxypropan wird das Diisopropylidenacetal<sup>[77]</sup> **16** gebildet. Bei der nucleophilen Substitution mit Natriumazid zu **17** kann der Reaktionsverlauf nur schwer mittels DC beobachtet werden, da Ausgangsstoff und Produkt den gleichen  $R_f$ -Wert besitzen.<sup>[17]</sup> Deshalb wird zunächst das Gemisch weiter verarbeitet, wobei sich **16** jedoch nicht an der Reaktion beteiligt. Es kann nach der Reduktion von **17** mit Raney-Nickel<sup>[78]</sup> chromatographisch abgetrennt werden. Die Spaltung des Isopropylidenacetals in 3,6-Position<sup>[79]</sup> von **18** ergibt das Amin (**19**) in 17% Gesamtausbeute.

Will man D-Xylose durch Umsetzung mit Schwefelsäure in Aceton als Isopropylidenacetal schützen, entstehen verschiedene pyranoide und furanoide Produkte. Der einfachste Weg zur Synthese des furanoiden 1,2-Isopropylidenacetals geht daher über 1,2,3,5-Di-*O*-

Isopropyliden- $\alpha$ -D-xylofuranose (**21**), welches durch Rühren von D-Xylose (**20**) in Aceton mit wasserfreiem Kupfersulfat in hohen Ausbeuten erhalten werden kann.<sup>[70]</sup> Das Acetal in 3,5-Position kann anschließend durch Hydrolyse in wässriger HCl selektiv gespalten werden (Abb. 11).



**Abb. 11:** Herstellung von 5-Amino-5-deoxy-1,2-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-xylofuranose (**25**) ausgehend von D-Xylose (**20**).

Nun kann die primäre Hydroxylgruppe selektiv zum Tosylat (**23**) umgesetzt und anschließend durch Azid (**24**) substituiert werden.<sup>[70]</sup> Die Reduktion mit Raney-Nickel ergibt 5-Amino-5-deoxy-1,2-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-xylofuranose (**25**) in einer Gesamtausbeute von 73%.

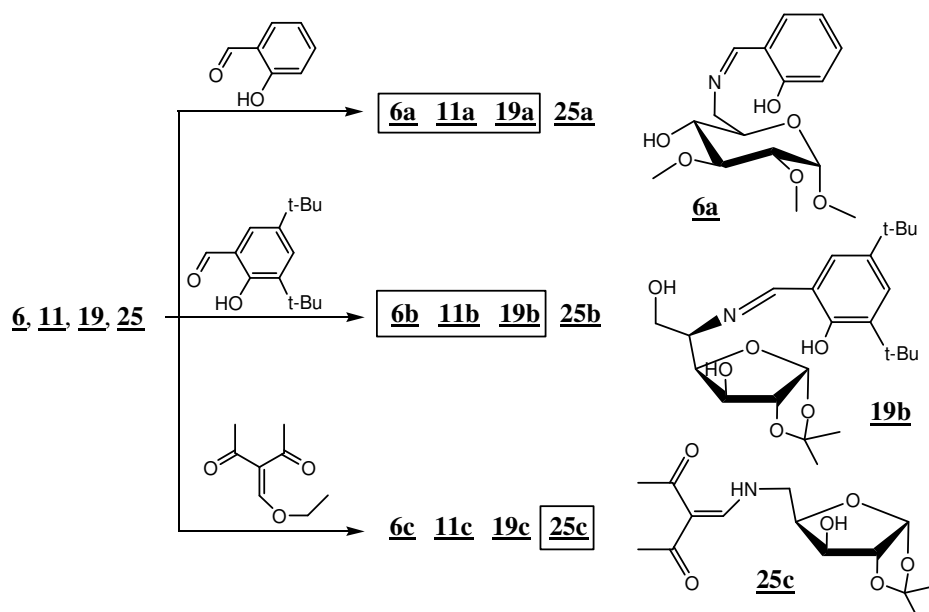
Die gebildeten Produkte und Zwischenstufen wurden mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert und auf ihre Reinheit überprüft.

## 2.3 Synthese der Chelatoren

Die Schiffischen Basen der Aminosaccharide lassen sich leicht durch Kondensation mit Salicylaldehyd herstellen. Dazu werden die Aminosucker in wasserfreiem Ethanol gelöst, mit einer äquimolaren Menge Salicylaldehyd versetzt und unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktion ist nach einer Stunde beendet und verläuft quantitativ. Um die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Chelatoren zu variieren, wurde neben unsubstituiertem Salicylaldehyd auch Di-*tert*-butylsalicylaldehyd eingesetzt.

Die Synthese der *N*-( $\beta$ -Ketoen)-funktionalisierten Aminosaccharide erfolgt durch Umsetzung der Aminosucker mit 3-(Ethoxymethylen)pentan-2,4-dion und Triethylamin in Methanol.<sup>[17]</sup> Diese Reaktionen können bei Raumtemperatur durchgeführt und die Produkte in hohen Ausbeuten erhalten werden.

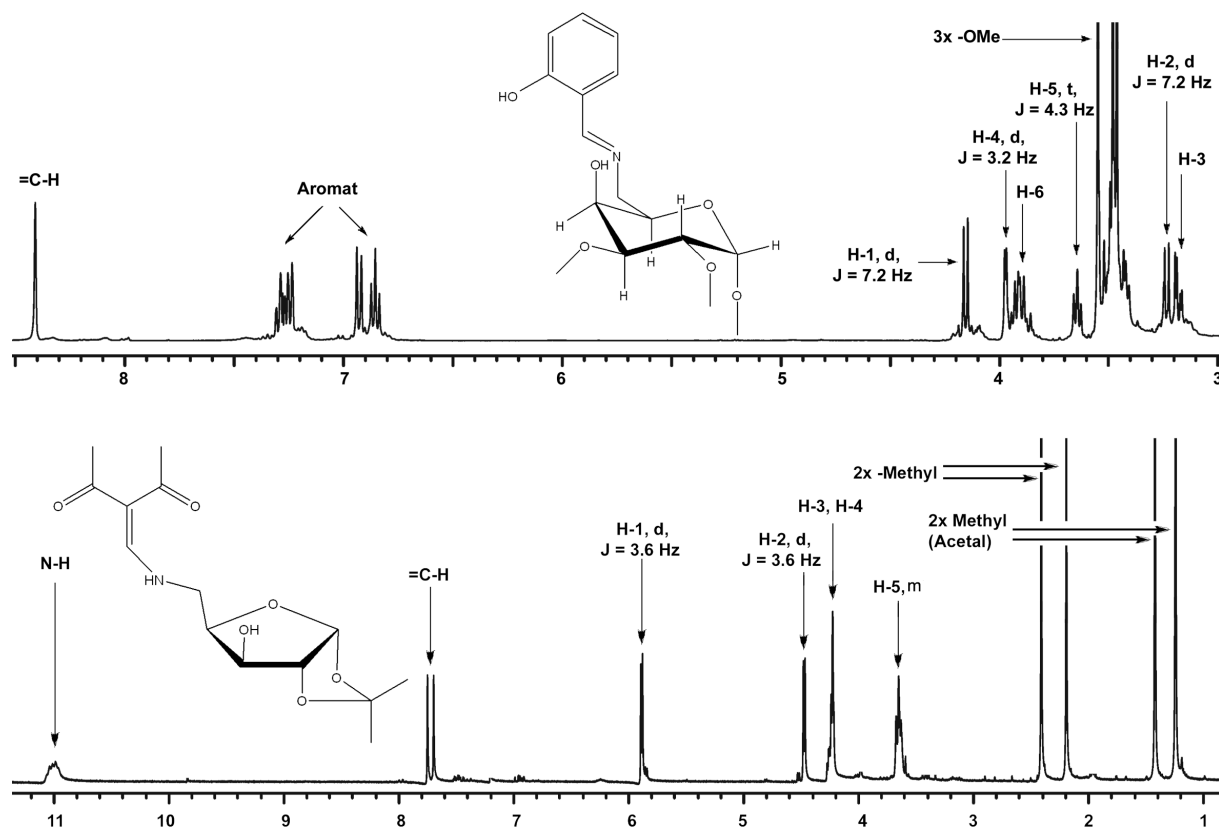
Durch Kombination der Aminosaccharide **6**, **11**, **19** und **25** mit diesen Substituenten ergeben sich 12 Chelatoren (Abb. 12), von denen sieben bisher unbekannt sind (in Abb. 12 eingerahmt). Die Bildung von **19a** konnte während der Synthese im DC nachgewiesen werden. Allerdings war die Substanz extrem hydrolyseempfindlich und konnte nicht isoliert werden. Sie wird deshalb in die weiteren Betrachtungen nicht mit einbezogen.



**Abb. 12.:** Übersicht über die synthetisierten Schiffischen Basen und *N*-( $\beta$ -Ketoen)-aminosucker.

Die Strukturaufklärung und Charakterisierung der Produkte erfolgte mittels Kernresonanzspektroskopie, Schwingungsspektroskopie und Elementaranalyse. In Abbildung 13 sind exemplarisch die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **11a** und **25c** dargestellt.





**Abb. 13:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 6-*N*-(Salicyliden)amino-6-deoxy-1,2,3-tri-*O*-methyl-β-D-galactopyranose **11a** (oben) und 5-*N*-(2',2'-Diacetylvinyl)amino-5-deoxy-1,2-*O*-isopropyliden-α-D-xylofuranose **25c** (unten).

Die Signale bei 3.18 und 3.23 ppm im Spektrum von **11a** sind H-3 und H-2 zuzuordnen. Durch Kopplung von H-2 mit H-1, das zu 4.15 ppm verschoben ist, ergibt sich für beide Signale ein Dublett. Die Signale der Methylgruppen liegen bei 3.46, 3.48 und 3.55 ppm. Das zu 3.63 ppm verschobene Triplet kann H-5 zugeordnet werden, es koppelt mit H-6 und H-6' mit 4.3 Hz. Das Signal von H-4 ist als Dublett bei 3.97 ppm zu finden, es koppelt mit  $J = 3.2$  Hz mit H-3. Die Signale der Aromaten sind bei 6.90 und 7.27 als Multipletts zu finden. Das Signal des Iminprotons ist zu 8.41 ppm verschoben.

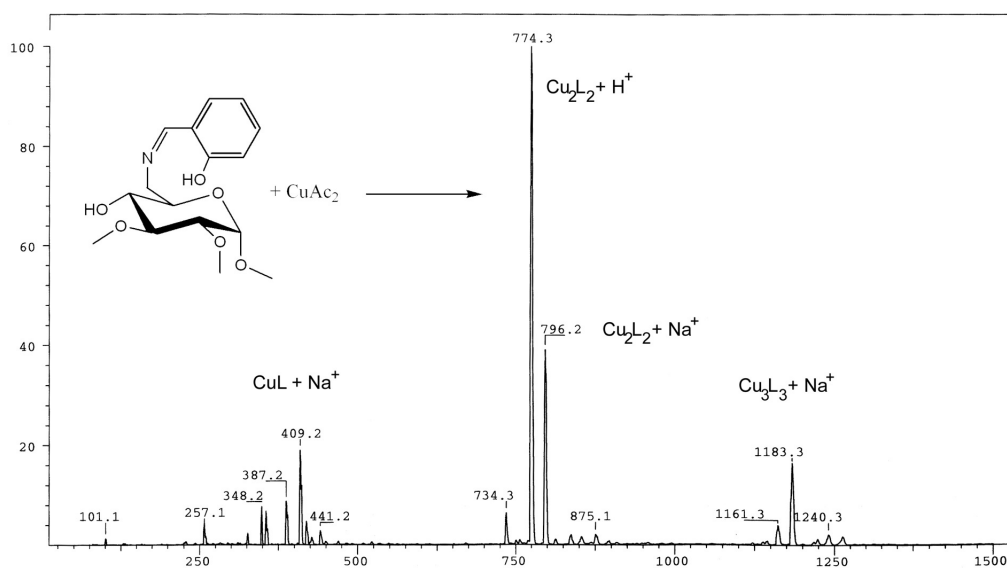
Die Signale der Methylgruppen des Isopropylidenacetals von **25c** liegen bei 1.24 und 1.42 ppm, die der β-Ketoeneinheit sind bei 2.19 und 2.41 ppm zu finden. Die Signale der cis-ständigen Protonen H-1 und H-2 liegen jeweils als Dublett bei 4.47 bzw. 5.88 ppm vor und koppeln mit  $J = 3.6$  Hz. H-3 und H-4 koppeln miteinander und liegen als Multiplett bei 4.24 ppm übereinander. H-5 und H-5' koppeln mit H-4 und N-H (bei 11.01 ppm) und sind als Multiplett bei 3.67 ppm zu finden. Das Proton an der Doppelbindung der β-Ketoeneinheit liegt als Dublett bei 7.70 ppm.

## 2.4 Übergangsmetallkomplexe der Salicylidenimine und *N*-( $\beta$ -Ketoen)aminozucker

Von allen in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Liganden wurden Cu(II)-, Co(III)- und Mn(III)-Komplexe hergestellt. Die Synthese der Übergangsmetallkomplexe erfolgte in wasserfreiem Methanol mit äquimolaren Mengen Ligand und Metall(II)acetat bei Raumtemperatur, wobei Kobalt und Mangan durch Luftsauerstoff zu Co(III) bzw. Mn(III) oxidiert wurden. Diese Oxidationsreaktion ließ sich anhand der Farbänderung der Lösung beobachten (von rosa nach violett bzw. braun bei Co(II/III), von blassrosa nach dunkelbraun bei Mn(II/III)) und war nach 24 Stunden beendet. Die Bildung der Kupferkomplexe fand sofort statt und war ebenfalls am Farbumschlag der Lösung gut zu erkennen. Alle gebildeten Komplexe wurden säulenchromatographisch gereinigt und mittels MS, IR- und UV/VIS-Spektroskopie charakterisiert. Von einigen Verbindungen konnten röntgenfähige Kristalle erhalten werden. In den folgenden Kapiteln wird auf die Strukturaufklärung der gebildeten Komplexe eingegangen.

### 2.4.1 6-Amino-6-deoxy- $\alpha$ -D-glucoopyranosederivate

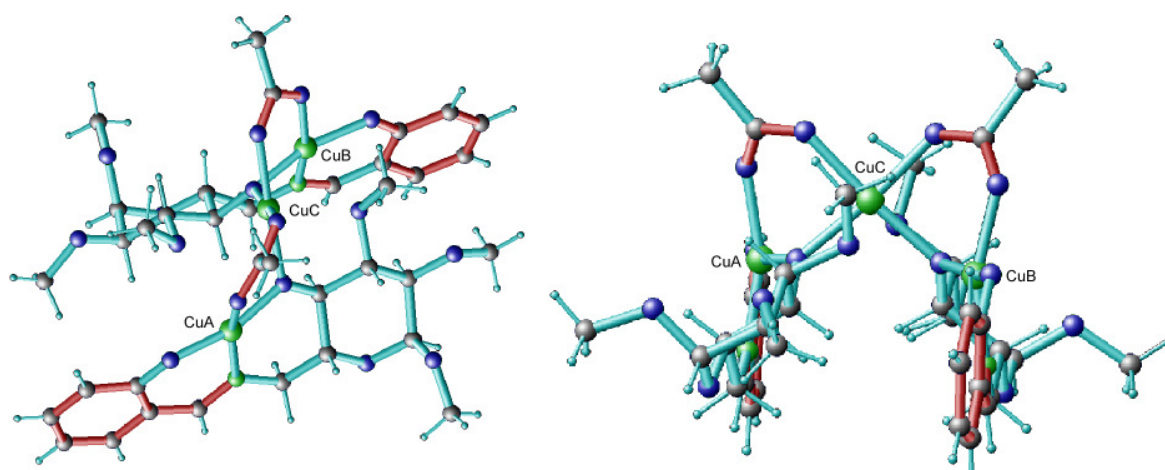
Die von **6** abgeleiteten Salicylidenimine und *N*-( $\beta$ -Ketoen)aminozucker sind dreizählige Chelatoren. Mit Cu(II), Co(III) und Mn(III) ergeben sich demnach koordinativ ungesättigte Komplexe. Folglich entstehen oligomere, mehrkernige Koordinationsverbindungen, wie im Massenspektrum der gebildeten Komplexe gut zu erkennen ist (Abb. 14).



**Abb. 14:** Massenspektrum (ESI) von Bis-(6-*N*-(salicyliden)amino-6-deoxy-1,2,3-tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucoopyranoso)-trikupfer(II)diacetat **6a(Cu)**.

Gottschaldt konnte mittels MS-MS- und ESI-CID-Experimenten an ähnlichen Komplexen belegen, dass die Oligomerisierung nicht erst während des Ionisierungsvorganges im Massenspektrometer selbst stattfindet, größere Oligomere jedoch zu kleineren fragmentieren können.<sup>[17]</sup> Die erhaltenen Spektren lassen also keine Rückschlüsse auf die genaue Komplexzusammensetzung zu, belegen jedoch die Entstehung mehrkerniger Komplexe.

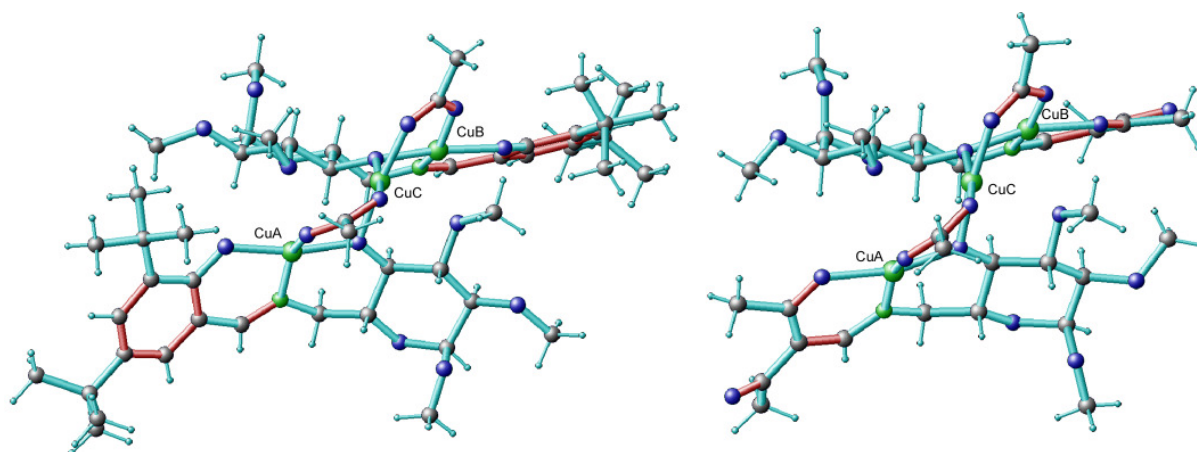
Von Verbindung **6a(Cu)** konnten röntgenfähige Einkristalle erhalten werden. Die Struktur ist in Abbildung 15 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle A1 im Anhang zu finden. Der Komplex weist eine gefaltete, dreikernige Struktur auf. Zwei der drei Kupferzentren (CuA und CuB) sind von je einem zweifach deprotonierten, dreizähligen Liganden umgeben. Die vierte Koordinationsstelle füllt je ein Acetatanion aus. Das dritte Kupferzentrum wird durch beide Acetate und die deprotonierten Hydroxylgruppen der Zuckereinheiten komplexiert und verbrückt so die mononuclearen Einheiten um CuA und CuB.



**Abb. 15:** Röntgenkristallstruktur des dreikernigen Cu(II)-Komplexes **6a(Cu)**, Draufsicht auf den Zuckerchelatriebereich (links) und auf das verbrückende Kupferacetat (rechts).

Die koordinative Umgebung der äußeren Kupferatome CuA und CuB ist sehr ähnlich, die Bindungslängen und -winkel unterscheiden sich nur geringfügig voneinander (siehe Tabelle A1 im Anhang). Beide Kupferzentren liegen in einer verzerrten  $[O_3N]$ -KoordinationsEbene und weisen zusätzlich eine schwache Wechselwirkung mit dem Sauerstoff am C-3 des benachbarten Liganden auf. Es ergibt sich demnach eine verzerrt quadratisch pyramidale Struktur. Das zentrale CuC liegt mit den Alkoxysauerstoffatomen am C-4 der Liganden und den Acetatsauerstoffen nahezu in einer Ebene. Zusätzlich treten Wechselwirkungen mit den Sauerstoffatomen am C-3 der Chelatoren auf, so dass ein stark verzerrtes Oktaeder gebildet wird.

Auch von den Verbindungen **6b(Cu)** und **6c(Cu)**<sup>[17]</sup> wurden Röntgenkristallstrukturen erhalten, sie sind in Abbildung 16 dargestellt. Die Bindungslängen und -winkel finden sich im Anhang in Tabelle A2 und A3. Besonders auffällig ist die Ähnlichkeit beider Strukturen zu der von **6a(Cu)**. Die Komplexe liegen ebenfalls als Dreikernsysteme vor, wobei jeweils zwei mononukleare Einheiten durch Kupferacetat verbrückt sind.



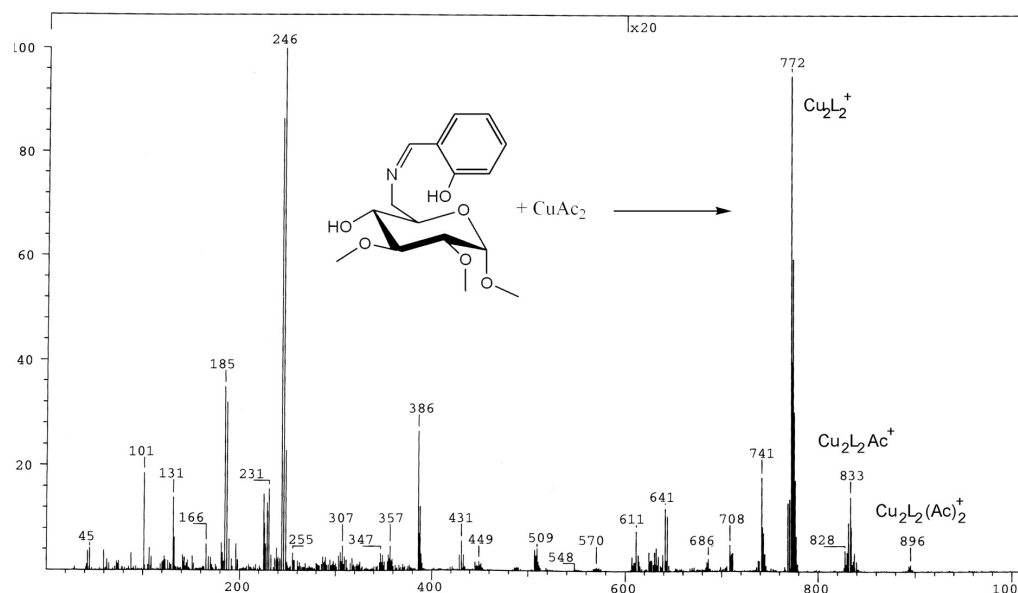
**Abb. 16:** Röntgenkristallstruktur von Bis-(6-N-(3,5-Di-*tert*-butylsalicylidyl)amino-6-deoxy-1,2,3-tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranoso)-trikupfer(II)diacetat **6b(Cu)** (links) und Bis-(6-N-(2',2'-Diacetylvinyl)amino-6-deoxy-1,2,3-tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranoso)-trikupfer(II)diacetat **6c(Cu)**<sup>[17]</sup> (rechts).

Die koordinative Umgebung der drei Kupferzentren in **6b(Cu)** entspricht der in **6a(Cu)**, allerdings sind durch die sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen die Koordinationspolyeder etwas stärker verzerrt. Auch in **6c(Cu)** weisen die äußeren Kupferatome CuA und CuB eine verzerrte quadratisch pyramidale Koordinationssphäre auf. Die Grundfläche wird jeweils durch die deprotonierte Hydroxylgruppe am C-4 des Zuckerringes, das ebenfalls deprotonierte Amin am C-6, eines der Carbonylsauerstoffatome der *N*-( $\beta$ -Ketoen)-Einheit und ein Acetat gebildet. Zusätzlich dazu findet auch hier eine Wechselwirkung mit dem Methoxysauerstoff am C-3 des jeweils benachbarten Zuckerliganden statt. Das zentrale CuC liegt mit den verbrückenden Acetatsauerstoffatomen und den beiden Alkoxysauerstoffatomen am C-4 der Liganden annähernd in einer Ebene. Durch eine zusätzliche Koordination der Methoxysauerstoffatome am C-3 ergibt sich eine verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre.

Die große Ähnlichkeit der Strukturen (zwei mononukleare Einheiten durch Kupferacetat verbrückt, gleiche Koordinationssphäre und -polyeder der jeweiligen Kupferzentren) von **6a(Cu)**, **6b(Cu)** und **6c(Cu)** lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Komplexstruktur maßgeblich durch die Konstitution und Konfiguration des zugrunde liegenden Kohlenhydrates und weniger durch die Struktur des Stickstoffsubstituenten beeinflusst wird.

Einige Multikupferenzyme wie Laccase oder Ascorbat-Oxidase haben aktive Zentren, die sich durch ein gefaltetes, verbrücktes Kupfer-Dreikern-System auszeichnen.<sup>[80]</sup> Diese "Blauen Oxidasen" zeigen eine starke Absorptionsbande um 600 nm. Die Komplexe **6a(Cu)**, **6b(Cu)** und **6c(Cu)** sind ebenfalls verbrückte, gewinkelte Dreikernkomplexe und zeigen Absorptionsbanden bei 665, 661 bzw. 659 nm. Sie können demnach als Modelle für diese Enzyme angesehen werden. Durch die Zuckerliganden wird dabei eine chirale, asymmetrische Umgebung geschaffen, die in den Metalloenzymen durch die Proteinmatrix gegeben ist.

Bei einem Vergleich der Komplexstruktur von **6a(Cu)** mit dem dazugehörigen ESI-Massenspektrum (Abb. 14) fällt auf, dass im Spektrum kein Peak zu finden ist, der der röntgenkristallographisch bestimmten Zusammensetzung ( $m/z = 953$ ) zugeordnet werden kann. Es beweist lediglich, dass in Lösung vermutlich ein trimerer Komplex vorliegt. Die verbrückenden Acetationen lassen sich im DEI-Massenspektrum (siehe Abb. 17) nachweisen. Aber auch hier wird der Molpeak bei  $m/z = 953$  nicht detektiert. Nur durch Kombination beider Methoden kann auf eine wahrscheinliche Komplexstruktur geschlossen werden. Dabei ist zu bedenken, dass die Massenspektren in Lösung aufgenommen werden und nicht in jedem Fall mit der Festkörperstruktur übereinstimmen müssen.



**Abb. 17:** DEI-Massenspektrum von Bis-(6-*N*-(salicyliden)amino-6-deoxy-1,2,3-tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranoso)-trikupfer(II)diacetat **6a(Cu)**.

Die molekulare Struktur der Co(III)- und Mn(III)-Komplexe konnte nicht mittels Röntgenkristallstrukturanalyse ermittelt werden. Aussagen über deren Komplexstruktur können also nur anhand der erhaltenen Massenspektren getroffen werden.

Die ESI-Massenspektren der Co(III)- und Mn(III)-Komplexe belegen, dass auch diese Komplexe mehrkernig sind. In allen DEI-Massenspektren sind Peaks zu finden, die Acetat-haltigen Fragmenten zugeordnet werden können. Demnach bilden die Liganden **6a**, **6b** und **6c** auch mit Co(III) und Mn(III) mehrkernige, vermutlich Acetat-verbrückte Komplexe. In Tabelle 1 sind ausgewählte Fragmentpeaks der ESI- und DEI-Massenspektren und deren Zuordnung aufgelistet.

**Tabelle 1:** Ausgewählte Fragmentpeaks der ESI- und DEI-Massenspektren von **6a(Co/Mn)**, **6b(Co/Mn)** und **6c(Co/Mn)**.

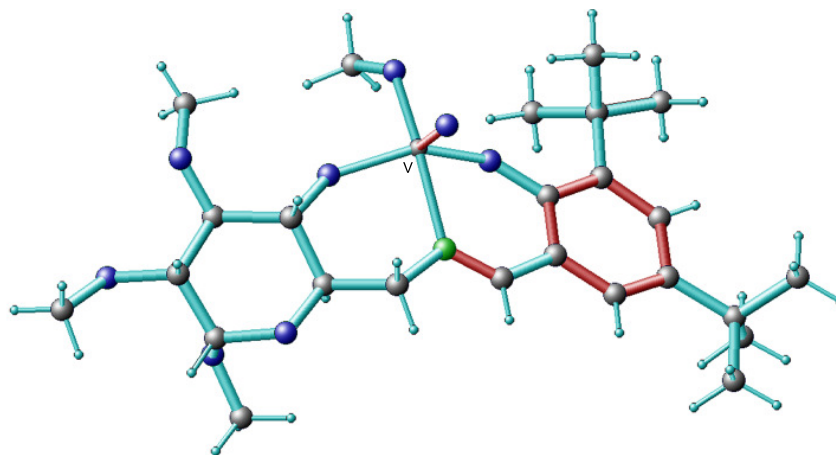
	<b>6a(Co)</b>	<b>6b(Co)</b>	<b>6c(Co)</b>
ESI [m/z]	1088	989	776
Zuordnung	$[\text{Co}_2\text{L}_3+\text{H}]^+$	$[\text{Co}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$	$[\text{Co}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$
DEI [m/z]	765	1046	835
Zuordnung	$[\text{CoL}_2\text{Ac}]^+$	$[\text{Co}_2\text{L}_2\text{Ac}]^+$	$[\text{Co}_2\text{L}_2\text{Ac}]^+$
	<b>6a(Mn)</b>	<b>6b(Mn)</b>	<b>6c(Mn)</b>
ESI [m/z]	1150	1011	768
Zuordnung	$[\text{Mn}_3\text{L}_3+\text{H}]^+$	$[\text{Mn}_2\text{L}_2\text{OMe}+\text{Na}]^+$	$[\text{Mn}_2\text{L}_2]^+$
DEI [m/z]	551	1153	490
Zuordnung	$[\text{Mn}_2\text{L}(\text{Ac})_2]^+$	$[\text{Mn}_2\text{L}_2(\text{OAc})_2]^+$	$[\text{Mn}_2\text{LOAc}]^+$

Um den Einfluss der Acetationen auf die Komplexstruktur zu untersuchen, wurde von **6a** ein Komplex mit  $\text{CuCl}_2$  hergestellt. Das ESI-Massenspektrum dieser Verbindung zeigt dieselben charakteristischen Peaks wie das des entsprechenden  $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ -Komplexes ( $m/z = 1159$   $[\text{Cu}_3\text{L}_3+\text{H}]^+$ ,  $774$   $[\text{Cu}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$ ). Auch anhand des DEI-Massenspektrums ( $m/z = 835$   $[\text{Cu}_3\text{L}_2]^+$ ) lässt sich die Bildung eines trimeren Komplexes belegen. Das im Kristall von **6a(Cu)** verbrückende Kupferacetat ist demnach nicht der Grund für die Bildung des dreikernigen Komplexes. Genauere Aussagen über die Komplexstruktur könnte nur eine Röntgenkristallstruktur liefern, die jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht erhalten wurde.

Von **6b** wurde in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Plass ein Oxovanadiumkomplex hergestellt, dessen Röntgenstruktur in Abbildung 18 dargestellt ist.

Die Koordination des Vanadiums erfolgt durch den zweifach deprotonierten Liganden und ein Methanolat. Die  $[\text{O}_3\text{N}]$ -Ebene wird durch eine axiale (V=O)-Doppelbindung zu einer verzerrten tetragonalen Pyramide ergänzt, wodurch das Vanadium(V) koordinativ abgesättigt

wird. Deshalb kommt es, im Gegensatz zu den Cu(II)-, Co(III)- und Mn(III)-Komplexen desselben Liganden, nicht zur Ausbildung eines Mehrkernkomplexes.



**Abb. 18:** Röntgenkristallstruktur des Oxovanadiumkomplexes von 6-*N*-(3,5-Di-*tert*-butylsalicyliden)amino-6-deoxy-1,2,3-tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranose (**6b**).

#### 2.4.2 6-Amino-6-deoxy- $\beta$ -D-galactopyranosederivate

Die von **11** abgeleiteten Liganden unterscheiden sich von den 6-Amino-6-deoxy- $\alpha$ -D-glucosederivaten lediglich durch die Stellung der freien OH-Gruppe am C-4 des Zuckerringes. Diese ist bei den Galactosederivaten axial angeordnet. Als dreizählige Chelatoren sollten also auch die von **11** abgeleiteten Salicylidenimine und *N*-( $\beta$ -Ketoen)-aminosucker mit Cu(II), Co(III) und Mn(III) mehrkernige Komplexe bilden.

Mittels ESI- und DEI-Massenspektroskopie lässt sich auch hier die Entstehung mehrkerniger, Acetat-verbrückter Komplexe nachweisen. Da die untersuchten 6-Amino-6-deoxy- $\beta$ -D-galactopyranosederivate die gleiche Summenformel haben wie die entsprechenden Glucosederivate, ergeben sich für ihre Übergangsmetallkomplexe in vielen Fällen identische Massenspektren, wie Tabelle 2 und Abbildung 19 anschaulich belegen. Die gebildeten Komplexe weisen also dieselbe Lösungsstruktur wie ihre analogen Glucosederivate auf.

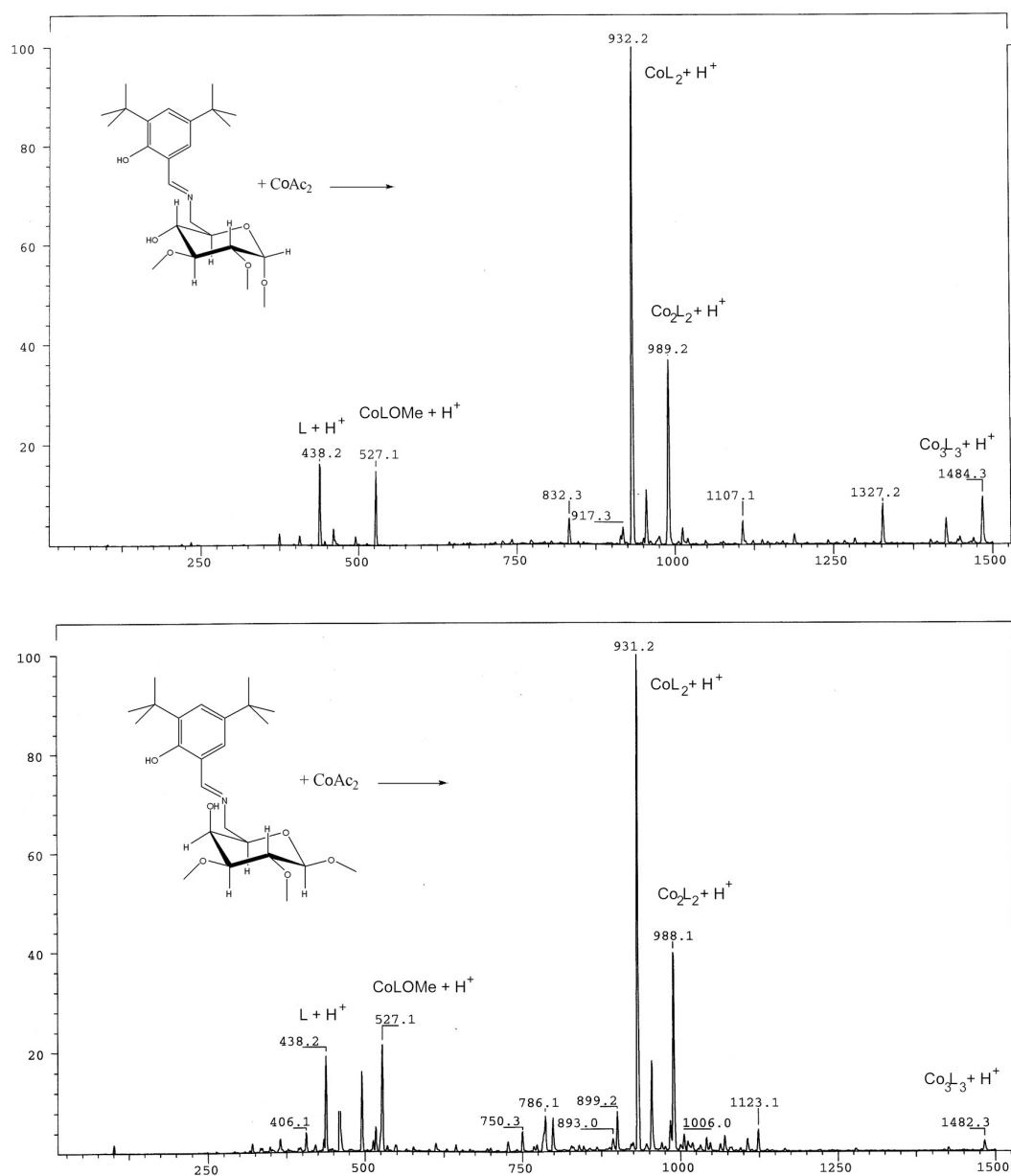
Da von den Komplexen der Galactosederivate keine Röntgenstrukturen vorliegen, bleibt ungeklärt, wie sich die unterschiedliche Konfiguration der Liganden auf die Festkörperstruktur auswirkt.

**Tabelle 2:** Ausgewählte Fragmentpeaks der ESI- und DEI-Massenspektren im Vergleich am Beispiel der Übergangsmetallkomplexe von **6b** und **11b**.

	<b>6b(Cu)</b>	<b>6b(Co)</b>	<b>6b(Mn)</b>
ESI [m/z]	1020	989	1011
Zuordnung	$[\text{Cu}_2\text{L}_2+\text{Na}]^+$	$[\text{Co}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$	$[\text{Mn}_2\text{L}_2\text{OMe}+\text{Na}]^+$
DEI [m/z]	996	1046	1153
Zuordnung	$[\text{Cu}_2\text{L}_2]^+$	$[\text{Co}_2\text{L}_2\text{Ac}]^+$	$[\text{Mn}_2\text{L}_2(\text{OAc})_2]^+$

	<b>11b(Cu)</b>	<b>11b(Co)</b>	<b>11b(Mn)</b>
ESI [m/z]	1020	988	1011
Zuordnung	$[\text{Cu}_2\text{L}_2+\text{Na}]^+$	$[\text{Co}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$	$[\text{Mn}_2\text{L}_2\text{OMe}+\text{Na}]^+$
DEI [m/z]	996	1046	1153
Zuordnung	$[\text{Cu}_2\text{L}_2]^+$	$[\text{Co}_2\text{L}_2\text{Ac}]^+$	$[\text{Mn}_2\text{L}_2(\text{OAc})_2]^+$

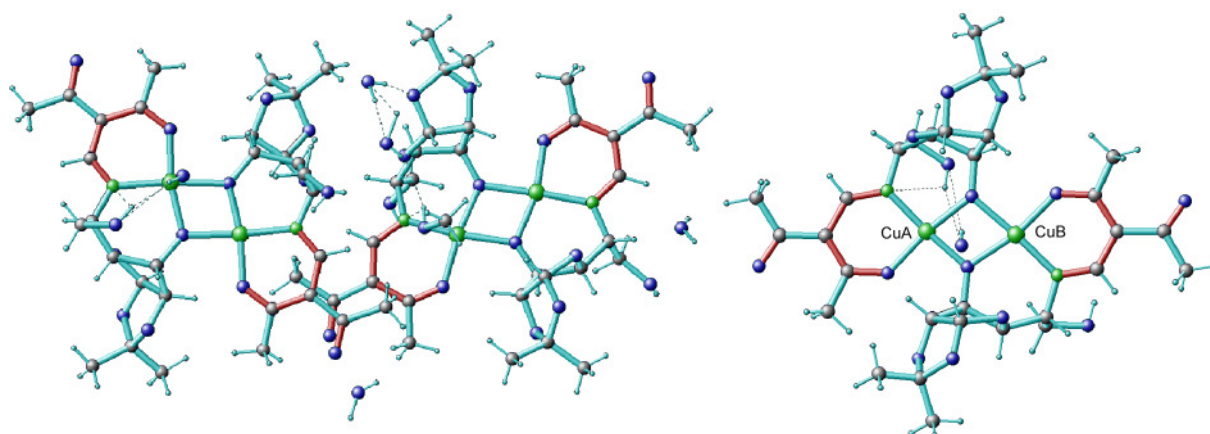
**Abb. 19:** ESI-Massenspektren von **6b(Co)** (oben) und **11b(Co)** (unten) im Vergleich.



### 2.4.3 5-Amino-5-deoxy-1,2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranosederivate

Die von 5-Amino-5-deoxy-1,2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose **19** abgeleiteten Chelatoren können neben der *N*- und *O*-Funktion am Steuerfragment sowohl mit der deprotonierten Hydroxylgruppe am C-6, als auch mit der am C-3 komplexieren. Es können also Übergangsmetallkomplexe mit Aminoethanol- oder Aminopropanolstruktur gebildet werden. Gottschaldt zeigte bereits anhand verschiedener Cu(II)-Komplexe von *N*-( $\beta$ -Ketoen)-aminosacchariden, dass ausschließlich dimere Komplexe unter Einbeziehung der Hydroxylgruppe am C-3 entstehen.<sup>[17]</sup>

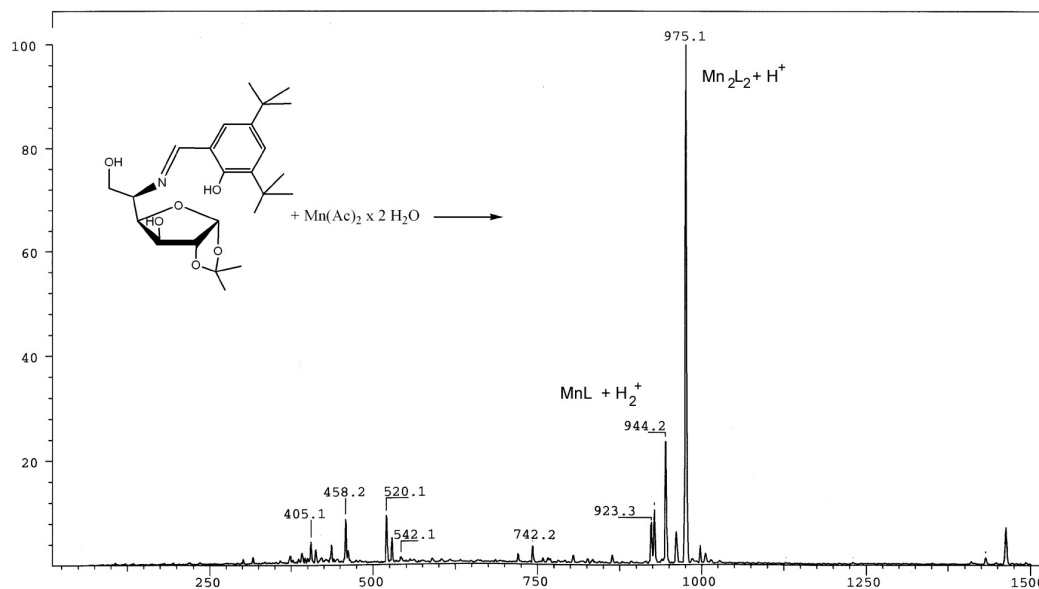
Von **19c(Cu)** konnten röntgenfähige Einkristalle gewonnen werden. Die erhaltene Struktur ist in Abbildung 20 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle A5 im Anhang aufgeführt. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei dimeren Untereinheiten und drei Wassermolekülen, von denen eines nur halb besetzt ist.



**Abb. 20:** Röntgenstruktur von **19c(Cu)**<sup>[17]</sup> (links), dimere Untereinheit (rechts).

Jedes Kupferion liegt in einer [O<sub>3</sub>N]-Koordinations Ebene in einer verzerrten quadratisch planaren Anordnung. Jeweils eines der Kupferionen wird zusätzlich durch ein Lösungsmittelmolekül als axialen Donor koordiniert. Die Kupferzentren werden durch die Alkoxyoxygenatome am C-3 der Zuckerringe verbrückt, so dass ein Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ring entsteht. Solche Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ringe findet man auch in gekoppelten zweikernigen Kupferproteinen wie Tyrosinase und Catecholoxidase.<sup>[80]</sup> Mit 2.98 bzw. 3.02 Å liegen die Cu-Cu-Abstände in **19c(Cu)** im für diese Oxygenasen typischen Bereich. Auch die Lage der Absorptionsbanden bei 651 und 348 nm ist charakteristisch für diese Enzyme.<sup>[81]</sup> Zusätzliche axiale Koordinationsstellen, die im Enzym durch das Substrat besetzt werden, sind in **19c(Cu)** durch unterschiedliche Lösungsmittelmoleküle belegt.

Die Massenspektren der Übergangsmetallkomplexe, von denen keine Röntgenkristallstrukturen vorliegen, lassen ebenfalls auf eine dimere Struktur schließen. Abbildung 21 zeigt exemplarisch das ESI-Massenspektrum von **19b(Mn)**.



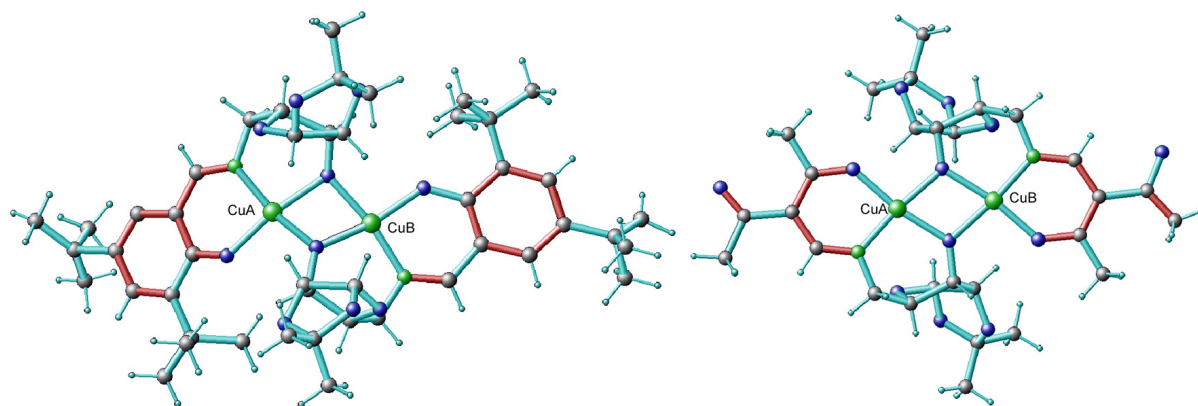
**Abb. 21:** ESI-Massenspektrum von **19b(Mn)**.

Die DEI-Massenspektren der Komplexe von **19b** und **19c** zeigen keinen Hinweis auf verbrückende Acetationen. Die Übergangsmetallkomplexe liegen demnach nicht als Acetatverbrückte Dimere vor.

#### 2.4.4 5-Amino-5-deoxy-1,2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-xylofuranosederivate

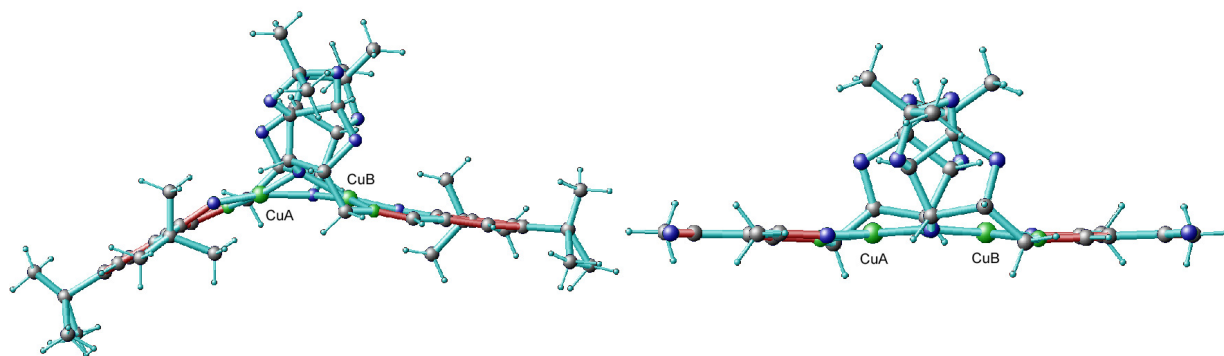
Die 5-Amino-5-deoxy-1,2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-xylofuranose **25** gleicht der 5-Amino-5-deoxy-1,2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucosederivate **19** in Konstitution und Konfiguration. Sie unterscheiden sich nur in der Anzahl der Kohlenstoffatome (C-6 der Glucosederivate fehlt bei den Xylosederivaten). Da die OH-Gruppe am C-6 der Derivate von **19** offensichtlich nicht an der Komplexbildung beteiligt ist, kann davon ausgegangen werden, dass die von **25** abgeleiteten Liganden ebenfalls zweikernige, unverbrückte Komplexe bilden.

Die Röntgenkristallstrukturen von **25b(Cu)** und **25c(Cu)** beweisen die Ausbildung einer solchen Komplexstruktur (siehe Abb. 22).



**Abb. 22:** Röntgenkristallstruktur von Bis-(5-*N*-(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)amino-5-deoxy-1,2-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-xylofuranoso)-dikupfer(II) **25b(Cu)** (links) und Bis-(5-*N*-(2',2'-diacetylvinyl)amino-5-deoxy-1,2-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-xylofuranoso)-dikupfer(II) **25c(Cu)** (rechts).

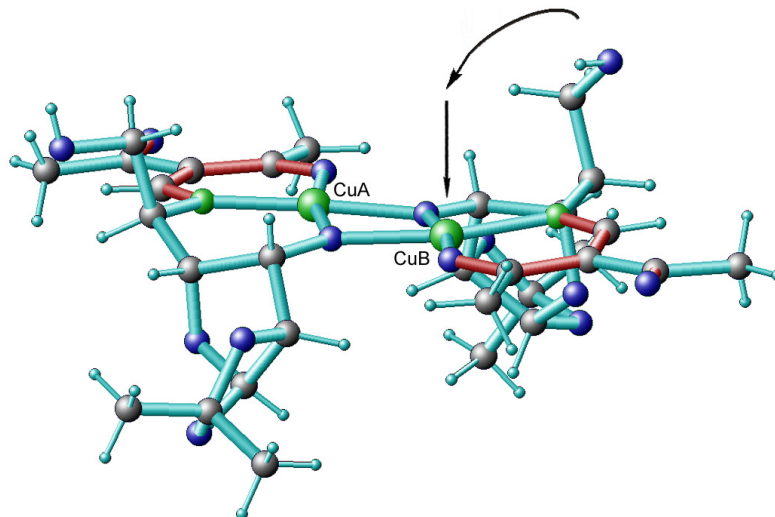
Beide asymmetrische Einheiten enthalten den dimeren Komplex ohne zusätzliche Lösungsmittelmoleküle. Wie auch in **19c(Cu)** (Abb. 20) liegen die Kupferzentren in einer verzerrt quadratisch planaren [O<sub>3</sub>N]-Koordinations Ebene. Während in **25c(Cu)** (und **19c(Cu)**) beide Cu-Zentren und die koordinierenden Donoratome fast in einer Ebene liegen, ist die Struktur von **25b(Cu)** leicht gewinkelt (Abb. 23). Der Unterschied kann auf die sterisch anspruchsvolleren *tert*-Butylgruppen in **25b(Cu)** zurückgeführt werden. **25b(Cu)** und **25c(Cu)** enthalten keinen zusätzlichen axialen Donor. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle A6 und A7 im Anhang zu finden.



**Abb. 23:** Koordinationsebenen in **25b(Cu)** (links) und **25c(Cu)** (rechts).

Sofern keine Röntgenkristallstruktur vorliegt, erfolgt die Strukturaufklärung anhand der Massenspektren. Wie zu erwarten, belegen die ESI- und DEI-Massenspektren die Bildung von dimeren Komplexen. Im Gegensatz zu den von **19** abgeleiteten Komplexen finden sich hier jedoch Hinweise auf Acetationen in einigen der DEI-Massenspektren. Eine mögliche Erklärung dafür ist in Abbildung 24 dargestellt. Zu sehen ist die Röntgenstruktur von

**19c(Cu)**. Wie gut zu erkennen ist, ragen die Hydroxylgruppen am C-6 der Liganden senkrecht aus der Koordinationsebene. Durch eine Drehung um die C-5-C-6-Achse kann der Sauerstoff als zusätzlicher axialer Donor am Metall koordinieren (rechts im Bild am Beispiel von CuB dargestellt).



**Abb. 24:** Röntgenkristallstruktur von **19c(Cu)**, mögliche zusätzliche Koordination durch die Hydroxylgruppe am C-6.

Freie Koordinationsstellen können in den von **19** abgeleiteten Komplexen auf diese Weise abgesättigt werden. Auch eine intermolekulare Wechselwirkung der Hydroxylgruppe am C-6 mit benachbarten Metallionen wäre denkbar. In den aus **25** hergestellten Liganden existiert diese Hydroxylgruppe nicht. Die zusätzliche Koordination, die vor allem für die dreiwertigen Co(III)- und Mn(III)-Komplexe zum Ladungsausgleich wichtig ist, muss also durch andere Moleküle (wie Lösungsmittel oder Acetat) stattfinden.

#### 2.4.5 Abschließende Betrachtung

Die dreizähligen Aminosaccharidderivate bilden mit Cu(II), Co(III) und Mn(III) mehrkernige Komplexe. Während aus den furanoiden Glucose- und Xyloederivaten dimere Komplexe entstehen, bilden die pyranoiden Glucose- und Galactosederivate bevorzugt höhere Oligomere. Anhand von Massenspektren lässt sich belegen, dass vergleichbare 6-Amino-6-deoxy- $\alpha$ -D-glucopyranose- und 6-Amino-6-deoxy- $\beta$ -D-galactopyranosederivate Übergangsmetallkomplexe mit analoger Lösungsstruktur bilden. Die Röntgenkristallstrukturen der Cu(II)-Komplexe aller Derivate von **6** zeigen eine gefaltete, dreikernige Struktur, in der jeweils zwei mononukleare Einheiten durch ein Kupferacetatmolekül verbrückt sind. Am

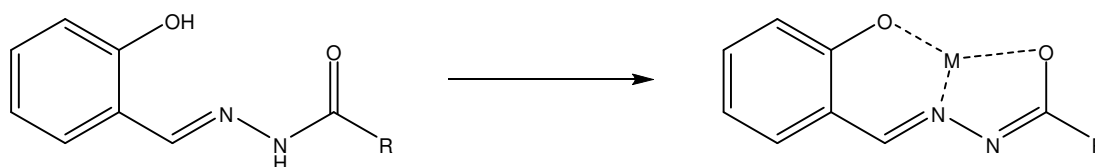
Beispiel von **6a** konnte gezeigt werden, dass auch in Abwesenheit von Acetationen ein trimerer Komplex entsteht.

Ein Vergleich aller gebildeten Komplexe zeigt, dass Liganden mit gleicher Konstitution und Konfiguration des Zuckers ähnliche Strukturen bilden. Die Komplexe unterschiedlicher Aminosaccharide mit dem gleichen *N*-Substituenten hingegen zeigen keine Ähnlichkeit. Demnach wird die Komplexstruktur maßgeblich durch die Konstitution und Konfiguration des zugrunde liegenden Kohlenhydrates und weniger durch die Art und Struktur des Stickstoffsubstituenten gesteuert.

### 3 Kohlenhydratbasierte Salicylidenhydrazide

#### 3.1 Einführung

Schiffsche Basen von Carbonsäurehydraziden mit Salicylaldehyd sind schon seit langem als Chelatoren bekannt. Als dreizählige [ONO]-Donoren wurden sie bereits in den 1970ern zur Komplexierung verschiedenster Metallionen eingesetzt.<sup>[82-84]</sup> Neben aliphatischen<sup>[82,84-86]</sup> und aromatischen<sup>[83, 87, 88]</sup> Carbonsäuren wurden auch solche mit heterocyclischen Seitenketten verwendet<sup>[89-91]</sup>. Die Metallionenkomplexierung erfolgt dabei in der Regel durch die zum Hydrazid tautomere Iminolat-Struktur, wie in Abbildung 25 schematisch dargestellt.



**Abb. 25:** Metallionenkomplexierung durch Salicylidenhydrazide als dreizählige Donoren.

Von besonderer Bedeutung sind die Oxovanadiumkomplexe der Salicylidenhydrazide. Sie werden häufig als Modellsysteme für das aktive Zentrum vanadiumabhängiger Haloperoxidasen genutzt.<sup>[92-95]</sup> Einige der dafür verwendeten Liganden tragen einen zusätzlichen Donor an der Seitenkette, der ebenfalls am Vanadium koordinieren kann.<sup>[92, 93]</sup> Haloperoxidasen sind Enzyme, die die Halogenierung organischer Substrate unter Reduktion von Wasserstoffperoxid katalysieren.<sup>[80]</sup> Sie sind weiterhin in der Lage, Thioether katalytisch und enantioselektiv zu den entsprechenden Sulfoxiden zu oxidieren.<sup>[96-98]</sup> Diese Reaktion wurde auch bei anderen Oxovanadiumkomplexen drei- oder vierzähliger Schiffbasenliganden beobachtet.<sup>[99-102]</sup>

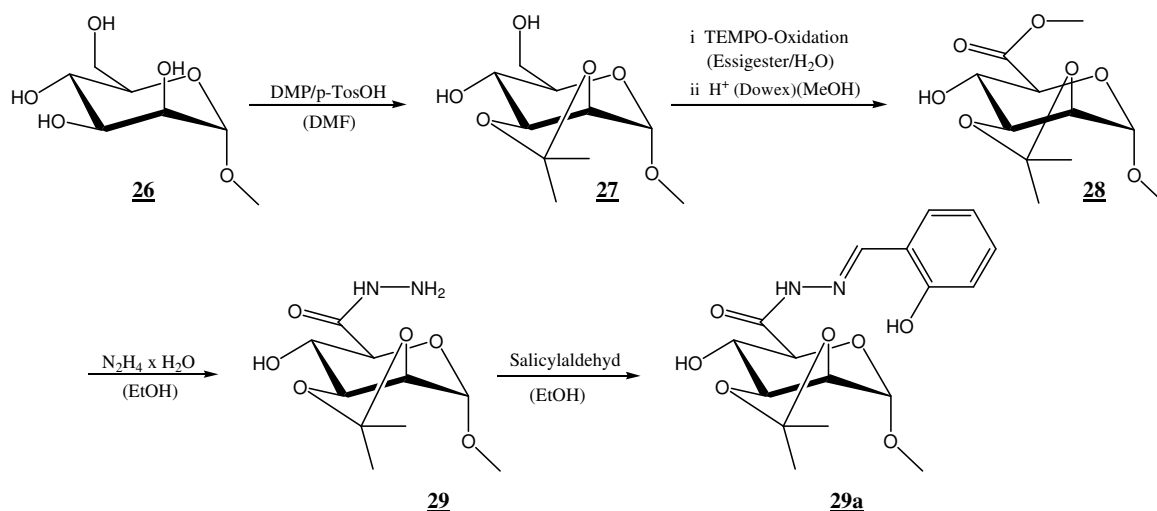
Zu den Zielen der vorliegenden Arbeit gehört die Synthese verschiedener kohlenhydratbasierter Salicylidenhydrazide. Diese Substanzklasse ist bisher unbekannt. Die Fähigkeit der erhaltenen Liganden zur Metallionenkomplexierung soll anhand von Cu(II)-, Co(III)- und Mn(III)-Komplexen untersucht werden.

Die erhaltenen Chelatoren sollen außerdem der Arbeitsgruppe Plass zur Synthese von Oxovanadiumkomplexen zur Verfügung gestellt werden. Durch ihr chirales Grundgerüst sollten diese Komplexe ideale Modelle für das aktive Zentrum vanadiumabhängiger Haloperoxidasen sein und die enantioselektive Sulfoxidation von Thioethern katalysieren.

### 3.2 Synthese der kohlenhydratbasierten Salicylidenhydrazide

In Rahmen dieser Arbeit wurde ein Synthesekonzept entwickelt, das die Herstellung kohlenhydratbasierter Salicylidenhydrazide ausgehend von kommerziell erhältlichen Monosacchariden mit einer freien primären Hydroxylgruppe erlaubt. Dadurch wird die Synthese einer Vielzahl chiraler Liganden unterschiedlicher Konstitution und Konfiguration ermöglicht.

Der Syntheseweg ist in Abbildung 26 am Beispiel der Herstellung von 2,3-*O*-Isopropyliden-1-*O*-methyl- $\alpha$ -D-mannuronsäuresalicylidenhydrazid **29a** ausgehend von Methyl- $\alpha$ -D-mannopyranosid **26** dargestellt. Das Zielmolekül trägt neben der dreizähligen Salicylidenhydrazid-Chelatanzage einen zusätzlichen Donor direkt am Zuckerring. Auf diese Weise kann im Komplex das Metallion direkt an das chirale Zentrum koordinieren. Da sich eine 4,6-Stellung der Donoren an pyranoiden Systemen als günstig erwiesen hat, bleibt die Hydroxylgruppe am C-4 unfunktionalisiert und steht damit zur Komplexbildung zur Verfügung. Zur Erhöhung der Löslichkeit und Eingrenzung der Anzahl möglicher Komplexstrukturen werden die cis-ständigen Hydroxylgruppen in 2- und 3-Position durch Einführung eines Isopropylidenacetals geschützt. (**27**).<sup>[103]</sup>

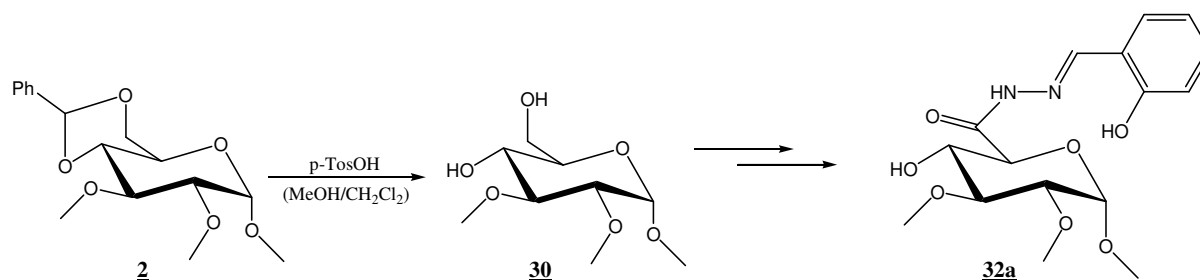


**Abb. 26:** Reaktionschema zur Herstellung von 2,3-*O*-Isopropyliden-1-*O*-methyl- $\alpha$ -D-mannuronsäuresalicylidenhydrazid **29a** ausgehend von Methyl- $\alpha$ -D-mannopyranosid **26**.

Nach Einführung der Schutzgruppe kann die primäre OH-Gruppe am C-6 selektiv oxidiert werden. Die Umsetzung mit Natriumhypochlorid und katalytischen Mengen 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-*N*-oxyradikal (TEMPO)<sup>[105, 106]</sup> ist dafür besonders geeignet. Das erhaltene Rohprodukt wird ohne weitere Aufarbeitung zum Methylester **28** umgesetzt. Dadurch wird die Carbonsäure aktiviert und kann nun durch Erhitzen in Gegenwart von

Hydrazinhydrat in das Hydrazid **29** umgewandelt werden. Durch die Kondensation mit Salicylaldehyd erhält man das gewünschte Produkt 2,3-*O*-Isopropyliden-1-*O*-methyl- $\alpha$ -D-mannuronsäure-salicylidenhydrazid (**29a**).

Bei der Übertragung dieses Syntheseweges auf andere Zucker muss lediglich der erste Schritt - die Funktionalisierung freier Hydroxylgruppen - der Konstitution und Konfiguration des jeweiligen Kohlenhydrates angepasst werden. Methyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid beispielsweise unterscheidet sich von **26** durch die Stellung der Hydroxylgruppe am C-2. Durch die resultierende *trans*-Stellung der OH-Gruppen in 2,3-Stellung können diese nicht durch ein Isopropylidenacetal geschützt werden. Eine Spaltung des Benzylidenacetals der in Kapitel 2.2 beschriebenen 4,6-*O*-Benzyliden-1,2,3-tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranose **2** ergibt jedoch ebenfalls ein Pyranosederivat mit freien Hydroxylgruppen am C-4 und C-6 (**30**).<sup>[104]</sup> Dieses kann dann dem oben beschriebenen Synthesekonzept folgend in das 1,2,3-Tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranuronsäuresalicylidenhydrazid **32a** umgewandelt werden (Abb. 27).

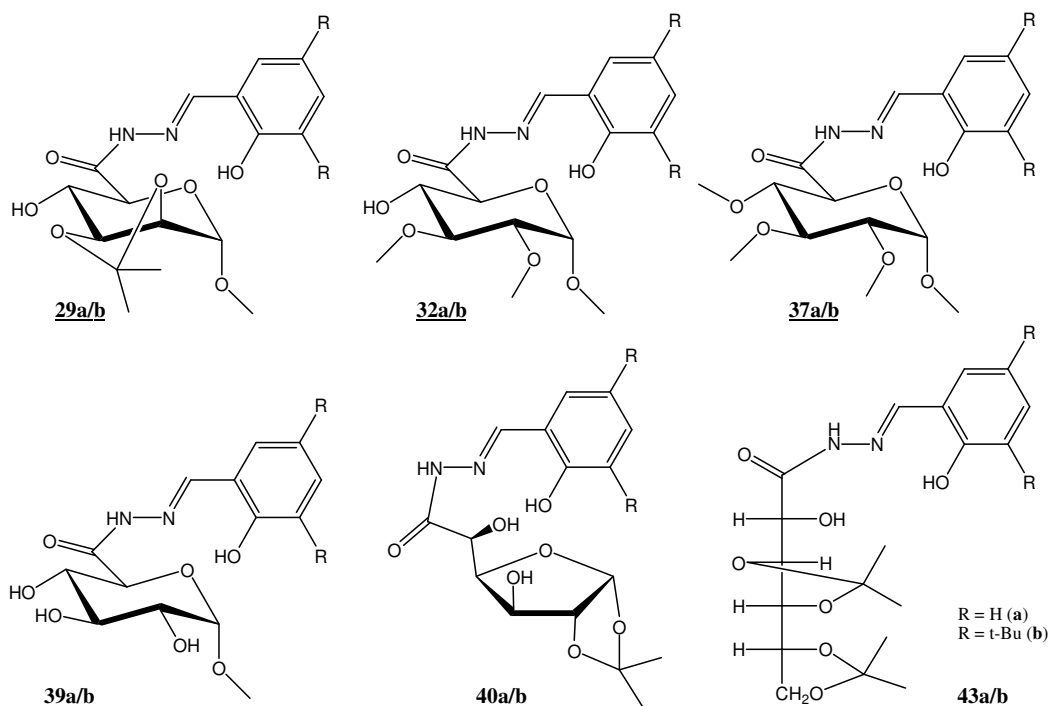


**Abb. 27:** Synthese von 1,2,3-Tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranuronsäuresalicylidenhydrazid **32a** ausgehend von 4,6-*O*-Benzyliden-1,2,3-tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranose **2**.

Um den Einfluss der zusätzlichen Koordinationsstelle am C-4 des Zuckers auf die resultierenden Übergangsmetallkomplexe untersuchen zu können, wurden zum Vergleich zwei Glucopyranuronsäuresalicylidenhydrazide hergestellt, bei denen alle Hydroxylgruppen verethert sind (**37a**, **37b**).

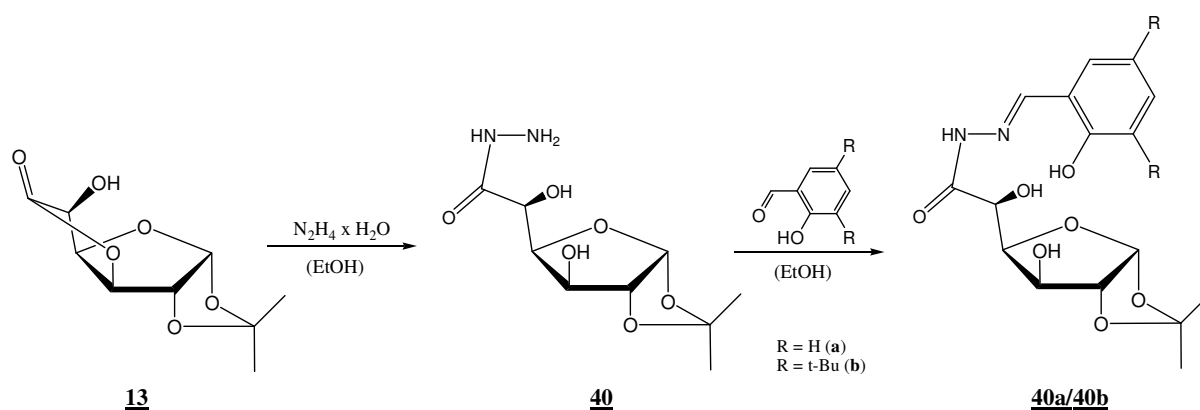
Neben den pyranoiden Kohlenhydratderivaten wurden im Rahmen dieser Arbeit auch furanoide und offenkettige Salicylidenhydrazide dargestellt. Zur Bildung der Schiffchen Basen kam neben unsubstituiertem Salicylaldehyd auch Di-*tert*-butylsalicylaldehyd zum Einsatz, um die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Liganden zu variieren. Dadurch ergibt sich eine breite Palette kohlenhydratbasierter Salicylidenhydrazide mit unterschiedlicher Konstitution, Stereochemie und physikalischen Eigenschaften. Alle hergestellten Chelatoren sind in Abbildung 28 dargestellt.





**Abb. 28:** Übersicht über alle synthetisierten Salicylidenhydrazide.

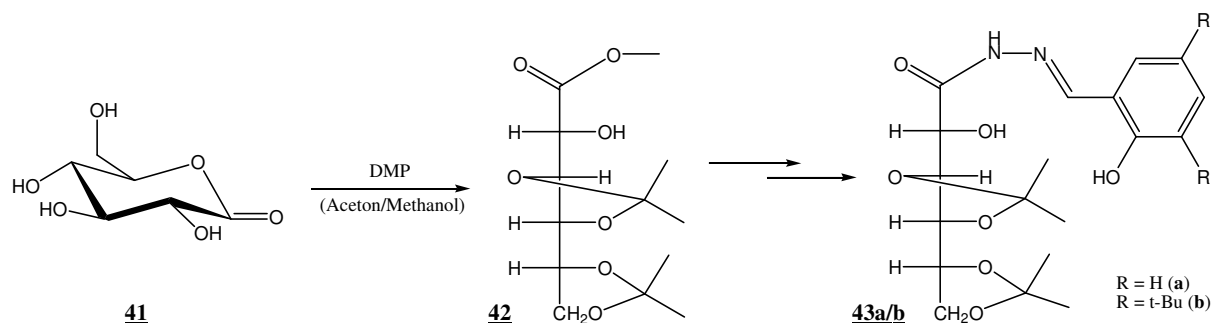
Bei der Synthese der Glucofuranuronsäurederivate **40a** und **40b** kann auf den Oxidationsschritt verzichtet werden. Durch einfache Ringöffnung des Lactons **13** mit Hydrazinhydrat bildet sich das 1,2-*O*-Isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranuronsäurehydrazid **40**, welches anschließend zur Schiffschen Base umgesetzt werden kann (Abb. 29).



**Abb. 29:** Synthese der 1,2-*O*-Isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranuronsäuresalicylidenhydrazide **40a** und **40b** ausgehend von 1,2-*O*-Isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranosyl-lacton **13**.

Auch die offenkettigen Gluconsäurederivate **43a** und **43b** können am effektivsten aus dem entsprechenden Lacton hergestellt werden. Durch die Umsetzung von D-Gluconsäure- $\delta$ -lacton **41** in einer Mischung aus Aceton und Methanol mit 2,2-Dimethoxypropan werden die Hydroxylgruppen am C-3/4 und C-5/6 durch Isopropylidenacetale geschützt. Gleichzeitig

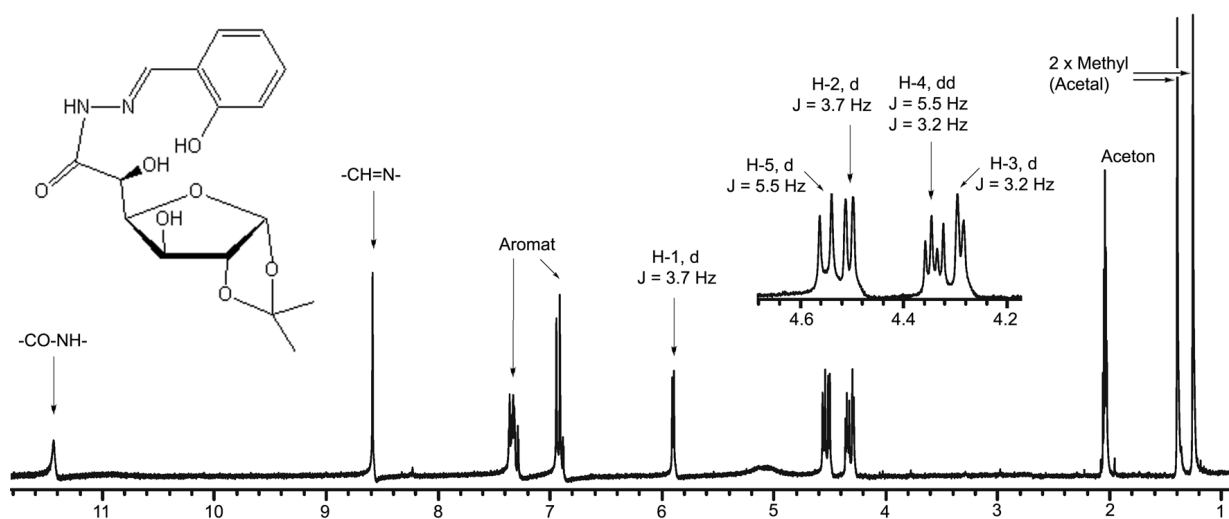
bildet sich durch Öffnung des Lactonringes ein Methylester. Als Nebenprodukt dieser Reaktion entsteht zu 37% der isomere 2,3;5,6-Di-*O*-isopropyliden-D-gluconsäuremethylester, der jedoch säulenchromatographisch vom Hauptprodukt abgetrennt werden kann.<sup>[107]</sup> Der 3,4;5,6-Di-*O*-isopropyliden-D-gluconsäuremethylester **42** kann nun dem Synthesekonzept entsprechend weiter umgesetzt werden (Abb. 30).



**Abb. 30:** Synthese der 3,4;5,6-Di-*O*-isopropyliden-D-gluconsäuresalicylidenedhydrazide (**43a**) und (**43b**) ausgehend von D-Gluconsäure- $\delta$ -lacton **41**.

Alle synthetisierten Salicylidenedhydrazide wurden mittels Kernresonanzspektroskopie, Infrarotspektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert und auf ihre Reinheit untersucht. Die Schwingungsspektren der Chelatoren zeigen eine intensive Bande zwischen 1772 und 1685  $\text{cm}^{-1}$ , die typisch für Carbonsäurehydrazide ist. Sie kommt durch eine Kopplung von C=O-Valenz- und N-H-Deformationsschwingung zustande und überlagert sich häufig mit der Bande der C=N-Valenzschwingung der Schiffschen Base. Diese ist zwischen 1685 und 1668  $\text{cm}^{-1}$  zu finden. Bei etwa 3200  $\text{cm}^{-1}$  liegen die N-H-Valenzschwingungsbanden.

Die Strukturaufklärung mittels  $^1\text{H-NMR}$  soll hier am Beispiel von **40a** diskutiert werden. Das Spektrum ist in Abbildung 31 dargestellt.



**Abb. 31:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1,2-*O*-Isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranuronsäuresalicylidenedhydrazid (**40a**).

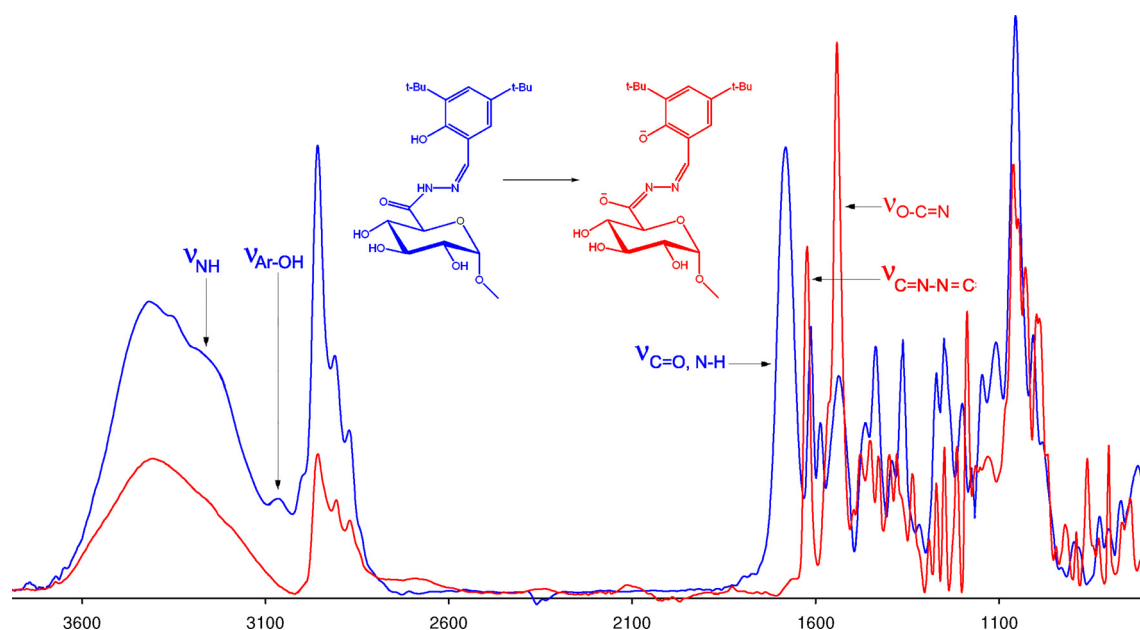
Die Signale der Protonen des Isopropylidenacetals liegen als zwei Singulettts bei 1.25 und 1.39 ppm. Bei 4.29 ppm ist das Signal des Protons am C-3 des Furanoseringes zu sehen, das mit 3.2 Hz mit H-4 bei 4.33 ppm koppelt. Auch H-5, dessen Signal zu 4.55 ppm verschoben ist, koppelt mit H-4. Die Protonen am C-1 und C-2 koppeln untereinander mit 3.7 Hz. Sie sind bei 5.90 bzw. 4.50 jeweils als Dublett zu sehen. Die Signale der Aromaten liegen zwischen 6.8 und 7.4 ppm. Bei 8.58 findet man das Signal des Protons des Imins, das Proton am Amid-Stickstoff ist zu 11.43 ppm verschoben.

### 3.3 Übergangsmetallkomplexe der kohlenhydratbasierten Salicylidenhydrazide

Die Salicylidenhydrazide wurden wie in Kapitel 2.4 beschrieben zu ihren Kupfer(II)-, Kobalt(III)- und Mangan(III)-Komplexen umgesetzt. Die Kupfer- und drei der Kobaltkomplexe fielen aus der Reaktionslösung als Niederschlag aus. Zur Reinigung wurden sie mit unterschiedlichen Lösungsmitteln gewaschen und in einem geeigneten Solvent aufgenommen. Die Charakterisierung der Koordinationsverbindungen erfolgte mittels IR, UV/VIS und MS, wobei die DEI-Massenspektren der Komplexe lediglich Fragmente der Liganden aufweisen.

Vergleicht man die Schwingungsspektren der Komplexe mit denen der dazugehörigen Liganden (wie in Abbildung 32 am Beispiel von **39b** und **39b(Cu)** dargestellt) fällt auf, dass die N-H-Valenzschwingung bei etwa  $3200\text{ cm}^{-1}$  und die C=O-Valenz- bzw. N-H-Deformationsschwingung des Liganden, hier bei  $1681\text{ cm}^{-1}$ , im Spektrum fehlen. Stattdessen sieht man bei den Komplexen eine Bande zwischen  $1623$  und  $1590\text{ cm}^{-1}$ , welche der C=N-N=C-Schwingung zugeordnet werden kann. Auch die Valenzschwingungsbanden der aromatischen OH-Gruppe (in **39b** bei  $3065\text{ cm}^{-1}$ ) werden in den Spektren der Übergangsmetallkomplexe nicht mehr detektiert. Die Salicylidenhydrazide liegen also im Komplex in der vorgeschlagenen Iminolat-Struktur vor (siehe Abb. 25). Die O-C=N-Bande des Iminolates liegt in **39b(Cu)** bei  $1525\text{ cm}^{-1}$  und ist generell zwischen  $1520$  und  $1550\text{ cm}^{-1}$  zu finden.

Auf die Strukturaufklärung der gebildeten Komplexe anhand der Massenspektren und gegebenenfalls Röntgenkristallstrukturen wird in den folgenden Kapiteln eingegangen.

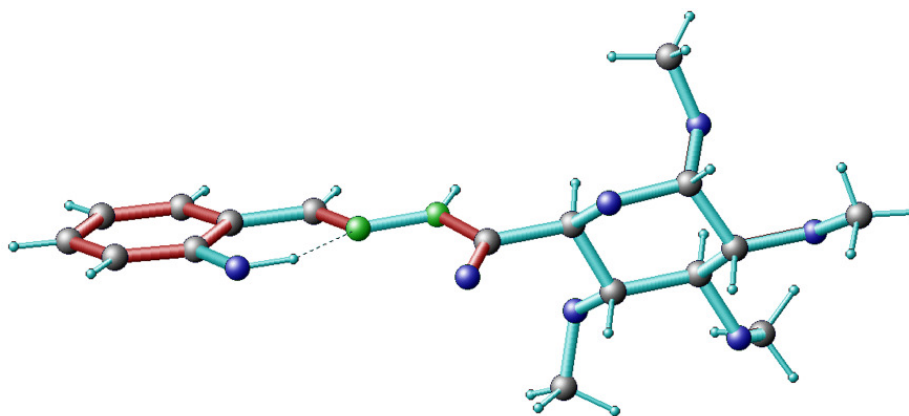


**Abb. 32:** IR-Spektren von 1-*O*-Methyl- $\alpha$ -D-glucopyranuronsäure-3,5-di-*tert*-butylsalicylidenehydrazid **39b** (blau) und **39b(Cu)** (rot) im Vergleich.

### 3.3.1 Pyranoide Salicylidenehydrazide

Sechs der acht synthetisierten pyranoiden Chelatoren (**29a/b**, **32a/b**, **39a/b**) haben neben dem [ONO]-Donorsatz der Salicylidenehydrazideinheit mindestens eine zusätzliche freie Hydroxylgruppe am Zuckergerüst, die ebenfalls zur Metallionenkomplexierung zur Verfügung steht. Es handelt sich also formal um vierzählige, bei **37a** und **37b** um dreizählige Liganden.

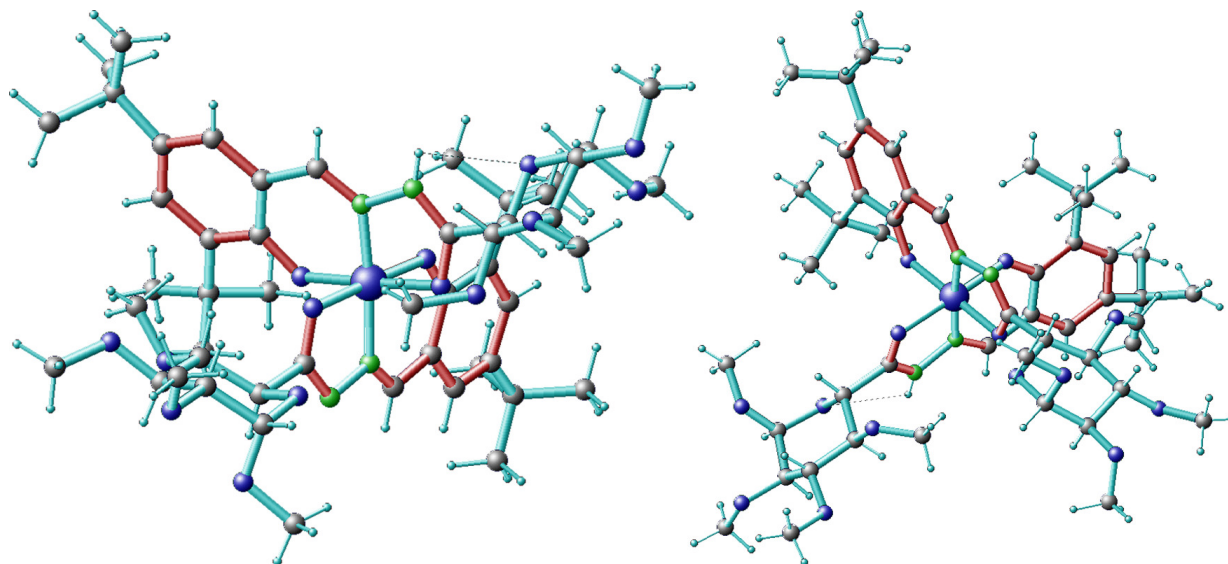
Röntgenkristallographische Untersuchungen von **37a** zeigen, dass das Sauerstoffatom am C-4 des Zuckerringes weit entfernt vom Zentrum der [ONO]-Chelatzone ist (Abb. 33, Tabelle A7 im Anhang).



**Abb. 33:** Röntgenstruktur von 1,2,3,4-Tetra-*O*-methyl-6- $\alpha$ -D-glucopyranuronsäure-salicylidenehydrazid **37a**.

Die Komplexierung eines Metallions durch alle vier Donoren der pyranoiden Salicylidenhydrazide mit freier Hydroxylgruppe am C-4 erscheint dadurch unmöglich. Da die Salicylidenhydrazideinheit mit ihrem [ONO]-Donorsatz hervorragend zur Metallionenkomplexierung geeignet ist, ist es wahrscheinlich, dass das Metallion an dieser Stelle koordiniert und die 4-OH-Gruppe entweder mit einem benachbarten Metallion wechselwirkt oder sich nicht an der Komplexbildung beteiligt. Den eindeutigen Beweis einer Koordination der freien Hydroxylgruppe des Zuckergerüsts am Metallion liefert die Röntgenkristallstrukturanalyse.

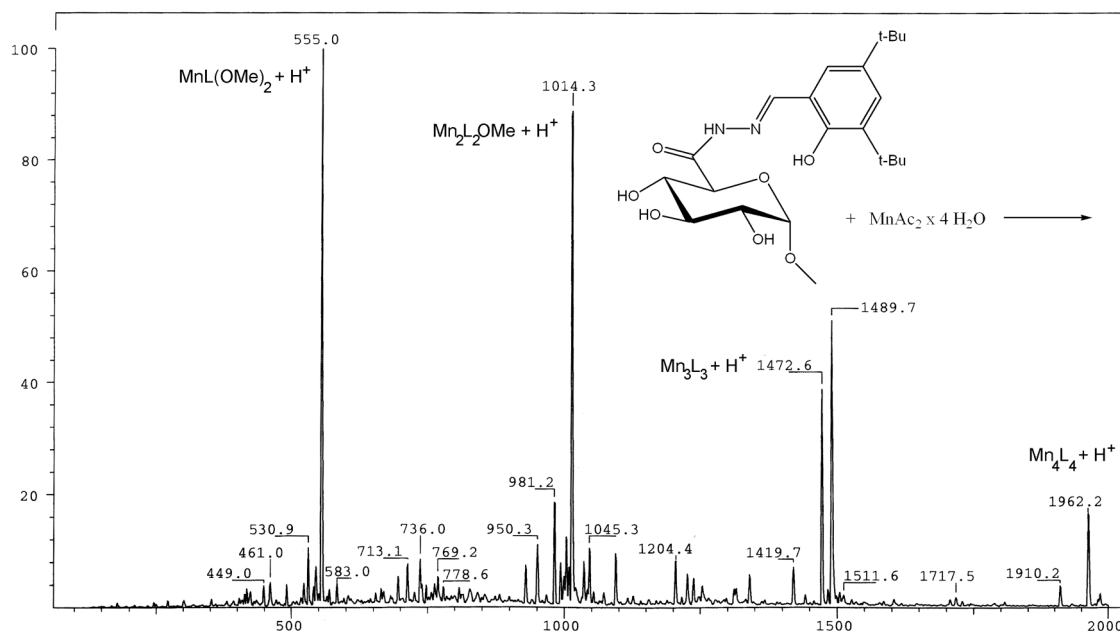
Röntgenfähige Einkristalle konnten lediglich von **37b(Co)** erhalten werden. Hier sind jedoch alle Hydroxylgruppen des Liganden verethert, so dass keine freie Koordinationsstelle am Zuckergerüst existiert. Das erhaltene Strukturmotiv ist in Abbildung 34 dargestellt.



**Abb. 34:** Strukturmotiv des Kobaltkomplexes von 1,2,3,4-Tetra-*O*-methyl-6- $\alpha$ -D-glucopyranuronsäure-3,5-di-*tert*-butylsalicylidenhydrazid **37b** in verschiedenen Ansichten.

Das Kobaltion ist durch zwei Liganden oktaedrisch koordiniert. Es liegt in einer [O<sub>4</sub>]-Ebene und wechselwirkt mit den Stickstoffatomen der Salicylidenhydrazide als axiale Donoren. Die Salicylidenhydrazideinheiten bilden dabei zwei senkrecht aufeinander stehende Ebenen, auf deren Schnittgerade das Zentralion und die axialen Donoratome liegen. Die Zuckerreste ragen frei in den Raum. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle A8 im Anhang aufgeführt.

Die Massenspektren der Kupfer- und Mangan Komplexe belegen die Bildung mehrkerniger Koordinationsverbindungen. Während die Kupferkomplexe hauptsächlich als Di- und Trimere vorliegen, bilden sich mit Mangan bevorzugt höhere Oligomere. Es entstehen Komplexe, die aus bis zu vier Monomereinheiten zusammengesetzt sind (Abb. 35).

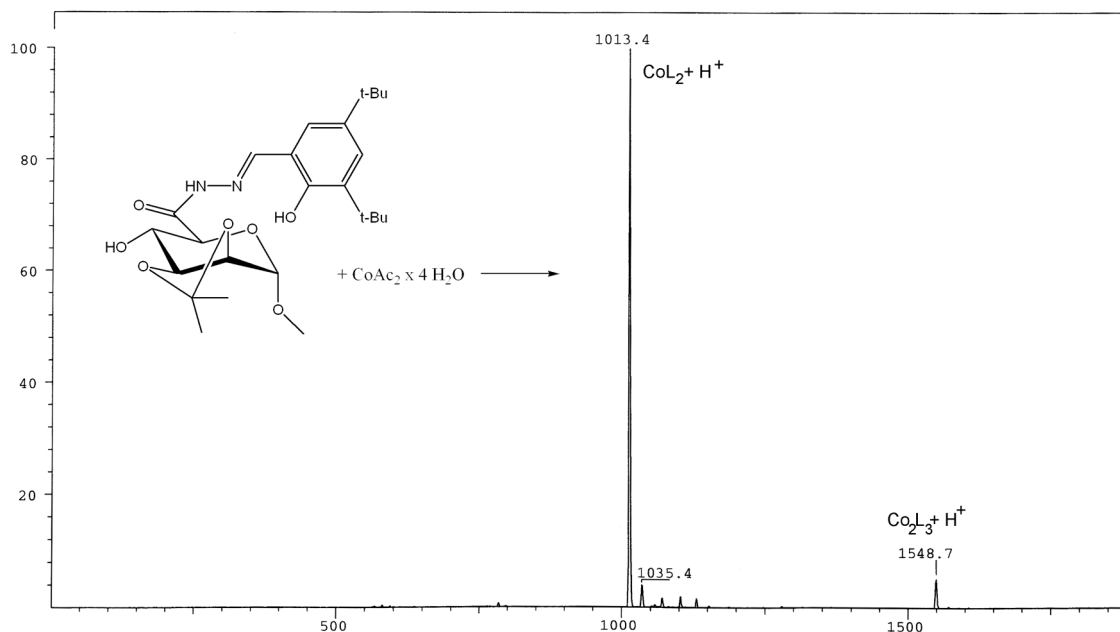


**Abb. 35:** Massenspektrum des Mn(III)-Komplexes von 1-*O*-Methyl- $\alpha$ -D-glucopyranuron-säure-3,5-di-*tert*-butylsalicylidenedrazid **39b(Mn)**.

Die Massenspektren der Kobaltkomplexe zeichnen sich durch einen intensiven Peak mit der Zusammensetzung  $\text{CoL}_2$  aus. Zwar findet man auch Peaks, denen höhere Oligomere zugeordnet werden können, diese weisen jedoch nur eine sehr geringe Intensität auf (siehe Abb. 36). Man kann also davon ausgehen, dass die Zusammensetzung der Kobaltkomplexe der für die Festkörperstruktur von **37b(Co)** gefundenen entspricht.

Ein Zusammenhang zwischen der Anzahl und Anordnung der Substituenten in den Liganden und der Struktur der Übergangsmetallkomplexe in Lösung konnte nicht gefunden werden. Um zu klären, wie sich die unterschiedliche Konfiguration und Derivatisierung der Chelatoren auf die Festkörperstrukturen der Komplexe auswirkt, bedarf es weiterer Röntgenkristallstrukturen.

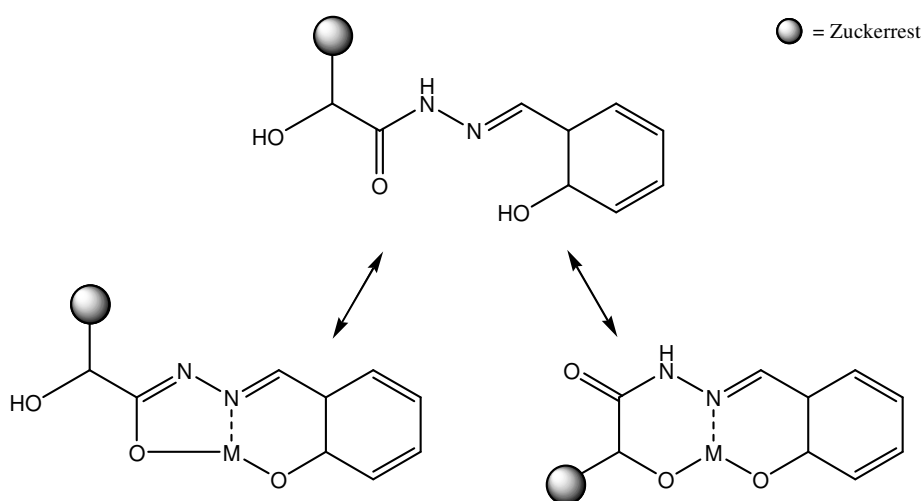
Die Übergangsmetallkomplexe der Liganden mit wenig oder keinen freien Hydroxylgruppen am Zuckergerüst zeichnen sich jedoch durch eine deutlich bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aus als die von **39a** und **39b**, in denen drei Hydroxylgruppen unsubstituiert sind.



**Abb. 36:** ESI-Massenspektrum des Co(III)-Komplexes von Methyl-2,3-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-mannopyranuronsäure-3,5-di-*tert*-butylsalicylidenhydrazid (**29b(Co)**).

### 3.3.2 Furanoiden und offenkettige Salicylidenhydrazide

In den furanoiden und offenkettigen Salicylidenhydraziden befindet sich die freie Hydroxylgruppe des Zuckergerüsts in direkter Nachbarschaft zur Salicylidenhydrazideinheit. Dadurch ergeben sich für diese Liganden zwei Möglichkeiten der Metallionenkomplexierung. Die Koordination des Metallions kann, wie bereits beschrieben, durch die [ONO]-Donoren der Iminolat-Form der Salicylidenhydrazideinheit erfolgen (in Abb. 37 links dargestellt).

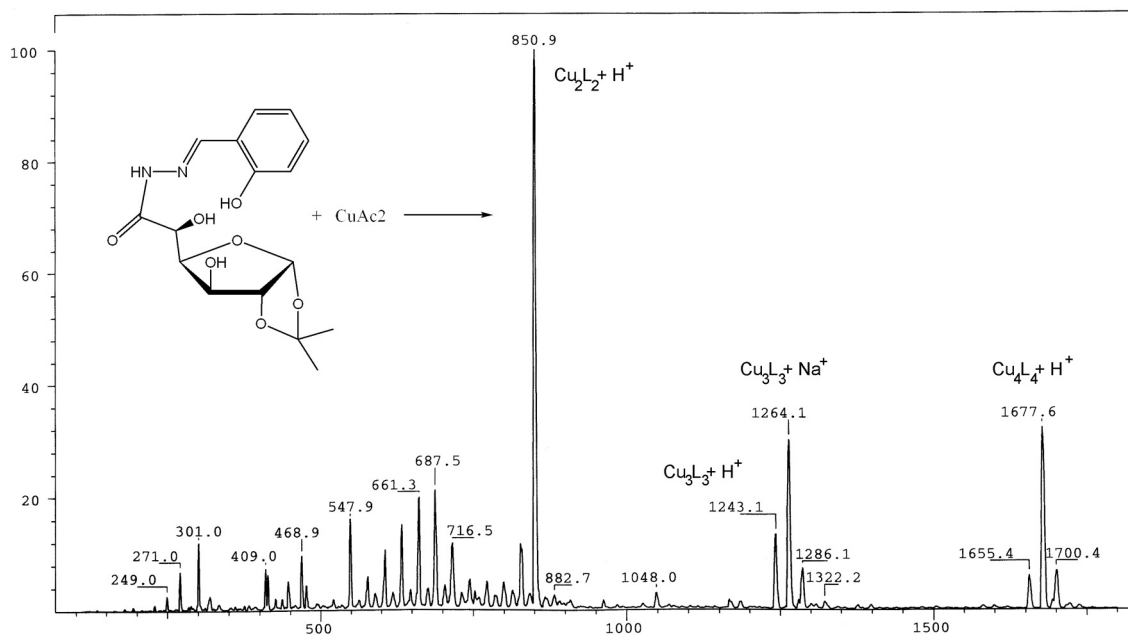


**Abb. 37:** Möglichkeiten der Metallionenkomplexierung durch offenkettige und furanoide Salicylidenhydrazide.

Eine andere Möglichkeit wäre, dass anstelle des Iminolatsauerstoffes die Hydroxylgruppe des Zuckers zur Komplexbildung herangezogen wird (Abb. 37, rechts). Auch in diesem Fall ergibt sich ein [ONO]-Donorsatz. Das Metallion wäre dann koordinativ in zwei stabile Sechsringe eingebunden.

Die Schwingungsspektren der furanoiden und offenkettigen Salicylidenhydrazidkomplexe belegen jedoch, dass auch hier die Iminolat-Struktur der Salicylidenhydrazideinheit vorliegt. Es ist also wahrscheinlich, dass die Metallionenkomplexierung ebenfalls durch deren [ONO]-Chelatzange und nicht unter Beteiligung der Hydroxylgruppe des Zuckers erfolgt.

Die Übergangsmetallkomplexe der furanoiden und offenkettigen Salicylidenhydrazide ergeben Massenspektren, die mit denen der pyranoiden Liganden vergleichbar sind. Die Kupfer- und Mangankomplexe liegen in Lösung hauptsächlich als Tri- oder Tetramere vor (Abb. 38).



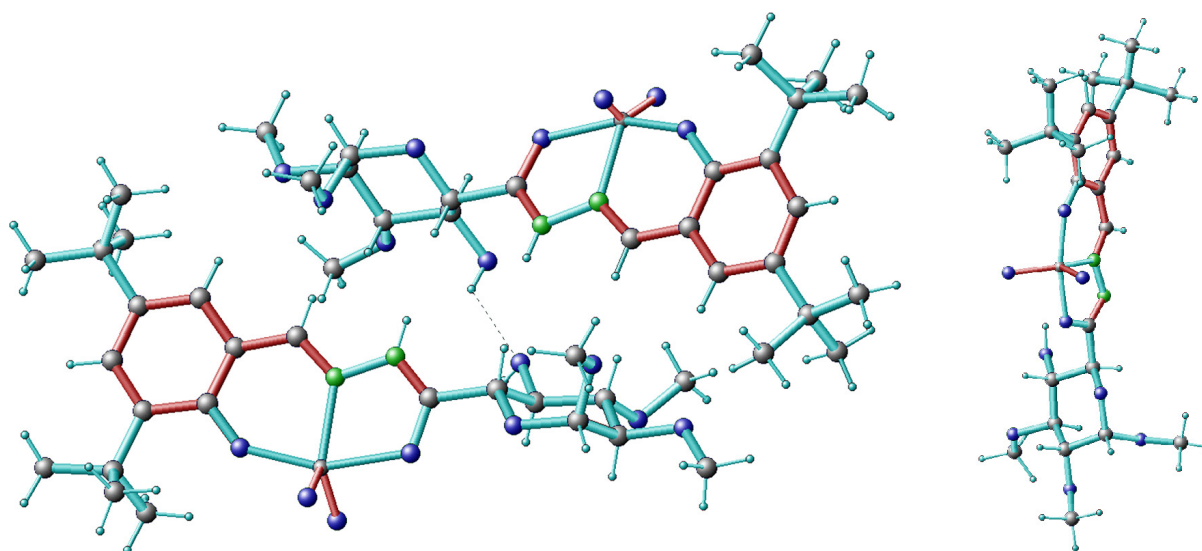
**Abb. 38:** Massenspektrum des Cu(II)-Komplexes von 1,2-O-Isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranuronsäuresalicylidenhydrazid (**40a(Cu)**).

Die Massenspektren der Kobaltkomplexe hingegen zeigen einen intensiven Peak, dem die Komplexzusammensetzung CoL<sub>2</sub> zugeordnet werden kann. Sie haben demnach dieselbe Zusammensetzung wie die pyranoiden Kobalt-Salicylidenhydrazidkomplexe.



### 3.3.3 Vanadiumkomplexe der Salicylidenhydrazide

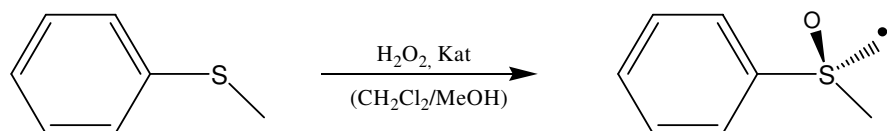
Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Salicylidenhydrazide wurden der Arbeitsgruppe Plass zur Synthese von Vanadiumkomplexen zur Verfügung gestellt. Durch Umsetzung der Chelatoren mit Ammonium- bzw. Kaliumvanadat können sich Oxo- und Dioxovanadiumkomplexe bilden. In einigen Fällen entstehen Gemische aus beiden Spezies, deren Trennung und Aufreinigung sich als schwierig erweist. Röntgenfähige Einkristalle bildete nur der Dioxovanadiumkomplex des Liganden **32b**. Die erhaltene Struktur ist in Abbildung 39 dargestellt.



**Abb. 39:** Röntgenkristallstruktur des Dioxovanadiumkomplexes von 1,2,3-Tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranuronsäure-3,5-di-*tert*-butylsalicylidenhydrazid (**32b**) ohne Lösungsmittelmoleküle (links), mononukleare Einheit (rechts).

Die asymmetrische Einheit enthält zwei mononukleare Komplexe, die durch eine Wasserstoffbrückenbindung der OH-Gruppen am C-4 miteinander in Verbindung stehen. Das Vanadiumion ist jeweils durch die [ONO]-Donoreinheit der Salicylidenhydrazide koordiniert, mit der es in einer Ebene liegt. Durch zwei doppelt gebundene Sauerstoffatome wird das Vanadium koordinativ abgesättigt. Das Stickstoffatom der Salicylidenhydrazideinheit und die koordinierten Sauerstoffatome bilden so die Grundfläche einer stark verzerrten trigonalen Bipyramide (siehe Abb. 39 rechts).

Die erhaltenen Oxo- und Dioxovanadiumkomplexe werden derzeit von der Arbeitsgruppe Plass auf ihre katalytischen Eigenschaften bei der enantioselektiven Sulfoxidation von Thioanisol mit Wasserstoffperoxid untersucht (Abb. 40). Auch der Oxovanadiumkomplex von 6-*N*-(3,5-Di-*tert*-butylsalicyliden)amino-6-deoxy-1,2,3-tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranose (**6b**) (siehe Kapitel 2.4.1) wird in diese Untersuchungen mit einbezogen.



**Abb. 40:** Reaktionsschema der enantioselektiven Sulfoxidation von Thioanisol mit Wasserstoffperoxid.

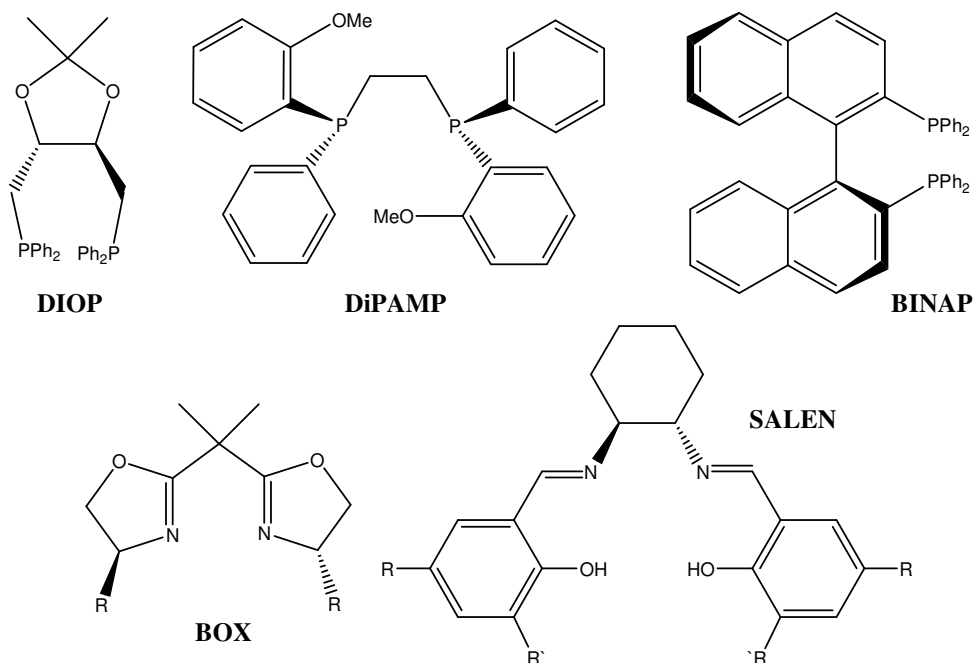
Erste Ergebnisse zeigen, dass eine Übertragung der Chiralität vom Zuckerliganden auf das Substrat möglich ist. Bisher konnten Enantiomerenüberschüsse von bis zu 25% erreicht werden. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen, wie beispielsweise Umsetzung bei niedrigerer Temperatur, können diese Ergebnisse vermutlich noch verbessert werden.

## 4 Diamide von On- und Uronsäuren

### 4.1 Einführung

Für die enantioselektive Katalyse wurden bereits zahlreiche Liganden entwickelt und ihre Anzahl wächst stetig weiter. Aber nur wenige Chelatoren sind in mehreren metallvermittelten Reaktionen aktiv und zeigen in allen diesen Reaktionen eine hohe Enantioselektivität. Viele dieser so genannten "privilegierten Liganden" haben eine  $C_2$ -Symmetrie.<sup>[108, 109]</sup> Entwickelt wurde das Konzept der  $C_2$ -symmetrischen Liganden 1971 von Kagan, der mit DIOP (siehe Abb. 41) die ersten  $C_2$ -symmetrischen Liganden für asymmetrische Katalysen publizierte.<sup>[110, 111]</sup>

Die Vorteile  $C_2$ -symmetrischer Chelatoren gegenüber asymmetrischen sind vor allem in der geringeren Anzahl isomerer Metallkomplexe zu suchen. Außerdem ergeben sich so weniger Möglichkeiten für die Bildung von Katalysator-Substrat-Komplexen. Konkurrierende, möglicherweise weniger selektive Reaktionswege können so von vorneherein ausgeschlossen werden. Auch mechanistische Betrachtungen fallen leichter, wenn eine geringere Anzahl von Intermediaten in Betracht gezogen werden muss.<sup>[109, 110]</sup>



**Abb. 41:** Ausgewählte Vertreter  $C_2$ -symmetrischer Liganden für asymmetrische Katalysen.<sup>[109, 112]</sup>

Basierend auf den Überlegungen von Kagan wurden in den folgenden Jahren zahlreiche  $C_2$ -symmetrische Liganden entwickelt. Einige der bekanntesten Beispiele sind in Abbildung

41 zu sehen. Das anhand von Diphosphinen entwickelte Konzept wurde dabei erfolgreich auf Chelatoren mit anderen Donoratomen, wie Stickstoff oder Sauerstoff übertragen. Neben den abgebildeten Bisoxazolinen (BOX) und Diiminen wie SALEN gibt es auch zahlreiche Diamidliganden, deren Übergangsmetallkomplexe verschiedene asymmetrische Reaktionen katalysieren.<sup>[112-118]</sup>

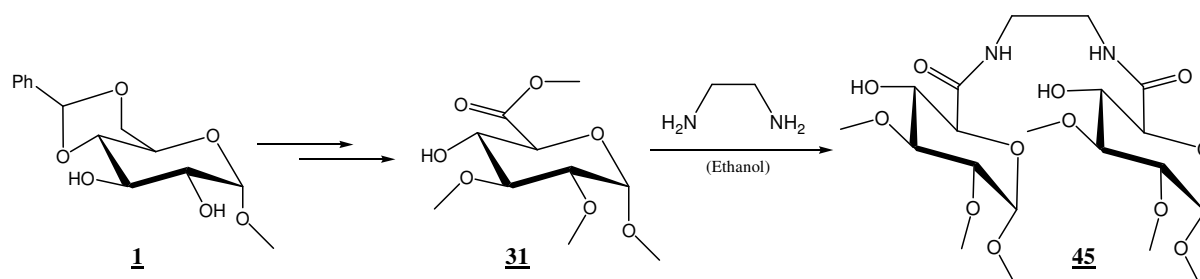
C<sub>2</sub>-symmetrische Diphosphinliganden auf der Basis von Kohlenhydraten sind von Claver et al. entwickelt und erfolgreich in metallvermittelten Reaktionen eingesetzt worden.<sup>[4, 19, 27]</sup>

Auch kohlenhydratbasierte, C<sub>2</sub>-symmetrische Diamine und Diimine sind bereits als effektive Katalysatoren in enantioselektiven Reaktionen bekannt.<sup>[42, 59, 60]</sup> C<sub>2</sub>-symmetrische Diamide auf Kohlenhydratbasis wurden bisher jedoch nicht publiziert.

Im Mittelpunkt dieses Teils der vorliegenden Arbeit steht die Synthese kohlenhydratbasierter, C<sub>2</sub>-symmetrischer Diamidliganden ausgehend von kommerziell erhältlichen Monosacchariden. Die hergestellten Chelatoren sollen zu ihren Kupfer(II)- Kobalt(III)- und Mangan(III)-Komplexen umgesetzt und diese anschließend charakterisiert werden.

## 4.2 Synthese der Liganden

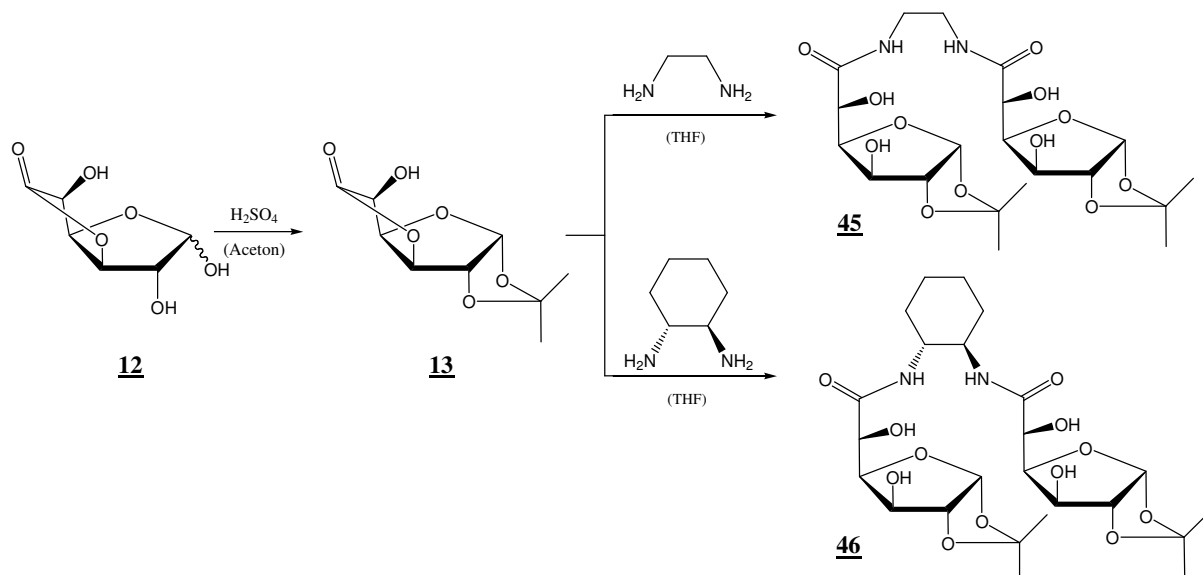
Aufbauend auf die in Kapitel 3.2 beschriebenen Synthesestrategien lassen sich auch Diamide von On- und Uronsäuren einfach und effektiv herstellen. Der für verschiedene Zucker erläuterte Reaktionsweg kann bis zur Herstellung der Methylester bzw. des funktionalisierten Lactons beibehalten werden. Setzt man diese nun anstelle von Hydrazinhydrat mit 1,2-Diaminoethan oder *trans*-1,2-Diaminocyclohexan um, kommt es zur Bildung der Diamide (siehe Abb. 42).



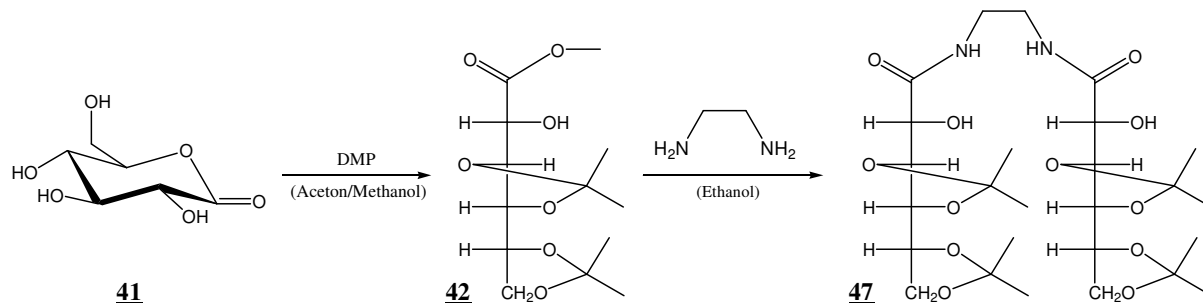
**Abb. 42:** Synthese von *N,N'*-Ethan-1,2-diyl-bis(1,2,3-tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranuronsäureamid) (**44**) ausgehend von Methyl-4,6-*O*-benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosid **1**.

Abbildung 43 zeigt das Reaktionsschema zur Herstellung von *N,N'*-Ethan-1,2-diyl-bis(1,2-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranuronsäureamid) (**45**) und *N,N'*-*trans*-Cyclohexan-1,2-diyl-

bis(1,2-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranuronsäureamid) (**46**). Die Synthese von *N,N'*-Ethan-1,2-diyl-bis(3,4;5,6-di-*O*-isopropyliden-D-gluconsäureamid) **47** ist in Abbildung 44 dargestellt.



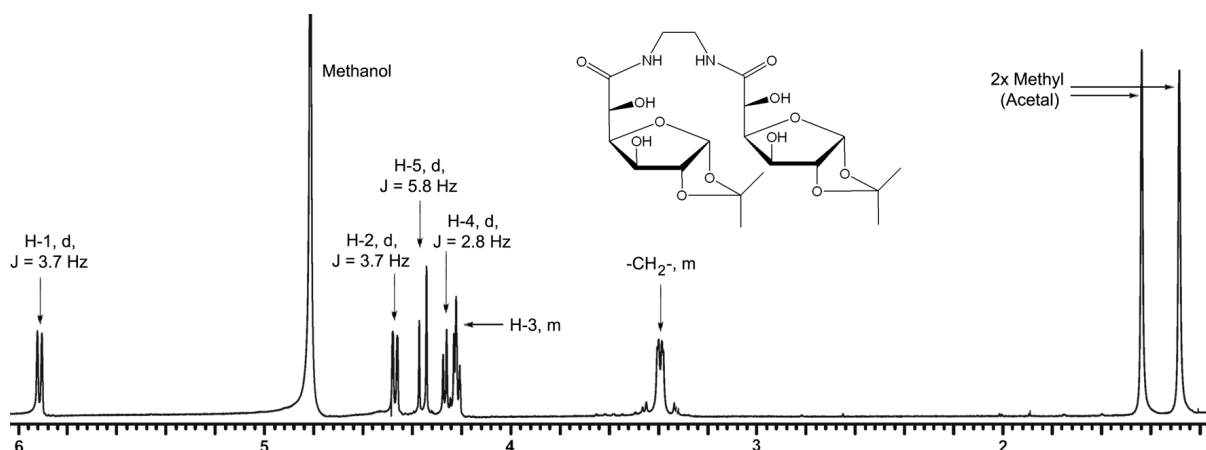
**Abb. 43:** Syntheseweg zur Herstellung von *N,N'*-Ethan-1,2-diyl-bis(1,2-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranuronsäureamid) **45** und *N,N'*-trans-Cyclohexan-1,2-diyl-bis(1,2-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranuronsäureamid) **46** ausgehend von Glucuronsäure- $\gamma$ -lacton **12**.



**Abb. 44:** Reaktionsschema zur Herstellung von *N,N'*-Ethan-1,2-diyl-bis(3,4;5,6-di-*O*-isopropyliden-D-gluconsäureamid) **47** ausgehend von Gluconsäure- $\delta$ -lacton **41**.

Die abgebildeten Synthesewege erlauben die Herstellung neuartiger Chelatoren auf der Basis von Kohlenhydraten ausgehend von kommerziell erhältlichen Monosacchariden. Die Synthese von **45**, **46** und **47** gelingt in nur zwei Stufen.

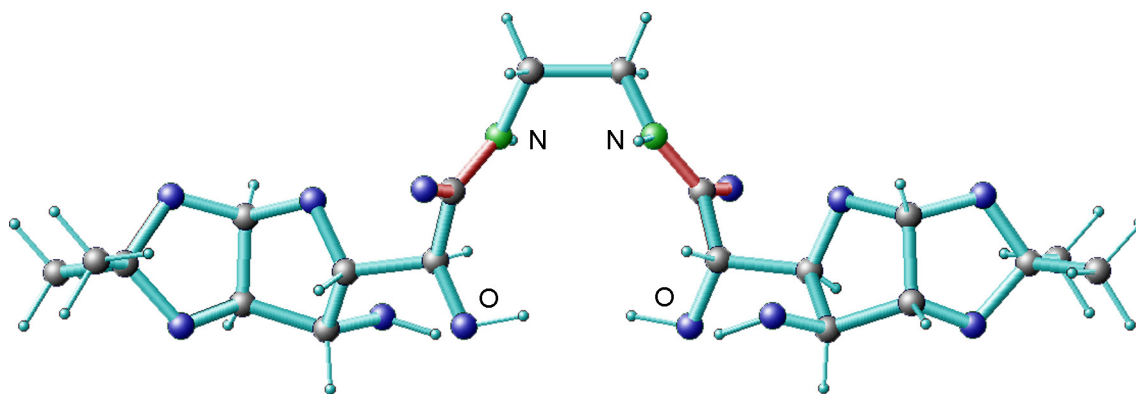
Die Charakterisierung der Chelatoren erfolgte mittels Kernresonanzspektroskopie, Schwingungsspektroskopie und Elementaranalyse. Abbildung 45 zeigt exemplarisch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von *N,N'*-Ethan-1,2-diyl-bis(1,2-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranuronsäureamid) (**45**).



**Abb. 45:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *N,N'*-Ethan-1,2-diyl-bis(1,2-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucufuranuronsäureamid) (**45**).

Das Signal des Protons am C-1 des Kohlenhydratgerüsts ist zu 5.91 ppm verschoben und koppelt mit H-2, dessen Signal bei 4.56 ppm zu finden ist, mit 3.7 Hz. Die Signale von H-5 und H-4 liegen jeweils als Dublett bei 4.35 und 4.26 ppm, H-3 als Multipllett bei 4.21 ppm. Die Signale der Protonen der Methyleneinheit des Diamins sind zu 3.39 ppm verschoben. Bei 1.28 und 1.44 liegen die Signale des Isopropylidenacetals als zwei Singulets.

Von **45** konnten röntgenfähige Einkristalle erhalten werden. Die resultierende Struktur ist in Abbildung 46 zu sehen.



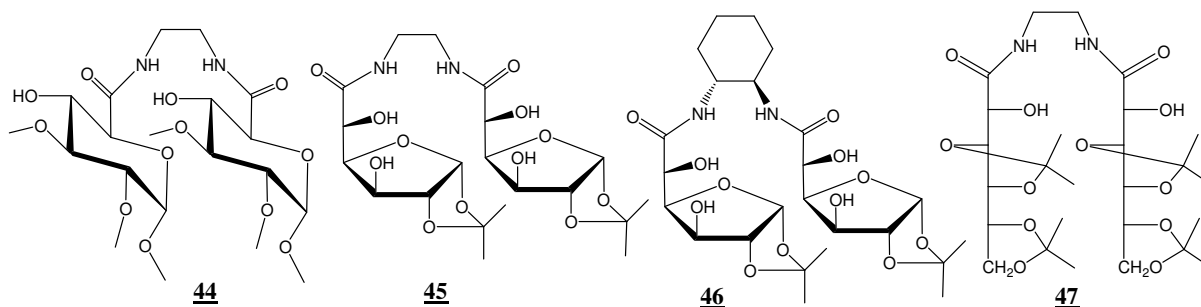
**Abb. 46:** Röntgenkristallstruktur von *N,N'*-Ethan-1,2-diyl-bis(1,2-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucufuranuronsäureamid) (**45**).

Im Zentrum des  $\text{C}_2$ -symmetrischen Moleküls befindet sich die Chelatrinne des Liganden, bestehend aus den 2 Aminogruppen der Ethylendiamineinheit und den Hydroxylgruppen am C-5 der Zuckerreste. Der N-N-Abstand beträgt 2.912 Å, die Hydroxylgruppen sind 3.756 Å voneinander entfernt. Weitere Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle A9 im Anhang aufgeführt.

### 4.3 Übergangsmetallkomplexe der Diamidliganden

Die dargestellten Diamidliganden wurden zu ihren Cu(II)-, Co(III)- und Mn(III)-Komplexen umgesetzt. Die Synthese der Übergangsmetallkomplexe erfolgte wie in Kapitel 2.4 beschrieben in wasserfreiem Methanol mit äquimolaren Mengen Ligand und Metall(II)acetat bei Raumtemperatur. Kobalt und Mangan wurden dabei durch Luftsauerstoff zu Co(III) bzw. Mn(III) oxidiert. Die Komplexbildung konnte anhand einer Farbänderung der Reaktionslösung beobachtet werden und war nach maximal 72 Stunden beendet. Die gebildeten Komplexe wurden säulenchromatographisch gereinigt und mittels IR, UV/VIS und MS charakterisiert, wobei die DEI-Massenspektren der Koordinationsverbindungen keine Aussagen über die Komplexzusammensetzung liefern, da lediglich Ligandfragmente zu finden sind. Röntgenfähige Einkristalle konnten von keinem der Komplexe erhalten werden.

Die dargestellten Diamidliganden besitzen neben den zwei Stickstoffdonoren der Amidfunktion zwei freie Hydroxylgruppen am Zuckergerüst. Sie können demnach formal als vierzählige Liganden mit einer [ONNO]-Chelatange angesehen werden (siehe Abb. 46 und 47).



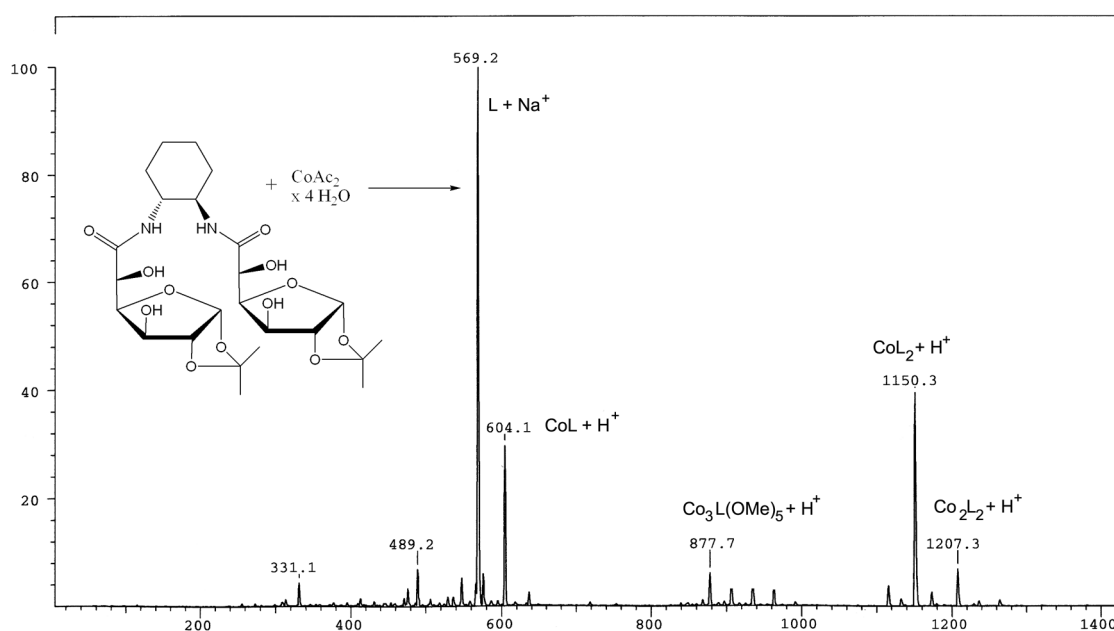
**Abb. 47:** Übersicht über die synthetisierten kohlenhydratbasierten Diamidliganden.

Bei der Synthese der Koordinationsverbindungen fällt auf, dass die Metallionenkomplexierung mit den Diamidliganden verhältnismäßig lange dauert. Während bei den Aminosacchridderivaten und den kohlenhydratbasierten Salicylidenhydraziden die Komplexbildung nach wenigen Minuten abgeschlossen ist, kann bei der Umsetzung der Diamide eine Farbänderung der Reaktionslösung oft erst nach mehreren Stunden beobachtet werden. Ein Grund dafür ist in der elektronenziehenden Wirkung der Carbonylgruppe zu finden, die zu einer Verringerung der Donorstärke der Stickstoffatome führt.

Die gebildeten Komplexe sind im Fall der Kobalt- und Manganverbindungen dennoch stabil. Allerdings wurde an Lösungen der Kupferkomplexe nach einigen Tagen eine Zersetzung der

Koordinationsverbindung beobachtet. Es empfiehlt sich deshalb, sie als Feststoffe zu lagern. Die geringe Stabilität der Kupferkomplexe kann durch den großen Radius des Cu(II)-Ions erklärt werden. Mit  $0.87 \text{ \AA}$  beansprucht es wesentlich mehr Platz als die Co(III)- und Mn(III)-Ionen ( $0.685\text{-}0.75 \text{ \AA}$  bzw.  $0.72\text{-}0.785 \text{ \AA}$ ), was aufgrund der räumlichen Begrenzung der [ONNO]-Chelatnase zu einer Instabilität der Koordinationsverbindungen führen kann.<sup>[119]</sup>

Obwohl man von den vierzähligen Chelatoren ausschließlich Komplexe mit der Zusammensetzung ML erwarten würde, belegen die Massenspektren aller Koordinationsverbindungen auch die Bildung höherer Oligomere (siehe Abb. 48).



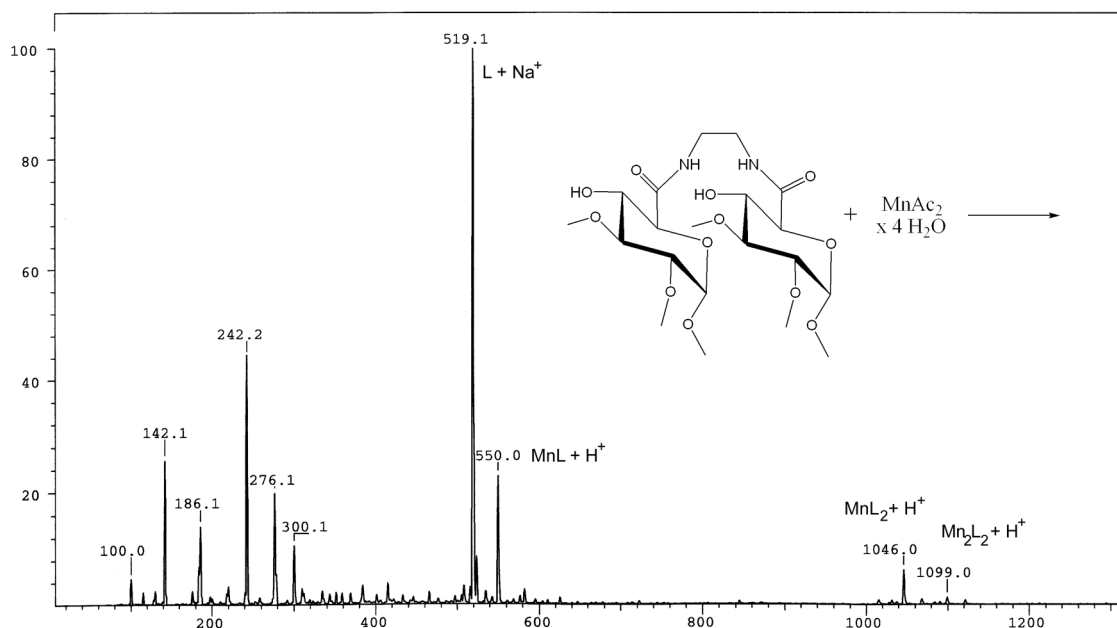
**Abb. 48:** Massenspektrum des Kobalt(III)-Komplexes von *N,N'*-*trans*-Cyclohexan-1,2-diylbis(1,2-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranuronsäureamid) **46**.

Eine Betrachtung der Koordinationspolyeder, die im Falle einer Metallionenkomplexierung durch die [ONNO]-Chelatnase gebildet würden, liefert eine mögliche Erklärung. Da sich die freie Hydroxylgruppe des Zuckers bei den furanoiden und offenkettigen Diamidliganden **45**, **46** und **47** in  $\alpha$ -Position zum Amid befindet, wäre das Metallion koordinativ in drei aneinander liegende Fünfringe eingebunden. Solche Systeme sind sehr gespannt und deshalb nicht sehr stabil. Es kommt daher vermehrt zur Bildung von dimeren Komplexen und solchen mit der Zusammensetzung  $ML_2$ , in denen nicht alle der vier Donoren eines Liganden koordinieren.

Das pyranoide Diamid **44** besitzt eine freie Hydroxylgruppe  $\beta$ -ständig zum Amid. Es käme also im Komplex nicht zu einer solchen gespannten 5,5,5-, sondern zu einer 6,5,6-



Ringanordnung. Die Metallionenkomplexierung durch die [ONNO]-Donortasche der Liganden sollte also wesentlich stabiler sein. Allerdings verläuft die Komplexbildung hier besonders langsam und die Massenspektren der gebildeten Komplexe belegen ebenfalls die Bildung dimerer Komplexe und solcher mit der Zusammensetzung  $MnL_2$  (siehe Abb. 49). Offensichtlich ist das System nicht flexibel genug für eine stabile Metallionenkomplexierung durch die [ONNO]-Chelatzange, da die freie Hydroxylgruppe direkt an den starren Pyranosering gebunden ist.



**Abb. 49:** Massenspektrum des Mangan(III)-Komplexes von *N,N'*-Ethan-1,2-diyl-bis(1,2,3-tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranuronsäureamid) **44**.

Die Massenspektren der Diamidkomplexe zeichnen sich durch einen Peak mit hoher Intensität aus, der dem freien Ligand zugeordnet werden kann. Die Peaks des Komplexes und der Komplexfragmente sind verhältnismäßig klein (siehe Abb. 48, 49). Da die Substanzen als reine Stoffe zur Analytik gegeben wurden, kann man davon ausgehen, dass sie sich während des Ionisierungsvorganges teilweise zersetzen. Sie sind offensichtlich weniger stabil als die Komplexe der Aminosaccharidderivate und der Salicylidenhydrazide, in deren Massenspektren kein freier Ligand zu detektieren ist.

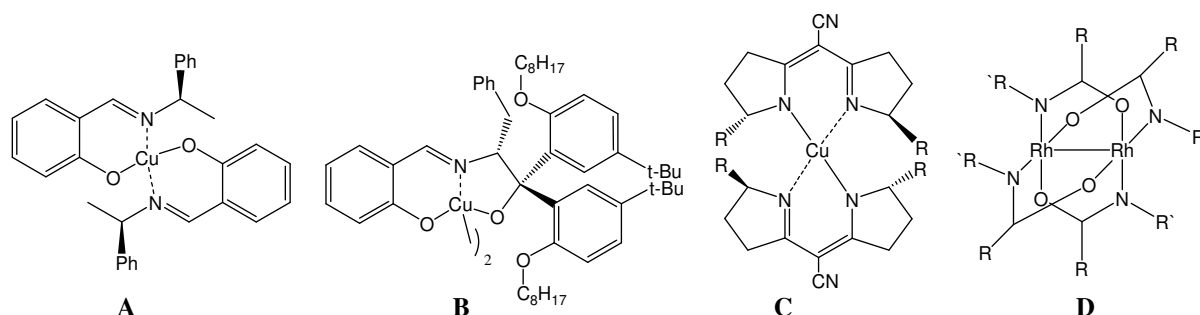
Neben den diskutierten sterischen Gründen und der durch die elektronenziehende Wirkung der Carbonylgruppe herabgesetzten Donorstärke der Stickstoffatome spielt auch die Größe der eingesetzten Metallionen eine entscheidende Rolle für die Stabilität der Komplexe. Metalle mit geringem Ionenradius, wie zum Beispiel Titan(IV) oder Nickel(II) (Ionenradius

von 0.56 Å bzw. 0.63 Å)<sup>[119]</sup> sollten stabilere Komplexe mit diesen Diamidliganden bilden. Komplexe dieser Metallionen mit vergleichbaren Liganden wurden auch schon erfolgreich für asymmetrische Katalysen eingesetzt. Die Titan(IV)-Komplexe sollten sich zum Beispiel zur enantioselektiven katalytischen Addition von Diethylzink an Aldehyde eignen.<sup>[120]</sup>

## 5 Asymmetrische Cyclopropanierung von Styren

### 5.1 Einführung

1966 publizierten Nozaki et al. das erste Beispiel für eine asymmetrische Katalyse, also die Übertragung der Chiralität von einem chiralen Übergangsmetallkomplex auf ein prochirales Substrat.<sup>[121]</sup> Es handelte sich dabei um die asymmetrische Cyclopropanierung von Styren mit Ethyldiazoacetat, katalysiert durch einen chiralen Cu(II)-Salicylaldiminkomplex (Verbindung A in Abb. 50). Die Umsetzung zum Produkt gelang mit einem Enantiomerenüberschuß von 6%. Damit bildete diese Arbeit die Grundlage der Entwicklungen auf dem Gebiet der asymmetrischen Katalyse.<sup>[122, 123]</sup> Eine wesentlich höhere Enantio- und Diastereoselektivität bei der Cyclopropanierung von Olefinen erreichten 1975 Aratani et al. mit Kupferkomplexen Schiffscher Basen, die durch Kondensation von Salicylaldehyd mit aminosäurebasierten Aminoalkoholen entstehen (B in Abb. 50). Die von ihnen entwickelten Komplexe erzielten bis zu 92% ee und fanden bereits in den 1980ern Anwendung in der industriellen Herstellung von chiralen Cyclopropanderivaten.<sup>[122, 124, 125]</sup>



**Abb. 50:** Beispiele für Katalysatoren zur enantioselektiven Cyclopropanierung von Olefinen.<sup>[122]</sup>

Pfaltz et al. veröffentlichten 1986 erstmals C<sub>2</sub>-symmetrische Kupfer-Semicorrin-Komplexe als Katalysatoren für die asymmetrische Cyclopropanierung von Olefinen (Abb. 50, C). Auch die davon abgeleiteten, in Kapitel 4.1 bereits erwähnten Bisoxazolinkomplexe sind bedeutende Katalysatoren für diese Reaktion. Beide Katalysatorarten erreichen eine Selektivität von über 90% ee.<sup>[122, 126]</sup>

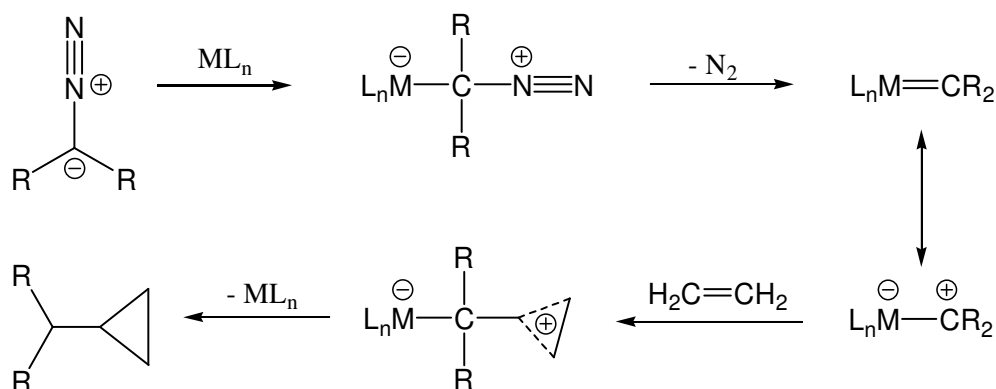
Neben Kupferkomplexen verschiedener chiraler Liganden kommen heute auch verstärkt Dirhodiumkomplexe mit Carboxylat- oder Carboxamidatliganden als Katalysatoren für die asymmetrische Cyclopropanierung zum Einsatz (Abb. 50, D). Aber auch Komplexe anderer Metallionen wie Ruthenium(II) oder Kobalt(III) werden für die asymmetrische Cyclopropanierung angewendet.<sup>[122, 123, 127, 128]</sup>

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte geprüft werden, ob mit den hergestellten Aminosaccharidderivaten, kohlenhydratbasierten Salicylidenhydraziden und  $C_2$ -symmetrischen Diamidliganden eine Übertragung der Chiralität vom Metallkomplex auf ein prochirales Substrat möglich ist.

Die große strukturelle Vielfalt der aus der Literatur bekannten Cyclopropanierungskatalysatoren legt nahe, dass diese Reaktion ebenfalls durch Komplexe der hier vorgestellten kohlenhydratbasierten Liganden katalysiert werden kann. Auch Komplexe mit ähnlichen Strukturmotiven (Kupfer(II)-Komplexe von Salicylaldiminen und  $C_2$ -symmetrischen Liganden) sind bereits als effektive Katalysatoren bekannt. Die asymmetrische Cyclopropanierung von Olefinen scheint daher als Testreaktion gut geeignet.

## 5.2 Mechanistische Betrachtung der Cyclopropanierung mit Diazoverbindungen

Bei der Cyclopropanierungsreaktion findet die Addition eines Carbens auf eine Doppelbindung statt. Da Carbene in der Regel nur als reaktive Zwischenstufen auftreten, müssen sie in situ hergestellt werden. Eine wichtige Methode zur Erzeugung von Carbenen ist die katalytische Spaltung von Diazoverbindungen. Ethyldiazoacetat wird besonders häufig zur Darstellung von Carbenen eingesetzt, aber auch andere Diazoacetatester und -amide werden verwendet.<sup>[128]</sup> Der in Abbildung 51 dargestellte Mechanismus der Zersetzung von Diazoverbindungen durch Übergangsmetallkomplexe wurde 1952 von Yates vorgeschlagen.<sup>[122, 129]</sup>



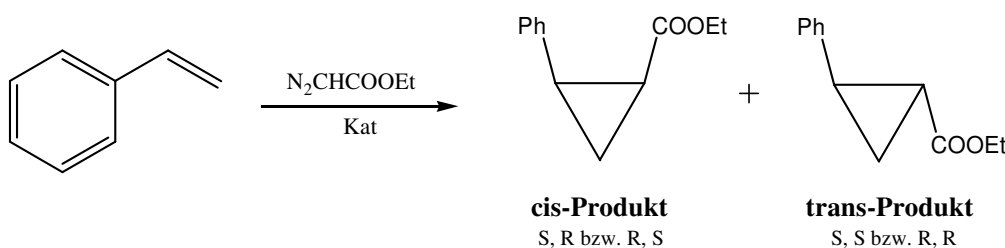
**Abb. 51:** Mechanismus der Zersetzung von Diazoverbindungen durch einen Übergangsmetallkomplex.<sup>[122, 129]</sup>

Die Reaktion beginnt mit einem nucleophilen Angriff der Diazoverbindung auf den Metallkomplex. Dadurch wird der Stickstoff aus der Verbindung verdrängt. Das durch das

Metall stabilisierte Carben kann nun mit dem Olefin reagieren und setzt die katalytische Spezies wieder frei. Die Enantioselektivität der Reaktion wird durch einen chiralen Liganden am Metallzentrum gesteuert.

1973 zeigten Salomon und Kochi, dass die katalytisch aktive Spezies bei der Spaltung von Diazoverbindungen durch Kupferkomplexe Cu(I) und nicht das häufig eingesetzte Cu(II) ist. Cu(II) kann jedoch in situ durch Reduktion durch die Diazoverbindung oder Phenylhydrazin erzeugt werden.<sup>[122, 122]</sup>

Im Gegensatz zu anderen asymmetrischen Reaktionen, wie der Epoxydierung oder der Aziridinbildung, entstehen bei der asymmetrischen Cyclopropanierung vier Stereoisomere (Abb. 52). Neben der Enantioselektivität spielt hier also auch die Diastereoselektivität eine entscheidende Rolle.



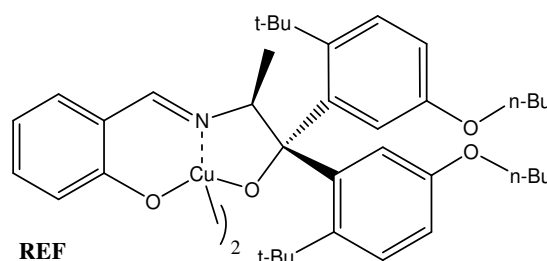
**Abb. 52:** Asymmetrische Cyclopropanierung von Styren mit Ethyldiazoacetat.

Diese ist nicht nur durch die Art des chiralen Liganden beeinflussbar. Auch die Wahl unterschiedlicher Reste an der Diazoverbindung wirkt sich auf die Diastereoselektivität aus. Es hat sich beispielsweise gezeigt, dass sterisch anspruchsvolle Diazoester die Bildung des trans-Isomers begünstigen.<sup>[123]</sup>

## 5.2 Asymmetrische Cyclopropanierung mit den Cu(II)-Komplexen der Aminosaccharidderivate, kohlenhydratbasierten Salicylidenhydrazide und Diamide von On- und Uronsäuren

Für erste Untersuchungen zur katalytischen Aktivität ist es sinnvoll, zunächst ein einfaches, in der Literatur bekanntes Substrat zu wählen. Eine besonders häufig publizierte Reaktion ist die katalytische Cyclopropanierung von Styren mit Ethyldiazoacetat (siehe Abb. 52). Diese Reaktion wurde deshalb auch für die Untersuchungen der in dieser Arbeit beschriebenen Kohlenhydratliganden ausgewählt.

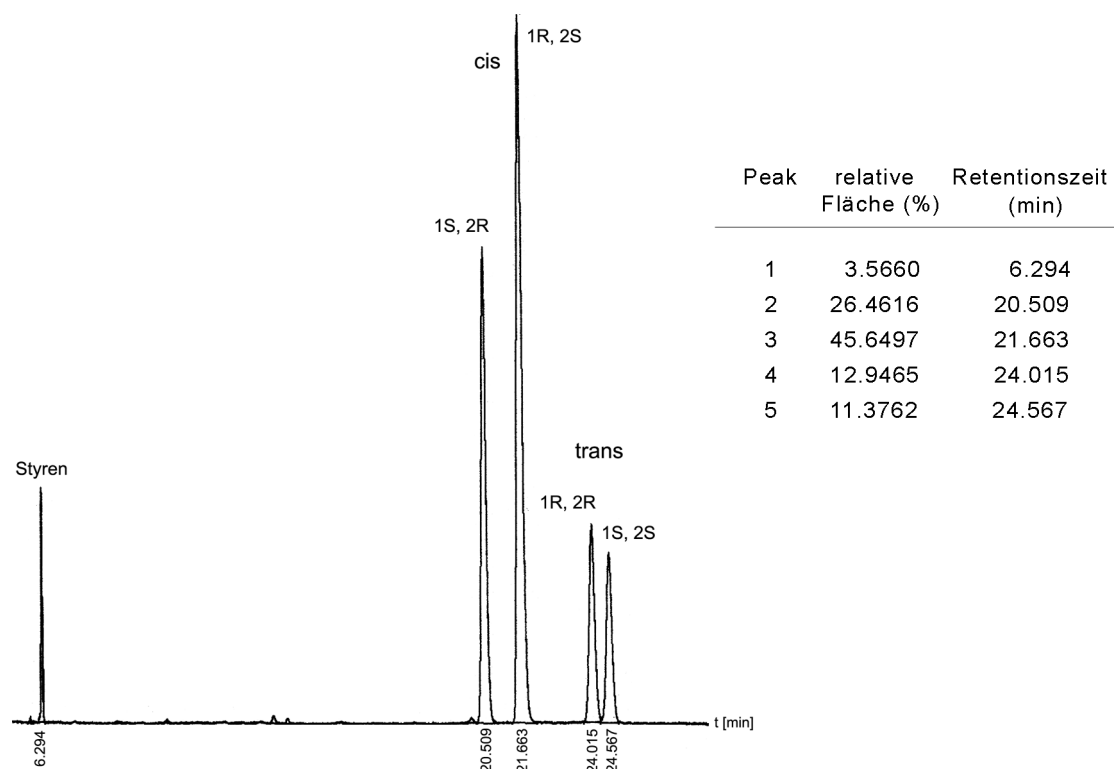
Da es für die asymmetrische Cyclopropanierung keinen Standardkatalysator gibt, wurde zunächst ein Beispiel aus der Literatur als Referenz gewählt. Dieser Komplex ist in Abb. 53 dargestellt und wird im Folgenden als **REF** bezeichnet.<sup>[130]</sup> Es handelt sich dabei um einen Kupfer(II)-Schiffbasenkomplex abgeleitet von L-Alanin.



**Abb. 53:** Referenzkatalysator.<sup>[130]</sup>

Die Cyclopropanierung wurde in wasserfreiem 1,2-Dichlorethan mit 0.01 mmol des jeweiligen Kupferkomplexes durchgeführt. Dieser wurde durch die Zugabe einiger Tropfen einer Ethyldiazoacetatlösung bei 80°C aktiviert, das heißt, die aktive Cu(I)-Spezies wurde durch Reduktion mit der Diazoverbindung hergestellt. Die Zugabe der restlichen Ethyldiazoacetatlösung und die 20-stündige Umsetzung wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Bestimmung der Enantio- und Diastereoselektivität erfolgte gaschromatographisch mit einer chiralen Säule. Abbildung 54 zeigt ein solches Chromatogramm.

Die Enantio- und Diastereoselektivität der Produkte wurde durch Auswertung der Peakflächen bestimmt. Zur Sicherung der Ergebnisse wurden die Werte dreifach bestimmt. Die Mittelwerte dieser Dreifachbestimmung sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Da die Differenz der Peakflächen bei Komplexen mit unter 1% ee im Fehlerbereich des GC liegt, können nur Verbindungen mit über 1% ee als nicht racemisch angesehen werden (in Tabelle 3 schwarz, Racemate sind grau dargestellt).



**Abb. 54:** Gaschromatogramm des Produktgemisches der Cyclopropanierung von Styren mit Ethyldiazoacetat.

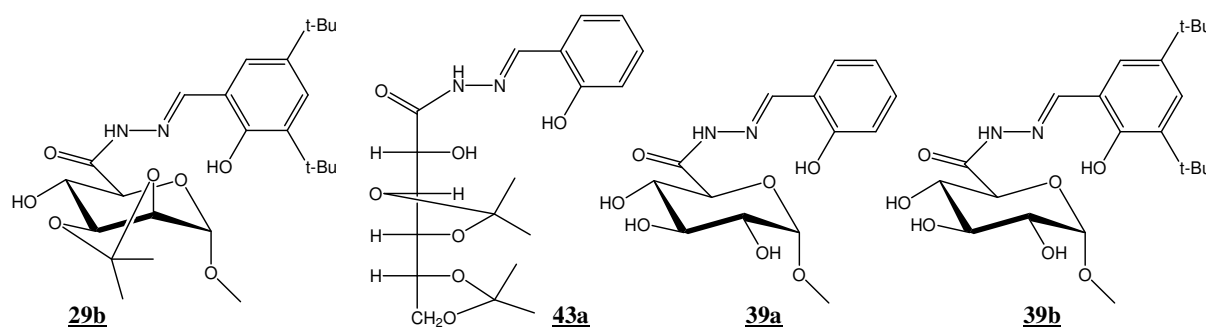
**Tabelle 3:** Enantio- und Diastereoselektivität bei der asymmetrischen Cyclopropanierung von Styren mit Ethyldiazoacetat, geordnet nach Substanzklassen der Liganden.

Kat	cis/trans [%]	ee(cis) [%]	ee(trans) [%]	Kat	cis/trans [%]	ee(cis) [%]	ee(trans) [%]
<b><u>6a(Cu)</u></b>	26.3/73.7	0.1	1.7	<b><u>19b(Cu)</u></b>	33.4/66.6	0.8	0.4
<b><u>6b(Cu)</u></b>	31.5/68.5	1.0	1.4	<b><u>19c(Cu)</u></b>	31.6/68.4	0.2	0.5
<b><u>6c(Cu)</u></b>	28.8/71.2	1.8	1.6	<b><u>25a(Cu)</u></b>	26.2/73.8	0.4	0.1
<b><u>11a(Cu)</u></b>	27.4/72.6	1.2	0.5	<b><u>25b(Cu)</u></b>	39.4/60.6	0.3	0.8
<b><u>11b(Cu)</u></b>	29.1/70.9	0.3	1.2	<b><u>25c(Cu)</u></b>	38.5/61.5	0.6	0.3
<b><u>11c(Cu)</u></b>	31.9/68.1	0.6	0.1				
<b><u>29a(Cu)</u></b>	32.4/67.6	2.8	0.7	<b><u>39a(Cu)</u></b>	31.7/68.3	3.7	3.6
<b><u>29b(Cu)</u></b>	74.5/25.5	26.5	6.2	<b><u>39b(Cu)</u></b>	33.9/66.1	4.0	3.7
<b><u>32a(Cu)</u></b>	31.2/68.8	0.4	0.4	<b><u>40a(Cu)</u></b>	47.4/52.6	3.3	1.4
<b><u>32b(Cu)</u></b>	59.2/40.8	1.4	2.3	<b><u>40b(Cu)</u></b>	36.9/63.1	0.5	2.7
<b><u>37a(Cu)</u></b>	19.2/80.8	0.9	2.5	<b><u>43a(Cu)</u></b>	65.5/34.5	16.2	1.0
<b><u>37b(Cu)</u></b>	31.5/68.5	0.5	1.8	<b><u>43b(Cu)</u></b>	39.9/60.1	0.2	0.0

Kat	cis/trans [%]	ee(cis) [%]	ee(trans) [%]	Kat	cis/trans [%]	ee(cis) [%]	ee(trans) [%]
<b>44(Cu)</b>	32.0/68.0	0.3	0.1	<b>CuAc<sub>2</sub></b>	34.2/65.6	0.0	0.0
<b>45(Cu)</b>	31.8/68.2	0.7	0.2	<b>REF</b>	10.8/89.2	79.2	70.7
<b>46(Cu)</b>	26.8/73.2	0.7	1.4	<b>REF*</b>	33.5/55.5	79.3	71.6
<b>47(Cu)</b>	22.3/77.7	1.0	0.4				

grau = Racemat; \* Literaturwert

Die Ergebnisse zeigen, dass mit vielen der Kupferkomplexe eine Übertragung der Chiralität zwar möglich ist, die erreichten ee-Werte jedoch größtenteils eher gering sind. Die besten Ergebnisse konnten mit den Komplexen **29b(Cu)** und **43a(Cu)** mit 26.5% ee bzw. 16.2% ee für die cis-Isomeren erzielt werden. Verhältnismäßig gute Enantiomerenüberschüsse erreichen auch die Komplexe **39a(Cu)** und **39b(Cu)** mit 3.5-4.0% ee für sowohl cis- als auch trans-Produkt. Die Liganden dieser vier Komplexe sind Abbildung 55 dargestellt.

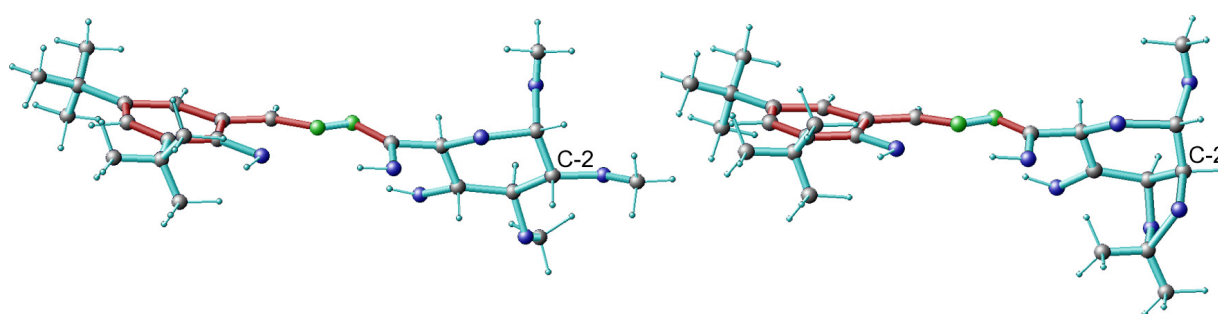


**Abb. 55:** Liganden der effektivsten Cyclopropanierungskatalysatoren.

Bei allen Liganden, deren Kupferkomplexe über 2% ee erreichen, handelt es sich um Salicylidenehydrazide. Die Metallionenkomplexierung erfolgt mit diesen Chelatoren wahrscheinlich nur über den [ONO]-Donorsatz der Salicylidenehydrazideinheit (siehe Kapitel 3.3). Eine zusätzliche Koordinierung des Metallions durch eine freie Hydroxylgruppe der Zuckerreste ist im Gegensatz zu den übrigen Substanzklassen sehr unwahrscheinlich. Das Saccharidgerüst ragt vermutlich frei in den Raum. Dadurch ist der häufig als wichtig erachtete Abstand des chiralen Zentrums zum Metallion verhältnismäßig groß. Aber das in sich starre Zuckergrundgerüst kann so das aktive Zentrum des Komplexes besser einseitig abschirmen, als wäre es durch seine freie Hydroxylgruppe direkt in die Metallionenkomplexierung mit eingebunden. Die chirale Induktion ist deshalb mit diesen Liganden am größten.



Eine besonders gute einseitige Abschirmung des aktiven Zentrums wird durch den Liganden des aktivsten Komplexes **29b** erreicht. Er unterscheidet sich von **32b** nur durch die Konfiguration der Hydroxylgruppe am C-2 und die Art der Schutzgruppe an OH-2 und OH-3. Die Hydroxylgruppe am C-2 ist im Glucosederivat **32b** äquatorial ausgerichtet und zeigt dadurch seitlich vom Pyranosering weg (siehe Abb. 56, links). Im Mannosederivat **29b** hingegen ist sie axial angeordnet und ragt so in den Raum unterhalb des Zuckerringes (in Abb. 56 rechts dargestellt). Das durch den [ONO]-Donorsatz koordinierte Metallion kann hier also wesentlich besser einseitig abgeschirmt werden, die katalytische Reaktion verläuft stärker asymmetrisch.



**Abb. 56:** Dreidimensionale Modelle der Liganden **29b** (links) und **32b** (rechts).

Die Kupferkomplexe der  $C_2$ -symmetrischen Diamidliganden erzielen die schlechtesten Ergebnisse. Lediglich mit **46(Cu)** wird ein Enantiomerenüberschuß außerhalb des Fehlerbereichs erreicht. Der Grund dafür ist in der in Kapitel 4.3 diskutierten Instabilität dieser Koordinationsverbindungen zu suchen.

Die pyranoiden Aminosaccharidderivate erzielen Enantiomerenüberschüsse von bis zu 1.8%, die furanoiden Derivate hingegen nur Werte innerhalb des Fehlerbereiches. Da mehrkernige Strukturen während der Aktivierung des Komplexes - also der in-situ-Herstellung der Kupfer(I)-Spezies - nicht erhalten werden,<sup>[122]</sup> können die strukturellen Unterschiede der Komplexe im Festkörper nicht direkt mit der erzielten Enantioselektivität in Verbindung gebracht werden.

Zwischen der Art der zuckergebundenen Reste und des erreichten Enantiomerenüberschusses lässt sich kein prinzipieller Zusammenhang feststellen. Während bei den 2,3-*O*-Isopropyliden-1-*O*-methyl- $\alpha$ -D-mannuronsäuresalicylidenhydraziden **29a** und **29b** das Di-*tert*-butylderivat deutlich bessere Ergebnisse liefert, erzielt bei den offenkettigen Glucosederivaten **43a** und **43b** der Komplex mit dem unsubstituierten Salicylaldehyd höhere Enantiomerenüberschüsse.

Mit dem Di-*tert*-butylderivat **43b** werden nur Racemate gebildet. Die Komplexe der verschiedenen Derivate von **39** hingegen liefern vergleichbare Enantiomerenüberschüsse.

Vergleicht man die cis/trans-Verhältnisse, die mit den verschiedenen Kupferkomplexen erzielt werden, fällt auf, dass viele der untersuchten Katalysatoren häufiger trans- als cis-Produkt bilden. Der Anteil der trans-Isomeren liegt mit Kupferacetat bei 65.6%, mit den meisten Kohlenhydrat-Kupferkomplexen zwischen 60 und 75%. Besonders hoch ist die Diastereoselektivität für das trans-Produkt mit den Katalysatoren **37a(Cu)** und **47(Cu)**, die erzielten Enantiomerenüberschüsse sind mit diesen Komplexen gering und liegen teilweise innerhalb der Fehlergrenzen der GC. Nur zwei der getesteten Katalysatoren, **29b(Cu)** und **43a(Cu)**, bewirken einen Überschuss der cis-Isomere. Mit diesen Komplexen wurde auch die höchste Enantioselektivität erreicht.

Die in dieser Arbeit bisher durchgeführten Untersuchungen zur katalytischen Aktivität der hergestellten Kohlenhydrat-Metallkomplexe beschränken sich auf eine Reaktion, die unter unveränderten Bedingungen durchgeführt wurde. Durch eine Optimierung der Reaktionsbedingungen, vor allem der Temperatur und des verwendeten Lösungsmittels, lässt sich die Selektivität dieser Reaktion sicherlich noch erhöhen. Auch durch den Einsatz sterisch anspruchsvollerer Substrate lässt sich die chirale Induktion vermutlich verstärken.

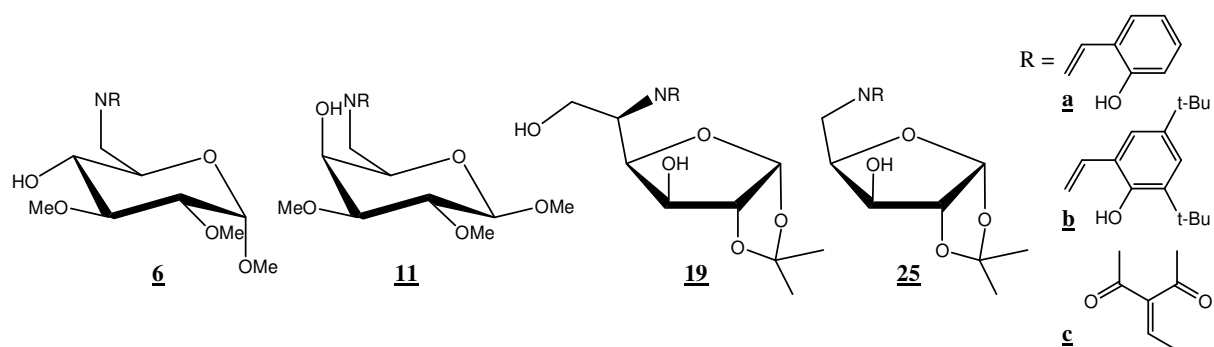
Die ersten Versuche zur enantioselektiven Sulfoxidation der Arbeitsgruppe Plass zeigen, dass auch in dieser Reaktion eine Übertragung der Chiralität auf ein prochirales Substrat möglich ist. Der Ligand des bisher aktivsten Komplexes **6b** bewirkt in der asymmetrischen Cyclopropanierung kaum eine chirale Induktion. Die für die asymmetrische Cyclopropanierung gefundenen Zusammenhänge zwischen Art des Liganden und Enantiomerenüberschuß sind demnach nicht allgemeingültig auf andere Reaktionen übertragbar.

Es bleibt also zu überprüfen, wie effektiv die hergestellten Liganden in anderen metallvermittelten enantioselektiven Reaktionen sind. Neben der Optimierung der Reaktionsbedingungen bei der asymmetrischen Cyclopropanierung sollten in weiterführenden Arbeiten beispielsweise die Mn(III)-Komplexe als Katalysatoren zur enantioselektiven Epoxydierung von Olefinen getestet werden. Die Ti(IV)-Komplexe der Diamidliganden wären als Katalysatoren für die asymmetrische Addition von Diethylzink an Aldehyde geeignet.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stand die Synthese neuartiger Chelatoren auf der Basis *N*-funktionalisierter Kohlenhydrate ausgehend von kommerziell erhältlichen Monosacchariden. Die Fähigkeit der erhaltenen Liganden zur Metallionenkomplexierung sollte anhand verschiedener Übergangsmetalle bewiesen und die gebildeten Komplexe untersucht werden.

Aufbauend auf die Arbeiten von M. Gottschaldt wurden zunächst vier Aminosaccharide hergestellt und diese mit 3-(Ethoxymethylen)pentan-2,4-dion zu (*N*-( $\beta$ -Ketoen)-funktionalisierten Aminosacchariden bzw. mit Salicylaldehyd und Di-*tert*-butylsalicylaldehyd zu den entsprechenden Schiffischen Basen umgesetzt (siehe Abb. 57).

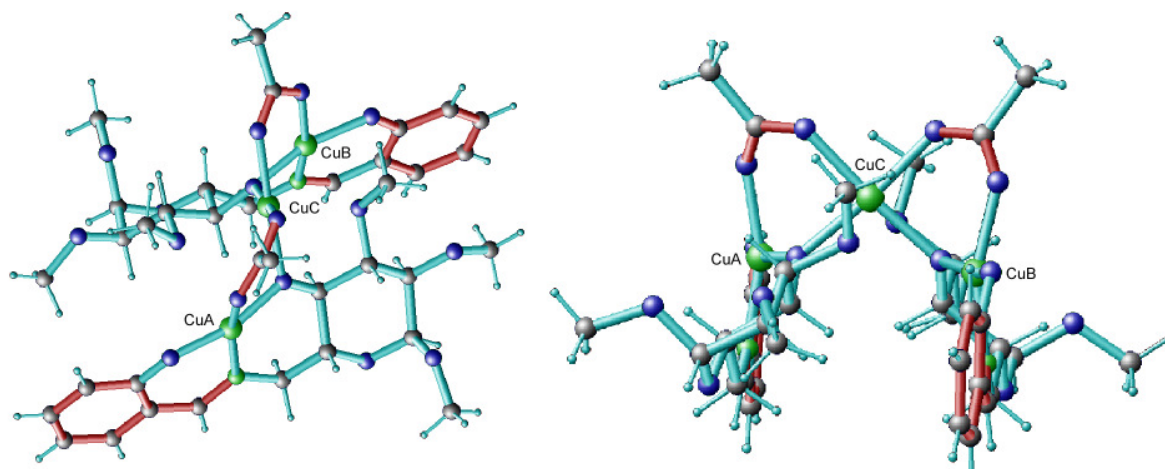


**Abb. 57:** Übersicht über die hergestellten Aminosaccharidderivate.

Die resultierenden Chelatoren, von denen sieben bisher unbekannt sind, wurden zu ihren Kupfer(II)-, Kobalt(III)- und Mangan(III)-Komplexen umgesetzt. Die dreizähligen Liganden bilden mit diesen Metallen mehrkernige Komplexe mit ungewöhnlichen Strukturen. Ausgehend von den furanoiden Glucose- und Xylolederivaten entstehen dimere Komplexe, wie anhand von Massenspektren und den Röntgenkristallstrukturen von **19c(Cu)**, **25b(Cu)** und **25c(Cu)** belegt werden kann. In jeder dieser drei Festkörperstrukturen ist das Kupferion in einen  $\text{Cu}_2\text{O}_2$ -Ring eingebunden, wie man ihn auch in zweikernigen Kupferproteinen wie Tyrosinase und Catecholoxidase finden kann.

Die pyranoiden Glucose- und Galactosederivate bilden im Gegensatz zu den Furanosederivaten verstärkt höhere Oligomere. Die Röntgenkristallstrukturen der Kupfer(II)-Komplexe von **6a**, **6b** und **6c** zeigen eine gefaltete, dreikernige Struktur, in der jeweils zwei mononukleare Einheiten durch ein Kupferacetatmolekül verbrückt sind (siehe Abb. 58). Ähnliche verbrückte Kupfer-Dreikern-Systeme sind auch in den aktiven Zentren einiger Multikupferenzyme wie Laccase oder Ascorbat-Oxidase zu finden. Am Beispiel von **6a**

konnte gezeigt werden, dass auch in Abwesenheit von Acetationen ein trimerer Komplex entsteht.



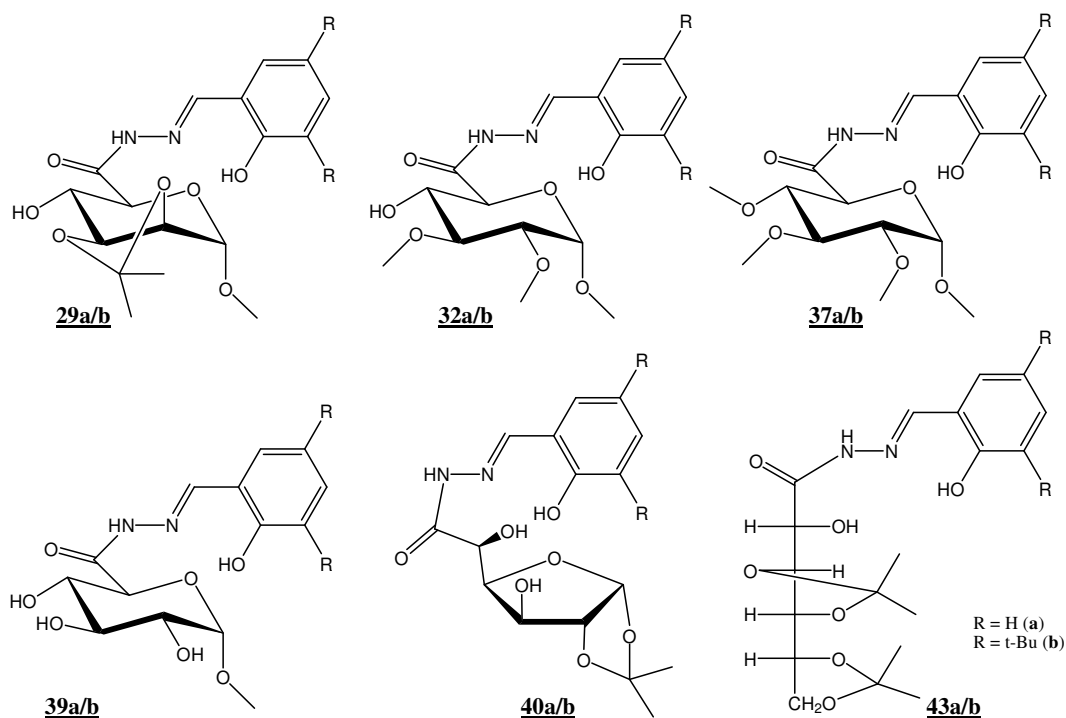
**Abb. 58:** Röntgenkristallstruktur des dreikernigen Komplexes Bis-(6-*N*-(salicyliden)amino-6-deoxy-1,2,3-tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranoso)-trikupfer(II) diacetat (**6a(Cu)**).

6-Amino-6-deoxy- $\alpha$ -D-glucopyranose- und 6-Amino-6-deoxy- $\beta$ -D-galactopyranosederivate mit dem gleichen Steuerfragment unterscheiden sich lediglich durch die Konfiguration der Hydroxylgruppe am C-4. Sie bilden Übergangsmetallkomplexe mit analoger Lösungsstruktur, wie anhand von Massenspektren belegt werden konnte.

Ein Vergleich aller gebildeten Komplexe der Aminosaccharidderivate zeigt, dass Liganden mit gleicher Konstitution und Konfiguration des Zuckers ähnliche Komplexstrukturen bilden. Hingegen zeigen Komplexe von Chelatoren aus unterschiedlichen Aminosacchariden mit dem gleichen *N*-Substituenten keine strukturelle Ähnlichkeit. Die Komplexstruktur wird also maßgeblich durch die Konstitution und Konfiguration des zugrunde liegenden Kohlenhydrates und weniger durch die Art und Struktur des Stickstoffsubstituenten beeinflusst.

Ein weiterer Ligandtyp, der im Rahmen dieser Arbeit beschrieben wurde, sind die kohlenhydratbasierten Salicylidenhydrazide. Diese Substanzklasse war bisher nicht bekannt. Für ihre Herstellung wurde ein einfaches Synthesekonzept entwickelt, das auf zahlreiche kommerziell erhältliche Monosaccharide anwendbar ist.

Um eine möglichst große strukturelle Vielfalt der Liganden zu gewährleisten, wurden sowohl verschiedene pyranoiden, als auch offenkettigen und furanoiden Salicylidenhydrazide hergestellt. Eine zusätzliche Variation der sterischen und elektronischen Eigenschaften gelang durch die Wahl verschiedener Salicylaldehydderivate. Die 12 hergestellten Salicylidenhydrazide (siehe Abb. 59) wurden zu ihren Kupfer(II)-, Kobalt(III)- und Mangan(III)-Komplexen umgesetzt.

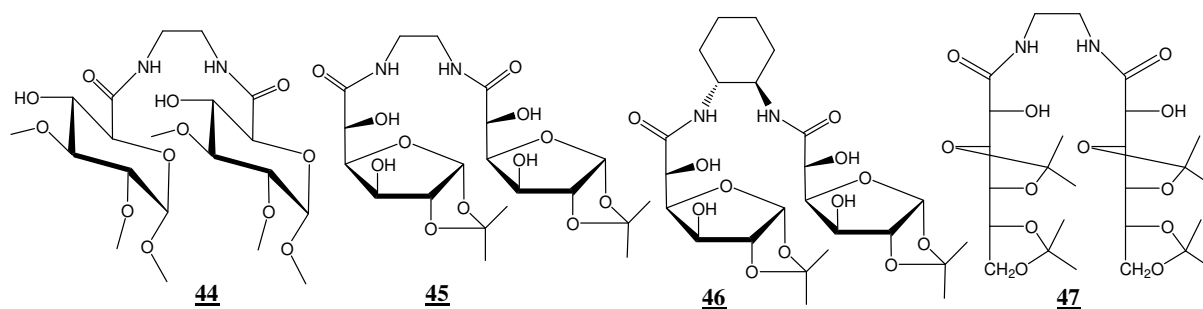


**Abb. 59:** Übersicht über die hergestellten kohlenhydratbasierten Salicylidenehydrazide.

Mittels Schwingungsspektroskopie konnte bewiesen werden, dass die Liganden im Übergangsmetallkomplex in einer zum Hydrazid tautomeren Iminolat-Struktur vorliegen. Die Metallionenkomplexierung erfolgt offensichtlich nur durch den [ONO]-Donorsatz der Salicylidenehydrazideinheit. Eine zusätzliche Koordination des Metallions durch die freie Hydroxylgruppe am Zuckergerüst kann aus sterischen Gründen ausgeschlossen werden, lediglich eine intermolekulare Wechselwirkung wäre möglich.

Die Massenspektren der Cu(II)- und Mn(III)-Komplexe aller Salicylidenehydrazide belegen auch hier die Bildung mehrkerniger Komplexe. Die Spektren der Kobaltkomplexe zeichnen sich durch einen Hauptpeak mit der Zusammensetzung  $\text{CoL}_2$  aus. Diese Zusammensetzung wurde durch die Festkörperstruktur von **37b(Co)** bestätigt.

Die Synthese der Diamide von On- und Uronsäuren, die den letzten der bearbeiteten Ligandtypen darstellen, erfolgte aufbauend auf die Arbeiten zu den kohlenhydratbasierten Salicylidenehydraziden. Durch Abwandlung des hierfür entwickelten Synthesekonzeptes sind auch die  $C_2$ -symmetrischen Diamide einfach zu synthetisieren. Auch hier wurden pyranoide, furanoide und offenkettige Derivate hergestellt (siehe Abb. 60).



**Abb. 60:** Übersicht über die hergestellten C<sub>2</sub>-symmetrischen Diamidliganden.

Durch eine Koordination des Metallions durch die [ONNO]-Chelatanzge sollten diese vierzähligen Liganden bevorzugt Komplexe mit der Zusammensetzung ML bilden. Dennoch belegen die Massenspektren der gebildeten Kupfer(II)-, Kobalt(III)- und Mangan(III)-Komplexe auch hier die Bildung von Dimeren und Komplexen mit der Zusammensetzung ML<sub>2</sub>. Der Grund dafür ist in der durch die elektronenziehende Wirkung der Carbonylgruppe herabgesetzten Donorstärke der Stickstoffatome zu suchen. Außerdem bewirkt eine Metallionenkomplexierung durch die [ONNO]-Chelatanzge offenbar die Ausbildung gespannter, und damit instabiler Komplexe. Auch der Ionenradius des eingesetzten Metallions spielt eine entscheidende Rolle für die Stabilität der gebildeten Koordinationsverbindungen. So bilden die großen Kupfer(II)-Ionen verhältnismäßig instabile Komplexe.

Um zu überprüfen, ob mit den hergestellten Chelatoren eine Übertragung der Chiralität auf ein prochirales Substrat möglich ist, wurden die Kupferkomplexe aller Liganden auf ihre Aktivität bei der asymmetrischen Cyclopropanierung von Styren getestet. Es konnten Enantiomerenüberschüsse von bis zu 26.5% erzielt werden. Als besonders effektiv stellten sich die Kupferkomplexe der kohlenhydratbasierten Salicylidenhydrazide heraus. Mit den verhältnismäßig instabilen Kupferkomplexen der C<sub>2</sub>-symmetrischen Diamidliganden können kaum Enantiomerenüberschüsse außerhalb des Fehlerbereiches erreicht werden. Die Kupferkomplexe der Schiffschen Basen von Aminosacchariden und *N*-(β-Ketoen)-aminosaccharide erzielen bis zu 1.8% ee.

Bei zukünftigen Arbeiten besteht zunächst die Aufgabe, mehr Informationen über die Struktur der gebildeten Komplexe zu sammeln. Dafür wären vor allem weitere Röntgenkristallstrukturen von Nöten. Untersuchungen der Übergangsmetallkomplexe mittels Raman-Spektroskopie könnten wertvolle Aussagen über deren Struktur in Lösung liefern.

Den Schwerpunkt der weiterführenden Arbeiten sollten jedoch tiefgreifendere Untersuchungen zur katalytischen Aktivität der Übergangsmetallkomplexe in asymmetrischen metallvermittelten Reaktionen bilden. Durch die Wahl anderer Reaktionsbedingungen oder die Verwendung sterisch anspruchsvollerer Substrate können die Enantiomerenüberschüsse bei der asymmetrischen Cyclopropanierung sicherlich verbessert werden. Auch bei der katalytischen Sulfoxidation von Thioanisol sollten unter optimierten Reaktionsbedingungen höhere Enantiomerenüberschüsse erzielt werden können. Es ist weiterhin zu erwarten, dass die Mn(III)-Komplexe aller synthetisierten Liganden als Katalysatoren für die enantioselektive Epoxydierung von Olefinen fungieren können und Ti(IV)-Komplexe der Diamidliganden die asymmetrische Addition von Diethylzink an Aldehyde katalysieren.

## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Materialien und Methoden

Die verwendeten Chemikalien wurden bei Fluka, Aldrich, Merck bzw. Acros bezogen und ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Die Lösungsmittel wurden, falls nötig, vor dem Gebrauch mit Standardtechniken gereinigt und getrocknet.

Die Dünnschichtchromatogramme wurden auf Kieselgelplatten der Firma Merck durchgeführt (Kieselgel 60), als Säulenmaterial wurde Kieselgel 60 von Fluka (Partikelgröße 0.063-0.2 mm) verwendet. Für die chromatographische Reinigung der Metallkomplexe wurde Sephadex LH 20 (Partikelgröße 0.025-0.1 mm) verwendet.

Die NMR-Spektren wurden an AC-200- bzw. AC-400-Spektrometern der Firma Bruker aufgenommen. Die Bestimmung der Elementarzusammensetzungen erfolgte an einem Leco CHNS 932. Massenspektren wurden an den Geräten FINNIGAN MAT SSQ 710 und MAT SSQ 710 oder Finnigan MAT 95XL aufgenommen. Die Messungen der IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer 2000 Spectrometer vorgenommen, die UV/VIS-Spektren an einem Cary 5000 der Firma Varian. Die Röntgenkristallstrukturanalysen wurden unter Verwendung eines Nonius-Kappa CCD-Diffraktometers mit einer Mo-K $\alpha$ -Quelle mit  $\lambda=0.71069$  Å, Graphit-Monochromator) bei 183K durchgeführt. Die Daten wurden mittels Lorenz- und Polarisationskorrektur korrigiert,<sup>[131]</sup> eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht. Die Lösung der Strukturen erfolgte mittels direkter Methoden (SHELXS)<sup>[132]</sup> und die erhaltenen vorläufigen Strukturmodelle wurden im Vollmatrix-LSQ-Verfahren anisotrop gegen  $Fo^2$  verfeinert (Least-Square-Verfahren) (SHELXL-97).<sup>[133]</sup> Die GC-Messungen erfolgten an einem Varian Star 3400CX mit einer CO Chirasil-DEX CB Säule (25m, 0.25  $\mu$ m, T<sub>Säule</sub> = 125°C, T<sub>Detektor</sub> = 250°C, T<sub>Injektor</sub> = 250°C) mit FID-Detektor.



## 7.2 Synthesevorschriften

### 7.2.1 Allgemeine Vorschriften

**Vorschrift A:** 10 mmol Aminosaccharid bzw. Säurehydrazid werden in Methanol gelöst und mit 10 mmol Salicylaldehyd (**a**) bzw. 3,5-Di-*tert*-butylsalicylaldehyd (**b**) 1 bis 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wird eingeeengt, gegebenenfalls säulenchromatographisch gereinigt und im Vakuum getrocknet.

**Vorschrift B:** 10.6 mmol Zucker werden in 55 ml Essigester gelöst und mit 31 ml einer gesättigten NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, 0.13 g (1.27 mmol) NaBr, 0.3 g (1.6 mmol) TBAF • 3H<sub>2</sub>O und 0.445 g (2.8 mmol) TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-*N*-oxyradikal) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf 0°C abgekühlt. Nun gibt man vorsichtig eine Mischung aus 55 ml NaOCl-Lösung (13% in H<sub>2</sub>O), 27 ml einer gesättigten NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und 55 ml einer gesättigten NaCl-Lösung dazu. Es wird nun bei 0°C solange heftig gerührt, bis die Reaktion beendet ist (DC-Kontrolle). Nun engt man die Lösung ein und filtriert mit Methanol über Kieselgel. Das erhaltene Säurederivat wird im Vakuum getrocknet und anschließend zum Methylester umgesetzt. Dazu löst man es in 200 ml wasserfreiem Methanol, gibt 10 g Dowex 50 WX dazu und rührt bei Raumtemperatur bis zum vollständigen Umsatz (etwa 24 h, DC-Kontrolle). Nun wird die Lösung eingeeengt, mit Methanol über Kieselgel filtriert und im Vakuum getrocknet.<sup>[105]</sup>

**Vorschrift C:** 12.5 mmol Carbonsäuremethylester und 25 mmol Hydrazinhydrat werden in 50 ml wasserfreiem Ethanol unter Rückfluss erhitzt. Nachdem die Reaktion beendet ist (DC-Kontrolle), wird eingeeengt und wie beschrieben aufgereinigt.

### 7.2.2 Synthese der Liganden

#### 4,6-*O*-Benzyliden-1,2,3-tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucofuranose (**2**)<sup>[69]</sup>

20.0 g (70.8 mmol) Methyl-4,6-*O*-benzyliden- $\alpha$ -D-glucofuranosid (**1**) werden in 200 ml wasserfreiem THF gelöst und unter Eiskühlung zu einer Suspension aus 4.25 g (177.0 mmol) NaH in 50 ml THF zugetropft. Es entsteht eine weiße Suspension, die bei Raumtemperatur eine Stunde gerührt wird. Man gibt 22.1 g (155.8 mmol) Methyljodid zu und rührt bis zur

vollständigen Umsetzung (DC-Kontrolle, LM: Essigester,  $R_f = 0.9$ ). Das überschüssige NaH wird durch langsames Zutropfen von 200 ml Methanol entfernt. Es wird zur Trockne eingengt, in  $H_2O$  aufgenommen und mit Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $Na_2SO_4$  getrocknet, filtriert, eingengt und das Rohprodukt aus Petrolether/Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 20.0 g (91%) weiße Nadeln.

**$^1H$ -NMR** ( $CDCl_3$ , 250 MHz):  $\delta = 3.21$  (dd,  $J = 9.1$  Hz  $J = 3.7$  Hz, 1H, H-2), 3.45-3.75 (m, 4H, H-6 H-5 H-3), 3.37, 3.47, 3.56 (3s, 9H, 3x  $-OCH_3$ ), 4.21 (dd,  $J = 8.9$  Hz  $J = 3.7$  Hz, 1H, H-4), 4.78 (d,  $J = 3.7$  Hz, 1H, H-1), 5.47 (s, 1H, Ph-CH), 7.27-7.31 (m, 3H, H-3<sub>Ar</sub> H-4<sub>Ar</sub> H-5<sub>Ar</sub>), 7.40-7.46 ppm (m, 2H, H-2<sub>Ar</sub> H-6<sub>Ar</sub>).  **$^{13}C$ -NMR** ( $CDCl_3$ , 62.9 MHz):  $\delta = 59.32$ , 60.87, 62.21 (3x  $-OCH_3$ ), 55.26 (C-5), 69.03 (C-6), 79.84 (C-4), 81.39 (C-3), 82.12 (C-2), 98.37 (C-1), 101.35 (Ph-CH), 126.05 (C-2<sub>Ar</sub> C-6<sub>Ar</sub>), 128.19 (C-3<sub>Ar</sub> C-5<sub>Ar</sub>), 128.92 (C-4<sub>Ar</sub>), 137.36 ppm (C-1<sub>Ar</sub>). **Elementaranalyse:** ( $C_{16}H_{22}O_6$ ,  $M = 310.14$  g/mol) ber.: C 61.96, H 7.15, gef.: C 61.62, H 7.28.

### **6-Brom-6-deoxy-4-O-benzoyl-1,2,3-tri-O-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranose (3)**<sup>[70]</sup>

20.0 g (64.4 mmol) **2** werden in 9 ml  $CCl_4$  gelöst und mit 13.8 g (77.3 mmol) NBS und 7.2 g (36.7 mmol)  $BaCO_3$  versetzt. Das Reaktionsgemisch wird unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird dabei zunächst orange und entfärbt sich anschließend wieder. Nach etwa 2 h ist die Reaktion beendet (DC, LM: Essigester/Hexan 1:1,  $R_f = 0.95$ ). Nun filtriert man und engt zur Trockne ein. Das Rohprodukt wird in  $H_2O$  aufgenommen und mit Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $Na_2SO_4$  getrocknet und die Lösung eingengt. Ausbeute: 23.0 g (92%) farbloses Öl.

**$^1H$ -NMR** ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta = 3.37$  (dd,  $J = 9.4$  Hz  $J = 11.4$  Hz, 1H, H-2), 3.37-3.47 (m, 3H, H-6 H-5), 3.45, 3.51, 3.53 (3s, 9H, 3x  $-OCH_3$ ), 3.72 (t,  $J = 9.4$  Hz, 1H, H-3), 4.90 (d,  $J = 3.6$  Hz, 1H, H-1), 5.04 (t,  $J = 9.6$  Hz, 1H, H-4), 7.43-7.60 (m, 3H, H-3<sub>Ar</sub> H-4<sub>Ar</sub> H-5<sub>Ar</sub>), 8.04-8.06 ppm (m, 2H, H-2<sub>Ar</sub> H-6<sub>Ar</sub>).  **$^{13}C$ -NMR** ( $CDCl_3$ , 100 MHz):  $\delta = 31.78$  (C-6), 55.58, 59.36, 61.04 (3x  $-OCH_3$ ), 69.35 (C-5), 73.14 (C-4), 80.79 (C-3), 81.34 (C-2), 97.56 (C-1), 128.56 (C-2<sub>Ar</sub> C-6<sub>Ar</sub>), 129.26 (C-4<sub>Ar</sub>), 129.83 (C-3<sub>Ar</sub> C-5<sub>Ar</sub>), 133.51 (C-1<sub>Ar</sub>), 165.42 ppm (COOPh). **Elementaranalyse:** ( $C_{16}H_{21}BrO_6$ ,  $M = 388.05$  g/mol) ber.: C 49.37, H 5.44, Br 20.53, gef.: C 49.73, H 5.62, Br 19.80.

### **6-Azido-6-deoxy-4-O-benzoyl-1,2,3-tri-O-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranose (4)**<sup>[17]</sup>

14.2 g (36.6 mmol) **3** werden in 200 ml DMF gelöst, mit 7.14 g (109.8 mmol)  $NaN_3$  versetzt und ca. 4 h auf  $100^\circ C$  erhitzt (DC-Kontrolle, LM: Essigester/Hexan 1:2,  $R_f = 0.9$ ). Nach

beendeter Reaktion wird zur Trockne eingengt, in H<sub>2</sub>O und mit Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und anschließend eingengt. Ausbeute: 12.6 g (98%) gelbes Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 3.68 (dd, J = 13.2 Hz J = 2.8 Hz, 1H, H-2), 3.36 (m, 2H, H-6), 3.46, 3.50, 3.53 (3s, 9H, 3x -OCH<sub>3</sub>), 3.72 (t, J = 9.4 Hz, 1H, H-3), 3.96 (m, 1H, H-5), 4.95 (d, J = 3.6 Hz, 1H, H-1), 5.07 (t, J = 9.6 Hz, 1H, H-4), 7.42-7.59 (m, 3H, H-3<sub>Ar</sub> H-4<sub>Ar</sub> H-5<sub>Ar</sub>), 8.04 ppm (m, 2H, H-2<sub>Ar</sub> H-6<sub>Ar</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 51.39 (C-6), 55.53, 57.80, 60.29 (3x -OCH<sub>3</sub>), 69.19 (C-5), 71.89 (C-4), 80.72 (C-3), 81.35 (C-2), 97.60 (C-1), 128.53 (C-2<sub>Ar</sub> C-6<sub>Ar</sub>), 129.36 (C-4<sub>Ar</sub>), 129.48 (C-3<sub>Ar</sub> C-5<sub>Ar</sub>), 133.17 (C-1<sub>Ar</sub>), 165.42 ppm (COOPh). **Elementaranalyse:** (C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, M = 351.35 g/mol) ber.: C 54.69, H 6.02, N 11.96, gef.: C 54.89, H 6.34, N 11.46.

#### **6-Azido-6-deoxy-1,2,3-tri-O-methyl-α-D-glucopyranose (5)**<sup>[72]</sup>

12.5 g (35.6 mmol) **4** werden in 150 ml Methanol gelöst. Nach Zugabe von 5 ml einer 30% NaOMe-Lösung in Methanol wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt (DC-Kontrolle, LM Essigester, R<sub>f</sub> = 0.7). Anschließend wird eingengt, mit Essigester über Kieselgel filtriert und das Produkt im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 8.6 g (98%) farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ = 3.18 (dd, J = 5.8 Hz J = 3.5 Hz, 1H, H-2), 3.32-3.49 (m, 4H, H-3 H-4 H-6), 3.39, 3.43, 3.51 (3s, 9H, 3x -OCH<sub>3</sub>), 3.67 (m, 1H, H-5), 4.80 ppm (d, J = 3.5 Hz, 1H, H-1). **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 62.9 MHz): δ = 51.89 (C-6), 51.11, 59.19, 61.51 (3x -OCH<sub>3</sub>), 70.84 (C-5), 71.18 (C-4), 82.56 (C-3), 83.51 (C-2), 98.17 ppm (C-1). **Elementaranalyse:** (C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, M = 247.25 g/mol) ber.: C 43.72, H 6.93, N 17.00, gef.: C 44.50, H 7.17, N 16.41.

#### **6-Amino-6-deoxy-1,2,3-tri-O-methyl-α-D-glucopyranose (6)**<sup>[73]</sup>

7.5 g (30.3 mmol) **5** werden in 100 ml Methanol gelöst und mit 3.8 g (75.8 mmol) Hydrazinhydrat versetzt. Nun wird bei 40°C portionsweise eine Raney-Nickel-Suspension in H<sub>2</sub>O zugegeben. Nach beendeter Gasentwicklung wird noch 2 h unter Rückfluss erhitzt (DC-Kontrolle, LM Essigester, R<sub>f</sub> = 0). Anschließend filtriert man, engt ein und kristallisiert aus Petrolether/Ethanol um. Ausbeute: 6,5 g (97%) weißer Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (D<sub>2</sub>O, 400 MHz): δ = 2.62-2.09 (m, 2H, H6), 3.20-3.44 (m, 1H, H-2 H-3 H-4 H-5), 3.32, 3.36, 3.47 (3s, 9H, 3x -OCH<sub>3</sub>), 4.90 ppm (d, J = 5.2 Hz, 1H, H-1). **<sup>13</sup>C-NMR** (D<sub>2</sub>O, 100 MHz): δ = 41.34 (C-6), 54.75, 57.67, 59.98 (3x -OCH<sub>3</sub>), 70.70 (C-5), 71.89 (C-4), 80.00

(C-3), 82.24 (C-2), 96.51 ppm (C-1). **Elementaranalyse:** (C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>5</sub>, M = 221.25 g/mol) ber.: C 48.86, H 8.66, N 6.33, gef.: C 48.55, H 8.13, N 6.20.

#### **4,6-O-Benzyliden-1,2,3-tri-O-methyl-β-D-galactopyranose (**7**)**<sup>[71]</sup>

15.0 g (53.1 mmol) Methyl-4,6-O-benzyliden-β-D-galactopyranosid werden wie **2** umgesetzt und aufgearbeitet. Ausbeute: 14.3 g (87%) weiße Nadeln. (R<sub>f</sub> = 0.7, LM Essigester/Petrolether 2:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ = 3.24 (dd, J = 9.6 Hz J = 3.6 Hz, 1H, H-2), 3.48, 3.54, 3.59 (3s, 9H, 3x -OCH<sub>3</sub>), 4.01-4.27 (m, 5H, H-3 H-4 H-5 H-6), 4.32 (d, J = 1.3 Hz, 1H, H-1), 5.51 (s, 1H, Ph-CH), 7.29-7.36 (m, 3H, H-3<sub>Ar</sub> H-4<sub>Ar</sub> H-5<sub>Ar</sub>), 7.48-7.52 ppm (m, 2H, H-2<sub>Ar</sub> H-6<sub>Ar</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 66.30 (C-5), 69.21 (C-6), 72.94 (C-4), 76.51, 77.01, 77.52 (3x -OCH<sub>3</sub>), 79.38 (C-3), 81.15 (C-2), 101.34 (C-1), 104.47 (Ph-CH), 126.36 (C-2<sub>Ar</sub> C-6<sub>Ar</sub>), 128.04 (C-3<sub>Ar</sub> C-5<sub>Ar</sub>), 128.89 (C-4<sub>Ar</sub>), 137.74 ppm (C-1<sub>Ar</sub>). **Elementaranalyse:** (C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>, M = 310.14 g/mol) ber.: C 61.96, H 7.15, gef.: C 61.78, H 7.05.

#### **6-Brom-6-deoxy-4-O-benzoyl-1,2,3-tri-O-methyl-β-D-galactopyranose (**8**)**<sup>[71]</sup>

Die Umsetzung und Aufarbeitung von **7** erfolgt wie bei **3**. Ausbeute: 83% weißer Feststoff. (R<sub>f</sub> = 0.5, LM Essigester/Hexan 1:3).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ = 3.27 (m, 2H, H-2 H-3), 3.51 (m, 2H, H-6), 3.39, 3.51, 3.55 (3s, 9H, 3x -OCH<sub>3</sub>), 3.75 (t, J = 7.0 Hz, 1H, H-5), 4.21 (d, J = 4.0 Hz 1H, H-1), 5.73 (d, J = 4 Hz, 1H, H-4), 7.34-7.54 (m, 3H, H-3<sub>Ar</sub> H-4<sub>Ar</sub> H-5<sub>Ar</sub>), 8.00 ppm (m, 2H, H-2<sub>Ar</sub> H-6<sub>Ar</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 62.9 MHz): δ = 56.27, 57.18, 58.23 (3x -OCH<sub>3</sub>), 65.96 (C-6), 69.19 (C-5), 72.69 (C-4), 78.46 (C-3), 80.55 (C-2), 103.59 (C-1), 127.45 (C-2<sub>Ar</sub> C-6<sub>Ar</sub>), 128.78 (C-4<sub>Ar</sub>), 129.04 (C-3<sub>Ar</sub> C-5<sub>Ar</sub>), 133.01 (C-1<sub>Ar</sub>), 164.63 ppm (COOPh). **Elementaranalyse:** (C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>BrO<sub>6</sub>, M = 388.05 g/mol) ber.: C 49.37, H 5.44, Br 20.53, gef.: C 48.80, H 5.47, Br 18,96.

#### **6-Azido-6-deoxy-4-O-benzoyl-1,2,3-tri-O-methyl-β-D-galactopyranose (**9**)**<sup>[17]</sup>

10.0 g (25.8 mmol) **8** werden wie unter **4** beschrieben umgesetzt. Neben **9** entsteht ein Eliminierungsprodukt **9a** (4-O-Benzoyl-6-deoxy-1,2,3-tri-O-methyl-α-L-arabino-hex-5-enopyranose). Es wird aufgearbeitet wie **4** und das Gemisch bei **10** eingesetzt. Ausbeute: 8.3 g gelbes Öl. (R<sub>f</sub>(**9**) = 0.4, R<sub>f</sub>(**9a**) = 0.6, LM Essigester/Hexan 1:3).

**6-Azido-6-deoxy-1,2,3-tri-O-methyl- $\beta$ -D-galactopyranose (10)**<sup>[17]</sup>

Durchführung wie bei **5**. 8.3 g Gemisch **9/9a** ergeben 6.5 g Gemisch **10/10a** (1,2,3-Tri-O-methyl- $\alpha$ -L-arabino-hex-5-enopyranose).

**6-Amino-6-deoxy-1,2,3-tri-O-methyl- $\beta$ -D-galactopyranose (11)**<sup>[17]</sup>

6.5 g Gemisch **10/10a** werden behandelt wie **6**. Durch Kontaktfiltration mit Essigester über Kieselgel kann das Eliminierungsprodukt **10a** abgetrennt werden. Das Produkt wird anschließend mit Methanol eluiert. Ausbeute: 2.21g (39% bezogen auf **8**) hellgelber Feststoff. ( $R_f$ (**10a**) = 0.5,  $R_f$ (**11**) = 0, LM Essigester).

<sup>1</sup>H-NMR (MeOD, 400 MHz):  $\delta$  = 3.02-3.12 (m, 3H, H-2 H-6), 3.25-3.31 (m, 2H, H-3 H-4), 3.44, 3.50, 3.53 (3s, 9H, 3x -OCH<sub>3</sub>), 4.06 (d, J = 2.6 Hz, 1H, H-5), 4.13 ppm (d, J = 7.7 Hz, 1H, H-1). <sup>13</sup>C-NMR (MeOD, 62.9 MHz):  $\delta$  = 55.59 (C-6), 55.60, 59.40, 60.88 (3x -OCH<sub>3</sub>), 64.70 (C-4), 74.69 (C-5), 79.96 (C-3), 82.34 (C-2), 104.37 ppm (C-1). **Elementaranalyse:** (C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>5</sub>, M = 221.25 g/mol) ber.: C 48.86, H 8.66, N 6.33, gef.: C 47.55, H 8.48, N 6.13.

**1,2-O-Isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranoso- $\gamma$ -lacton (13)**<sup>[75]</sup>

25.0 g (142 mmol) Glucuronsäure- $\gamma$ -lacton **12** werden in 250 ml Aceton suspendiert und langsam 12 ml konzentrierte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zutropft. Anschließend wird bei Raumtemperatur gerührt. Nach ca. 5 h ist die Reaktion beendet (DC-Kontrolle, LM Essigester,  $R_f$  = 0.7). Es wird mit NaHCO<sub>3</sub> neutralisiert und eingengt. Das Rohprodukt wird mit Essigester über Kieselgel filtriert und aus Essigester/Hexan (2:1) umkristallisiert. Ausbeute: 26.7 g (87%) weiße Nadeln.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  = 1.29, 1.46 (2s, 6H, 2x -CH<sub>3</sub>), 4.46 (d, J = 4.4 Hz, 1H, H-2), 4.77 (m, 2H, H-3, H-5), 4.89 (m, 1H, H-4), 5.93 ppm (d, J = 3.3, 1H, H-1). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 62.9 MHz):  $\delta$  = 26.49, 26.88 (2x -CH<sub>3</sub>), 70.56 (C-5), 78.09 (C-4), 81.30 (C-3), 82.88 (C-2), 106.63 (C-1), 113.60 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 173.75 ppm (C-6). **Elementaranalyse:** (C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, M = 216.19 g/mol) ber.: C 50.00, H 5.59, gef.: C 49.89, H 5.67.

**5-Chloro-5-deoxy-1,2-O-isopropyliden- $\beta$ -L-idofuranoso- $\gamma$ -lacton (14)**<sup>[75]</sup>

12 g (55.5 mmol) **13**, gelöst in 200 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 16 ml Pyridin, werden unter Eiskühlung tropfenweise mit 10.9 g (81 mmol) Sulfurylchlorid versetzt. Anschließend wird ca. 2 h bei Raumtemperatur gerührt (DC-Kontrolle, LM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $R_f$  = 0.8). Man wäscht nun zunächst mit 5%-iger HCl, dann mit 5%-iger NaOH und engt dann die organische Phase ein. Das

Rohprodukt wird mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  über Kieselgel filtriert und aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$  (1:1) umkristallisiert. Ausbeute: 8.9 g (68%) weiße Kristalle.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 1.32, 1.50$  (2s, 6H, 2x  $-\text{CH}_3$ ), 4.25 (s, 1H, H-3), 4.83 (m, 2H, H-2, H-5), 5.05 (d,  $J = 2.9$  Hz, 1H, H-4), 5.92 ppm (d,  $J = 3.6$  Hz, 1H, H-1).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 62.9 MHz):  $\delta = 25.14, 25.47$  (2x  $-\text{CH}_3$ ), 49.84 (C-5), 78.26 (C-4), 81.46 (C-3), 82.88 (C-2), 108.59 (C-1), 111.42 ( $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 169.47 ppm (C-6). **Elementaranalyse:** ( $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ClO}_5$ ,  $M = 234.63$  g/mol) ber.: C 46.07, H 4.73, gef.: C 45.73, H 4.58.

### **5-Chloro-5-deoxy-1,2-*O*-isopropyliden- $\beta$ -L-idofuranose (**15**)<sup>[76]</sup>**

11 g (47.0 mmol) **14** werden in 350 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst und auf  $-10^\circ\text{C}$  abgekühlt. Nun werden 5.6 g (9.3 mmol) Eisessig zugetropft und anschließend portionsweise 7.3 g (74.6 mmol)  $\text{NaBH}_4$  zugegeben. Es wird noch etwa 9 h gerührt, wobei die Temperatur  $0^\circ\text{C}$  nicht übersteigen darf (DC-Kontrolle, LM Essigester,  $R_f = 0.2$ ). Man neutralisiert mit  $\text{NaHCO}_3$ , filtriert und gießt die eingeeengte Reaktionsmischung auf Eis/ $\text{NaCl}$ . Es wird mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert und mit Petrolether über Kieselgel filtriert, um nicht umgesetzten Ausgangsstoff abzutrennen. Das Produkt kann mit Essigester eluiert werden. Ausbeute: 7.5 g (67%) farbloses Öl.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 1.28, 1.46$  (2s, 6H, 2x  $-\text{CH}_3$ ), 3.75-3.85 (m, 2H, H-4 H-5), 3.93-4.25 (m, 3H, H-3, H-6), 4.52 (d,  $J = 3.7$  Hz, 1H, H-2), 5.91 ppm (d,  $J = 3.6$  Hz, 1H, H-1).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 62.9 MHz):  $\delta = 26.13, 26.70$  (2x  $-\text{CH}_3$ ), 59.32 (C-5), 63.30 (C-6), 74.44 (C-3), 83.10 (C-4), 85.20 (C-2), 104.30 (C-1), 111.95 ppm ( $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ). **Elementaranalyse:** ( $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ClO}_5$ ,  $M = 238.67$  g/mol) ber.: C 45.29, H 6.33, Cl 14.85, gef.: C 44.68, H 6.47, Cl 14.32.

### **5-Chloro-5-deoxy-1,2;3,6-di-*O*-isopropyliden- $\beta$ -L-idofuranose (**16**)<sup>[77]</sup>**

9.5 g (39.8 mmol) **15** werden in 150 ml wasserfreiem Aceton gelöst und mit 26 ml 2,2-Dimethoxypropan und 20 g Molsieb A4 versetzt. Nun tropft man unter Rühren 0.5 ml konzentrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu und rührt weiter bis die Reaktion beendet ist (DC-Kontrolle, LM Essigester/Petrolether 1:1,  $R_f = 0.9$ ). Es wird mit  $\text{CaO}$  neutralisiert, filtriert, eingeeengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (LM Essigester/Hexan 1:1). Ausbeute: 8.5 g (77%) farbloser Sirup.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 1.26, 1.27, 1.37, 1.46$  (4s, 12H, 4x  $-\text{CH}_3$ ), 3.56 (dd,  $J = 3.5$  Hz  $J = 13$  Hz, 1H, H-5), 4.13-4.25 (m, 2H, H-6), 4.22 (dd,  $J = 2$  Hz  $J = 3.5$  Hz, 1H, H-4), 4.40 (m, 1H, H-3), 4.43 (d,  $J = 3.7$  Hz, 1H, H-2), 5.81 ppm (d,  $J = 3.7$  Hz, 1H, H-1).  **$^{13}\text{C-NMR}$**

(CDCl<sub>3</sub>, 62.9 MHz):  $\delta$  = 24.11, 25.14, 26.17, 26.73 (4x -CH<sub>3</sub>), 58.93 (C-5), 61.01 (C-6), 74.01 (C-3), 81.92 (C-4), 84.15 (C-2), 101.94 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 104.18 (C-1), 112.07 ppm (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **Elementaranalyse:** (C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>ClO<sub>5</sub>, M = 278.73 g/mol) ber.: C 51.71, H 6.87, Cl 12.72, gef.: C 51.43, H 6.55, Cl 12.54.

### **5-Azido-5-deoxy-1,2;3,6-di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose (17)<sup>[17]</sup>**

10.2 g (36.6 mmol) **16** werden in 200 ml DMF gelöst, mit 14.3 g (219.6 mmol) NaN<sub>3</sub> versetzt und 72 h bei 120°C gerührt. Da Produkt und Ausgangsstoff im DC den gleichen R<sub>f</sub>-Wert besitzen (LM Essigester/Petrolether 1:5, R<sub>f</sub> = 0.6), kann das Fortschreiten der Reaktion nicht beobachtet werden. Das Reaktionsgemisch wird bis zur Trockne eingengt, in H<sub>2</sub>O aufgenommen und mit Essigester extrahiert. Die über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknete organische Phase wird eingengt und das Gemisch weiter umgesetzt.

### **5-Amino-5-deoxy-1,2;3,6-di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose (18)<sup>[78]</sup>**

11.6 g Gemisch aus **16** und **17** werden in 150 ml Methanol gelöst und mit 5.1 g (101.9 mmol) Hydrazinhydrat versetzt. Bei 40°C wird nun portionsweise eine Suspension von Raney-Nickel im H<sub>2</sub>O zugegeben. Wenn keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist, wird noch 2 h unter Rückfluss erhitzt (DC-Kontrolle, LM Essigester/Methanol, R<sub>f</sub> = 0.6). Nach dem Abkühlen wird die Lösung filtriert und eingengt. Um das nicht umgesetzte **16** abzutrennen, wird mit Essigester/Petrolether (7:2) über Kieselgel filtriert und das Produkt mit Methanol eluiert. Es wird aus Essigester/Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 6.8 g (72% bezogen auf **16**) weißer Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  = 1.23, 1.26, 1.39, 1.46 (4s, 12H, 4x -CH<sub>3</sub>), 3.46-3.63 (m, 3H, H-5 H-6), 4.01 (dd, J = 6.8 Hz J = 3.5 Hz, 1H, H-4), 4.33 (m, 1H, H-3), 4.50 (m, 1H, H-2), 5.92 ppm (d, J = 3.6 Hz, 1H, H-1). **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 62.9 MHz):  $\delta$  = 24.09, 25.03, 26.12, 26.72 (4x -CH<sub>3</sub>), 54.01 (C-6), 69.25 (C-5), 75.23 (C-3), 79.69 (C-4), 84.34 (C-2), 101.89 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 104.86 (C-1), 112.00 ppm (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **Elementaranalyse:** (C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub>, M = 259.30 g/mol) ber.: C 55.60, H 8.11, N 5.41, gef.: C 54.14, H 7.77, N 4.50.

### **5-Amino-5-deoxy-1,2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose (19)<sup>[79]</sup>**

5.1 g (19.7 mmol) **18**, gelöst in 35 ml Methanol, werden mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung versetzt (1.4 g in 23 ml H<sub>2</sub>O) und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt (DC-Kontrolle, LM Methanol, R<sub>f</sub> = 0.4). Nun gibt man zur Neutralisation BaCO<sub>3</sub> im Überschuss zu, rührt zunächst 5 h bei Raumtemperatur und erhitzt anschließend 3 h unter Rückfluss. Es wird filtriert, eingengt und

säulenchromatographisch gereinigt (LM Essigester/Methanol 1:1). Ausbeute: 3.3 g (76%) weißer Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 1.29, 1.44 (2s, 6H, 2x -CH<sub>3</sub>), 3.25 (m, 1H, H-5), 3.59-3.78 (m, 2H, H-6), 4.04 (dd, J = 8.1 Hz J = 2.7 Hz, 1H, H-4), 4.27 (d, J = 2.7 Hz, 1H, H-3), 4.62 (d, J = 3.7 Hz 1H, H-2), 5.96 ppm (d, J = 3.7 Hz, 1H, H-1). **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 25.09, 25.53 (2x -CH<sub>3</sub>), 50.72 (C-5), 61.85 (C-6), 73.75 (C-3), 79.33 (C-4), 84.56 (C-2), 104.82 (C-1), 112.63 ppm (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **Elementaranalyse:** (C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>5</sub>, M = 219.11 g/mol) ber.: C 49.32, H 7.76, N 6.39, gef.: C 49.48, H 8.34, N 6.34.

### **1,2;3,5-Di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-xylofuranose (21)**<sup>[70]</sup>

15 g (100 mmol) D-Xylose (20) werden in 150 ml wasserfreiem Aceton suspendiert, mit 17.6 g (110 mmol) wasserfreiem CuSO<sub>4</sub> und 0.5 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt. Man rührt über Nacht bei Raumtemperatur (DC-Kontrolle, LM Essigester, R<sub>f</sub> = 0.9) und neutralisiert anschließend mit NaHCO<sub>3</sub> unter Zugabe weniger Tropfen H<sub>2</sub>O. Nun engt man auf die Hälfte ein, filtriert und trocknet das Produkt im Ölvakuum. Ausbeute: 20.7 g (90%) farbloser Sirup.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  = 1.26, 1.32, 1.39, 1.43 (4s, 12H, 4x -CH<sub>3</sub>), 3.96, 4.04 (2m, 3H, H-4 H-5), 4.24 (d, J = 2.3 Hz, 1H, H-3), 4.46 (d, J = 3.7 Hz 1H, H-2), 5.94 ppm (d, J = 3.7 Hz, 1H, H-1). **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 62.9 MHz):  $\delta$  = 18.61, 26.09, 26.72, 28.81 (4x -CH<sub>3</sub>), 60.08 (C-5), 71.54 (C-3), 73.11 (C-4), 84.57 (C-2), 97.39 (C-1), 105.12, 111.54 ppm (2x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **Elementaranalyse:** (C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>, M = 230.26 g/mol) ber.: C 57.38, H 7.88, gef.: C 56.58, H 7.93.

### **1,2-O-Isopropyliden- $\alpha$ -D-xylofuranose (22)**<sup>[70]</sup>

20 g (86.8 mmol) 21 werden mit 300 ml einer 0.1%igen wässrigen HCl-Lösung versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem im DC kein Ausgangsstoff mehr zu sehen ist (LM Essigester, R<sub>f</sub>(21) = 0.9, R<sub>f</sub>(22) = 0.5), wird NaHCO<sub>3</sub> im Überschuss zugegeben, um die Reaktion abzubrechen. Es wird eingengt und durch Kontaktfiltration über Kieselgel mit Essigester gereinigt. Ausbeute: 16.2 g (98%) farbloser Sirup.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 1.11, 1.36 (2s, 6H, 2x -CH<sub>3</sub>), 3.95-4.11 (m, 3H, H-3 H-5), 4.37 (d, J = 3.7 Hz, 1H, H-4), 4.55 (d, J = 4.2 Hz 1H, H-2), 5.81 ppm (d, J = 3.6 Hz, 1H, H-1). **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 62.9):  $\delta$  = 25.22, 25.75 (2x -CH<sub>3</sub>), 59.41 (C-5), 73.63 (C-4), 78.97 (C-3), 84.49 (C-2), 103.82 (C-1), 110.91 ppm (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **Elementaranalyse:** (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, M = 190.19 g/mol) ber.: C 50.52, H 7.42, gef.: C 50.28, H 7.45.



**1,2-O-Isopropyliden-5-O-tosyl- $\alpha$ -D-xylofuranose (23)**<sup>[70]</sup>

15 g (78.9 mmol) **22** werden in 250 ml wasserfreiem Pyridin gelöst und im Eisbad gekühlt. Nun wird langsam eine Lösung von 15.8 g (82.8 mmol) Tosylchlorid in 10 ml Pyridin zugetropft. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und bis zur vollständigen Umsetzung gerührt (DC-Kontrolle, LM Essigester/Hexan 2:1,  $R_f = 0.6$ ). Nun gießt man das Gemisch auf Eis und extrahiert mit  $\text{CHCl}_3$ . Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, eingengt und aus Essigester/Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 25.8 g (95%) weißer Feststoff.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 1.28, 1.44$  (2s, 6H, 2x  $-\text{CH}_3$ ), 2.44 (1s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.66 (d,  $J = 5.3$  Hz, 1H, H-3), 4.12 (m, 1H, H-4), 4.25-4.37 (m, 2H, H-5), 4.48 (d,  $J = 3.5$  Hz 1H, H-2), 5.86 (d,  $J = 4.0$  Hz, 1H, H-1), 7.26, 7.80 ppm (2m, 4H, H-2<sub>Ar</sub>, H-3<sub>Ar</sub>, H-5<sub>Ar</sub>, H-6<sub>Ar</sub>).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 100):  $\delta = 21.69$  ( $-\text{CH}_3$ ), 26.18, 26.75 (2x  $-\text{CH}_3$ ), 67.16 (C-5), 74.18 (C-3), 77.42 (C-4), 85.21 (C-2), 104.89 (C-1), 111.97 ( $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 127.99(C-2<sub>Ar</sub> C-6<sub>Ar</sub>), 129.93 (C-3<sub>Ar</sub> C-5<sub>Ar</sub>), 130.28 (C-1<sub>Ar</sub>), 145.12 ppm 130.28 (C-4<sub>Ar</sub>). **Elementaranalyse:** ( $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{S}$ ,  $M = 344.38$  g/mol) ber.: C 52.31, H 5.85, S 9.31, gef.: C 52.27, H 5.80, S 9.09.

**5-Azido-5-deoxy-1,2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-xylofuranose (24)**

10 g (29.0 mmol) **23** werden umgesetzt wie unter **4** beschrieben. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (LM Essigester/Hexan 1:1,  $R_f = 0.7$ ). Ausbeute: 5.7 g (92%) farbloser Sirup.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 1.32, 1.50$  (2s, 6H, 2x  $-\text{CH}_3$ ), 2.49 (d,  $J = 5.2$  Hz, 1H, H-3), 3.56-3.65 (m, 2H, H-5), 4.14-4.24 (m, 2H, H-3 H-4), 4.54 (d,  $J = 3.6$  Hz 1H, H-2), 5.95 ppm (d,  $J = 3.6$  Hz, 1H, H-1).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 100):  $\delta = 26.12, 26.73$  (2x  $-\text{CH}_3$ ), 48.75 (C-5), 75.40 (C-3), 78.37 (C-4), 85.36 (C-2), 104.70 (C-1), 111.92 ppm ( $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ). **Elementaranalyse:** ( $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$ ,  $M = 215.21$  g/mol) ber.: C 44.65, H 6.09, N 19.53, gef.: C 45.10, H 6.49, N 17.87.

**5-Amino-5-deoxy-1,2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-xylofuranose (25)**

Durchführung wie **5**. 5.0 g (23.2 mmol) **24** ergeben 4.2 g (95%) weißen Feststoff.

**$^1\text{H-NMR}$**  (MeOD, 250 MHz):  $\delta = 1.20, 1.35$  (2s, 6H, 2x  $-\text{CH}_3$ ), 2.82 (d,  $J = 5.4$  Hz, 2H, H-5), 3.95-4.09 (m, 2H, H-3 H-4), 4.37 (d,  $J = 3.7$  Hz 1H, H-2), 5.79 ppm (d,  $J = 3.7$  Hz, 1H, H-1).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (MeOD, 100):  $\delta = 26.50, 27.12$  (2x  $-\text{CH}_3$ ), 40.76 (C-5), 76.46 (C-3), 82.36 (C-4), 87.08 (C-2), 112.57 (C-1), 111.92 ppm ( $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ). **Elementaranalyse:** ( $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_4$ ,  $M = 189.21$  g/mol) ber.: C 50.78, H 7.99, N 7.40, gef.: C 50.67, H 8.11, N 7.40.

**6-N-(Salicyliden)amino-6-deoxy-1,2,3-tri-O-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranose (6a)**

Umsetzung von **6** nach Vorschrift A. Ausbeute: 3.1 g (95%) gelber Feststoff ( $R_f = 0.9$ , LM Essigester).

**IR** (ATR): [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3439, 2906, 2834, 1633, 1581, 1497, 1461, 1444, 1374, 1339, 1279, 1194, 1152, 1109, 1048, 1020, 958, 892, 845, 755, 783, 705, 662.  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 3.16$  (dd,  $J = 9.2$  Hz  $J = 3.6$  Hz, 1H, H-2), 3.30, 3.40, 3.57 (3s, 9H, 3x -OCH<sub>3</sub>), 3.37-3.58 (m, 4H, H-3 H-5 H-6), 3.95 (d,  $J = 12.7$  Hz, 1H, H-4), 4.72 (d,  $J = 3.5$  Hz, 1H, H-1), 6.76-6.88 (m, 2H, H-3<sub>Ar</sub> H-5<sub>Ar</sub>), 7.15-7.22 (m, 2H, H-4<sub>Ar</sub> H-6<sub>Ar</sub>), 8.27 ppm (s, 1H, N=C-H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 62.9 MHz):  $\delta = 55.17$ , 58.40, 61.25 (3x -OCH<sub>3</sub>), 60.41 (C-6), 69.96 (C-5), 71.29 (C-4), 81.95 (C-3), 82.99 (C-2), 97.27 (C-1), 117.09, 118.46, 118.74 (C-1<sub>Ar</sub> C-3<sub>Ar</sub> C-5<sub>Ar</sub>), 131.36, 132.32 (C-2<sub>Ar</sub> C-4<sub>Ar</sub>), 161.35 (C-2<sub>Ar</sub>), 166.79 ppm (C=N). **Elementaranalyse:** ( $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_6$ ,  $M = 325.36$  g/mol) ber.: C 59.06, H 7.13, N 4.31, gef: 59.39, H 7.07, N 4.00.

**6-N-(3,5-Di-tert-butylsalicyliden)amino-6-deoxy-1,2,3-tri-O-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranose (6b)**

Vorschrift A. 2.2 g (10 mmol) **6** ergeben 4.2 g (96%) gelbes Pulver ( $R_f = 0.9$ , LM Essigester).

**IR** (ATR): [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3448, 2958, 2907, 1634, 1468, 1441, 1391, 1361, 1256, 1198, 1172, 1155, 1051, 1022, 959, 877, 800, 773, 721.  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 1.23$ , 1.35 (2s, 24H, 2x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.17 (dd,  $J = 9.4$  Hz  $J = 3.5$  Hz, 1H, H-2), 3.31, 3.41, 3.57 (3s, 9H, 3x -OCH<sub>3</sub>), 3.36-3.80 (m, 4H, H-3 H-5 H-6), 3.65 (d,  $J = 12.6$  Hz, 1H, H-4), 4.73 (d,  $J = 3.6$  Hz, 1H, H-1), 7.01 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H, H-4<sub>Ar</sub>), 7.52 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H, H-6<sub>Ar</sub>), 8.30 ppm (s, 1H, N=C-H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 62.9 MHz):  $\delta = 29.35$ , 31.48 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 55.10, 58.36, 61.26 (3x -OCH<sub>3</sub>), 59.73 (C-6), 70.03 (C-5), 71.27 (C-4), 81.96 (C-3), 83.00 (C-2), 97.23 (C-1), 117.81, 125.91, 126.91, 136.67, 139.87 (C-1<sub>Ar</sub> C-3<sub>Ar</sub> C-6<sub>Ar</sub>), 158.18 (C-2<sub>Ar</sub>), 167.82 ppm (C=N). **Elementaranalyse:** ( $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{NO}_6$ ,  $M = 437.57$  g/mol) ber.: C 65.88, H 8.98, N 3.20, gef: C 66.54, H 9.06, N 3.06.

**6-N-(2',2'-Diacetylvinyl)amino-6-deoxy-1,2,3-tri-O-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranose (6c)<sup>[17]</sup>**

1 g (4.5 mmol) **6**, gelöst in Methanol, wird mit 1.0 g (6.7 mmol) 3-(Ethoxymethylen)-pentan-2,4-dion und 4.6 g (4.5 mmol) Triethylamin bei Raumtemperatur gerührt. Nach 20 Stunden wird eingeeengt und durch Kontaktfiltration über Kieselgel gereinigt (LM: Essigester,  $R_f = 0.3$ ). Ausbeute: 1.45 g (95%) hellgelber Feststoff.

**IR** (ATR): [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3396, 2910, 2834, 1650, 1612, 1580, 1446, 1392, 1357, 1307, 1247, 1190, 1154, 1138, 1109, 1046, 1019, 979, 958, 932, 900, 811, 745, 668.  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ,

250 MHz):  $\delta$  = 2.19, 2.41 (2s, 6H, 2x -CH<sub>3</sub>), 3.14 (dd, J = 9.4 Hz J = 3.5 Hz, 1H, H-2), 3.33, 3.42, 3.56 (3s, 9H, 3x -OCH<sub>3</sub>), 3.24-3.62 (m, 5H, H-3 H-4 H-5 H-6), 4.78 (d, J = 3.5 Hz, 1H, H-1), 7.72 (d, J = 13.2 Hz, 1H, =CH-N), 10.99 ppm (t, J = 6.5 Hz, 1H, N-H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 62.9 MHz):  $\delta$  = 27.21, 31.83 (-CH<sub>3</sub>), 50.57, 55.42, 58.43 (3x -OCH<sub>3</sub>), 61.24 (C-6), 69.66 (C-5), 70.73 (C-4), 81.81 (C-3), 82.50 (C-2), 97.59 (C-1), 111.68 (=C-COCH<sub>3</sub>), 160.87 (=C-N), 194.49, 200.39 ppm (2x -C=O). **Elementaranalyse:** (C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>7</sub>, M = 331.36 g/mol) ber.: C 54.37, H 7.60, N 4.23, gef: C 53.43, H 7.48, N 4.05.

### **6-N-(Salicyliden)amino-6-deoxy-1,2,3-tri-O-methyl- $\beta$ -D-galactopyranose (11a)**

Vorschrift A. 2.2 g (10 mmol) **11** ergeben 2.9 g (90%) gelben klebrigen Feststoff (R<sub>f</sub> = 0.9, LM Essigester).

**IR** (ATR): [cm<sup>-1</sup>] = 3329, 2934, 2834, 1651, 1616 1580, 1445, 1393, 1309, 1244, 1186, 1148, 1121, 1082, 1067, 1033, 980, 932, 881, 807, 765, 696. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 3.18 (m, 1H, H-3), 3.23 (d, J = 7.2 Hz 1H, H-2), 3.46, 3.48, 3.55 (3s, 9H, 3x -OCH<sub>3</sub>), 3.63 (t, J = 4.3, 1H, H-5), 3.91 (m, 2H, H-6), 3.97 (d, J = 3.2 Hz, 1H, H-4), 4.15 (d, J = 7.2 Hz, 1H, H-1), 6.90 (m, 2H, H-3<sub>Ar</sub> H-5<sub>Ar</sub>), 7.27 (m, 2H, H-4<sub>Ar</sub> H-6<sub>Ar</sub>), 8.41 ppm (s, 1H, N=C-H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 56.76, 57.96, 60.70 (3x -OCH<sub>3</sub>), 59.02 (C-6), 66.05 (C-5), 73.16 (C-4), 80.24 (C-3), 82.81 (C-2), 104.40 (C-1), 116.98, 118.65 (C-1<sub>Ar</sub> C-3<sub>Ar</sub> C-5<sub>Ar</sub>), 131.49, 132.45 (C-2<sub>Ar</sub> C-4<sub>Ar</sub>), 161.19 (C-2<sub>Ar</sub>), 167.33 ppm (C=N). **Elementaranalyse:** (C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>6</sub>, M = 325.36 g/mol) ber.: C 59.06, H 7.13, N 4.31, gef: 59.26, H 6.82, N 4.11.

### **6-N-(3,5-Di-tert-butylsalicyliden)amino-6-deoxy-1,2,3-tri-O-methyl- $\beta$ -D-galactopyranose (11b)**

Umsetzung von **11** nach Vorschrift A. Ausbeute: 4.2 g (95%) gelbes Pulver (R<sub>f</sub> = 0.9, LM Essigester).

**IR** (ATR): [cm<sup>-1</sup>] = 2955, 2906, 1634, 1468, 1441, 1390, 1361, 1274, 1251, 1198, 1172, 1124, 1071, 1040, 994, 972, 878, 828, 771, 718. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  = 1.43, 1.57 (2s, 24H, 2x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.37 (d, J = 7.0 Hz, 1H, H-2), 3.42 (m, 1H, H-3), 3.34, 3.64, 3.71 (3s, 9H, 3x -OCH<sub>3</sub>), 3.83 (m, 1H, H-5), 4.04-4.11 (m, 3H, H-4 H-6), 4.42 (d, J = 7.0 Hz, 1H, H-1), 7.23 (d, J = 2.5 Hz, 1H, H-4<sub>Ar</sub>), 7.52 (d, J = 2.5 Hz, 1H, H-6<sub>Ar</sub>), 8.58 ppm (s, 1H, N=C-H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 62.9 MHz):  $\delta$  = 29.27, 31.32 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 56.84, 58.02, 60.83 (3x -OCH<sub>3</sub>), 58.90 (C-6), 65.78 (C-5), 73.18 (C-4), 80.27 (C-3), 82.80 (C-2), 104.39 (C-1), 117.85, 126.12, 127.15, 136.67, 139.87 (C-1<sub>Ar</sub> C-3<sub>Ar</sub> C-6<sub>Ar</sub>), 158.04 (C-2<sub>Ar</sub>), 168.48 ppm (C=N).

**Elementaranalyse:** (C<sub>24</sub>H<sub>39</sub>NO<sub>6</sub>, M = 437.57 g/mol) ber.: C 65.88, H 8.98, N 3.20, gef: C 67.23, H 8.90, N 2.64.

**6-N-(2',2'-Diacetylvinyl)amino-6-deoxy-1,2,3-tri-O-methyl-β-D-galactopyranose (11c)<sup>[17]</sup>**

Vorgehensweise wie 6c. 1 g (4.5 mmol) 11 ergibt 1.47 g (98%) weißen Feststoff (R<sub>f</sub> = 0.6, LM Essigester).

**IR** (ATR): [cm<sup>-1</sup>] = 3381, 3192, 2941, 2840, 1648, 1613, 1592, 1560, 1446, 1392, 1329, 1297, 1267, 1235, 1182, 1148, 1122, 1086, 1062, 1028, 992, 977, 944, 919, 796, 765.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ = 2.19, 2.42 (2s, 6H, 2x -CH<sub>3</sub>), 3.12-3.16 (m, 2H, H-2 H-3), 3.44, 3.45, 3.50 (3s, 9H, 3x -OCH<sub>3</sub>), 3.53-3.69 (m, 3H, H-5 H-6), 3.87 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H-4), 4.09 (d, J = 7.5 Hz, 1H, H-1), 7.75 (d, J = 13.0 Hz, 1H, =CH-N), 11.00 ppm (s, 1H, N-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 27.19, 31.89 (-CH<sub>3</sub>), 50.20 (C-6), 56.87, 58.24, 60.83 (3x -OCH<sub>3</sub>), 65.89 (C-5), 72.75 (C-4), 79.99 (C-3), 82.27 (C-2), 104.30 (C-1), 111.73 (=C-COCH<sub>3</sub>), 161.06 (=C-N), 194.51, 200.71 ppm (2x -C=O). **Elementaranalyse:** (C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>7</sub>, M = 331.36 g/mol) ber.: C 54.37, H 7.60, N 4.23, gef: C 54.57, H 7.50, N 4.02.

**5-N-(Salicyliden)amino-5-deoxy-1,2-O-isopropyliden-α-D-glucofuranose (19a)**

Vorschrift A, ausgehend von 19. Das Produkt konnte zwar im DC nachgewiesen werden (R<sub>f</sub> = 0.9, LM Essigester), erwies sich jedoch bei der Aufarbeitung als extrem hydrolyseempfindlich und konnte nicht isoliert werden.

**5-N-(3,5-Di-tert-butylsalicyliden)amino-5-deoxy-1,2-O-isopropyliden-α-D-glucofuranose (19b)**

Vorschrift A. 2.2 g (10 mmol) 19 ergeben 4.0 g (92%) gelbes Pulver (R<sub>f</sub> = 0.9, LM Essigester).

**IR** (ATR): [cm<sup>-1</sup>] = 3411, 2958, 2910, 2871, 1725, 1627, 1597, 1467, 1440, 1382, 1375, 1361, 1320, 1250, 1212, 1164, 1069, 1011, 953, 880, 859, 826, 801, 772, 730, 710. **<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ = 1.23, 1.37 (2s, 24H, 2x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.71 (m, 2H, H-5), 4.10 (d, J = 2.7 Hz, 1H, H-3), 4.32 (dd, J = 2.7 Hz J = 9.1 Hz, 1H, H-4), 4.41 (d, J = 3.7 Hz, 1H, H-2), 5.89 (d, J = 3.7 Hz, 1H, H-1), 7.06 (d, J = 2.5 Hz, 1H, H-4<sub>Ar</sub>), 7.35 (d, J = 2.5 Hz, 1H, H-6<sub>Ar</sub>), 8.44 ppm (s, 1H, N=C-H). **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 62.9 MHz): δ = 26.14, 34.13, (2x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.24, 31.28 (2x -CH<sub>3</sub>), 65.08 (C-6), 68.92 (C-5), 74.65 (C-3), 80.54 (C-4), 84.96 (C-2), 104.94 (C-1), 112.03 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 117.62, 126.54, 127.65, 136.82, 140.52, 157.90 (C-1<sub>Ar</sub>

C-6<sub>Ar</sub>), 169.11 ppm (C=N). **Elementaranalyse:** (C<sub>24</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>6</sub>, M = 435.55 g/mol) ber.: C 66.18, H 8.56, N 3.22, gef: C 65.90, H 8.54, N 2.74.

### **5-N-(2',2'-Diacetylvinyl)amino-5-deoxy-1,2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose (19c)**<sup>[17]</sup>

Umsetzung von **19** wie unter **6c** beschrieben. Ausbeute: 92% gelber Feststoff (R<sub>f</sub> = 0.6, LM Essigester).

**IR** (ATR): [cm<sup>-1</sup>] = 3376, 3273, 2983, 2915, 1719, 1611, 1565, 1402, 1383, 1374, 1362, 1351, 1313, 1297, 1212, 1062, 1013, 957, 944, 890, 852, 797. **<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 1.30, 1.48, (2s, 6H, 2x -CH<sub>3</sub>), 2.07, 2.22 (2s, 6H, 2x -CH<sub>3</sub>), 3.79-3.89 (m, 4H, H-3 H-5 H-6), 4.26 (m, 1H, H-4), 4.53 (d, J = 3.6 Hz, 1H, H-2), 5.93 (d, J = 3.6 Hz, 1H, H-1), 7.88 (d, J = 13.4 Hz, 1H, =CH-N), 11.22 ppm (m, 1H, N-H). **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 25.78, 26.43 (2x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 26.89, 31.42 (2x -CH<sub>3</sub>), 61.14 (C-6), 61.65 (C-5), 74.30 (C-3), 78.03 (C-4), 85.09 (C-2), 104.43 (C-1), 111.65 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 160.67 (=C-N), 195.09, 200.25 ppm (2x -C=O). **Elementaranalyse:** (C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>7</sub>, M = 329.35 g/mol) ber.: C 54.70, H 7.04, N 4.25, gef: C 54.00, H 6.91, N 4.93.

### **5-N-(Salicyliden)amino-5-deoxy-1,2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-xylofuranose (25a)**<sup>[134]</sup>

Umsetzung von **25** nach Vorschrift A. Ausbeute: 2.2 g (91%) gelber Feststoff (R<sub>f</sub> = 0.5, LM Essigester/Toluol 1:3).

**IR** (ATR): [cm<sup>-1</sup>] = 3379, 2993, 2973, 2930, 1633, 1610, 1581, 1499, 1462, 1437, 1419, 1385, 1376, 1317, 1280, 1255, 1211, 1163, 1136, 1085, 1066, 1012, 990, 944, 887, 853, 830, 782, 759, 738, 656. **<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  = 1.19, 1.34 (2s, 6H, 2x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.80 (m, 2H, H-5), 4.16 (d, J = 2.5 Hz, 1H, H-3), 4.31 (m, 1H, H-4), 4.42 (d, J = 3.5 Hz, 1H, H-2), 5.83 (d, J = 3.3 Hz, 1H, H-1), 7.20, 7.27 (2m, 4H, H-3<sub>Ar</sub> H-4<sub>Ar</sub> H-5<sub>Ar</sub> H-6<sub>Ar</sub>), 8.36 ppm (s, 1H, N=C-H). **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 62.9 MHz):  $\delta$  = 26.17, 26.68 (2x -CH<sub>3</sub>), 57.13 (C-5), 74.95 (C-3), 79.28 (C-4), 85.33 (C-2), 104.69 (C-1), 111.87 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 117.04, 118.64, 118.67, 131.56, 132.60, 161.11 (C-1<sub>Ar</sub> - C-6<sub>Ar</sub>), 167.35 ppm (C=N). **Elementaranalyse:** (C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>5</sub>, M = 239.32 g/mol) ber.: C 61.42, H 6.53, N 4.78, gef: C 61.41, H 6.56, N 4.55.

### **5-N-(3,5-Di-tert-butylsalicyliden)amino-5-deoxy-1,2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-xylofuranose (25b)**<sup>[70]</sup>

Vorschrift A. 1.9 g (10 mmol) **25** ergeben 2.7 g (93%) gelben Feststoff (R<sub>f</sub> = 0.7, LM Essigester/Toluol 1:3).

**IR** (ATR): [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3460, 2960, 2900, 2871, 1633, 1596, 1474, 1458, 1442, 1382, 1371, 1313, 1273, 1242, 1221, 1174, 1163, 1113, 1072, 1016, 880, 855, 827, 803, 785, 771, 730, 715, 662.  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  = 1.17, 1.38 (2s, 6H, 2x  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.19, 1.34 (2s, 24H, 2x  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.80 (m, 2H, H-5), 4.16 (d,  $J$  = 2.5 Hz, 1H, H-3), 4.31 (m, 1H, H-4), 4.42 (d,  $J$  = 3.5 Hz, 1H, H-2), 5.83 (d,  $J$  = 3.3 Hz, 1H, H-1), 9.98 (d,  $J$  = 2.7 Hz, 1H, H-4<sub>Ar</sub>), 7.29 (d,  $J$  = 2.3 Hz, 1H, H-6<sub>Ar</sub>), 8.32 ppm (s, 1H, N=C-H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 62.9 MHz):  $\delta$  = 25.13, 25.68 (2x  $-\text{CH}_3$ ), 28.41, 30.44 (2x  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 56.02 (C-5), 73.55 (C-3), 78.67 (C-4), 83.63 (C-2), 103.70 (C-1), 115.34 ( $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 116.78, 126.22, 127.17, 135.21, 139.66, 158.05 (C-1<sub>Ar</sub> - C-6<sub>Ar</sub>), 171.55 ppm (C=N). **Elementaranalyse:** ( $\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{NO}_5$ ,  $M$  = 293.32 g/mol) ber.: C 68.12, H 8.70, N 3.45, gef: C 68.10, H 8.04, N 3.32.

### **5-*N*-(2',2'-Diacetylvinyl)amino-5-deoxy-1,2-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-xylofuranose (25c)**

Vorgehensweise wie **6c**, ausgehend von **25**. Ausbeute: 90% weißer Feststoff ( $R_f$  = 0.5, LM Essigester).

**IR** (ATR): [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3230, 3185, 2992, 2930, 1675, 1649, 1592, 1508, 1387, 1358, 1311, 1263, 1238, 1215, 1188, 1161, 1106, 1072, 1008, 993, 933, 851, 829, 792, 693, 627.  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta$  = 1.24, 1.42, (2s, 6H, 2x  $-\text{CH}_3$ ), 2.19, 2.41 (2s, 6H, 2x  $-\text{CH}_3$ ), 3.65 (t,  $J$  = 5.5 Hz, 2H, H-5), 4.22 (m, 2H, H-3 H-4), 4.47 (d,  $J$  = 3.6 Hz, 1H, H-2), 5.88 (d,  $J$  = 3.6 Hz, 1H, H-1), 7.70 (d,  $J$  = 13.4 Hz, 1H, =CH-N), 11.01 ppm (m, 1H, N-H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 62.9 MHz):  $\delta$  = 26.15, 26.78 (2x  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 26.89, 31.83 (2x  $-\text{CH}_3$ ), 48.95 (C-5), 75.16 (C-3), 78.32 (C-4), 85.66 (C-2), 104.97 (C-1), 111.94 ( $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 161.06 (=C-N), 194.81, 200.60 ppm (2x  $-\text{C}=\text{O}$ ). **Elementaranalyse:** ( $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_6$ ,  $M$  = 229.32 g/mol) ber.: C 56.18, H 7.07, N 4.68, gef: C 55.48, H 7.43, N 4.61.

### **Methyl-2,3-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-mannopyranosid (27)<sup>[103]</sup>**

10.00 g (51.5 mmol) Methyl- $\alpha$ -D-mannopyranosid **26** werden in 60 ml wasserfreiem DMF suspendiert und mit 7,8 ml (64 mmol) 2,2-Dimethoxypropan und einer Spatelspitze *p*-Toluensulfonsäure versetzt. Die Reaktionslösung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt (DC-Kontrolle, LM Essigester,  $R_f$  = 0.5), mit Triethylamin neutralisiert und anschließend eingengt. Das Rohprodukt wird in Essigester aufgenommen und filtriert, um nicht umgesetzten Ausgangsstoff abzutrennen. Umkristallisation des eingengten Filtrates aus Essigester ergibt 7.5 g (62%) weißen Feststoff.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.36, 1.45 (2s, 6H, 2x  $-\text{CH}_3$ ), 3.36 (s, 3H,  $-\text{OCH}_3$ ), 3.50-4.11 (m, 6H, H-2 H-3 H-4 H-5 H-6), 4.88 ppm (s, 1H, H-1).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):

$\delta$  = 26.01, 27.83 (2x -CH<sub>3</sub>), 54.99 (-OCH<sub>3</sub>), 62.28 (C-6), 69.29 (C-4), 69.54 (C-2), 75.40 (C-3), 78.25 (C-5), 98.38 (C-1), 109.65 ppm (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **Elementaranalyse:** (C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>, M = 234.25 g/mol) ber.: C 51.27, H 7.75, gef.: C 51.36, H 7.60.

### **2,3-O-Isopropyliden-1-O-methyl- $\alpha$ -D-mannuronsäuremethylester (28)**

5.0 g (21.3 mmol) g **27** werden wie in Vorschrift B behandelt. Ausbeute: 3.5 g (63%) farbloser Sirup ( $R_f$  = 0.8, LM Essigester).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 1.33, 1.49 (2s, 6H, 2x -CH<sub>3</sub>), 3.45 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.80 (s, 3H, -COOCH<sub>3</sub>), 3.95-4.35 (m, 4H, H-2 H-3 H-4 H-5), 4.94 ppm (s, 1H, H-1). **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 25.31, 26.89 (2x -CH<sub>3</sub>), 52.22 (-COOCH<sub>3</sub>), 55.33 (-OCH<sub>3</sub>), 69.01 (C-4), 69.87 (C-2), 74.16 (C-3), 76.05 (C-5), 98.53 (C-1), 109.59 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 170.25 ppm (C-6). **Elementaranalyse:** (C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>, M = 262.26 g/mol) ber.: C 50.38, H 6.92, gef.: C 49.69, H 6.89.

### **2,3-O-Isopropyliden-1-O-methyl- $\alpha$ -D-mannuronsäurehydrazid (29)**

Umsetzung von **28** nach Vorschrift C und anschließende Umkristallisation aus Essigester/Methanol (1:1) ergibt **29** in 58% Ausbeute ( $R_f$  = 0.2, LM Essigester).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 1.31, 1.47 (2s, 6H, 2x -CH<sub>3</sub>), 3.40 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.81 (dd, J = 9.0 Hz J = 6.2 Hz, 1H, H-4), 3.89 (s, 1H, -NH<sub>2</sub>), 4.03-4.21 (m, 3H, H-5 H-3 H-2), 4.34 (s, 1H, -OH), 4.93 (s, 1H, H-1), 7.86 ppm (s, 1H, -NHNH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 25.75, 27.50 (-CH<sub>3</sub>), 55.70 (-OCH<sub>3</sub>), 68.42 (C-4), 70.12 (C-2), 74.29 (C-3), 76.62 (C-5), 98.53 (C-1), 109.74 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 171.18 ppm (C-6). **Elementaranalyse:** (C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, M = 262.26 g/mol) ber.: C 45.80, H 6.92 N 10.68, gef.: C 45.81, H 6.85, N 10.81.

### **2,3-O-Isopropyliden-1-O-methyl- $\alpha$ -D-mannuronsäuresalicylidenhydrazid (29a)**

Vorschrift A. 1.0 g (3.8 mmol) **29** ergeben 1.25 g (90%) Produkt ( $R_f$  = 0.8, LM Essigester).

**IR** (ATR): [cm<sup>-1</sup>] = 3366, 3199, 3054, 2987, 2934, 2835, 1685, 1620, 1611, 1565, 1488, 1430, 1377, 1365, 1275, 1265, 1213, 1202, 1152, 1133, 1100, 1064, 1038, 959, 915, 859, 781, 755, 701, 661, 616. **<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 1.26, 1.36 (2s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 3.50 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 4.00 (m, 1H, H-4), 4.17-4.32 (m, 4H, H-5 H-3 H-2 -OH), 5.03 (s, 1H, H-1), 6.87-7.03 (m, 2H, H-3<sub>Ar</sub> H-5<sub>Ar</sub>), 7.21 (dd, J = 7.7 Hz J = 1.7 Hz, 1H, H-4<sub>Ar</sub>), 7.29-7.37 (m, 1H, H-6<sub>Ar</sub>), 8.41 (s, 1H, -CH=N-), 9.54 (s, 1H, Ar-OH), 10.80 ppm (s, 1H, -CO-NH-). **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 25.26, 27.05 (-CH<sub>3</sub>), 55.70 (-OCH<sub>3</sub>), 69.18 (C-4), 69.48 (C-2), 73.70 (C-3), 75.86 (C-5), 98.38 (C-1), 109.87 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 116.66 (C-3<sub>Ar</sub>), 117.05 (C-1<sub>Ar</sub>), 119.09

(C-5<sub>Ar</sub>), 130.83 (C-6<sub>Ar</sub>), 132.07 (C-4<sub>Ar</sub>), 152.21 (-CH=N-), 158.41 (C-2<sub>Ar</sub>), 166.17 ppm (C-6).

**Elementaranalyse:** (C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, M = 366.37 g/mol) ber.: C 55.73, H 6.05, N 7.65, gef.: C 55.74, H 5.71, N 7.51.

### **2,3-O-Isopropyliden-1-O-methyl- $\alpha$ -D-mannopyranuronsäure-3,5-di-*tert*-butylsalicylidenhydrazid (29b)**

Vorschrift A. 1.0 g (3.8 mmol) **29** ergeben 1.56 g (86%) Produkt (R<sub>f</sub> = 0.5, LM Essigester/Hexan 1:1).

**IR** (ATR): [cm<sup>-1</sup>] = 3458, 3233, 3056, 2957, 2910, 2871, 1681, 1613, 1588, 1533, 1465, 1370, 1362, 1320, 1270, 1249, 1220, 1168, 1140, 1085, 1035, 959, 913, 857, 770, 713, 616.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 1.30, 1.36 (2s, 18H, 2x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.44, 1.55 (2s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 3.49 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.96-4.24 (m, 4H, H-5 H-4 H-3 H-2), 5.03 (s, 1H, H-1), 7.03 (d, J = 2.4 Hz, 1H, H-4<sub>Ar</sub>), 7.41 (d, J = 2.4 Hz, 1H, H-6<sub>Ar</sub>), 8.38 (s, 1H, -CH=N-), 9.49 ppm (s, 1H, -CO-NH-). **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 25.64, 27.45 (-CH<sub>3</sub>), 29.37, 31.40 (2x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 55.98 (-OCH<sub>3</sub>), 69.26 (C-4), 69.93 (C-2), 74.08 (C-3), 76.35 (C-5), 98.72 (C-1), 109.89 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 115.99, 125.78, 127.46, 137.13, 140.97, 153.84 (C-1<sub>Ar</sub> - C-6<sub>Ar</sub>), 155.79 (C=N), 166.37 ppm (C-6). **Elementaranalyse:** (C<sub>25</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, M = 478.58 g/mol) ber.: C 62.74, H 8.00, N 5.85, gef.: C 62.37, H 8.40, N 5.52.

### **1,2,3-Tri-O-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranose (30)<sup>[104]</sup>**

5.0 g (16.1 mmol) **2** werden in 500 ml Methanol und 120 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit 1.7 g (10 mmol) *p*-Toluensulfonsäure versetzt. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt (DC-Kontrolle, LM Essigester, R<sub>f</sub> = 0.3) und anschließend mit NaHCO<sub>3</sub> neutralisiert. Nach Kontaktfiltration der eingeeengten Lösung über Kieselgel mit Essigester und anschließender Trocknung erhält man 3.4 g (95%) weißen Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (MeOD, 200 MHz):  $\delta$  = 3.29-3.37 (m, 2H, H-2 H-3), 3.41, 3.46, 3.48 (3s, 9H, 3x -OCH<sub>3</sub>), 3.67-3.83 (m, 4H, H-4 H-5 H-6.), 4.85 ppm (d, J = 3.4 Hz, 1H, H-1). **<sup>13</sup>C-NMR** (MeOD, 50 MHz):  $\delta$  = 55.34, 58.67, 61.21 (3x -OCH<sub>3</sub>), 62.48 (C-5), 71.31 (C-6), 73.43 (C-3), 82.82 (C-2), 84.45 (C-4), 98.52 ppm (C-1). **Elementaranalyse:** (C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>, M = 222.24 g/mol) ber.: C 48.64, H 8.16, gef.: C 48.72, H, 8.15.



**1,2,3-Tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucofuranuronsäuremethylester (31)**

Vorschrift B. 2.0 g (9 mmol) **30** ergeben 1.9 g (86%) farbloses Öl ( $R_f = 0.6$ , LM Essigester).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 3.21$  (dd,  $J = 9.2$  Hz  $J = 3.4$  Hz, 1H, H-2), 3.45-3.70 (m, 2H, H-3 H-4), 3.43, 3.46, 3.58 (3s, 9H, 3x  $-\text{OCH}_3$ ), 3.77 (1s, 3H,  $-\text{COOCH}_3$ ), 4.08 (d,  $J = 9.5$  Hz, 1H, H-5), 4.86 ppm (d,  $J = 3.4$  Hz, 1H, H-1).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz):  $\delta = 52.64$  ( $\text{COOCH}_3$ ), 55.82, 58.97, 61.07 (3x  $-\text{OCH}_3$ ), 70.52 (C-5), 71.63 (C-3), 80.74 (C-2), 81.67 (C-4), 97.96 (C-1), 170.69 ppm (C-6). **Elementaranalyse:** ( $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_7$ ,  $M = 250.25$  g/mol) ber.: C 48.00, H, 7.25, gef.: C 47.93, H 7.00.

**1,2,3-Tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucofuranuronsäurehydrazid (32)**

Vorschrift C, ausgehend von **31**. Das Produkt fällt als weißer Niederschlag aus, wird mit Essigester gewaschen und anschließend getrocknet. Ausbeute: 85% ( $R_f = 0.2$ , LM Essigester).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{DMSO-d}_6$ , 200 MHz):  $\delta = 3.07$  (dd,  $J = 9.6$  Hz  $J = 3.2$  Hz, 1H, H-2), 3.18-3.69 (m, 2H, H-3 H-4), 3.28, 3.31, 3.42 (3s, 9H, 3x  $-\text{OCH}_3$ ), 4.27 (s 2H,  $-\text{NH}_2$ ), 4.79 (d,  $J = 3.2$  Hz, 1H, H-5), 5.27 (d,  $J = 5.6$  Hz, 1H, H-1), 9.35 ppm (s, 1H,  $-\text{NHNH}_2$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{DMSO-d}_6$ , 50 MHz):  $\delta = 54.55$ , 57.24, 59.73 (3x  $-\text{OCH}_3$ ), 70.14 (C-5), 70.27 (C-3), 80.18 (C-2), 82.14 (C-4), 97.08 (C-1), 167.51 ppm (C-6). **Elementaranalyse:** ( $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2$ ,  $M = 250.25$  g/mol) ber.: C 43.20, H 7.25, N 11.19, gef.: C 43.24, H 7.34, N 11.11.

**1,2,3-Tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucofuranuronsäuresalicyliddehydhydrazid (32a)**

2.5 g (10 mmol) **32** werden umgesetzt wie unter Vorschrift A beschrieben. Das Rohprodukt muss säulenchromatographisch gereinigt werden (LM Essigester,  $R_f = 0.89$ ). Ausbeute: 2.8 g (80%).

**IR** (ATR): [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3435, 3235, 3059, 2934, 2835, 1681, 1617, 1537, 1488, 1432, 1363, 1274, 1198, 1152, 1058, 990, 961, 890, 820, 755, 657.  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 3.20$  (dd,  $J = 9.6$  Hz  $J = 3.5$  Hz, 1H, H-2), 3.47-3.75 (m, 2H, H-3 H-4), 3.47, 3.52, 3.65 (3s, 9H, 3x  $-\text{OCH}_3$ ), 4.17 (d,  $J = 9.8$  Hz, 1H, H-5), 4.91 (d,  $J = 3.6$  Hz, 1H, H-1), 6.83- 6.99 (m, 2H, H-3<sub>Ar</sub> H-5<sub>Ar</sub>), 7.16 (dd,  $J = 7.7$  Hz  $J = 1.7$  Hz, 1H, H-4<sub>Ar</sub>), 7.26- 7.34 (m, 1H, H-6<sub>Ar</sub>), 8.35 (s, 1H,  $-\text{CH=N-}$ ), 9.41 (s, 1H, Ar-OH), 10.75 ppm (s, 1H,  $-\text{CO-NH-}$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta = 56.10$ , 59.32, 61.24 (3x  $-\text{OCH}_3$ ), 69.15 (C-5), 73.02 (C-3), 80.44 (C-2), 81.80 (C-4), 98.27 (C-1), 116.94 (C-3<sub>Ar</sub>), 117.39 (C-1<sub>Ar</sub>), 119.46 (C-5<sub>Ar</sub>), 131.16 (C-6<sub>Ar</sub>), 132.47 (C-4<sub>Ar</sub>), 152.72 ( $-\text{CH=N-}$ ), 158.74 (C-2<sub>Ar</sub>), 166.99 ppm (C-6). **Elementaranalyse:** ( $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{N}_2$ ,  $M = 354.36$  g/mol) ber.: C 54.23, H 6.26, N 7.91, gef.: C 53.61, H 6.43, N 7.46.

**1,2,3-Tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucofuranuronsäure-3,5-di-*tert*-butylsalicylidenhydrazid (32b)**

Umsetzung von **32** nach Vorschrift A. Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (LM Essigester,  $R_f = 0.7$ ). Ausbeute: 85%.

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3434, 3235, 3058, 2957, 2911, 2835, 1681, 1613, 1587, 1535, 1437, 1392, 1361, 1270, 1250, 1200, 1151, 1110, 1059, 988, 959, 899, 880, 800, 719$ .  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 1.24, 1.37$  (2s, 18H, 2x  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.21 (dd,  $J = 9.4$  Hz  $J = 3.4$  Hz, 1H, H-2), 3.55, 3.72 (2t,  $J = 8.9$  Hz, 2H, H-3 H-4), 3.48, 3.53, 3.66 (3s, 9H, 3x  $-\text{OCH}_3$ ), 4.18 (d,  $J = 10.0$  Hz, 1H, H-5), 4.22 (s, 1H,  $-\text{OH}$ ), 4.92 (d,  $J = 3.6$  Hz, 1H, H-1), 7.00 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H, H-4<sub>Ar</sub>), 7.39 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H, H-6<sub>Ar</sub>), 8.34 (s, 1H,  $-\text{CH}=\text{N}-$ ), 9.32 (s, 1H, Ar-OH), 11.34 ppm (s, 1H,  $-\text{CO-NH}-$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta = 29.38, 31.40$  (2x  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 56.08, 59.37, 61.26 (3x  $-\text{OCH}_3$ ), 69.07 (C-5), 73.10 (C-3), 80.44 (C-2), 81.80 (C-4), 98.30 (C-1), 115.94 (C-3<sub>Ar</sub>), 125.78 (C-1<sub>Ar</sub>), 127.57 (C-5<sub>Ar</sub>), 137.23 (C-6<sub>Ar</sub>), 141.04 (C-4<sub>Ar</sub>), 154.07 ( $-\text{CH}=\text{N}-$ ), 155.81 (C-2<sub>Ar</sub>), 166.88 ppm (C-6). **Elementaranalyse:** ( $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_7\text{N}_2$ ,  $M = 466.57$  g/mol) ber.: C 61.78, H 8.21, N 6.00, gef.: C 61.30, H 8.37, N 5.78.

**Methyl-6-*O*-triphenylmethyl- $\alpha$ -D-glucofuranosid (33)<sup>[135]</sup>**

7.0 g (36.1 mmol) **1** werden in 70 ml wasserfreiem Pyridin gelöst und mit 12.1 g (43.4 mmol) Triphenylchlormethan versetzt. Die Mischung wird bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Umsetzung gerührt (DC-Kontrolle, LM Methanol/Essigester 1:1,  $R_f = 0.7$ ). Nun gießt man auf 400 ml Eiswasser und extrahiert mit Essigester. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 5%-iger HCl-, 5%-iger  $\text{NaHCO}_3$ - und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Man trocknet die Lösung über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , engt ein und kristallisiert aus Hexan/Aceton um. Ausbeute: 12.3 g (78%) weiße Kristalle.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 3.03$  (t,  $J = 8.2$  Hz, 2H, H-6), 3.26 (d,  $J = 9.6$  Hz, 1H, H-4), 3.42 (d,  $J = 9.4$  Hz, 1H, H-3), 3.60 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1H, H-2), 4.07 (m, 1H, H-5), 3.37 (s, 3H,  $-\text{OCH}_3$ ), 4.61 (d,  $J = 3.5$  Hz, 1H, H-1), 7.15-7.38 (m, 15H,  $-\text{C}(\text{Ph})_3$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 62.9 MHz):  $\delta = 55.11$  ( $-\text{OCH}_3$ ), 63.89 (C-6), 70.20 (C-5), 71.43 (C-3), 72.05 (C-2), 74.48 (C-4), 86.82 ( $-\text{C}(\text{Ph})_3$ ), 99.12 (C-1), 127.18 (C-4<sub>Ar</sub>), 127.91 (C-3<sub>Ar</sub>), 128.68 (C-2<sub>Ar</sub>), 143.83 ppm (C-1<sub>Ar</sub>). **Elementaranalyse:** ( $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_6$ ,  $M = 436.50$  g/mol) ber.: C 71.54, H 6.47, gef.: C 72.14, H 6.89.

**1,2,3,4-Tetra-*O*-methyl-6-*O*-triphenylmethyl- $\alpha$ -D-glucofuranose (34)<sup>[69]</sup>**

Vorgehensweise wie bei **2**, jedoch mit der 1.5-fachen Menge an NaH und Methyljodid. 12.3 g (28.1 mmol) **33** ergeben 10.1 g (75%) Produkt in weißen Nadeln.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  = 3.13 (dd, J = 10.0 Hz J = 4.4 Hz, 1H, H-2), 3.33-3.65 (m, 5H, H-3 H-4 H-5 H-6), 3.33, 3.48, 3.59, 3.64 (4s, 12H, 4x -OCH<sub>3</sub>), 4.94 (d, J = 3.5 Hz, 1H, H-1), 7.26-7.54 ppm (m, 15H, -C(Ph)<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 62.9 MHz):  $\delta$  = 54.95, 59.04, 60.38, 60.96 (4x -OCH<sub>3</sub>), 62.44 (C-6), 70.10 (C-5), 79.98 (C-4), 81.90 (C-3), 83.74 (C-2), 86.25 (-C(Ph)<sub>3</sub>), 97.32 (C-1), 126.94, 127.74 (C-2<sub>Ar</sub> C-6<sub>Ar</sub>), 128.78, (C-3<sub>Ar</sub> C-5<sub>Ar</sub>), 128.92 (C-4<sub>Ar</sub>), 144.06 ppm (C-1<sub>Ar</sub>). **Elementaranalyse:** (C<sub>29</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>, M = 478.58 g/mol) ber.: C 72.78, H 7.16, gef.: C 72.99, H 7.30.

### **1,2,3,4-Tetra-O-methyl-6- $\alpha$ -D-glucopyranose (35)<sup>[136]</sup>**

11.9 g (24.9 mmol) **34** werden in 300 ml Methanol gelöst, mit 5 ml konz. HCl versetzt und anschließend 5 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Nun rührt man bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Umsetzung (DC-Kontrolle, LM Essigester, R<sub>f</sub> = 0.4). Man neutralisiert mit 10%-iger NaOH, engt ein und extrahiert mit Essigester. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (LM Essigester/Hexan 2:1). Ausbeute: 5.7 g (97%) farbloser Sirup.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  = 3.09 (dd, J = 9.6 Hz J = 3.6 Hz, 1H, H-2), 3.44-3.58 (m, 2H, H-3 H-4), 3.66 (dd, J = 11.7 Hz, J = 4.0 Hz, 2H, H-6), 3.76 (dd, J = 11.7 J = 2.9, 1H, H-5), 3.34, 3.45, 3.50, 3.56 (4s, 12H, 4x -OCH<sub>3</sub>), 4.73 (d, J = 3.6 Hz, 1H, H-1). **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 62.9 MHz):  $\delta$  = 55.13, 59.02, 60.54, 60.83 (4x -OCH<sub>3</sub>), 61.91 (C-6), 70.54 (C-5), 79.61 (C-4), 81.82 (C-3), 83.37 (C-2), 97.48 (C-1). **Elementaranalyse:** (C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, M = 236.26 g/mol) ber.: C 50.84, H 8.53, gef.: C 52.08, H 8.93.

### **1,2,3,4-Tetra-O-methyl-6- $\alpha$ -D-glucopyranuronsäuremethylester (36)**

Vorschrift B. 2.5 g (10.6 mmol) **35** ergeben 1.9 g (70%) gelbes Öl (R<sub>f</sub> = 0.7, LM Essigester).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 3.15 (dd, J = 14.6 Hz J = 3.4 Hz, 1H, H-2), 3.33-3.53 (m, 2H, H-3 H-4), 4.01 (d, J = 12.3 Hz, 1H, H-5), 3.41, 3.47, 3.48, 3.58 (4s, 12H, 4x -OCH<sub>3</sub>), 3.78 (s, 3H, -COOCH<sub>3</sub>), 4.81 ppm (d, J = 3.6 Hz, 1H, H-1). **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 52.51 (-COOCH<sub>3</sub>), 55.58, 59.14, 60.46, 60.94 (4x -OCH<sub>3</sub>), 69.90 (C-5), 81.18 (C-3), 81.21 (C-2), 82.86 (C-4), 98.06 (C-1), 170.11 ppm (C-6). **Elementaranalyse:** (C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>, M = 264.27 g/mol) ber.: C 49.99, H 7.63, gef.: C 50.16, H 7.53.

### **1,2,3,4-Tetra-O-methyl-6- $\alpha$ -D-glucopyranuronsäurehydrazid (37)**

Vorschrift C, ausgehend von **36**. Das ausgefallene Produkt wird mit Essigester gewaschen.

Ausbeute: 92%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 3.18 (dd, J = 3.6 Hz J = 9.7 Hz, 1H, H-2), 3.24-3.36 (m, 2H, H-3, H-4), 3.87 (d, J = 10.0 Hz, 1H, H-5), 3.38, 3.47, 3.47, 3.57 (4s, 12H, 4x -OCH<sub>3</sub>), 4.82 (d, J = 3.4 Hz, 1H, H-1), 7.44 ppm (s, 1H, -NHNH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 55.76, 59.13, 60.62, 60.95(4x -OCH<sub>3</sub>), 69.47 (C-5), 81.06 (C-3), 81.63 (C-2), 83.04 (C-4), 97.87 (C-1), 169.81 ppm (C-6). **Elementaranalyse:** (C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, M = 264.28 g/mol) ber.: C 45.45, H 7.63, N 10.60, gef.: C 44.56, H 7.81, N 10.37.

### **1,2,3,4-Tetra-O-methyl-6- $\alpha$ -D-glucopyranuronsäuresalicylidenhydrazid (37a)**

Vorschrift A. Das Rohprodukt wird aus Methanol/Essigester umkristallisiert. 0.5 g (1.9 mmol) **37** ergeben 0.53 g (74%) weißen Feststoff.

**IR** (ATR): [cm<sup>-1</sup>] = 3206, 3059, 2944, 2913, 2842, 1711, 1620, 1557, 1489, 1450, 1393, 1364, 1276, 1211, 1182, 1160, 1088, 1068, 1040, 1014, 982, 888, 816, 761, 657. **<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 3.22 (dd, J = 3.4 Hz J = 6.2 Hz, 1H, H-2), 3.29-3.60 (m, 2H, H-4 H-3), 3.46, 3.54, 3.57, 3.64 (4s, 12H, 4x -OCH<sub>3</sub>), 4.10 (d, J = 12.5 Hz, 1H, H-5), 4.92 (d, J = 3.4 Hz, 1H, H-1), 6.87-7.03 (m, 2H, H-3<sub>Ar</sub> H-5<sub>Ar</sub>), 7.20- 7.32 (m, 2H, H-4<sub>Ar</sub> H-6<sub>Ar</sub>), 8.47 (s, 1H, -CH=N-), 9.19 (s, 1H, Ar-OH), 10.87 ppm (s, 1H, -CO-NH-). **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 55.64, 58.89, 60.42, 60.71 (4x -OCH<sub>3</sub>), 69.32 (C-5), 80.74 (C-3), 81.60 (C-2), 82.77 (C-4), 97.66 (C-1), 116.89 (C-3<sub>Ar</sub>), 116.99 (C-1<sub>Ar</sub>), 119.02 (C-5<sub>Ar</sub>), 130.71 (C-6<sub>Ar</sub>), 131.83 (C-4<sub>Ar</sub>), 151.72 (-CH=N-), 158.34 (C-2<sub>Ar</sub>), 164.57 ppm (C-6). **Elementaranalyse:** (C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, M = 368.39 g/mol) ber.: C 55.43, H 6.57, N 7.60, gef.: C 55.51, H 6.51, N 7.64.

### **1,2,3,4-Tetra-O-methyl-6- $\alpha$ -D-glucopyranuronsäure-3,5-di-tert-butylsalicylidenhydrazid (37b)**

Vorschrift A, ausgehend von **37**. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (LM Essigester, R<sub>f</sub> = 0.7). Ausbeute: 66% weißer Feststoff.

**IR** (ATR): [cm<sup>-1</sup>] = 3273, 3191, 3050, 2957, 2912, 2834, 1672, 1613, 1553, 1486, 1435, 1391, 1360, 1270, 125m, 1193, 1154, 1098, 1066, 1061, 987, 966, 932, 877, 824, 794, 713. **<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 1.27, 1.41 (2s, 18H, 2x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.20 (d, J = 3.4 Hz, 1H, H-2), 3.26 (m, 2H, H-4 H-3), 3.44, 3.51, 3.56, 3.61 (4s, 12H, 4x -OCH<sub>3</sub>), 4.10 (d, J = 10.0 Hz, 1H, H-5), 4.89 (d, J = 3.4 Hz, 1H, H-1), 7.77, 7.36 (2d, J = 2.2 Hz, 2H, H-4<sub>Ar</sub> H-6<sub>Ar</sub>), 8.38 (s, 1H, -CH=N-), 9.17 (s, 1H, Ar-OH), 11.19 ppm (s, 1H, -CO-NH-). **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 29.39, 31.42 (2x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 55.93, 59.20, 60.76, 61.02 (4x -OCH<sub>3</sub>), 69.76 (C-5), 81.06 (C-3), 81.97 (C-2), 83.11 (C-4), 97.98 (C-1), 116.21 (C-3<sub>Ar</sub>), 125.70 (C-1<sub>Ar</sub>), 127.16 (C-5<sub>Ar</sub>), 137.06 (C-6<sub>Ar</sub>), 140.88 (C-4<sub>Ar</sub>), 153.36 (-CH=N-), 155.66 (C-2<sub>Ar</sub>), 164.70 ppm

(C-6). **Elementaranalyse:** ( $C_{25}H_{40}N_2O_7$ ,  $M = 480.60$  g/mol) ber.: C 62.48, H 8.39, N 5.83, gef.: C 62.81, H 8.36, N 5.74.

### **1-O-Methyl- $\alpha$ -D-glucoopyranuronsäuremethylester (38)**<sup>[106]</sup>

3.9 g (20.0 mmol) Methyl- $\alpha$ -D-glucoopyranose werden in 500 ml  $H_2O$  gelöst, mit 0.4 g (3.9 mmol) NaBr und 20.3 mg (0.13 mmol) TEMPO versetzt und die Lösung auf  $0^\circ C$  abgekühlt. Nun gibt man langsam 60 ml einer 6-13%-igen NaOCl-Lösung zu und rührt bis zur vollständigen Umsetzung (DC-Kontrolle, LM Essigester/Methanol 1:1,  $R_f = 0.2$ ). Anschließend gibt man 200 ml Ethanol zu, um die Reaktion zu beenden, neutralisiert und engt das Rohprodukt ein. Die gewonnene Säure wird wie in Vorschrift B beschrieben zum Methylester umgesetzt. Ausbeute: 3.2 g (72%) farbloses Öl ( $R_f = 0.8$ , LM Essigester/Methanol 1:1).

**$^1H$ -NMR** (DMSO- $d_6$ , 200 MHz):  $\delta = 3.15$  (d,  $J = 5.2$  Hz, 1H, H-2), 3.27 (s, 3H,  $-OCH_3$ ), 3.47 (s, 1H,  $-OH$ ), 3.65 (s, 3H,  $-COOCH_3$ ), 3.78 (s, 1H,  $-OH$ ), 3.84 (s, 1H,  $-OH$ ), 4.58 (d,  $J = 3.4$  Hz, 1H, H-3), 4.88 (d,  $J = 6.2$  Hz, 1H, H-4), 4.95 (d,  $J = 4.6$  Hz, 1H, H-5), 5.27 ppm (d,  $J = 5.8$  Hz, H-1).  **$^{13}C$ -NMR** (DMSO- $d_6$ , 50 MHz):  $\delta = 51.90$  ( $-COOCH_3$ ), 54.97 ( $-OCH_3$ ), 71.49 (H-4), 71.61 (H-2), 71.75 (H-3), 72.71 (H-5), 100.67 (H-1), 170.01 ppm (C-6).

**Elementaranalyse:** ( $C_8H_{14}O_7$ ,  $M = 222.19$  g/mol) ber.: C 43.24, H 6.35, gef.: C 42.87, H 6.85.

### **1-O-Methyl- $\alpha$ -D-glucoopyranuronsäurehydrazid (39)**

3.13 g (14.1 mmol) **38** werden wie in Vorschrift C beschrieben umgesetzt und das Rohprodukt aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 2.29 g (73%) farblose Nadeln.

**$^1H$ -NMR** (DMSO- $d_6$ , 200 MHz):  $\delta = 3.16$  (m, 1H, H-2), 3.36 (s, 3H,  $-OCH_3$ ), 3.47, 3.65, 3.70 (3s, 3H, 3x  $-OH$ ), 4.25 (s, 2H,  $-NH_2$ ), 4.51 (d,  $J = 3.6$  Hz, 1H, H-3), 4.77 (d,  $J = 6.2$  Hz, 1H, H-4), 4.81 (d,  $J = 4.4$  Hz, 1H, H-5), 5.02 (d,  $J = 4.2$  Hz, H-1), 9.29 ppm ( $-NHNH_2$ ).

**$^{13}C$ -NMR** (DMSO- $d_6$ , 50 MHz):  $\delta = 54.88$  ( $-OCH_3$ ), 70.68 (C-4), 71.24 (C-2), 71.56 (C-3), 72.98 (C-5), 100.45 (C-1), 167.88 ppm (C-6). **Elementaranalyse:** ( $C_7H_{14}N_2O_7$ ,  $M = 222.19$  g/mol) ber.: C 37.84, H 6.35, N 12.61, gef.: C 37.76, H 6.38, N 12.48.

### **1-O-Methyl- $\alpha$ -D-glucoopyranuronsäuresalicylidenhydrazid (39a)**

2.2 g (10 mmol) **39** werden nach Vorschrift A umgesetzt. Das Rohprodukt wird aus Essigester/Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 2.5 g (78%) ( $R_f = 0.8$ , LM Essigester/Methanol 1:1).

**IR** (ATR): [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3391, 3064, 2933, 2841, 1683, 1621, 1572, 1544, 1489, 1458, 1361, 1274, 1195, 1195, 1151, 1103, 1051, 1001, 971, 828, 754, 659.  **$^1\text{H-NMR}$**  (Aceton- $d_6$ , 200 MHz):  $\delta$  = 3.31 (d,  $J$  = 5.0 Hz, 1H, H-2), 3.43 (s, 3H,  $-\text{OCH}_3$ ), 3.62-3.70 (m, 2H, H-3 H-4), 3.83 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 1H,  $-\text{OH}$ ), 4.10 (d,  $J$  = 9.2 Hz, 1H, H-5), 4.26 (d,  $J$  = 3.0 Hz, 1H,  $-\text{OH}$ ), 4.51 (d,  $J$  = 3.0 Hz, 1H,  $-\text{OH}$ ), 4.77 (d,  $J$  = 3.6 Hz, 1H, H-1), 6.87-6.95 (m, 2H, H-3<sub>Ar</sub> H-5<sub>Ar</sub>), 7.27-7.36 (m, 2H, H-4<sub>Ar</sub> H-6<sub>Ar</sub>), 8.54 (s, 1H,  $-\text{CH}=\text{N}-$ ), 10.96 (s, 1H, Ar-OH), 11.38 ppm (s, 1H,  $-\text{CO-NH}-$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (Aceton- $d_6$ , 50 MHz):  $\delta$  = 55.77 ( $-\text{OCH}_3$ ), 71.06 (H-4), 72.45 (H-2), 73.22 (H-3), 74.05 (H-5), 101.14 (H-1), 117.29 (C-3<sub>Ar</sub>), 118.46 (C-1<sub>Ar</sub>), 119.75 (C-5<sub>Ar</sub>), 131.63 (C-6<sub>Ar</sub>), 132.15 (C-4<sub>Ar</sub>), 151.51 ( $-\text{CH}=\text{N}-$ ), 159.19 (C-2<sub>Ar</sub>), 167.02 ppm (C-6). **Elementaranalyse:** ( $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_7$ ,  $M$  = 326.31 g/mol) ber.: C 51.53, H 5.56, N 8.59, gef.: C 50.74, H 6.61, N 7.41.

### **1-O-Methyl- $\alpha$ -D-glucopyranuronsäure-3,5-di-*tert*-butylsalicylidenhydrazid (39b)**

Umsetzung von **39** nach Vorschrift A. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt ( $R_f$  = 0.2, LM Essigester). Ausbeute: 70%.

**IR** (ATR): [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3471, 3065, 2957, 2911, 2871, 1681, 1613, 1586, 1536, 1463, 1436, 1361, 1317, 1270, 1249, 1199, 1174, 1107, 1054, 1006, 894, 825, 800, 767, 721.  **$^1\text{H-NMR}$**  (Aceton- $d_6$ , 200 MHz):  $\delta$  = 1.28, 1.44 (2s, 18 H,  $2x -\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.31 (d,  $J$  = 5.0 Hz, 1H, H-2), 3.42 (s, 3H,  $-\text{OCH}_3$ ), 3.59-3.71 (m, 2H, H-3 H-4), 3.82 (d,  $J$  = 6.0 Hz, 1H,  $-\text{OH}$ ), 4.10 (d,  $J$  = 9.4 Hz, 1H, H-5), 4.27 (s, 1H,  $-\text{OH}$ ), 4.55 (s, 1H,  $-\text{OH}$ ), 4.78 (d,  $J$  = 3,6 Hz, 1H, H-1), 7.17-7.41 (2d, 2H, H-4<sub>Ar</sub> H-6<sub>Ar</sub>), 8.55 (s, 1H,  $-\text{CH}=\text{N}-$ ), 10.92 (s, 1H, Ar-OH), 11.95 ppm (s, 1H,  $-\text{CO-NH}-$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (Aceton- $d_6$ , 50 MHz):  $\delta$  = 29.03, 31.72 ( $2x -\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 56.09 ( $-\text{OCH}_3$ ), 71.33 (H-4), 72.76 (H-2), 73.56 (H-3), 74.35 (H-5), 101.46 (H-1), 117.91 (C-3<sub>Ar</sub>), 126.79 (C-1<sub>Ar</sub>), 127.18 (C-5<sub>Ar</sub>), 137.16 (C-6<sub>Ar</sub>), 141.66 (C-4<sub>Ar</sub>), 153.36 ( $-\text{CH}=\text{N}-$ ), 156.32 (C-2<sub>Ar</sub>), 167.22 ppm (C-6). **Elementaranalyse:** ( $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_7$ ,  $M$  = 438.52 g/mol) ber.: C 60.26, H 7.81, N 6.39, gef.: C 58.59, H 8.15, N 6.01.

### **1,2-O-Isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranuronsäurehydrazid (40)**

5.0 g (23.2 mmol) **13** werden in 20 ml Methanol gelöst und zu einer Lösung von 2.3 ml (47 mmol) Hydrazinhydrat in 10 ml Methanol zugetropft. Nun rührt man bei 50°C bis die Reaktion beendet ist (DC-Kontrolle, LM Essigester/Methanol 1:1,  $R_f$  = 0.6). Man engt zur Trockne ein und kristallisiert aus Essigester/Methanol (1:1) um. Ausbeute: 4.4 g (77%).

**$^1\text{H-NMR}$**  (DMSO- $d_6$ , 250 MHz):  $\delta$  = 1.23, 1.37 (2s, 6H,  $2x -\text{CH}_3$ ), 4.06 (s, 1H, H-3), 4.27 (s, 2H,  $-\text{NH}_2$ ), 4.39 (d,  $J$  = 3.7 Hz, 1H, H-2), 5.38 (d,  $J$  = 4.4 Hz, 1H, H-4), 5.78 (d,  $J$  = 3.7, 1H,

H-1), 9.19 ppm (s, 1H, -NHNH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 62.9 MHz): δ = 26.08, 26.63 (2x -CH<sub>3</sub>), 67.34 (C-5), 72.93 (C-4), 80.64 (C-3), 84.60 (C-2), 104.42 (C-1), 110.54 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 170.79 ppm (C-6). **Elementaranalyse:** (C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, M = 248.23 g/mol) ber.: C 43.55, H 6.50, N 11.29, gef.: C 43.36, H 6.44, N 12.29.

### **1,2-O-Isopropyliden-α-D-glucofuranuronsäuresalicylidenhydrazid (40a)**

Vorschrift A, ausgehend von **40**. Das Rohprodukt wird aus Essigester/Methanol (1:1) umkristallisiert. Ausbeute: 68% weiße Kristalle.

**IR** (ATR): [cm<sup>-1</sup>] = 3489, 3274, 2986, 2937, 1671, 1615, 1538, 1488, 1369, 1274, 1217, 1164, 1076, 1015, 958, 888, 856, 809, 755, 632. <sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, 250 MHz): δ = 1.25, 1.39 (2s, 6H, 2x -CH<sub>3</sub>), 4.29 (d, J = 3.2 Hz, 1H, H-3), 4.33 (dd, J = 5.5 Hz J = 3.2 Hz, 1H, H-4), 4.50 (d, J = 3.7 Hz, 1H, H-2), 4.55 (d, J = 5.5 Hz, 1H, H-5), 5.01 (s, 1H, -OH), 5.90 (d, J = 3.7, 1H, H-1), 6.88-6.94, 7.28-7.36 (2m, 4H, H<sub>Ar</sub>), 8.58 (s, 1H, -CH=N-), 11.43 ppm (s, 1H, -CO-NH-). <sup>13</sup>C-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, 62.9 MHz): δ = 26.26, 26.98 (2x -CH<sub>3</sub>), 70.26 (C-5), 75.57 (C-4), 81.70 (C-3), 86.04 (C-2), 105.81 (C-1), 111.92 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 117.41, 118.60, 119.89, 131.75, 132.23, 159.30 (C<sub>Ar</sub>), 151.33 (-CH=N-), 168.96 ppm (C-6). **Elementaranalyse:** (C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, M = 352.34 g/mol) ber.: C 54.54, H 5.72, N 7.95, gef.: C 54.88, H 5.75, N 8.02.

### **1,2-O-Isopropyliden-α-D-glucofuranuronsäure-3,5-di-tert-butylsalicylidenhydrazid (40b)**

Umsetzung von **40** nach Vorschrift A. Das Rohproduktgemisch wird über Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt (LM Essigester/Hexan 1:1, R<sub>f</sub> = 0.7). Ausbeute: 58% hellgelber Feststoff.

**IR** (ATR): [cm<sup>-1</sup>] = 3283, 3210, 3060, 2958, 2870, 1668, 1612, 1586, 1551, 1463, 1436, 1370, 1247, 1217, 1168, 1074, 1019, 960, 860, 824, 773. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 1.22 1.37 (2s, 18H, 2x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.26, 1.42 (2s, 6H, 2x -CH<sub>3</sub>), 3.04 (s, 1H, -OH), 4.25-4.42 (m, 3H, H-2 H-3 H-4), 4.53 (d, J = 3.5 Hz 1H, H-2), 5.98 (d, J = 3.5, 1H, H-1), 6.96, 7.33 (2d, J = 2.4 Hz, 2H, H-4<sub>Ar</sub> H-6<sub>Ar</sub>), 8.18 (s, 1H, -CH=N-), 9.51 (s, 1H, Ar-OH), 11.08 ppm (s, 1H, -CO-NH-). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 62.9 MHz): δ = 26.24, 26.94 (2x -CH<sub>3</sub>), 29.39, 31.42 (2x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 68.37 (C-5), 75.45 (C-4), 80.69 (C-3), 84.85 (C-2), 105.63 (C-1), 112.55 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 115.98(C-3<sub>Ar</sub>), 125.84 (C-1<sub>Ar</sub>), 127.40 (C-5<sub>Ar</sub>), 137.06 (C-6<sub>Ar</sub>), 141.02 (C-4<sub>Ar</sub>), 153.33 (-CH=N-), 155.61 (C-2<sub>Ar</sub>), 168.08 ppm (C-6). **Elementaranalyse:** (C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, M = 464.56 g/mol) ber.: C 62.05, H 7.81, N 6.03, gef.: C 61.91, H 7.81, N 5.50.

**3,4;5,6-Di-*O*-isopropyliden-D-gluconsäuremethylester (42)<sup>[107]</sup>**

5.0 g (28.1 mmol) D-Gluconsäure- $\delta$ -lacton **41** werden in 9 ml (74 mmol) 2,2-Dimethoxypropan, 5 ml wasserfreiem Aceton und 1 ml wasserfreiem Methanol suspendiert. Nach Zugabe von 54 mg (0.31 mmol) *p*-Toluensulfonsäure rührt man 24 h und neutralisiert anschließend mit NaHCO<sub>3</sub>. Nun wird bis zur Trockne eingengt, in H<sub>2</sub>O aufgenommen und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Man engt das Rohprodukt ein und trennt es säulenchromatographisch vom Nebenprodukt 2,3;5,6-Di-*O*-isopropyliden-D-gluconsäuremethylester (**42-1**) ab (LM Hexan/ Essigester 2:1, R<sub>f</sub> **42** = 0.4, R<sub>f</sub> **42-1** = 0.35). Ausbeute: 4.9 g (60%) farbloser Sirup.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  = 1.37, 1.39, 1.41, 1.45 (4s, 12H, 2x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.44 (s, -OH), 3.86 (s, 3H, -COOCH<sub>3</sub>), 3.99-4.24 (m, 5H, H-3 H-4 H-5 H-6), 4.37 ppm (dd, J = 9.1 Hz J = 2.3 Hz, 1H, H-2). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 63 MHz):  $\delta$  = 25.27, 26.53, 26.69, 27.16 (2x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 52.73 (-COOCH<sub>3</sub>), 67.89 (C-6), 69.43 (C-5), 76.45 (C-4), 77.27 (C-3), 80.89 (C-2), 109.87, 110.09 (2x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 173.02 ppm (C-1). **Elementaranalyse:** (C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>, M = 290.31 g/mol) ber.: C 53.78, H 7.64, gef.: C 53.48, H 7.79.

**3,4;5,6-Di-*O*-isopropyliden-D-gluconsäurehydrazid (43)**

4.1 g (14.2 mmol) **42** werden umgesetzt wie in Vorschrift C beschrieben. Nach Umkristallisation aus Essigester/Hexan erhält man 3.8 g (92 %) Produkt.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 1.30, 1.35, 1.38 (2s, 12H, 2x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.83-3.99 (m, 2H, H-6), 4.03- 4.15 (m, 2H, H-5 H-4), 4.29 (d, J = 1.4 Hz, 1H, H-3), 4.42 (dd, J = 8.0 Hz J = 1.6 Hz, 1H, H-2), 7.84 ppm (s, 1H, -NHNH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 25.14, 26.66, 26.82, 27.02 (2x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 67.71 (C-6), 69.87 (C-5), 76.89 (C-4), 76.94 (C-3), 79.72 (C-2), 109.91, 110.07 (2x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 171.75 ppm (C-1). **Elementaranalyse:** (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub> N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, M = 290.32 g/mol) ber.: C 49.65, H 7.64, N 9.65, gef.: C 48.86, H 7.77, N 9.53.

**3,4;5,6-Di-*O*-isopropyliden-D-gluconsäuresalicylidenhydrazid (43a)**

Umsetzung von **43** nach Vorschrift A. Das Produkt fällt als weißer Feststoff aus, wird abgesaugt und mit Ethanol gewaschen. Ausbeute: 70%.

**IR** (ATR): [cm<sup>-1</sup>] = 3295, 3206, 2985, 2934, 2887, 2859, 1673, 1618, 1569, 1547, 1488, 1459, 1371, 1297, 1271, 1227, 1204, 1153, 1076, 1045, 1003, 964, 894, 853, 819, 780, 712, 677, 625. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 1.28, 1.35 (2s, 12H, 2x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.80- 3.86, 3.95- 4.19 (2m, 4H, H-6 H-5 H-4), 4.16 (s, 1H, H-3), 4.31 (dd, J = 7.6 Hz J = 1.8 Hz, 1H, H-2), 6.08 (d, J = 6.4 Hz, 1H, -OH), 6.86- 6.93 (m, 2H, H-3<sub>Ar</sub> H-5<sub>Ar</sub>), 7.24-7.32 (m, 1H, H-4<sub>Ar</sub>), 7.39-7.44 (m, 1H, H-6<sub>Ar</sub>), 8.67 (s, 1H, -CH=N-), 11.34 (s, 1H, Ar-OH), 11.59 ppm (s,



1H, -CO-NH-).  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO-d<sub>6</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 25.25, 26.48, 26.74, 27.06 (2x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 66.59 (C-6), 69.90 (C-5), 75.10 (C-4), 76.45 (C-3), 80.32 (C-2), 108.91, 109.07 (2x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 116.41 (C-3<sub>Ar</sub>), 118.44 (C-1<sub>Ar</sub>), 119.29 (C-5<sub>Ar</sub>), 129.83 (C-6<sub>Ar</sub>), 131.32 (C-4<sub>Ar</sub>), 149.12 (-CH=N-), 157.50 (C-2<sub>Ar</sub>), 168.16 ppm (C-1). **Elementaranalyse:** (C<sub>19</sub>H<sub>26</sub> N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, M = 394.42 g/mol) ber.: C 57.86, H 6.64, N 7.10, gef.: C 57.98, H 6.59, N 7.13.

### **3,4;5,6-Di-O-isopropyliden-D-gluconsäure-3,5-di-tert-butylsalicylidenhydrazid (43b)**

Vorschrift A. Das Produkt wird säulenchromatographisch gereinigt (LM Essigester, R<sub>f</sub> = 0.4). 2.9 g (10 mmol) **43** ergeben 2.3 g (46%) Produkt.

**IR** (ATR): [cm<sup>-1</sup>] = 3419, 3259, 3058, 2958, 2912, 2874, 1674, 1612, 1587, 1528, 1461, 1436, 1372, 1317, 1250, 1215, 1149, 1071, 992, 882, 845, 796, 767, 735, 644. **<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 1.26, 1.30, 1.35, 1.39 (4s, 12H, 2x-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.29, 1.43 (2s, 18H, 2x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.90-4.03, 4.07- 4.21, 4.44-4.57 (3m, 6H, H-2 H-3 H-4 H-5 H-6), 7.00, 7.39 (2d, J = 2.2 Hz, 2H, H-4<sub>Ar</sub> H-6<sub>Ar</sub>), 8.37 (s, 1H, -CH=N-), 9.61 (s, 1H, Ar-OH), 11.27 ppm (s, 1H, -CO-NH-).  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO-d<sub>6</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 20.00, 24.80, 33.78, 34.79 (2x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.07, 31.09 (2x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 66.73 (C-6), 70.06 (C-5), 76.07 (C-4), 76.57 (C-3), 80.45 (C-2), 109.07, 109.19 (2x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 117.05 (C-3<sub>Ar</sub>), 125.72 (C-1<sub>Ar</sub>), 125.90 (C-5<sub>Ar</sub>), 135.83 (C-6<sub>Ar</sub>), 140.49 (C-4<sub>Ar</sub>), 151.88 (-CH=N-), 154.80 (C-2<sub>Ar</sub>), 168.23 ppm (C-1). **Elementaranalyse:** (C<sub>27</sub>H<sub>42</sub> N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, M = 506.64 g/mol) ber.: C 64.01, H 8.36, N 5.53, gef.: C 64.28, H 8.30, N 5.38.

### **N,N'-Ethan-1,2-diyl-bis(1,2,3-tri-O-methyl- $\alpha$ -D-glucofuranuronsäureamid) (44)**

2.0 g (8.0 mmol) **31** werden in 30 ml wasserfreiem Ethanol gelöst, mit 1.4 g (24.0 mmol) Ethylendiamin versetzt und unter Rückfluss erhitzt bis die Reaktion beendet ist (DC-Kontrolle, LM MeOH, R<sub>f</sub> = 0.8). Man engt die Lösung bis zur Trockne ein und reinigt das Rohprodukt säulenchromatographisch (LM Gradient Essigester, MeOH). Ausbeute: 0.56 g (27%) farbloser Feststoff.

**IR** (ATR): [cm<sup>-1</sup>] = 3472, 3279, 2987, 2929, 2878, 1730, 1657, 1559, 1464, 1443, 1392, 1359, 1332, 1293, 1269, 1243, 1216, 1192, 1154, 1100, 1051, 985, 959, 923, 893, 827, 786, 716. **<sup>1</sup>H-NMR** (MeOD, 400 MHz):  $\delta$  = 1.96 (s, 4H, 2x -CH<sub>2</sub>-), 3.22 (m, 2H, 2x H-2), 3.29-3.70 (m, 4H, 2x H-3 2x H-4), 3.41, 3.44, 3.60 (3s, 18H, 6x -OCH<sub>3</sub>), 3.93 (d, J = 109.5 Hz, 2H, 2x H-5), 4.93 ppm (d, J = 3.6 Hz, 2H, 2x H-1).  $^{13}\text{C-NMR}$  (MeOD, 100 MHz):  $\delta$  = 41.73 (2x -CH<sub>2</sub>-), 54.58, 57.50, 59.85 (6x -OCH<sub>3</sub>), 71.17 (2x C-5), 72.02 (2x C-3), 80.77 (2x C-2),

82.47 (2x C-4), 97.80 (2x C-1), 171.26 ppm (2x C-6). **Elementaranalyse:** (C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>12</sub>, M = 496.51 g/mol) ber.: C 48.38, H 7.31, N 5.64, gef.: C 50.08, H 7.58, N 5.23.

***N,N'*-Ethan-1,2-diyl-bis(1,2-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranuronsäureamid) (45)**

2.7 g (12.5 mmol) **13** werden in 30 ml wasserfreiem THF gelöst, mit 700 mg (6.3 mmol) Ethylendiamin versetzt und unter Rückfluss erhitzt bis die Reaktion beendet ist (DC-Kontrolle, LM Essigester, R<sub>f</sub> = 0.7). Man engt die Lösung bis zur Trockne ein, nimmt das Rohprodukt in wenig Methanol auf und filtriert mit Essigester über Kieselgel. Das Produkt kann aus THF umkristallisiert werden. Ausbeute: 2.3 g (86%) farblose Kristalle.

**IR** (ATR): [cm<sup>-1</sup>] = 3455, 3340, 2987, 2937, 1641, 1541, 1455, 1437, 1374, 1330, 1292, 1252, 1214, 1066, 1042, 1007, 957, 885, 855, 799, 659. **<sup>1</sup>H-NMR** (MeOD, 200 MHz):  $\delta$  = 1.28, 1.44 (4s, 12H, 4x -CH<sub>3</sub>), 3.39 (m, 4H, 2x -CH<sub>2</sub>-), 4.21 (m, 2H, 2x H-3), 4.26 (d, J = 2.8 Hz, 2H, H-4), 4.35 (d, J = 5.8 Hz, 2H, 2x H-5), 4.56 (d, J = 3.7 Hz, 2H, 2x H-2), 5.91 (d, J = 3.7, 2H, 2x H-1). **<sup>13</sup>C-NMR** (MeOD, 50 MHz):  $\delta$  = 26.44, 27.11 (4x -CH<sub>3</sub>), 39.77 (2x -CH<sub>2</sub>-), 71.08 (2x C-5), 75.93 (2x C-4), 82.16 (2x C-3), 86.59 (2x C-2), 106.41 (2x C-1), 112.95 (2x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 175.14 ppm (2x C-6). **Elementaranalyse:** (C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>12</sub>, M = 492.47 g/mol) ber.: C 48.78, H 6.55, N 5.69, gef.: C 48.71, H 6.63, N 5.62.

***N,N'*-trans-Cyclohexan-1,2-diyl-bis(1,2-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranuronsäure-amid) (46)**

Vorgehensweise wie bei **45**, jedoch mit *trans*-1,2-Diaminocyclohexan anstelle von Ethylendiamin. Ausbeute: 61% mattgelbe Kristalle (R<sub>f</sub> = 0.4, LM Essigester).

**IR** (ATR): [cm<sup>-1</sup>] = 3332, 2987, 2935, 2861, 1639, 1538, 1451, 1375, 1323, 1253, 1214, 1163, 1068, 1009, 960, 885, 857, 804, 731, 695, 631. **<sup>1</sup>H-NMR** (MeOD, 400 MHz):  $\delta$  = 1.30, 1.45 (4s, 12H, 4x -CH<sub>3</sub>), 1.38, 1.78, 2.00, (3s, 10H, Cyclohexan), 4.25 (d, J = 5.2 Hz, 2H, 2x H-3), 4.34 (d, J = 5.6 Hz, 2H, 2x H-4), 4.40 (d, J = 6.0 Hz, 2H, 2x H-5), 4.48 (d, J = 3.8 Hz, 2H, 2x H-2), 5.91 (d, J = 4.0, 2H, 2x H-1). **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 62.9 MHz):  $\delta$  = 24.57, 32.03, 53.34 (Cyclohexan), 26.25, 26.93 (4x -CH<sub>3</sub>), 69.56 (2x C-5), 75.19 (2x C-4), 81.48 (2x C-3), 85.35 (2x C-2), 105.06 (2x C-1), 112.16 (2x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 172.76 ppm (2x C-6). **Elementaranalyse:** (C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>12</sub>, M = 546.56 g/mol) ber.: C 52.74, H 7.01, N 5.13, gef.: C 51.68, H 6.93, N 5.02.

***N,N'*-Ethan-1,2-diyl-bis(3,4;5,6-di-*O*-isopropyliden-D-gluconsäureamid) (47)**

2.47 g (8.5 mmol) **42** werden in 100 ml wasserfreiem Ethanol gelöst, mit 770 mg (12.8 mmol) Ethylendiamin versetzt und unter Rückfluss erhitzt. Nach vollständiger Umsetzung (DC-Kontrolle, LM Methanol,  $R_f$  **42** = 1.0,  $R_f$  **44** = 0.3) wird eingengt und das Produkt säulenchromatographisch vom gebildeten Monoamid abgetrennt (LM Methanol). Ausbeute: 1.7 g (69%) weißer Feststoff.

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}]$  = 3397, 3373, 3328, 3297, 2985, 2914, 2879, 2732, 1663, 1625, 1519, 1459, 1380, 1371, 1327, 1292, 1257, 1209, 1167, 1153, 1119, 1099, 1076, 1056, 1033, 992, 974, 954, 919, 871, 843, 893, 796, 686.  **$^1\text{H-NMR}$**  (MeOD, 250 MHz):  $\delta$  = 1.33, 1.40, 1.45, 1.49 (4s, 24H, 4x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.7 (m, 4H, 2x -CH<sub>2</sub>-), 3.22-3.40, 3.91-4.17, (2m, 8H, je 2x H-3 H-4 H-5 H-6), 4.33 ppm (dd,  $J$  = 7.4 Hz  $J$  = 2.0 Hz, 2H, 2x H-2).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (MeOD, 62.9 MHz):  $\delta$  = 25.45, 27.45, 33.83, 34.89 (4x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 68.54 (2x C-6), 71.65 (2x C-5), 77.91 (2x C-4), 78.61 (2x C-3), 82.31 (2x C-2), 110.91, 111.19 (4x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 175.42 ppm (2x C-1). **Elementaranalyse:** (C<sub>26</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>O<sub>12</sub>, M = 576.63 g/mol) ber.: C 54.16, H 7.69, N 4.86, gef.: C 54.29, H 8.06, N 5.63.

### 7.2.3 Übergangsmetallkomplexe

Da in vielen Fällen die genaue Komplexzusammensetzung nicht bestimmt werden konnte, wird bei der Bezeichnung der Komplexe auf die Angabe von Stöchiometrie, koordinierten Lösungsmittelmolekülen und abgespaltenen Protonen verzichtet. Aus demselben Grund kann bei der Auswertung der UV/VIS-Spektren der  $\lg \epsilon$  nicht angegeben werden. Auch eine Auswertung der Elementaranalyse ist nur dann sinnvoll, wenn die Art und Anzahl der koordinierten Lösungsmittelmoleküle bekannt ist. Deshalb werden lediglich bei Verbindungen, von denen eine Röntgenkristallstruktur erhalten wurde, der vollständige Name und die Elementarzusammensetzung mit angegeben. Die Bezeichnung der Übergangsmetallkomplexe wird aus der des Liganden und dem eingesetzten Metallsalz zusammengesetzt. Der Komplex beispielsweise, der bei der Umsetzung von **6a** mit CuAc<sub>2</sub> entsteht, wird im Folgenden **6a(Cu)** genannt.

Die Synthese der Komplexe erfolgt, wenn nicht anders vermerkt, in wasserfreiem Methanol bei Raumtemperatur mit äquimolaren Mengen Ligand (im Folgenden als L bezeichnet) und Metallsalz (CuAc<sub>2</sub>, CoAc<sub>2</sub> • 4H<sub>2</sub>O bzw. MnAc<sub>2</sub> • 4H<sub>2</sub>O). Die Lösung wird 12-72 h bei

Raumtemperatur gerührt, eingengt und mit Methanol säulenchromatographisch über Sephadex gereinigt. Die Komplexe werden zur Kristallisation in Methanol an der Luft stehen gelassen.

**Bis-(6-*N*-(salicyliden)amino-6-deoxy-1,2,3-tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucoopyranoso)-tri-kupfer(II)diacetat (**6a(Cu)**)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3391, 2992, 2935, 2834, 2691, 1706, 1622, 1560, 1541, 1469, 1444, 1401, 1333, 1198, 1152, 1063, 1045, 1017, 959, 909, 833, 801, 760, 740, 677, 618$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 665, 339, 269, 240, 223$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1183$  (18%)  $[\text{Cu}_3\text{L}_3+\text{Na}]^+$ , 796 (39%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2+\text{Na}]^+$ , 774 (100%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$ , 409 (20%)  $[\text{CuL}+\text{Na}]^+$ , 387 (8%)  $[\text{CuL}+\text{H}]^+$ . **MS** (DEI):  $m/z = 896$  (4%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{Ac})_2]^+$ , 833 (12%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Ac}]^+$ , 772 (100%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2]^+$ . **Elementaranalyse:** ( $\text{C}_{52}\text{H}_{80}\text{Cu}_3\text{N}_2\text{O}_{16} \cdot 4 \text{CH}_3\text{OH}$ ,  $M = 1083.58$  g/mol) ber.: C 44.34, H 5.95, N 2.59, gef: C 44.22, H 5.28, N 2.60.

**6a(Cu)Cl**

Vorgehensweise wie bei **6a(Cu)** mit  $\text{CuCl}_2$  statt  $\text{Cu}(\text{Ac})_2$  als Ausgangsstoff.

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3447, 3347, 2930, 2830, 2603, 2496, 1732, 1621, 1599, 1537, 1468, 1445, 1398, 1322, 1196, 1152, 1109, 1038, 958, 900, 848, 758, 741, 708, 664$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 366, 270, 240, 222$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1159$  (44%)  $[\text{Cu}_3\text{L}_3+\text{H}]^+$ , 774 (100%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$ , **MS** (DEI):  $m/z = 835$  (18%)  $[\text{Cu}_3\text{L}_2]^+$ , 772 (100%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2]^+$ .

**6a(Co)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3401, 2980, 2934, 2605, 2498, 1619, 1599, 1540, 1417, 1446, 1397, 1319, 1198, 1152, 1109, 1035, 1016, 956, 898, 848, 806, 758, 670$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 384, 256, 223$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1471$  (8%)  $[\text{Co}_3\text{L}_4+\text{H}]^+$ , 1088 (42%)  $[\text{Co}_2\text{L}_3+\text{H}]^+$ , 763 (38%)  $[\text{Co}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$ , 707 (100%)  $[\text{CoL}_2+\text{H}]^+$ . **MS** (DEI):  $m/z = 765$  (100%)  $[\text{CoL}_2\text{Ac}]^+$ , 383 (20%)  $[\text{CoL}]^+$ .

**6a(Mn)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 2928, 2830, 1616, 1598, 1564, 1542, 1467, 1441, 1407, 1338, 1300, 1194, 1151, 1133, 1102, 1078, 1044, 987, 962, 919, 900, 805, 758, 680, 654$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 374, 252, 238, 215$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1457$  (18%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_4]^+$ , 1322 (38%)  $[\text{Mn}_4\text{L}_3(\text{OAc})_2+\text{H}]^+$ , 1150 (16%)  $[\text{Mn}_3\text{L}_3+\text{H}]^+$ , 1079 (37%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_3]^+$ ,

818 (15%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_2\text{OAc}+\text{H}]^+$ , 786 (100%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_2\text{OMe}]^+$ , 703 (22%)  $[\text{MnL}_2+\text{H}]^+$ . **MS** (DEI):  $m/z = 756$  (30%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_2]^+$ , 551 (42%)  $[\text{Mn}_2\text{L}(\text{Ac})_2]^+$ , 491 (30%)  $[\text{Mn}_2\text{LAc}]^+$ .

**Bis-(6-*N*-(3,5-Di-*tert*-butylsalicyliden)amino-6-deoxy-1,2,3-tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranoso)-trikupfer(II)diacetat (**6b(Cu)**)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 2953, 2906, 1615, 1557, 1530, 1430, 1386, 1360, 1333, 1256, 1234, 1199, 1167, 1082, 1047, 958, 873, 839, 789, 746, 716, 676$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 661, 379, 275, 246, 229$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1519$  (40%)  $[\text{Cu}_3\text{L}_3+\text{Na}]^+$ , 1497 (38%)  $[\text{Cu}_3\text{L}+\text{H}]^+$ , 1020 (78%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2+\text{Na}]^+$ , 998 (100%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$ , 522 (15%)  $[\text{CuL}+\text{Na}]^+$ , 500 (21%)  $[\text{CuL}+\text{H}]^+$ . **MS** (DEI):  $m/z = 996$  (60%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2]^+$ , 1498 (42%)  $[\text{CuL}]^+$ . **Elementaranalyse:** ( $\text{C}_{52}\text{H}_{80}\text{N}_2\text{O}_{16}\text{Cu}_3$ ,  $M = 1179.83$  g/mol) ber.: C 52.94, H 6.83, N 2.37, gef: C 53.08, H 6.92, N 2.21.

**6b(Co)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3403, 2952, 2907, 1560, 1411, 1394, 1361, 1328, 1272, 1255, 1198, 1198, 1157, 1048, 1021, 958, 899, 877, 837, 773, 744, 668, 616$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 396, 260, 226$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1484$  (16%)  $[\text{Co}_3\text{L}_3+\text{H}]^+$ , 989 (40%)  $[\text{Co}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$ , 932 (100%)  $[\text{CoL}_2+\text{H}]^+$ , 527 (18%)  $[\text{CoLOMe}+\text{H}]^+$ . **MS** (DEI):  $m/z = 1046$  (4%)  $[\text{Co}_2\text{L}_2\text{Ac}]^+$ , 989 (6%)  $[\text{CoL}_2\text{Ac}]^+$ , 671 (36%)  $(\text{Co}_3\text{LAc})^+$ .

**6b(Mn)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3328, 3268, 2952, 2837, 1613, 1552, 1538, 1429, 1411, 1362, 1307, 1273, 1255, 1198, 1174, 1154, 1070, 1019, 957, 901, 877, 836, 810, 744, 714$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 318, 267, 244, 220$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1874$  (42%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_4+\text{Na}]^+$ , 1416 (40%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_3+\text{H}]^+$ , 1039 (36%)  $[\text{Mn}_3\text{L}_2+\text{H}]^+$ , 1011 (100%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_2\text{OMe}+\text{H}]^+$ . **MS** (DEI):  $m/z = 1153$  (18%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_2(\text{OAc})_2]^+$ , 980 (22%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_2]^+$ .

**Bis-(6-*N*-(2',2'-Diacetylvinyl)amino-6-deoxy-1,2,3-tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranoso)-trikupfer(II)diacetat (**6c(Cu)**)<sup>[17]</sup>**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3416, 2989, 2913, 2838, 1646, 1619, 1582, 1547, 1471, 1393, 1357, 1285, 1194, 1156, 1142, 1079, 1065, 1044, 1025, 996, 959, 939, 736, 676, 616$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 659, 357, 265$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1200$  (60%)  $[\text{Cu}_3\text{L}_3+\text{Na}]^+$ , 808 (100%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2+\text{Na}]^+$ , 416 (78%)  $[\text{CuL}+\text{Na}]^+$ . **MS** (DEI):  $m/z = 904$  (18%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{OAc})_2]^+$ , 849 (16%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{OAc}]^+$ , 784 (26%)  $[\text{CuL}_2\text{OAc}]$ . **Elementaranalyse:**

(C<sub>38</sub>H<sub>60</sub>N<sub>2</sub>O<sub>22</sub>Cu<sub>3</sub>, M= 1087.53 g/mol) ber.: C 42.08, H 5.49, N 2.73, gef.: C 42.39, H 5.39, N 2.77.

### **6c(Co)**

**IR** (ATR): [cm<sup>-1</sup>] = 3401, 2993, 2933, 2836, 1650, 1610, 1575, 1446, 1395, 1359, 1309, 1251, 1192, 1155, 1137, 1107, 1047, 1021, 981, 958, 935, 900, 807, 744, 630. **UV/VIS** (Methanol): λ<sub>max</sub> = 288, 255 nm. **MS** (ESI in Methanol): m/z = 893 (20%) [Co<sub>3</sub>L<sub>3</sub>OMe+H]<sup>+</sup>, 776 (82%) [Co<sub>2</sub>L<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>, 720 (100%) [CoL<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>, 420 (26%) [CoLOMe+H]<sup>+</sup>. **MS** (DEI): m/z = 835 (20%) [Co<sub>2</sub>L<sub>2</sub>Ac]<sup>+</sup>, 331 (100%) [L]<sup>+</sup>.

### **6c(Mn)**

**IR** (ATR): [cm<sup>-1</sup>] = 3398, 2929, 2834, 1650, 1616, 1572, 1392, 1357, 1307, 1248, 1190, 1155, 1139, 1109, 1047, 1020, 980, 959, 932, 900, 812, 746, 656. **UV/VIS** (Methanol): λ<sub>max</sub> = 291, 255, 209 nm. **MS** (ESI in Methanol): m/z = 768 (16%) [Mn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 715 (100%) [MnL<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>, 416 (36%) [MnLOMe+H]<sup>+</sup>. **MS** (DEI): m/z = 490 (2%) [Mn<sub>2</sub>LOAc]<sup>+</sup>.

### **11a(Cu)**

**IR** (ATR): [cm<sup>-1</sup>] = 3397, 2932, 2834, 1614, 1602, 1536, 1469, 1445, 1399, 1349, 11323, 1250, 1195, 1148, 1121, 1072, 1041, 997, 973, 904, 853, 808, 757, 698. **UV/VIS** (Methanol): λ<sub>max</sub> = 366, 310, 296, 224 nm. **MS** (ESI in Methanol): m/z = 1297 (18%) [Cu<sub>4</sub>L<sub>3</sub>(OMe)<sub>2</sub>+Na]<sup>+</sup>, 797 (32%) [Cu<sub>2</sub>L<sub>2</sub>+Na]<sup>+</sup>, 775 (36%) [Cu<sub>2</sub>L<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>, 408 (16%) [CuL+Na]<sup>+</sup>. **MS** (DEI): m/z = 896 (12%) [Cu<sub>2</sub>L<sub>2</sub>(Ac)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 833 (42%) [Cu<sub>2</sub>L<sub>2</sub>Ac]<sup>+</sup>, 772 (100%) [Cu<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

### **11a(Co)**

**IR** (ATR): [cm<sup>-1</sup>] = 3326, 2934, 2834, 1614, 1598, 1525, 1467, 1447, 1391, 1322, 1196, 1146, 1121, 1081, 1067, 1069, 994, 967, 898, 755, 706. **UV/VIS** (Methanol): λ<sub>max</sub> = 387, 252, 225 nm. **MS** (ESI in Methanol): m/z = 843 (100%) [Co<sub>3</sub>L<sub>2</sub>O+Na]<sup>+</sup>, 729 (18%) [CoL<sub>2</sub>+Na]<sup>+</sup>. **MS** (DEI): m/z = 765 (100%) [CoL<sub>2</sub>Ac]<sup>+</sup>, 383 (40%) [CoL]<sup>+</sup>, 325 (20%) [L<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

### **11a(Mn)**

**IR** (ATR): [cm<sup>-1</sup>] = 3383, 2985, 2931, 2836, 1661, 1615, 1598, 1544, 1470, 1442, 1404, 1339, 1300, 1248, 1206, 1148, 1122, 1069, 1043, 998, 972, 938, 907, 899, 845, 814, 757, 739, 705. **UV/VIS** (Methanol): λ<sub>max</sub> = 380, 255, 218 nm. **MS** (ESI in Methanol): m/z = 1058 (18%)

$[\text{Mn}_2\text{L}_3\text{OMe}+\text{H}]^+$ , 787 (100%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_2\text{OMe}]^+$ , 724 (20%)  $[\text{MnL}_2+\text{Na}]^+$ , 703 (16%)  
 $[\text{MnL}_2+\text{H}]^+$ , 411 (18%)  $[\text{MnLOMe}+\text{H}]^+$ . **MS** (DEI):  $m/z = 756$  (10%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_2]^+$ .

### **11b(Cu)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3474, 2953, 1618, 1565, 1531, 1461, 1432, 1417, 1387, 1360, 1329, 1273, 1256, 1198, 1168, 1124, 1075, 1004, 973, 874, 839, 813, 787, 744, 669$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 376, 274, 228, 203$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1122$  (24%)  $[\text{Cu}_3\text{L}_2(\text{OMe})_2+\text{H}]^+$ , 1020 (100%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2+\text{Na}]^+$ , 998 (84%)  $[\text{CuL}_2]^+$ , 532 (32%)  $[\text{CuLOMe}+\text{H}]^+$ , 500 (100%)  $[\text{CuL}+\text{H}]^+$ . **MS** (DEI):  $m/z = 996$  (100%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2]^+$ , 489 (64%)  $[\text{CuL}]^+$ .

### **11b(Co)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3416, 2953, 2906, 2869, 1618, 1593, 1530, 1437, 1410, 1390, 1361, 1325, 1272, 1256, 1199, 1170, 1122, 1075, 1042, 916, 873, 838, 780, 748, 683, 618$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 407, 267, 258, 229$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 988$  (42%)  $[\text{Co}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$ , 931 (100%)  $[\text{CoL}_2+\text{H}]^+$ , 527 (24%)  $[\text{CoLOMe}+\text{H}]^+$ . **MS** (DEI):  $m/z = 1046$  (14%)  $[\text{Co}_2\text{L}_2\text{Ac}]^+$ , 495 (4%)  $[\text{CoL}]^+$ .

### **11b(Mn)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3467, 2951, 2867, 1594, 1539, 1431, 1405, 1361, 1313, 1271, 1252, 1198, 1173, 1123, 1085, 1032, 928, 876, 839, 778, 750, 652, 617, 606$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 265, 220$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1039$  (50%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_2\text{OMe}+\text{Na}]^+$ , 1011 (64%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_2\text{OMe}]^+$ , 980 (18%)  $[\text{MnL}_2\text{OMe}+\text{Na}]^+$ , 491 (12%)  $[\text{MnL}+\text{H}]^+$ . **MS** (DEI):  $m/z = 1153$  (10%)  $[\text{Mn}_3\text{L}_2(\text{OAc})_2]^+$ , 1039 (12%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_2\text{OAc}]^+$ , 980 (40%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_2]^+$ , 926 (38%)  $[\text{MnL}_2]^+$ .

### **11c(Cu)**<sup>[17]</sup>

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3435, 2931, 2835, 1571, 1469, 1391, 1355, 1285, 1248, 1185, 1149, 1122, 1073, 1073, 1036, 990, 935, 878, 813, 770, 673, 639$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 348, 266$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 907$  (36%)  $[\text{Cu}_3\text{L}_2\text{OAc}]^+$ , 808 (84%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2+\text{Na}]^+$ , 787 (40%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$ , 416 (100%)  $[\text{CuL}+\text{Na}]^+$ , 393 (22%)  $[\text{CuL}+\text{H}]$ . **MS** (DEI):  $m/z = 784$  (20%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2]^+$ , 455 (20%)  $[\text{CuLOAc}]^+$ , 392 (36%)  $[\text{CuL}]^+$ .

**11c(Co)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3435, 2932, 2833, 1651, 1617, 1588, 1567, 1442, 1386, 1356, 1306, 1285, 1244, 1185, 1147, 1121, 1081, 1067, 992, 936, 765, 694, 644, 624$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 298, 256, 207$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 893$  (60%)  $[\text{Co}_3\text{L}_2\text{OMe}+\text{H}]^+$ , 776 (84%)  $[\text{Co}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$ , 504 (38%)  $[\text{Co}_2\text{L}_2\text{OMe}+\text{H}]^+$ , 421 (100%)  $[\text{CoLOMe}+\text{H}]^+$ , 389 (78%)  $[\text{CoL}+\text{H}]^+$ . **MS** (DEI):  $m/z = 835$  (8%)  $[\text{Co}_2\text{L}_2\text{Ac}]^+$ , 331 (100%)  $[\text{L}]^+$ .

**11c(Mn)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3374, 3129, 2940, 2839, 1648, 1613, 1557, 1443, 1391, 1330, 1297, 1267, 1235, 1182, 1148, 1123, 1086, 1063, 1028, 993, 976, 944, 919, 797, 765, 655, 628$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 291, 255$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1070$  (100%)  $[\text{MnL}_3+\text{Na}]^+$ , 768 (64%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_2]^+$ , 417 (48%)  $[\text{MnLOMe}+\text{H}]^+$ , 385 (100%)  $[\text{MnL}+\text{H}]^+$ . **MS** (DEI):  $m/z = 768$  (12%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_2]^+$ , 490 (22%)  $[\text{Mn}_2\text{LOAc}]^+$ .

**19b(Cu)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3406, 2954, 2909, 2870, 1727, 1618, 1533, 1460, 1383, 1361, 1320, 1256, 1214, 1166, 1119, 1067, 1007, 950, 873, 839, 809, 786, 750, 711$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 373, 274, 232$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1018$  (100%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2+\text{Na}]^+$ , 995 (20%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$ . **MS** (DEI):  $m/z = 992$  (100%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2]^+$ , 498 (34%)  $[\text{CuL}]^+$ .

**19b(Co)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3406, 2954, 2906, 2871, 2111, 1630, 1529, 1459, 1435, 1410, 1383, 1361, 1317, 1256, 1213, 1164, 1064, 1010, 849, 805, 778, 749$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 406, 257, 231$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 984$  (12%)  $[\text{Co}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$ , 927 (100%)  $[\text{CoL}_2+\text{H}]^+$ . **MS** (DEI):  $m/z = 523$  (18%)  $[\text{CoLOMe}]^+$ .

**19b(Mn)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3249, 2957, 2869, 1607, 1534, 1431, 1413, 1386, 1362, 1314, 1271, 1252, 1211, 1165, 1070, 1013, 932, 879, 841, 801, 750, 712$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 403, 264, 223$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 975$  (100%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_3+\text{H}]^+$ , 944 (22%)  $[\text{MnL}_2+\text{Na}]^+$ . **MS** (DEI):  $m/z = 976$  (4%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_2]^+$ .



**Tetrakis-(5-*N*-(2',2'-diacetylvinyl)amino-5-deoxy-1,2-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranoso)-aquo-methanolo-tetrakupfer(II) 19c(Cu)<sup>[17]</sup>**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3378, 2985, 2927, 1581, 1462, 1395, 1359, 1290, 1256, 1213, 1164, 1121, 1060, 1007, 947, 865, 844, 733$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 651, 348, 266$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 845$  (16%)  $[\text{Cu}_3\text{L}_2+\text{H}]^+$ ,  $805$  (100%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2+\text{Na}]^+$ . **MS** (DEI):  $m/z = 780$  (10%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2]^+$ ,  $454$  (60%)  $[\text{CuL}_2]^+$ ,  $390$  (50%)  $[\text{CuL}]^+$ . **Elementaranalyse:** ( $\text{C}_{61}\text{H}_{96}\text{N}_4\text{O}_{33}\text{Cu}_4$ ,  $M = 1667.62$  g/mol) ber.: C 43.94, H 5.80, N 3.36, gef.: C 44.05, H 5.87, N 3.31.

**19c(Co)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3399, 2985, 2929, 1652, 1558, 1457, 1393, 1357, 1294, 1259, 1213, 1164, 1058, 1007, 944, 926, 884, 866, 838, 799, 757, 655$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 517, 270$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1089$  (20%)  $[\text{CoL}_2+\text{Na}]^+$ . **MS** (DEI):  $m/z = 445$  (4%)  $[\text{Co}_2\text{L}]^+$ .

**19c(Mn)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3184, 2926, 2854, 1539, 1534, 1379, 1339, 1164, 1047, 1020, 940, 882, 728, 654$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 221$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 712$  (52%)  $[\text{MnL}_2+\text{H}]^+$ ,  $352$  (100%)  $[\text{L}+\text{Na}]^+$ . **MS** (DEI):  $m/z = 531$  (6%)  $[\text{Mn}_2\text{L}(\text{OMe})_2]^+$ ,  $437$  (4%)  $[\text{Mn}_2\text{L}]^+$ .

**25a(Cu)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 2990, 2918, 1866, 1624, 1596, 1535, 1467, 1450, 1436, 1407, 1380, 1373, 1341, 1318, 1290, 1258, 1210, 1195, 1149, 1130, 1104, 1069, 1017, 968, 902, 856, 785, 689$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 339, 296, 264$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 765$  (52%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{OMe}+\text{Na}]^+$ ,  $733$  (100%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2+\text{Na}]^+$ . **MS** (DEI):  $m/z = 708$  (100%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2]^+$ ,  $479$  (42%)  $[\text{Cu}_2\text{LOAc}]^+$ ,  $354$  (80%)  $[\text{CuL}]^+$ .

**25a(Co)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3403, 2985, 2936, 1662, 1615, 1598, 1565, 1541, 1437, 1407, 1312, 1278, 1209, 1149, 1127, 1102, 1066, 1007, 898, 883, 855, 814, 754, 736, 662$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 267, 237, 221, 207$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 722$  (16%)  $[\text{Co}_2\text{L}_2+\text{Na}]^+$ ,  $700$  (100%)  $[\text{Co}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$ . **MS** (DEI):  $m/z = 654$  (40%)  $[\text{CoL}_2+\text{H}]^+$ .

**25a(Mn)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3570, 2986, 2930, 1617, 1600, 1542, 1470, 1446, 1411, 1383, 1341, 1297, 1257, 1210, 1164, 1150, 1065, 1007, 964, 903, 858, 813, 793, 757$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 252, 290$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 723$  (100%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_2\text{OMe}]^+$ . **MS** (DEI):  $m/z = 751$  (38%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_2\text{OAc}]^+$ .

**Bis-(5-N-(3,5-Di-*tert*-butylsalicyliden)amino-5-deoxy-1,2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-xylofuranoso)-dikupfer(II) (25b(Cu))<sup>[70]</sup>**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 2958, 2952, 1622, 1533, 1459, 1433, 1413, 1360, 1318, 1256, 1212, 1166, 1116, 1070, 1015, 965, 912, 869, 838, 810, 785, 746, 701$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 370, 272, 230, 204$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 933$  (24%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$ , 872 (20%)  $[\text{CuL}_2+\text{H}]^+$ . **MS** (DEI):  $m/z = 932$  (90%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2]^+$ , 466 (100%)  $[\text{CuL}]^+$ . **Elementaranalyse:** ( $\text{C}_{46}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Cu}_2$ ,  $M = 932.33$  g/mol) ber.: C, 59.15; H, 7.12; N, 3.00. gef.: C, 61.18; H, 7.76; N, 2.29.

**25b(Co)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3466, 2952, 2907, 1634, 1611, 1531, 1458, 1437, 1413, 1383, 1361, 1318, 1256, 1212, 1164, 1110, 1067, 1015, 916, 872, 836, 814, 780, 746$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 390, 253, 228$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 867$  (100%)  $[\text{CoL}_2+\text{H}]^+$ . **MS** (DEI):  $m/z = 924$  (36%)  $[\text{Co}_2\text{L}_2]^+$ .

**25b(Mn)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 2954, 2910, 2871, 1613, 1538, 1411, 1311, 1274, 1255, 1212, 1164, 1112, 1067, 1013, 839, 814, 778, 748, 656$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 393, 272, 235, 222$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 947$  (100%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_2\text{OMe}]^+$ , 884 (18%)  $[\text{MnL}_2+\text{H}]^+$ . **MS** (DEI):  $m/z = 974$  (100%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_2\text{OAc}]^+$ .

**Bis-(5-N-(2',2'-diacetylvinyl)amino-5-deoxy-1,2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-xylofuranoso)-dikupfer(II) (25c(Cu))**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3449, 2985, 2938, 1714, 1646, 1632, 1582, 1514, 1454, 1394, 1357, 1283, 1247, 1216, 1163, 1125, 1086, 1010, 990, 957, 931, 884, 855, 808, 638$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 339, 296, 264$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 743$  (100%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2+\text{Na}]^+$ . **MS** (DEI):  $m/z = 720$  (16%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2]^+$ . **Elementaranalyse:** ( $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Cu}_2$ ,  $M = 735.73$  g/mol) ber.: C 46.60, H 5.41, N 3.87, gef.: C 46.37, H 5.41, N 3.87.

**25c(Co)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3332, 2988, 2332, 1705, 1649, 1588, 1549, 1446, 1386, 1326, 1265, 1214, 1163, 1125, 1068, 1012, 940, 884, 814, 677, 646, 621$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 272$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 835$  (70%)  $[\text{Co}_3\text{L}_2\text{OMe}+\text{H}]^+$ ,  $771$  (100%)  $[\text{Co}_3\text{L}_2+\text{H}]^+$ . **MS** (DEI):  $m/z = 445$  (8%)  $[\text{Co}_2\text{LOMe}]^+$ .

**25c(Mn)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3260, 2993, 1607, 1559, 1413, 1398, 1377, 1310, 1257, 1240, 1211, 1164, 1129, 1068, 1011, 931, 900, 847, 782, 654, 624$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 290, 252$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 652$  (100%)  $[\text{MnL}_2+\text{H}]^+$ . **MS** (DEI):  $m/z = 947$  (20%)  $[\text{MnL}_3]^+$ .

**29a(Cu)**

Der Komplex fällt als tiefgrüner, flockiger Niederschlag aus. Er wird abfiltriert, mit Methanol und  $\text{CHCl}_3$  gewaschen und in DMF aufgenommen.

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3461, 2983, 2934, 2833, 1617, 1602, 1523, 1469, 1446, 1376, 1317, 1295, 1220, 1199, 1164, 1135, 1089, 1069, 1024, 958, 909, 877, 853, 764, 724, 661, 623$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 445, 379, 227, 250, 228$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1284$  (12%)  $[\text{Cu}_3\text{L}_3+\text{H}]^+$ ,  $878$  (100%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2+\text{Na}]^+$ ,  $483$  (4%)  $[\text{CuL}+\text{Na}]^+$ .

**29a(Co)**

Es wird abfiltriert und die Lösung zur Kristallisation stehen gelassen.

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 2986, 2937, 1712, 1622, 1596, 1535, 1445, 1408, 1384, 1338, 1294, 1244, 1218, 1198, 1164, 1140, 1074, 1036, 959, 909, 879, 854, 790, 753, 658, 616$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 381, 314, 236$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1214$  (16%)  $[\text{Co}_2\text{L}_3+\text{H}]^+$ ,  $789$  (100%)  $[\text{CoL}_2+\text{Na}]^+$ ,  $424$  (4%)  $[\text{CoL}+\text{H}]^+$ .

**29a(Mn)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3413, 2986, 2938, 1599, 1541, 1442, 1384, 1335, 1288, 1244, 1218, 1199, 1165, 1139, 1078, 1036, 1023, 961, 909, 874, 855, 791, 758, 685, 655, 618$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 397, 287, 227$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1255$  (60%)  $[\text{Mn}_3\text{L}_3+\text{H}]^+$ ,  $869$  (62%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_2\text{OMe}+\text{Na}]^+$ ,  $837$  (58%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$ ,  $473$  (24%)  $[\text{MnLOMe}+\text{Na}]^+$ .

**29b(Cu)**

Der Komplex fällt als tiefgrüner Niederschlag aus. Er wird abfiltriert, mit Methanol und  $\text{CHCl}_3$  gewaschen und in DMF aufgenommen.

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3472, 2954, 2909, 2871, 1678, 1611, 1526, 1458, 1433, 1380, 1321, 1251, 1220, 1201, 1168, 1137, 1077, 1035, 958, 913, 856, 785, 745, 715$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 632, 394, 317, 289, 261, 236, 214$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1112$  (72%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{OMe}+\text{H}]^+$ , 1101 (100%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2+\text{Na}]^+$ , 595 (40%)  $[\text{CuLOMe}+\text{Na}]^+$ , 573 (36%)  $[\text{CuLOMe}+\text{H}]^+$ .

**29b(Co)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3390, 2950, 1719, 1606, 1542, 1433, 1409, 1384, 1313, 1253, 1219, 1138, 1075, 1030, 960, 913, 879, 838, 778, 660, 618$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 417, 321, 247$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1548$  (16%)  $[\text{Co}_2\text{L}_3+\text{H}]^+$ , 1013 (100%)  $[\text{CoL}_2+\text{Na}]^+$ .

**29b(Mn)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3434, 2954, 2910, 2875, 1600, 1533, 1536, 1430, 1387, 1363, 1303, 1271, 1248, 1218, 1199, 1166, 1138, 1075, 1034, 959, 914, 875, 840, 777, 751$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 414, 335, 294, 231$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1610$  (58%)  $[\text{Mn}_3\text{L}_3\text{OMe}+\text{H}]^+$ , 1592 (100%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_3\text{OMe}+\text{Na}]^+$ , 1539 (20%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_3+\text{H}]^+$ , 1093 (80%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_2\text{OMe}+\text{H}]^+$ , 1062 (32%)  $[\text{MnL}_2\text{OMe}+\text{Na}]^+$ .

**32a(Cu)**

Der Komplex fällt als grüner Niederschlag aus. Er wird abfiltriert, mit Methanol und  $\text{CHCl}_3$  gewaschen und in THF aufgenommen.

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3456, 2933, 2832, 1621, 1602, 1527, 1466, 1448, 1382, 1339, 1306, 1199, 1157, 1110, 1087, 1055, 1040, 985, 964, 909, 896, 840, 754, 668$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 384, 318, 303, 292$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 855$  (100%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2+\text{Na}]^+$ .

**32a(Co)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3396, 2928, 2838, 1712, 1621, 1597, 1540, 1467, 1444, 1401, 1359, 1340, 1290, 1256, 1198, 1152, 1107, 1038, 953, 909, 841, 798, 755, 658, 615$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 384, 317, 236$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1176$  (16%)  $[\text{Co}_2\text{L}_3+\text{H}]^+$ , 822 (22%)  $[\text{Co}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$ , 765 (100%)  $[\text{CoL}_2+\text{H}]^+$ .

**32a(Mn)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3398, 2987, 2936, 2834, 1748, 1600, 1540, 1466, 1441, 1398, 1349, 1287, 1198, 1151, 1106, 1075, 1040, 966, 902, 838, 761, 658, 616$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 391, 288, 226$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1220$  (18%)  $[\text{Mn}_3\text{L}_3+\text{H}]^+$ , 845 (54%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_2\text{OMe}+\text{H}]^+$ , 814 (78%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$ , 471 (100%)  $[\text{MnL}(\text{OMe})_2+\text{H}]^+$ , 439 (40%)  $[\text{MnLOMe}+\text{H}]^+$ .

**32b(Cu)**

Der Komplex fällt als grüner Niederschlag aus. Er wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und in THF aufgenommen.

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3475, 2954, 1711, 1607, 1521, 1460, 1409, 1381, 1360, 1318, 1252, 1231, 1197, 1167, 1111, 1047, 982, 951, 871, 840, 811, 784, 746, 724, 638$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 392, 319, 304, 292, 265, 240$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1089$  (72%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{OMe}+\text{H}]^+$ , 582 (24%)  $[\text{CuLOMe}]^+$ .

**32b(Co)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3476, 2950, 2907, 1714, 1610, 1540, 1433, 1409, 1360, 1314, 1253, 1235, 1198, 1157, 1109, 1051, 1012, 963, 843, 777, 746, 719, 660, 616$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 419, 323, 248$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1534$  (20%)  $[\text{Co}_2\text{L}_3+\text{H}]^+$ , 1011 (100%)  $[\text{CoL}_2+\text{Na}]^+$ , 989 (62%)  $[\text{CoL}_2+\text{H}]^+$ .

**32b(Mn)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3408, 2953, 1551, 1429, 1390, 1360, 1329, 1302, 1273, 1251, 1197, 1173, 1154, 1108, 1040, 959, 843, 810, 777, 748, 720, 686, 640$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 414, 335, 294, 231, 206$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1577$  (98%)  $[\text{Mn}_3\text{L}_3+\text{Na}]^+$ , 1555 (100%)  $[\text{Mn}_3\text{L}_3+\text{H}]^+$ , 1069 (100%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_2\text{OMe}+\text{H}]^+$ , 1037 (76%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$ .

**37a(Cu)**

Der Komplex fällt als grüner, gelartiger Niederschlag aus. Er wird abfiltriert, mit Methanol und THF gewaschen und in  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen.

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 2933, 2833, 1603, 1522, 1465, 1444, 1373, 1344, 1302, 1196, 1151, 1091, 1046, 978, 952, 906, 847, 798, 755, 664$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 337, 313, 282, 258, 230$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1312$  (8%)  $[\text{Cu}_3\text{L}_3+\text{H}]^+$ , 883 (100%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2+\text{Na}]^+$ , 484 (42%)  $[\text{CuLOMe}+\text{H}]^+$ .

**37a(Co)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3402, 2986, 2938, 2834, 1711, 1623, 1596, 1542, 1445, 1402, 1340, 1295, 1198, 1157, 1094, 1070, 1045, 985, 955, 903, 844, 757, 665, 632$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 387, 314, 237, 213$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1217$  (6%)  $[\text{Co}_2\text{L}_3+\text{H}]^+$ , 814 (12%)  $[\text{CoL}_2+\text{Na}]^+$ , 792 (22%)  $[\text{CoL}_2+\text{H}]^+$ .

**37a(Mn)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 2932, 2836, 1613, 1600, 1537, 1470, 1442, 1411, 1372, 1328, 1284, 1194, 1154, 1090, 1066, 1039, 979, 901, 832, 757, 736, 718, 661$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 383, 289, 227, 205$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1295$  (20%)  $[\text{Mn}_3\text{L}_3\text{OMe}+\text{H}]^+$ , 1233 (100%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_3+\text{H}]^+$ .

**37b(Cu)**

Der Komplex fällt aus, wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und in THF aufgenommen.

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 2950, 2906, 2832, 1607, 1547, 1515, 1461, 1408, 1379, 1362, 1322, 1253, 1231, 1199, 1164, 1099, 1061, 1022, 974, 941, 869, 840, 811, 784, 729, 652, 640$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 396, 322, 306, 295$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 2191$  (20%)  $[\text{Cu}_4\text{L}_4+\text{Na}]^+$ , 1649 (22%)  $[\text{Cu}_3\text{L}_3+\text{Na}]^+$ , 1105 (22%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2+\text{Na}]^+$ , 596 (20%)  $[\text{CuLOMe}+\text{Na}]^+$ .

**37b(Co)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 2950, 2904, 2836, 1716, 1610, 1538, 1433, 1411, 1360, 1314, 1254, 1234, 1198, 1163, 1094, 1045, 972, 895, 844, 777, 723, 677, 663, 615$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 420, 325$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 2056$  (12%)  $[\text{Co}_2\text{L}_4+\text{Na}]^+$ , 1555 (100%)  $[\text{Co}_2\text{L}_3+\text{H}]^+$ , 1017 (100%)  $[\text{CoL}_2+\text{H}]^+$ .

**37b(Mn)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 2952, 2907, 2837, 1634, 1590, 1551, 1535, 1460, 1427, 1392, 1361, 1322, 1299, 1270, 1250, 1197, 1159, 1095, 1069, 1044, 990, 969, 900, 843, 810, 776, 750, 716$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 414, 336, 296, 290, 231, 206$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1616$  (100%)  $[\text{Mn}_3\text{L}_3+\text{H}]^+$ , 1098 (22%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_2\text{OMe}+\text{H}]^+$ .

**39a(Cu)**

Der Komplex fällt als tiefgrüner Niederschlag aus. Er wird abfiltriert, mit Methanol und THF gewaschen und in DMSO aufgenommen.

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3640, 3385, 2914, 1618, 1603, 1529, 1467, 1445, 1384, 1342, 1316, 1166, 1150, 1124, 1094, 999, 970, 857, 832, 802, 756, 737, 670$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 383, 318, 303, 292$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1164$  (20%)  $[\text{Cu}_3\text{L}_3+\text{H}]^+$ , 798 (80%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$ , 387 (42%)  $[\text{CuL}+\text{H}]^+$ .

**39a(Co)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3332, 2991, 2933, 2704, 1708, 1623, 1596, 1539, 1468, 1444, 1401, 1338, 1291, 1197, 1148, 1105, 1032, 1011, 966, 900, 848, 796, 755, 650, 616$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 379, 318, 236$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 766$  (20%)  $[\text{Co}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$ , 792 (22%)  $[\text{CoL}_2+\text{H}]^+$ .

**39a(Mn)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3346, 2933, 1603, 1543, 1486, 1442, 1406, 1345, 1283, 1199, 1148, 1067, 1032, 966, 902, 843, 800, 758, 735, 653, 616$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 397, 287, 228$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1411$  (6%)  $[\text{Mn}_3\text{L}_4+\text{H}]^+$ , 1136 (12%)  $[\text{Mn}_3\text{L}_3+\text{H}]^+$ , 789 (36%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_2\text{OMe}+\text{H}]^+$ , 442 (44%)  $[\text{Mn}_2\text{L}+\text{H}]^+$ .

**39b(Cu)**

Der Komplex fällt aus, wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und in DMF aufgenommen.

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3407, 2957, 1606, 1524, 1460, 1433, 1411, 1382, 1361, 1318, 1272, 1253, 1197, 1170, 1043, 1010, 983, 901, 842, 783, 724, 653$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 395, 322, 306, 295$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1031$  (6%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{OMe}+\text{H}]^+$ , 995 (18%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$ , 501 (20%)  $[\text{CuL}+\text{H}]^+$ .

**39b(Co)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3336, 2951, 1711, 1608, 1540, 1409, 1360, 1313, 1272, 1254, 1197, 1168, 1147, 1105, 1041, 1012, 978, 897, 845, 777, 660$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 418, 322, 246$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1428$  (12%)  $[\text{Co}_2\text{L}_3+\text{H}]^+$ , 1022 (22%)  $[\text{Co}_2\text{L}_2\text{OMe}+\text{H}]^+$ , 954 (26%)  $[\text{CoL}_2+\text{Na}]^+$ , 933 (100%)  $[\text{CoL}_2+\text{H}]^+$ .

**39b(Mn)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3247, 2954, 1604, 1551, 1428, 1388, 1361, 1330, 1300, 1273, 1249, 1195, 1173, 1030, 1014, 964, 845, 780, 732, 615$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 529, 414, 294, 231, 206$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1962$  (20%)  $[\text{Mn}_4\text{L}_4+\text{H}]^+$ ,  $1472$  (38%)  $[\text{Mn}_3\text{L}_3+\text{H}]^+$ ,  $1014$  (98%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_2\text{OMe}+\text{H}]^+$ ,  $555$  (100%)  $[\text{MnL}(\text{OMe})_2+\text{H}]^+$ .

**40a(Cu)**

Der Komplex fällt als flockiger Niederschlag aus. Er wird abfiltriert, mit Methanol und THF gewaschen und in DMF aufgenommen.

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3374, 2958, 1655, 1602, 1531, 1468, 1441, 1378, 1337, 1297, 1252, 1201, 2255, 1070, 1010, 958, 907, 885, 799, 756, 675$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 380, 282, 252, 224, 208$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1677$  (28%)  $[\text{Cu}_4\text{L}_4+\text{H}]^+$ ,  $1264$  (32%)  $[\text{Cu}_3\text{L}_3+\text{Na}]^+$ ,  $1243$  (26%)  $[\text{Cu}_3\text{L}_3+\text{H}]^+$ ,  $850$  (100%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$ .

**40a(Co)**

Der Komplex fällt als brauner Niederschlag aus, wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und in DMSO aufgenommen.

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3646, 2956, 2871, 1742, 1651, 1626, 1600, 1542, 1530, 1442, 1374, 1340, 1290, 1249, 1213, 1199, 1156, 1102, 1069, 1013, 957, 905, 884, 859, 753$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 379, 233, 204$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 817$  (40%)  $[\text{Co}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$ ,  $487$  (22%)  $[\text{Co}_2\text{L}+\text{H}]^+$ .

**40a(Mn)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3331, 2985, 2937, 1800, 1711, 1644, 1602, 1538, 1441, 1410, 1375, 1336, 1287, 1251, 1205, 1160, 1152, 1067, 1009, 904, 884, 854, 781, 757, 654$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 372, 288, 226$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1519$  (42%)  $[\text{Mn}_3\text{L}_3+\text{Na}]^+$ ,  $1003$  (100%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_2+\text{Na}]^+$ .

**40b(Cu)**

Der Komplex fällt als gelartiger Niederschlag aus, wird abfiltriert, mit Methanol, THF und  $\text{CHCl}_3$  gewaschen und in DMF aufgenommen.

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3470, 3371, 3272, 2954, 1650, 1607, 1526, 1442, 1420, 1383, 1360, 1321, 1253, 1321, 1213, 1167, 1072, 1012, 955, 856, 840, 784, 689$ . **UV/VIS** (Methanol):



$\lambda_{\max} = 401, 310, 286, 254, 235$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1145$  (100%)  $[\text{Cu}_3\text{L}_2\text{OMe}+\text{H}]^+$ , 1113 (38%)  $[\text{Cu}_3\text{L}_2+\text{H}]^+$ , 558 (26%)  $[\text{CuLOMe}+\text{H}]^+$ .

#### **40b(Co)**

Der Komplex fällt als brauner Niederschlag aus, wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und in THF aufgenommen.

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3408, 2952, 2808, 1611, 1538, 1524, 1460, 1434, 1410, 1380, 1361, 1311, 1253, 1213, 1166, 1072, 1014, 954, 862, 840, 777, 684$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\max} = 417, 319, 247, 205$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1007$  (72%)  $[\text{CoL}_2+\text{Na}]^+$ , 985 (98%)  $[\text{CoL}_2+\text{H}]^+$ , 553 (26%)  $[\text{CoL}+\text{Na}]^+$ .

#### **40b(Mn)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 2954, 2870, 1718, 1596, 1537, 1427, 1410, 1329, 1301, 1271, 1250, 1213, 1156, 1135, 1103, 1068, 1012, 956, 882, 840, 777, 748, 685$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\max} = 411, 294, 230, 203$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1571$  (24%)  $[\text{Mn}_3\text{L}_3+\text{Na}]^+$ , 1548 (76%)  $[\text{Mn}_3\text{L}_3+\text{H}]^+$ , 1033 (84%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$ , 581 (100%)  $[\text{MnL}(\text{OMe})_2+1]^+$ .

#### **43a(Cu)**

Der Komplex fällt als tiefgrüner Niederschlag aus. Er wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und in THF aufgenommen.

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 2985, 2937, 1616, 1603, 1519, 1468, 1445, 1372, 1342, 1299, 1247, 1199, 1150, 1063, 905, 843, 799, 755$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\max} = 382, 315, 300, 292$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 933$  (2%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2+\text{Na}]^+$ , 910 (2%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$ .

#### **43a(Co)**

Der Komplex fällt über Nacht als brauner Niederschlag aus, wird abfiltriert und in THF aufgenommen.

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3403, 2989, 2935, 1630, 1601, 1532, 1446, 1407, 1375, 1339, 1290, 1249, 1209, 1152, 1121, 1064, 1018, 961, 906, 839, 800, 751, 651$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\max} = 385, 311, 236$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 901$  (24%)  $[\text{Co}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$ , 845 (100%)  $[\text{CoL}_2+\text{H}]^+$ .

**43a(Mn)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 2987, 2936, 1750, 1640, 1600, 1539, 1439, 1413, 1371, 1338, 1288, 1245, 1209, 1148, 1065, 901, 842, 799, 756, 657, 615$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 386, 296, 287, 222$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1733$  (18%)  $[\text{Mn}_3\text{L}_4+\text{H}]^+$ , 1287 (60%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_3+\text{H}]^+$ , 924 (36%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$ , 484242 (42%)  $[\text{Mn}_2\text{L}+\text{H}]^+$ , 479 (100%)  $[\text{MnLOMe}+\text{H}]^+$ .

**43b(Cu)**

Der Komplex fällt aus, wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und in  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen.

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 2957, 1611, 1523, 1459, 1375, 1322, 1253, 1211, 1165, 1068, 943, 873, 841, 801, 784, 746, 637$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 394, 319, 303, 295$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1726$  (40%)  $[\text{Cu}_3\text{L}_3+\text{Na}]^+$ , 1706 (18%)  $[\text{Cu}_3\text{L}_3+\text{H}]^+$ , 1158 (20%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2+\text{Na}]^+$ , 1136 (16%)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$ .

**43b(Co)**

Die Lösung wird filtriert und zur Kristallisation stehen gelassen.

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3409, 2953, 2906, 1611, 1539, 1524, 1458, 1434, 1411, 1375, 1312, 1253, 1211, 1167, 1065, 883, 841, 804, 776, 666, 638, 614$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 417, 321, 243$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1091$  (20%)  $[\text{CoL}_2+\text{Na}]^+$ , 1070 (100%)  $[\text{CoL}_2+\text{H}]^+$ .

**43b(Mn)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3404, 2954, 1749, 1534, 1411, 1381, 1340, 1249, 1211, 1152, 1066, 1024, 977, 879, 840, 777, 750, 656, 615$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 408, 333, 294, 229, 206$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 2257$  (24%)  $[\text{Mn}_4\text{L}_4+\text{Na}]^+$ , 2235 (54%)  $[\text{Mn}_4\text{L}_4+\text{H}]^+$ , 1698 (24%)  $[\text{Mn}_3\text{L}_3+\text{Na}]^+$ , 1676 (80%)  $[\text{Mn}_3\text{L}_3+\text{H}]^+$ , 1118 (100%)  $[\text{MnL}_2+\text{Na}]^+$ .

**44(Cu)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3474, 3282, 2933, 2833, 1720, 1658, 1605, 1565, 1432, 1359, 1293, 1269, 1245, 1193, 1153, 1139, 1106, 1050, 1039, 997, 986, 957, 931, 894, 800, 714$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 348, 237, 206$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1268$  (10%)  $[\text{Cu}_4\text{L}_2\text{OMe}+\text{H}]^+$ , 771 (16%)  $[\text{Cu}_2\text{L}(\text{OMe})_2+\text{H}]^+$ , 558 (10%)  $[\text{CuL}+\text{H}]^+$ , 519 (100%)  $[\text{L}+\text{Na}]^+$ .

**44(Co)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3466, 3176, 2933, 1656, 1555, 1442, 1398, 1345, 1269, 1192, 1155, 1137, 1101, 1051, 1027, 985, 957, 923, 892, 786, 716, 674$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 337, 261, 207$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1051$  (6%)  $[\text{CoL}_2+\text{H}]^+$ ,  $586$  (10%)  $[\text{CoLOMe}+\text{H}]^+$ ,  $554$  (22%)  $[\text{CoL}+\text{H}]^+$ ,  $519$  (100%)  $[\text{L}+\text{Na}]^+$ .

**44(Mn)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3376, 3279, 2961, 2927, 2875, 2856, 1731, 1657, 1546, 1488, 1411, 1345, 1268, 1243, 1193, 1154, 1105, 1052, 1026, 987, 957, 884, 738$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 356, 289, 219$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1099$  (4%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$ ,  $1046$  (10%)  $[\text{MnL}_2+\text{H}]^+$ ,  $550$  (24%)  $[\text{MnL}+\text{H}]^+$ ,  $519$  (100%)  $[\text{L}_3+\text{Na}]^+$

**45(Cu)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3342, 2987, 2937, 1797, 1721, 1646, 1538, 1436, 1374, 1332, 1253, 1214, 1163, 1067, 1042, 1007, 958, 884, 855, 799$ . **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1029$  (10%)  $[\text{CuL}(\text{L-Isopropyl})+\text{Na}]^+$ ,  $769$  (8%)  $[\text{Cu}_3\text{L}(\text{OMe})_3+\text{H}]^+$ ,  $575$  (6%)  $[\text{CuL}+\text{Na}]^+$ ,  $515$  (100%)  $[\text{L}+23]^+$ .

**45(Co)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3252, 2987, 2933, 1641, 1552, 1411, 1375, 1256, 1214, 1163, 1068, 1009, 959, 885, 857, 798, 663$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 516, 360, 215$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1042$  (10%)  $[\text{CoL}_2+\text{H}]^+$ ,  $550$  (20%)  $[\text{CoL}+\text{H}]^+$ ,  $515$  (100%)  $[\text{L}+\text{Na}]^+$ .

**45(Mn)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3340, 3057, 2989, 1633, 1577, 1559, 1478, 1425, 1411, 1385, 1349, 1255, 1216, 1156, 1113, 1067, 1014, 927, 846, 780, 739, 708, 654$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 274, 266$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1091$  (10%)  $[\text{MnL}_2\text{OMe}+\text{Na}]$ ,  $546$  (50%)  $[\text{MnL}+\text{H}]^+$ ,  $515$  (100%)  $[\text{L}+\text{Na}]^+$ .

**46(Cu)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3379, 2989, 2938, 2862, 1627, 1549, 1450, 1377, 1322, 1253, 1217, 1165, 1140, 1070, 1014, 959, 884, 859, 798, 775, 714$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 347, 240, 219, 215$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1154$  (8%)  $[\text{CuL}_2+\text{H}]^+$ ,  $1137$  (10%)  $[\text{CuL}(\text{L-Isopropyl})+\text{H}]^+$ ,  $925$  (12%)  $[\text{Cu}_3\text{L}(\text{OMe})_4+\text{H}]^+$ ,  $569$  (100%)  $[\text{L}+\text{Na}]^+$ .

**46(Co)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3328, 2988, 2935, 2860, 1630, 1544, 1413, 1382, 1374, 1339, 1300, 1253, 1214, 1163, 1069, 958, 884, 856, 810, 794, 764, 668$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 525, 204$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1207$  (10%)  $[\text{Co}_2\text{L}_2+\text{H}]^+$ ,  $1150$  (38%)  $[\text{CoL}_2+\text{H}]^+$ ,  $877$  (8%)  $[\text{Co}_3\text{L}(\text{OMe})_5+\text{H}]^+$ ,  $604$  (24%)  $[\text{CoL}+\text{H}]^+$ ,  $569$  (100%)  $[\text{L}+\text{Na}]^+$ .

**46(Mn)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3359, 3091, 2987, 2933, 2860, 1629, 1545, 1414, 1375, 1341, 1251, 1214, 1162, 1115, 1062, 1010, 883, 851, 796, 766, 714$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 274, 266, 215$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1251$  (12%)  $[\text{Mn}_2\text{L}_2\text{OMe}+\text{Na}]^+$ ,  $951$  (8%)  $[\text{Mn}_4\text{L}(\text{OMe})_6+\text{H}]^+$ ,  $925$  (16%)  $[\text{Mn}_5(\text{L}-2 \text{ Isopropyl})(\text{OMe})_6+\text{Na}]^+$ ,  $623$  (8%)  $[\text{MnL} +\text{Na}]^+$ ,  $600$   $[\text{MnL}+\text{H}]^+$ ,  $569$   $[\text{L}+\text{Na}]^+$ .

**47(Cu)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3395, 2986, 2927, 1616, 1601, 1542, 1445, 1408, 1384, 1374, 1341, 1293, 1259, 1209, 1163, 1163, 1151, 1130, 1111, 1064, 1007, 964, 901, 857, 757$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 238, 204$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 761$  (64%)  $[\text{Cu}_2\text{L}(\text{OMe})_2+\text{H}]^+$ ,  $699$  (56%)  $[\text{CuLOMe}+\text{H}]^+$ ,  $319$  (100%)  $[\text{Monoamid}+\text{Na}]^+$ .

**47(Co)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3396, 3245, 3130, 2986, 2939, 2900, 2874, 1590, 1454, 1419, 1370, 1329, 1271, 1249, 1212, 1166, 1086, 1069, 1054, 1018, 995, 963, 953, 894, 848, 808, 792, 730, 700$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 514, 217$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 1385$  (62%)  $[\text{Co}_4\text{L}_2(\text{OMe})_2+\text{Na}]^+$ ,  $607$  (58%)  $[\text{CoLOMe}+\text{H}]^+$ ,  $554$  (6%)  $[\text{CoL}+\text{H}]^+$ ,  $319$  (100%)  $[\text{Monoamid}+\text{Na}]^+$ .

**47(Mn)**

**IR** (ATR):  $[\text{cm}^{-1}] = 3391, 2985, 2934, 2837, 1657, 1615, 1598, 1538, 1448, 1401, 1382, 1372, 1347, 1314, 1248, 1210, 1147, 1122, 1067, 995, 972, 983, 903, 891, 845, 757, 737, 705$ . **UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 384, 253, 224$  nm. **MS** (ESI in Methanol):  $m/z = 688$  (24%)  $[\text{Mn}_2\text{L}(\text{OMe})_2+\text{H}]^+$ ,  $319$  (100%)  $[\text{Monoamid}+\text{Na}]^+$ .

#### 7.2.4 Cyclopropanierung von Styren

In einem 10 ml Zweihalskolben werden 0.01 mmol Komplex vorgelegt und in 2 ml wasserfreiem 1,2-Dichlorethan gelöst. Nun gibt man unter Argon 10 mmol Styren zu und erhitzt die Lösung auf 80°C. Nun tropft man etwa 0.1 ml einer Lösung von 1 mmol Ethyldiazoacetat in 0.5 ml 1,2-Dichlorethan zu und rührt weitere 10 Minuten bei 80°C. Die Lösung verfärbt sich nun bräunlich. Es wird auf Raumtemperatur abgekühlt und nun die restliche Ethyldiazoacetatlösung über 30 min zugetropft. Man rührt 20 h bei Raumtemperatur, engt die Lösung ein und trennt säulenchromatographisch das überschüssige Styren und den Komplex ab (LM Essigester/Hexan 1:20,  $R_{f, \text{Styren}} = 0.9$ ,  $R_{f, \text{Cyclopropane}} = 0.4, 0.3$ ). Die Bestimmung der Diastereomeren- und Enantiomerenüberschüsse erfolgt gaschromatographisch. <sup>[130]</sup> Die Mittelwerte einer Dreifachbestimmung sind in Tabelle 3 Seite 53/54 zusammengefasst.

## 8 Tabellenanhang

**Tabelle A1:** ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Abstände [Å] in **6a(Cu)**.

CuA-O(1A)	1.878(4)	CuA-N(1A)	1.953(4)	CuA-O(6A)	1.896(3)
CuA-O(7A)	1.961(4)	CuB-O(1B)	1.916(4)	CuB-N(1B)	1.958(4)
CuB-O(6B)	1.922(3)	CuB-O(7B)	1.983(4)	CuC-O(6B)	1.934(4)
CuC-O(8A)	1.946(3)	CuC-O(6A)	1.941(4)	CuC-O(8B)	1.953(4)
O(1A)-CuA-O(6A)	165.62(16)	O(6A)-CuA-N(1A)	94.23(17)	O(6A)-CuA-O(7A)	90.30(16)
O(1A)-CuA-N(1A)	94.53(17)	O(1A)-CuA-O(7A)	85.04(16)	N(1A)-CuA-O(7A)	161.18(17)
O(1B)-CuB-O(6B)	159.74(17)	O(6B)-CuB-N(1B)	93.33(16)	O(6B)-CuB-O(7B)	89.22(16)
O(1B)-CuB-N(1B)	94.96(18)	O(1B)-CuB-O(7B)	88.08(17)	N(1B)-CuB-O(7B)	163.43(18)
O(6B)-CuC-O(6A)	95.74(16)	O(6A)-CuC-O(8A)	90.35(15)	O(6A)-CuC-O(8B)	175.08(17)
O(6B)-CuC-O(8A)	172.54(18)	O(6B)-CuC-O(8B)	88.46(16)	O(8A)-CuC-O(8B)	85.65(16)
CuA...CuB	5.743	CuA...CuC	3.185	CuB...CuC	3.226

**Tabelle A2:** ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Abstände [Å] in **6b(Cu)**.

Cu(1)-O(4)	1.857(5)	Cu(1)-N(70)	1.939(8)	Cu(1)-O(3)	1.895(5)
Cu(1)-O(10)	1.955(7)	Cu(2)-O(8)	1.939(6)	Cu(2)-O(30)	1.948(7)
Cu(2)-O(7)	1.941(6)	Cu(2)-O(3)	1.951(5)	Cu(3)-O(29)	1.874(5)
Cu(3)-N(17)	1.972(7)	Cu(3)-O(7)	1.901(5)	Cu(3)-O(2W)	1.976(7)
O(4)-Cu(1)-O(3)	166.5(3)	O(3)-Cu(1)-N(70)	96.7(2)	O(3)-Cu(1)-O(10)	89.7(2)
O(4)-Cu(1)-N(70)	93.4(3)	O(4)-Cu(1)-O(19)	84.6(3)	N(70)-Cu(1)-O(10)	155.9(3)
O(8)-Cu(2)-O(7)	173.7(3)	O(7)-Cu(2)-O(30)	90.6(3)	O(7)-Cu(2)-O(3)	92.0(3)
O(8)-Cu(2)-O(30)	86.3(3)	O(8)-Cu(2)-O(3)	91.6(3)	O(30)-Cu(2)-O(3)	174.3(3)
O(29)-Cu(3)-O(7)	167.5(3)	O(7)-Cu(3)-N(17)	95.0(3)	O(7)-Cu(3)-O(2W)	89.8(3)
O(29)-Cu(3)-N(17)	92.939(8)	O(29)-Cu(3)-O(2W)	88.4(3)	N(17)-Cu(3)-O(2W)	148.6(3)
CuA...CuB	5.743	CuA...CuC	3.195	CuB...CuC	3.169

In Abbildung 16 entspricht Cu(1)=CuA, Cu(2)=CuC, Cu(3)=CuB.

**Tabelle A3:** ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Abstände [Å] in **6c(Cu)**.<sup>[17]</sup>

CuA-O(1A)	1.911(3)	CuA-O(7A)	1.921(3)	CuA-N(1A)	1.954(4)
CuA-O(8A)	1.968(3)	CuB-O(1B)	1.898(3)	CuB-O(7B)	1.913(3)
CuB-O(8B)	1.962(3)	CuB-N(1B)	1.954(4)	CuC-O(9A)	1.942(3)
CuC-O(1A)	1.949(3)	CuC-O(9B)	1.954(4)	CuC-O(1B)	1.952(3)
O(1A)-CuA-O(7A)	160.72(16)	O(7A)-CuA-N(1A)	91.38(14)	O(7A)-CuA-O(8A)	86.17(14)
O(1A)-CuA-N(1A)	95.57(14)	O(1A)-CuA-O(8A)	91.04(13)	O(7B)-CuB-O(8B)	85.94(15)
O(1B)-CuB-O(7B)	164.70(17)	O(7B)-CuB-N(1B)	92.10(15)	O(1B)-CuB-O(8B)	91.23(14)
O(1B)-CuB-N(1B)	96.43(13)	O(9A)-CuC-O(9B)	85.38(14)	O(1B)-CuC-O(9B)	90.22(15)
O(9A)-CuC-O(1A)	90.66(15)	O(1A)-CuC-O(1B)	94.57(12)	O(1A)-CuC-O(9B)	171.20(15)
CuA...CuB	5.735	CuA...CuC	3.207	CuB...CuC	3.248

**Tabelle A4:** ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Abstände [Å] in **19c(Cu)**.<sup>[17]</sup>

CuA-O(1A)	1.893(5)	CuA-O(2A)	1.930(4)	CuA-N(1A)	1.934(5)
CuA-O(8A)	2.382(5)	CuA-O(2B)	1.956(4)	CuB-O(2B)	1.891(5)
CuB-N(1B)	1.923(5)	CuB-O(1B)	1.902(5)	CuC-O(2C)	1.911(5)
CuC-N(1C)	1.923(5)	CuC-O(1C)	1.917(5)	CuC-O(2D)	1.966(4)
CuD-O(1D)	1.892(5)	CuD-O(2D)	1.922(4)	CuD-N(1D)	1.903(5)
O(1A)-CuA-O(2A)	166.(2)	O(2A)-CuA-N1A	97.96(19)	O(1A)-CuA-O(8A)	76.11(19)
O(1A)-CuA-O(8A)	92.2(2)	N(1A)-CuA-O(8A)	102.1(2)	O(1A)-CuA-N(1A)	93.2(2)
O(1A)-CuA-O(2B)	91.7(2)	N(1A)-CuA-O(2B)	169.5(2)	O(2A)-CuA-O(8A)	92.72(18)
O(2B)-CuA-O(8A)	86.9(2)	O(1A)-CuA-CuB	129.55(15)	O(2A)-CuA-CuB	39.63(13)
N(1A)-CuA-CuB	137.25(14)	O(2B)-CuA-CuB	38.53(13)	O(2B)-CuB-N(1B)	98.8(2)
O(2B)-CuB-O(2A)	77.57(19)	N(1B)-CuB-O(2A)	173.8(2)	O(1B)-CuB-O(2A)	131.39(15)
O(2B)-CuB-O(1B)	167.4(2)	O(1B)-CuB-N(1B)	91.9(2)	O(1B)-CuB-O(2A)	92.3(2)
O(2B)-CuB-CuA	40.10(14)	N(1B)-CuB-CuA	135.46(16)	O(2A)-CuB-CuA	39.57(13)
O(2C)-CuC-O(1C)	171.8(2)	O(2C)-CuC-N(1C)	95.4(2)	O(2C)-CuC-O(2D)	75.94(18)
O(1C)-CuC-N(1C)	92.8(2)	O(1C)-CuC-O(2D)	95.90(19)	O(2C)-CuC-CuD	37.76(14)
N(1C)-CuC-O(2D)	168.47(19)	O(1C)-CuC-CuD	134.16(15)	N(1C)-CuC-CuD	131.71(15)
O(2D)-CuC-CuD	38.51(12)	O(1D)-CuD-O(2C)	89.7(2)	O(1D)-CuD-O(2D)	166.7(2)
O(2C)-CuD-O(2D)	77.02(19)	O(1D)-CuD-N(1D)	93.6(2)	N(1D)-CuD-O(2C)	176.1(2)
N(1D)-CuD-O(2D)	99.7(2)	O(1D)-CuD-CuC	127.17(15)	O(2C)-CuD-CuC	37.79(14)
O(2D)-CuD-CuC	39.57(13)	CuA-CuB	2.9769(10)	CuC-CuD	3.0204(10)

**Tabelle A5:** ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Abstände [Å] in **25b(Cu)**.

CuA-O(1A)	1.897(3)	CuA-N(1A)	1.913(4)	CuA-O(2B)	1.944(3)
CuA-O(2A)	1.945(4)	CuB-O(2A)	1.956(4)	CuB-O(2B)	1.931(3)
CuB-O(1B)	1.893(3)	CuB-N(1B)	1.933(4)	CuA-CuB	2.8557(7)
O(1A)-CuA-N(1A)	94.94(16)	O(1A)-CuA-O(2B)	93.28(14)	N(1A)-CuA-O(2B)	166.69(17)
O(1A)-CuA-O(2A)	96.02(16)	O(2B)-CuA-O(2A)	78.77(15)	N(1A)-CuA-CuB	126.96(12)
O(1A)-CuA-CuB	134.56(11)	O(2B)-CuA-CuB	42.35(9)	O(2A)-CuA-CuB	43.10(10)
O(1B)-CuB-N(1B)	94.07(16)	O(1B)-CuB-O(2A)	97.38(15)	N(1B)-CuB-O(2A)	135.35(18)
O(1B)-CuB-O(2B)	167.27(17)	O(2B)-CuB-N(1B)	91.84(16)	O(2B)-CuB-O(2A)	78.81(15)
O(1B)-CuB-CuA	127.85(10)	N(1B)-CuB-CuA	132.49(13)	O(2B)-CuB-CuA	42.71(9)
O(2A)-CuB-CuA	42.71(9)	CuB-O(2B)-CuA	94.94(14)		

**Tabelle A6:** ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Abstände [Å] in **25c(Cu)**.

CuA-O(1A)	1.900(3)	CuA-O(2A)	1.927(3)	CuA-N(1A)	1.897(3)
CuA-O(2B)	1.934(3)	CuB-O(2A)	1.924(3)	CuB-O(1B)	1.897(39)
CuB-O(2B)	1.912(3)	CuB-N(1B)	1.910(4)	CuA-CuB	3.0104(7)
N(1A)-CuA-O(1A)	93.03(14)	O(1A)-CuA-O(2A)	169.67(13)	O(1A)-CuA-O(2B)	93.41(12)
N(1A)-CuA-O(2A)	97.22(15)	N(1A)-CuA-O(2B)	173.45(15)	O(2A)-CuA-O(2B)	76.37(13)
N(1A)-CuA-CuB	135.24(12)	O(2A)-CuA-CuB	38.54(9)	O(1A)-CuA-CuB	131.43(9)
O(2B)-CuA-CuB	38.24(9)	O(1B)-CuB-O(2B)	170.45(12)	O(1B)-CuB-O(2A)	93.49(13)

O(1B)-CuB-N(1B)	92.83(15)	N(1B)-CuB-O(2B)	96.71(15)	N(1B)-CuB-O(2A)	173.36(16)
O(2B)-CuB-O(2A)	76.96(13)	N(1B)-CuB-CuA	134.84(12)	O(2A)-CuB-CuA	38.62(10)
O(1B)-CuB-CuA	131.73(9)	O(2B)-CuB-CuA	38.75(8)		

**Tabelle A7:** ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Abstände [Å] in **37a**.

O(2)-C(6)	1.221(3)	O(3)-C(13)	1.359(3)	N(1)-C(6)	1.349(3)
N(1)-N(2)	1.380(3)	N(2)-C(7)	1.287(3)	O(1)-C(5)	1.432(3)
C(4)-O(7)-C(17)	115.16(19)	C(7)-N(2)-N(1)	117.0(2)	C(6)-N(1)-N(2)	118.6(2)
C(7)-C(4)-C(3)	111.57(18)	O(2)-C(6)-N(1)	124.6(2)	O(3)-C(13)-C(8)	122.2(2)
O(2)-C(6)-C(5)	122.6(2)	N(2)-C(7)-C(8)	119.8(2)	O(3)-C(13)-C(12)	118.2(2)

**Tabelle A8:** ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Abstände [Å] in **37b(Co)**.

CoA-O(1A)#	1.848(4)	CoA-N(1A)#	1.868(5)	CoA-O(2A)#	1.919(5)
CoA-O(1A)	1.848(4)	CoA-N(1A)	1.868(5)	CoA-O(2A)	1.919(5)
O(1B)-CoB	1.859(5)	O(2B)-CoB	1.916(4)	CoB-O(1C)	1.853(5)
N(1B)-CoB	1.873(5)	CoB-N(1C)	1.846(5)	CoB-O(2C)	1.924(5)
O(1A)-CoA-N(1A)	95.5(2)	C(8A)-O(2A)-CoA	109.0(4)	N(2A)-N(1A)-CoA	111.3(4)
O(1A)#1-CoA-O(1A)	89.4(3)	O(1A)-CoA-N(1A)#1	87.3(2)	O(1A)-CoA-N(1A)#1	95.5(2)
O(1A)#1-CoA-N(1A)	87.3(2)	N(1A)#1-CoA-N(1A)	176.0(4)	O(1A)#1-CoA-O(2A)	90.3(2)
O(1A)-CoA-O(2A)#1	90.3(2)	N(1A)-CoA-O(2A)#1	93.0(2)	N(1A)#1-CoA-O(2A)	93.0(2)
N(1C)-CoB-O(1C)	94.6(2)	O(1C)-CoB-O(1B)	90.4(2)	O(1C)-CoB-N(1B)	84.4(2)
N(1C)-CoB-O(2B)	89.7(2)	O(1B)-CoB-O(2B)	178.1(2)	N(1C)-CoB-O(2C)	84.2(2)
O(1B)-CoB-O(2C)	87.7(2)	O(2B)-CoB-O(2C)	90.53(19)	N(1C)-CoB-O(1B)	90.9(2)
N(1C)-CoB-N(1B)	173.7(2)	O(1B)-CoB-N(1B)	95.4(2)	O(1C)-CoB-O(2B)	91.4(2)
N(1B)-CoB-O(2B)	84.0(2)	O(1C)-CoB-O(2C)	177.7(2)	N(1B)-CoB-O(2C)	96.7(2)

**Tabelle A9:** ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Abstände [Å] in **45**.

C(1)-C(2)	1.517(6)	N(1)-C(1)	1.451(7)	N(2)-C(2)	1.464(6)
N(1)-C(12)	1.331(6)	N(2)-C(3)	1.338(6)	C(3)-O(1)	1.239(6)
C(12)-O(7)	1.242(6)	O(2)-O(8)	3.765(6)	N(1)-N(2)	2.912(6)
C(12)-N(1)-C(1)	125.2(4)	N(1)-C(1)-C(2)	110.2(4)	O(1)-C(3)-N(2)	124.3(4)
N(2)-C(3)-C(4)	115.6(4)	C(3)-N(2)-C(2)	124.4(4)	N(2)-C(2)-C(1)	109.0(4)
O(7)-C(12)-N(1)	123.4(5)	N(1)-C(12)-C(13)	116.5(4)	C(8)-O(3)-C(5)	109.8(3)
O(2)-C(4)-C(3)	107.6(4)	O(3)-C(5)-C(4)	108.6(4)	O(2)-C(4)-C(5)	107.8(4)
O(3)-C(5)-C(6)	103.4(4)	O(4)-C(8)-O(3)	110.7(4)	O(3)-C(8)-C(7)	106.5(4)



**Tabelle A10: Daten der Röntgenkristallstrukturanalysen.**

	<b><u>6a(Cu)</u></b>	<b><u>6b(Cu)</u></b>	<b><u>6c(Cu)</u></b> <sup>[17]</sup>	<b><u>19c(Cu)</u></b> <sup>[17]</sup>	<b><u>25b(Cu)</u></b>
Formel	C <sub>38.5</sub> H <sub>59</sub> N <sub>2</sub> O <sub>19</sub> Cu <sub>3</sub>	C <sub>52</sub> H <sub>80</sub> N <sub>2</sub> O <sub>16</sub> Cu <sub>3</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>52</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>18</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> O <sub>14</sub> Cu <sub>2</sub>	C <sub>52</sub> H <sub>84</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>13</sub>
M <sub>r</sub> [g/mol]	1044.50	1179.80	967.40	837.79	1168.47
T [°C]	183	120	183	183	183
Kristallgröße [mm]	0.03 x 0.03 x 0.02	0.04 x 0.02 x 0.01	0.32 x 0.30 x 0.20	0.28 x 0.24 x 0.20	0.07 x 0.07 x 0.06
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P1	P2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> (No. 4)	P2 <sub>1</sub>
a [Å]	9.6351(7)	12.3922(6)	10.0735(3)	10.3923(3)	11.8490(2)
b [Å]	10.9631(4)	13.6352(5)	21.3865(7)	13.8859(5)	10.0823(2)
c [Å]	12.0979(5)	17.2373(8)	10.4135(2)	25.9903(8)	26.3894(5)
α [°]	91.097(5)	90.000	90.00	90.00	90.00
β [°]	113.140(4)	97.978(2)	110.789(1)	101.517(2)	98.050(1)
γ [°]	101.633(5)	90.000	90.00	90.00	90.00
V [Å <sup>3</sup> ]	1144.1(2)	2884.4(2)	2097.4(1)	3675.1(2)	3121.55(10)
Z	1	2	2	4	2
ρ <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.516	1.358	1.532	1.514	1.243
μ(MoKα) [mm <sup>-1</sup> ]	1.458	0.616	0.158	0.123	0.837
F(000)	543	1242	1002	1748	1240
gemessene Reflexe	8195	21353	10963	15126	21666
Θ Bereich [°]	1.91 ≤ Θ ≤ 27.54	1.36 ≤ Θ ≤ 20.71	5.19 ≤ Θ ≤ 26.37	2.30 ≤ Θ ≤ 30.52	1.74 ≤ Θ ≤ 27.48
unabhängige Reflexe	8195	12329	6973	14812	13488
beobachtete Reflexe	6997	9931	6127	11.657	11276
Parameter	563	658	514	933	631
Restraints	3	1	1	1	1
R1 <sub>obs</sub>	0.0463	0.1000	0.0394	0.081	0.0664
wR2 <sub>obs</sub>	0.1089	0.2505	0.0873	0.141	0.1753
R1 <sub>all</sub>	0.0609	0.1234	0.0504	0.1106	0.0829
wR2 <sub>all</sub>	0.1173	0.2643	0.0939	0.1533	0.1896
Goodness-of-Fit	1.060	1.658	1.029	1.095	1.031
Flack Parameter	-0.008(12)	0.07(4)	0.003(12)	0.35(1)	-0.002(15)
größtes Maximum [e Å <sup>-3</sup> ]	0.879	1.483	0.257	0.646	1.679
größtes Minimum [e Å <sup>-3</sup> ]	-0.986	-1.755	-0.355	-0.695	-0.550

	<b><u>25c(Cu)</u></b>	<b><u>37a</u></b>	<b><u>37b(Co)</u></b>	<b><u>45</u></b>
Formel	C <sub>28</sub> H <sub>38</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	C <sub>51.17</sub> H <sub>76.67</sub> CoN <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub>
M <sub>r</sub> [g/mol]	721.68	368.38	1046.76	492.48
T [°C]	183	183	183	183
Kristallgröße [mm]	0.03 x 0.03 x 0.02	0.05 x 0.05 x 0.04	0.07 x 0.07 x 0.05	0.08 x 0.08 x 0.07
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch	Triklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	P <sub>1</sub>
a [Å]	6.8345(2)	8.5190(3)	22.2825(5)	5.5184(4)
b [Å]	18.6679(6)	9.1560(3)	24.4015(4)	5.5212(4)
c [Å]	24.8337(7)	23.8065(10)	17.3150(3)	19.9974(9)
α [°]	90.00	90.00	90.00	91.827(5)
β [°]	90.00	90.00	90.00	93.091(5)
γ [°]	90.00	90.00	90.00	104.030(5)
V [Å <sup>3</sup> ]	3168.43(16)	1856.9(12)	9414.6(3)	589.61(7)
Z	4	4	6	1
ρ <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.513	1.318	1.108	1.387
μ(MoKα) [mm <sup>-1</sup> ]	0.141	1.03	3.32	1.15
F(000)	1496	784	3352	262
gemessene Reflexe	19368	12318	79065	4388
Θ Bereich [°]	1.97 ≤ Θ ≤ 27.47	2.38 ≤ Θ ≤ 27.48	1.17 ≤ Θ ≤ 27.49	3.81 ≤ Θ ≤ 27.52
unabhängige Reflexe	7166	4227	21548	3564
beobachtete Reflexe	4830	2651	15494	2689
Parameter	387	247	949	331
Restraints	0	0	0	3
R <sub>1</sub> <sub>obs</sub>	0.0533	0.0513	0.1038	0.0615
wR <sub>2</sub> <sub>obs</sub>	0.1300	0.0894	0.2535	0.1375
R <sub>1</sub> <sub>all</sub>	0.0946	0.1075	0.1448	0.0931
wR <sub>2</sub> <sub>all</sub>	0.1517	0.1071	0.2748	0.1581
Goodness-of-Fit	1.034	0.999	1.131	1.079
Flack Parameter	0.02(2)	0.1(12)	0.07(2)	-0.02(18)
größtes Maximum [e Å <sup>-3</sup> ]	1.345	0.207	1.622	0.328
größtes Minimum [e Å <sup>-3</sup> ]	-0.541	-0.216	-0.753	-0.329

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] Lindhorst, T. K. „Essentials of Carbohydrate Chemistry and Biochemistry“, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2000**, 1-2.
- [2] Stryer, L. „Biochemie“, Ed., Spektrum Akad. Verlag, Heidelberg, **1994**, 345-361.
- [3] Hollingsworth, R. I.; Wang, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4267-4282.
- [4] Dieguez, M.; Pamies, O.; Ruiz, A.; Diaz, Y.; Castillon, S.; Claver, C. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2165-2192.
- [5] Verchere, J.-F.; Chapelle, S.; Xin, F.; Crans, D. C. *Prog. Inorg. Chem.* **1998**, *47*, 837-946.
- [6] Burger, J.; Gack, C.; Klüfers, P. *Angew. Chem.* **1995**, *107* (23-24), 2950-2951.
- [7] Klüfers, P.; Kunte, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1285-1289.
- [8] Klüfers, P.; Kunte, T. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2013-2018.
- [9] Herdin, S.; Kettenbach, G.; Klüfers, P. *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 134-139.
- [10] Klüfers, P.; Kunte, T. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 553-557.
- [11] Herdin, S.; Klüfers, P.; Kunte, T.; Piotrowski, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 701-705.
- [12] Klüfers, P.; Kopp, F.; Vogt, M. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*(18), 4538-4545.
- [13] Kästele, X.; Klüfers, P.; Kopp, F.; Schuhmacher, J.; Vogt, M. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*(21), 6326-6346.
- [14] Hinrichs, M.; Hofbauer, F. R.; Klüfers, P. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*(17), 4675-4683.
- [15] Piarulli, U.; Floriani, C. *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *45*, 393-429.
- [16] Yang, L.; Su, Y.; Xu, Y.; Wang, Z.; Guo, Z.; Wenig, S.; Yan, C.; Zhang, S.; Wu, J. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*(19), 5844-5856.
- [17] Gottschaldt, M. *Dissertation*, Universität Jena, **2002**.
- [18] Alexeev, E.; Vasilchenko, I. S.; Kharisov, B. I.; Blanco, L. M.; Garnovskii, A. D.; Zhdanov, A. J. *Coord. Chem.* **2004**, *57* (17-18), 1447-1517.
- [19] Dieguez, M. Pamies, O. Claver, C. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3189-3215.
- [20] Cullen, W.R.; Sugi, Y. *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1635-1636.
- [21] Jackson, R.; Thompson, D. J. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *159*, C29-C31.
- [22] Pamies, O.; Net, G.; Ruiz, A. Claver, C. *Tetrahedron Asymm.* **2000**, 1097-1108.
- [23] Pamies, O.; Net, G.; Ruiz, A. Claver, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2011-2016.
- [24] Dieguez, M. ; Pamies, O. ; Ruiz, A. ; Castillon, S. ; Claver, C. *Chem Eur. J.* **2001**, *7* (14), 3086-3094.

- [25] Pamies, O.; Dieguez, M.; Net, G.; Ruiz, A. Claver, C. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8364-8369.
- [26] Mata, Y.; Dieguez, M.; Pamies, O.; Claver, C. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1943-1947.
- [27] Guiu, E.; Aghmiz, M.; Diaz, Y.; Claver, C.; Meseguer, B.; Militzer, C.; Castillon, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 627-633.
- [28] Pamies, O.; Net, G.; Ruiz, A.; Claver, C.; Woodward, S. *Tetrahedron Asymm.* **2000**, *11*, 871-877.
- [29] Pamies, O.; Dieguez, M.; Net, G.; Ruiz, A.; Claver, C. *Organometallics* **2000**, *19*, 1488-1496.
- [30] Pamies, O.; Dieguez, M.; Net, G.; Ruiz, A.; Claver, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3439-3444.
- [31] Pamies, O.; Net, G.; Ruiz, A.; Bo, C.; Poblet, J. M.; Claver, C. *J. Org. Chem.* **1999**, *586*, 125-137.
- [32] Tanase, T.; Onaka, T.; Nakagoshi, M.; Kinoshita, I.; Shibata, K.; Doe, M.; Fujii, J.; Yano, S. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3150-3159.
- [33] Tanase, T.; Doi, M.; Nouchi, R.; Kato, M.; Sato, Y.; Ishida, K.; Kobayashi, K.; Sakurai, T.; Yamamoto, Y.; Yano, S. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4848-4857.
- [34] Tanase, T.; Tamakoshi, S.; Doi, M.; Mori, W.; Yano, S. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *266*, 5-7.
- [35] Tanase, T.; Tamakoshi, S.; Doi, M.; Mikuriya, M.; Sakurai, H.; Yano, S. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 692-704.
- [36] Tanase, T.; Yasuda, Y.; Onaka, T.; Yano, S. *Inorg. Chem.* **1998**, 345-352.
- [37] Yano, S.; Inoue, S.; Yasuda, Y.; Tanase, T.; Mikata, Y.; Kakuci, T.; Tsubomura, T.; Yamasaki, M.; Kinoshita, I.; Doe, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1851-1855.
- [38] Tanase, T.; Inukai, H.; Onaka, T.; Kato, M.; Yano, S.; Lippard, S. J. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3943-3953.
- [39] Brudzinska, I.; Mikata, Y.; Obata, M.; Ohtsuki, C.; Yano, S. *Bioorg. Chem. Lett.* **2004**, *14*, 2533-2536.
- [40] Storr, T.; Obata, M.; Fisher, C. L.; Bayly, S. R.; Green, D. E.; Brudzinska, I.; Mikata, Y.; Patrick, B. O.; Adam, M. J.; Yano, S.; Orvig, C. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 195-203.
- [41] Storr, T.; Sugai, Y.; Barta, C. A.; Mikata, Y.; Adam, M. J.; Yano, S.; Orvig, C. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*(8), 2698-2705.
- [42] Tanase, T.; Mano, K.; Yamamoto, Y. *Inorg. Chem.* **1993**, 3995-4003.

- [43] Smith, G.; Leary, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3293-3294.
- [44] Sah, A. K.; Rao, C. P.; Wegelius, E. K.; Kolehmainen, E.; Rissanen, K. *Carb. Res.* **2001**, *336*, 249-255.
- [45] Rajsekhar, G.; Rao, C. P.; Nättinen, K.; Rissanen, K. *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 1156-1160.
- [46] Rajsekhar, G.; Sah, A. K.; Rao, C. P.; Guionneau, P.; Bharathy, M.; GuruRow, T. N. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2003**, 3126-3135.
- [47] Adam, M. J.; Hall, L. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 234.
- [48] Adam, M. J.; Hall, L. D. *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 2229-2237.
- [49] Holland, D.; Laidler, D. A.; Milner, D. J. *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *54*, L21-L23.
- [50] Zhao, J.; Zhou, X.; Santos, A. M.; Herdtweck, E.; Romão, C. C.; Kühn, F. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 3736-3742.
- [51] Fridgen, J.; Herrmann, W. A.; Eickerling, G.; Santos, A. M.; Kühn, F. E. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2752-2761.
- [52] Cucciolito, M. E.; Del Litto, R.; Rovello, G.; Ruffo, F. *J. Mol. Catal. A* **2005**, *236*, 176-181.
- [53] Tsubomura, T.; Yano, S.; Kobayashi, K.; Sakurai, T.; Yoshikawa, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, *6*, 459-60.
- [54] Borriello, C.; Cucciolino, M. E.; Panunzi, A.; Ruffo, F. *Tetrahedron: Asymm.* **2001**, *12*, 2467-3471.
- [55] Borriello, C.; Del Litto, R.; Panunzi, A.; Ruffo, F. *Tetrahedron: Asymm.* **2004**, *15(4)*, 681-686.
- [56] Borriello, C.; Del Litto, R.; Panunzi, A.; Ruffo, F. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 717-721.
- [57] Yan, S.; Klemm, D. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 10065-10071.
- [58] Ferrara, M. L.; Orabona, I.; Ruffo, F.; Funicello, M.; Panunzi, A. *Organomet.* **1998**, *17*, 3832-3834.
- [59] Ferrara, M. L.; Giordano, F.; Orabona, I.; Panunzi, A.; Ruffo, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1939-1947.
- [60] De Castro, C.; Molinaro, A.; Giordano, F.; Orabona, I.; Ruffo, F. *Carb. Res.* **2002**, *337*, 651-656.
- [61] Wegner, R.; Gottschaldt, M.; Görls, H.; Jäger, E.-G.; Klemm, D. *Angew. Chem.* **2000**, *125*, 608-612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, 595-599.

- [62] Wegner, R.; Gottschaldt, M.; Görls, H.; Jäger, E.-G.; Klemm, D. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7(10), 2143-2157.
- [63] Wegner, R.; Gottschaldt, M.; Poppitz, W.; Jäger, E.-G.; Klemm, D. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2003**, 201, 93-118.
- [64] Gottschaldt, M.; Wegner, R.; Görls, H.; Klüfers, P.; Jäger, E.-G.; Klemm, D. *Carbohydr. Res.* **2004**, 339, 1941-1952.
- [65] Dill, K.; Daman, M. E.; Decoster, E.; Lacombe, J. M.; Pavia, A. A. *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 106, 203-208.
- [66] Pigro, M. C.; Angiuoni, G.; Piancatelli, G. *Tetrahedron* **2002**, 58, 5459-5466.
- [67] Wolfrom, M. L.; El Khadem, H.; Alfors, H. *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 3074-3076.
- [68] Zhdanov, A.; Alekseev, E. *Rus. Chem. Rev.* **2002**, 71(11), 968-980.
- [69] Zeller, S. G.; D'Ambra, A. J.; Rice, M. J.; Gray, G. R. *Carbohydr. Res.* **1988**, 182, 53-62.
- [70] Koth, D. *Diplomarbeit*, Universität Jena, **2003**.
- [71] Fuller, T. S.; Stick, R. V. *Aust. J. Chem.* **1980**, 33, 2509-2515.
- [72] Fuerstner, A.; Baumgartner, J.; Jumbam, D. N. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 1, 131-138.
- [73] Ko, K.-Y.; Park, J.-Y. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 407-410.
- [74] Machado, A. S.; Olesker, A.; Lukacs, G. *Carbohydr. Res.* **1984/1985**, 135, 231-240.
- [75] Bashyal, B. P.; Chow, H. F.; Fellows, L. E.; Fleet, G. W. J. *Tetrahedron* **1987**, 43(2), 415-422.
- [76] Klemer, A.; Hofmeister, U.; Lemmes, R. *Carbohydr. Res.* **1979**, 68, 391-395.
- [77] Kunz, H.; Schmidt, P. *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 7, 1245-1260.
- [78] Fuentes, J.; Angulo, M.; Pradera, A. M. *Carbohydr. Res.* **1999**, 319, 192-198.
- [79] Dax, K.; Gaigg, B.; Grassberger, V.; Kölblinger, B.; Stütz, A. E. *J. Carbohydr. Chem.* **1990**, 9(4), 479-499.
- [80] Kaim, W.; Schwederski, B. „Bioanorganische Chemie”, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart, **1995**.
- [81] Gerdemann, C.; Eicken, C.; Krebs, B. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 183-191.
- [82] Iskander, M. F.; El Sayed, L.; Hefny, A. F. M.; Zayan, S.E. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, 38, 2209-2216.
- [83] Narang, K. K.; Aggarwal, A. *Transition Met. Chem.* **1977**, 29-30.
- [84] Narang, K. K.; Aggarwal, A. *Transition Met. Chem.* **1977**, 268-269.

- [85] Iskander, M. F.; El Sayed, L.; Salem, N. M. H.; Haase, W.; Linder, H. J.; Foro, S. *Polyhedron* **2004**, *23*, 23-31.
- [86] Ghosh, T.; Bhattacharya, S.; Das, A.; Mukherjee, G.; Drew, M. G. B. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 989-996.
- [87] Zhang, C.; Rheinwald, G.; Lozan, V.; Wu, B.; Lassahn, P.-G.; Lang, H.; Janiak, C. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1259-1268.
- [88] Dey, D. K.; Samanta, B.; Lycha, A.; Dahlenburg, L. Z. *Naturforsch.* **2003**, *58b*, 336-344.
- [89] Aggarwal, R. C.; Singh, N. K.; Singh, R. P. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2794-2798.
- [90] Maurya, M. R.; Agarwal, S.; Bader, C.; Ebel, M.; Rehder, D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2005**, 537-544.
- [91] Sreeja, P. B.; Kurup, M. R. P. *Spectrochim. Acta A* **2005**, *61*, 331-336.
- [92] Nica, S.; Pohlmann, A., Plass, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2032-2036.
- [93] Pohlmann, A.; Nica, S.; Luong, T. K. K.; Plass, W. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 289-292.
- [94] Plass, W. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *237*, 205-212.
- [95] Plass, W. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *244*, 221-229.
- [96] Brink, H. B.; Schoemaker, H.E.; Wever, R. *Eur. J. Biochem.* **2001**, *268*, 132-138.
- [97] Holland, H.L. *Nat. Prod. Rep.* **2001**, *18*, 171-181.
- [98] Brink, H. B.; Tuynman, A.; Dekker, H.L.; Hemrika, W.; Izumi, Y.; Oshiro, T.; Schoemaker, H. E.; Wever, R. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6780-6784.
- [99] Blum, S. A.; Bergman, R. G.; Ellmann, J. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 150-155.
- [100] Balcells, D.; Maseras, F.; Lledos, A. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4265-4274.
- [101] Bolm, C. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *237*, 245-256.
- [102] Bolm, C.; Bienewald, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2640.
- [103] Rajak, K. K.; Rath, S. P.; Mondal, S.; Chakravorty, A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2537-2540.
- [104] Davis, N. J.; Flitsch; S. L. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1994**, 359-368.
- [105] Rye, S. R.; Withers, S. G. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4505-4512.
- [106] De Noody, A. E. J.; Besemer, A. C. *Tetrahedron* **1995**, *29*, 8023-8032.
- [107] Regeling, H.; Rouville, E. de; Chittenden, G. J. F. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1987**, *106(6-7)*, 461-464.
- [108] Yoon, P. Y.; Jacobsen, E. N. *Science* **2003**, *299*, 1691-1693.

- [109] Pfaltz, A.; Drury, W. J. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2004**, *101*(16), 5723-5726.
- [110] Dang, T. P.; Kagan, H. B. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 481.
- [111] Whitesell, J. K. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1581-1590.
- [112] Fache, F.; Schulz, E.; Tommasino, M. L.; Lemaire, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2159-2231.
- [113] Trost, B. M.; Bunt, R. C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 99-102.
- [114] Trost, B. M.; Hachiya, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1104-1105.
- [115] Lloyd-Jones, G. C.; Krska, S. W.; Huges, D. L.; Gouriou, L.; Bonnet, V. D., Jack, Y.; Reamer, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 702-703.
- [116] End, N.; Pfaltz, A. *Chem. Commun.* **1998**, 589-590.
- [117] Koola, J. D.; Kochi, J. K. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4545-4553.
- [118] End, N.; Macko, L.; Zehnder, M., Pfaltz, A. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 818-824.
- [119] Hollemann, A. F.; Wiberg, E. "Lehrbuch der Anorganischen Chemie", Walter de Gruyter & Co., Berlin, **1995**, 1839.
- [120] Blay, G.; Fernandez, I.; Aleixandre, A.M.; Pedro, J. R. *Tetrahedron Asymm.* **2005**, *16*, 1207-1213.
- [121] Nozaki, H.; Motiuti, S.; Takaya, H., Noyori, R. *Tetrahedron* **1966**, 5239-5242.
- [122] Singh, V. K.; DattaGupta, A.; Sekar, G. *Synthesis* **1997**, *2*, 137-149.
- [123] Doyle, M. P.; Protopopova, M.N. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 7919-7946.
- [124] Aratni, T.; Yoneyoshi, Y., Nagase, T. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1707-1710.
- [125] Aratni, T. *Pure & Appl. Chem.* **1985**, *57*(12), 1839-1844.
- [126] Fritschi, H.; Leutenegger, U.; Pfaltz, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1005-1006.
- [127] Doyle, M. P. *Pure & Appl. Chem.* **1998**, *70*(5), 1123-1128.
- [128] Müller, P.; Allenbach, Y. F.; Chappellet, S.; Ghanem, A. *Synthesis* **2006**, *10*, 1689-1696.
- [129] Yates, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5376-5381.
- [130] Li, Z.; Liu, G.; Zheng, Z.; Chen, H. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 7187-7191.
- [131] Otwinowski, W. M., *Macromolecular Crystallography Part A*, Academic Press London **1997**, 276, 307.
- [132] Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **1990**, *A 46*, 467-473.
- [133] Sheldrick, G. M. "SHELXL-97", University of Göttingen, Germany, **1993**.



- [134] Wolfrom, M. L.; Shafizadeh, F.; Wehrmüller, J. O.; Armstrong, R. K. *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 571-575.
- [135] Goto, J.; Murao, N.; Oohashi, J.; Ikegawa, S. *Steroids* **1998**, *63*, 180-185.
- [136] Smith, F.; Stacey, M.; Wilson, P. I. *J. Chem. Soc.* **1944**, 131-133.

## 10 Anhang

### 10.1 Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AcOH	Essigsäure
Ar	aromatischer Rest
ATP	Adenosintriphosphat
ATR	atenuated total reflectance
ber.	berechnet
BINAP	2,2'-Binaphtyldiphenyldiphosphin
BOX	Bisoxazolin
CID	collision induced decay
d	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
dd	Doppeldublett
DEI	desorption electron ionisation, direkte Elektronenstoß-Ionisation
DIOP	2,3- <i>O</i> -Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)-butan
DiPAMP	Bis[(2-methoxyphenyl)phenylphosphino]ethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Deoxyribonukleinsäure
ee	Enantiomerenüberschuß
ESI	Elektronen-Spray-Ionisation
EtOH	Ethanol
FID	Flammenionisationsdetektor
gef.	gefunden
IR	Infrarotspektroskopie
J	Kopplungskonstante
Kat	Katalysator
konz.	konzentriert
L	Ligand
LM	Laufmittel
M	Metall

---

m	Multipllett
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrum/Massenspektrometrie
NADPH	Nicotinamid-adenin-dinucleotid-Phosphat
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NMR	nuclear magnetic resonance
REF	Referenzkatalysator
R <sub>f</sub>	Retentionsfaktor
RNA	Ribonukleinsäure
s	Singulett
SALEN	Bis(salicylaldehyd)ethylendiimin
t	Tripllett
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butylgruppe
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin- <i>N</i> -oxyradikal
THF	Tetrahydrofuran
UV/VIS	Elektronenspektroskopie
δ	chemische Verschiebung

## 10.2 Abbildungsverzeichnis

- Abb. 1:** Ausgewählte Beispiele natürlich vorkommender Kohlenhydrate und -derivate.
- Abb. 2:** Kohlenhydratbasierte Phosphinite (A, B), Phosphine (C) und Phosphite (D).
- Abb. 3:** Nickelkomplex eines L-Rhamnose-*N*-Glycosid-Komplexes, Syntheseweg und ORTEP-Plot der Röntgenstruktur.
- Abb. 4:** Synthese eines Mo(VI)-Salenkomplexes ausgehend von Glucosamin.
- Abb. 5:** Synthese chiraler Mn(III)-Salenkomplexe ausgehend von 2,3-Diamino-2,3-dideoxy- $\alpha$ -D-Glucosederivaten.
- Abb. 6:** Synthese und Röntgenstruktur eines siebenkernigen Cu(II)-Komplexes ausgehend von Glucuronsäure- $\gamma$ -lacton.
- Abb. 7:** *N*-( $\beta$ -Ketoen)-funktionalisierte Aminosaccharide (A), Schiffsche Basen mit Salicylaldehyd (B), Salicylidenhydrazide (C) und Diamide auf Kohlenhydratbasis (D).
- Abb. 8:** Eingesetzte Aminosaccharidderivate: 6-Amino-6-deoxy-1,2,3-tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranose (**6**), 6-Amino-6-deoxy-1,2,3-tri-*O*-methyl- $\beta$ -D-galactopyranose (**11**), 5-Amino-5-deoxy-1,2-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose (**19**), 5-Amino-5-deoxy-1,2-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-xylofuranose (**25**).
- Abb. 9:** Reaktionsschema zur Herstellung von 6-Amino-6-deoxy-1,2,3-tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranose (**6**).
- Abb. 10:** Reaktionsschema zur Herstellung von 5-Amino-5-deoxy-1,2-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose **19**.
- Abb. 11:** Herstellung von 5-Amino-5-deoxy-1,2-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-xylofuranose (**25**) ausgehend von D-Xylose (**20**).
- Abb. 12.:** Übersicht über die synthetisierten Schiffschen Basen und *N*-( $\beta$ -Ketoen)-aminozucker.
- Abb. 13:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 6-*N*-(Salicyliden)amino-6-deoxy-1,2,3-tri-*O*-methyl- $\beta$ -D-galactopyranose **11a** (oben) und 5-*N*-(2',2'-Diacetylvinyl)amino-5-deoxy-1,2-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-xylofuranose **25c** (unten).
- Abb. 14:** Massenspektrum (ESI) von Bis-(6-*N*-(salicyliden)amino-6-deoxy-1,2,3-tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranoso)-trikupfer(II)diacetat **6a(Cu)**.
- Abb. 15:** Röntgenkristallstruktur des dreikernigen Cu(II)-Komplexes **6a(Cu)**, Draufsicht auf den Zuckerchelating (links) und auf das verbrückende Kupferacetat (rechts).

- Abb. 16:** Röntgenkristallstruktur von Bis-(6-*N*-(3,5-Di-*tert*-butylsalicyliden)amino-6-deoxy-1,2,3-tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranoso)-trikupfer(II)diacetat **6b(Cu)** (links) und Bis-(6-*N*-(2',2'-Diacetylvinyl)amino-6-deoxy-1,2,3-tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranoso)-trikupfer (II)diacetat **6c(Cu)** (rechts).
- Abb. 17:** DEI-Massenspektrum von Bis-(6-*N*-(salicyliden)amino-6-deoxy-1,2,3-tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranoso)-trikupfer(II)diacetat **6a(Cu)**.
- Abb. 18:** Röntgenkristallstruktur des Oxovanadiumkomplexes von 6-*N*-(3,5-Di-*tert*-butylsalicyliden)amino-6-deoxy-1,2,3-tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranose (**6b**).
- Abb. 19:** ESI-Massenspektren von **6b(Co)** (oben) und **11b(Co)** (unten) im Vergleich.
- Abb. 20:** Röntgenstruktur von **19c(Cu)** (links), dimere Untereinheit (rechts).
- Abb. 21:** ESI-Massenspektrum von **19b(Mn)**.
- Abb. 22:** Röntgenkristallstruktur von Bis-(5-*N*-(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)amino-5-deoxy-1,2-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-xylofuranoso)-dikupfer(II) **25b(Cu)** (links) und Bis-(5-*N*-(2',2'-diacetylvinyl)amino-5-deoxy-1,2-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-xylofuranoso)-dikupfer(II) **25c(Cu)** (rechts).
- Abb. 23:** Koordinationsebenen in **25b(Cu)** (links) und **25c(Cu)** (rechts).
- Abb. 24:** Röntgenkristallstruktur von **19c(Cu)**, mögliche zusätzliche Koordination durch die Hydroxylgruppe am C-6.
- Abb. 25:** Metallionenkomplexierung durch Salicylidenhydrazide als dreizählige Donoren.
- Abb. 26:** Reaktionsschema zur Herstellung von 2,3-*O*-Isopropyliden-1-*O*-methyl- $\alpha$ -D-mannuronsäuresalicylidenhydrazid **29a** ausgehend von Methyl- $\alpha$ -D-mannopyranosid **26**.
- Abb. 27:** Synthese von 1,2,3-Tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranuronsäuresalicylidenhydrazid **32a** ausgehend von 4,6-*O*-Benzyliden-1,2,3-tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranose **2**.
- Abb. 28:** Übersicht über alle synthetisierten Salicylidenhydrazide.
- Abb. 29:** Synthese der 1,2-*O*-Isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranuronsäuresalicylidenhydrazide **40a** und **40b** ausgehend von 1,2-*O*-Isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranoso- $\gamma$ -lacton **13**.
- Abb. 30:** Synthese der 3,4;5,6-Di-*O*-isopropyliden-D-gluconsäuresalicylidenhydrazide (**43a**) und (**43b**) ausgehend von D-Gluconsäure- $\delta$ -lacton **41**.
- Abb. 31:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 1,2-*O*-Isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranuronsäuresalicylidenhydrazid (**40a**).

- Abb. 32:** IR-Spektren von 1-*O*-Methyl- $\alpha$ -D-glucopyranuronsäure-3,5-di-*tert*-butylsalicylidenhydrazid **39b** (blau) und **39b(Cu)** (rot) im Vergleich.
- Abb. 33:** Röntgenstruktur von 1,2,3,4-Tetra-*O*-methyl-6- $\alpha$ -D-glucopyranuronsäuresalicylidenhydrazid **37a**.
- Abb. 34:** Strukturmotiv des Kobaltkomplexes von 1,2,3,4-Tetra-*O*-methyl-6- $\alpha$ -D-glucopyranuronsäure-3,5-di-*tert*-butylsalicylidenhydrazid **37b** in verschiedenen Ansichten.
- Abb. 35:** Massenspektrum des Mn(III)-Komplexes von 1-*O*-Methyl- $\alpha$ -D-glucopyranuronsäure-3,5-di-*tert*-butylsalicylidenhydrazid **39b(Mn)**.
- Abb. 36:** ESI-Massenspektrum des Co(III)-Komplexes von Methyl-2,3-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-mannopyranuronsäure-3,5-di-*tert*-butylsalicylidenhydrazid (**29b(Co)**).
- Abb. 37:** Möglichkeiten der Metallionenkomplexierung durch offenkettige und furanoide Salicylidenhydrazide.
- Abb. 38:** Massenspektrum des Cu(II)-Komplexes von 1,2-*O*-Isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranuronsäuresalicylidenhydrazid (**40a(Cu)**).
- Abb. 39:** Röntgenkristallstruktur des Dioxovanadiumkomplexes von 1,2,3-Tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranuronsäure-3,5-di-*tert*-butylsalicylidenhydrazid (**32b**) ohne Lösungsmittelmoleküle (links), mononukleare Einheit (rechts).
- Abb. 40:** Reaktionsschema der enantioselektiven Sulfoxidation von Thioanisol mit Wasserstoffperoxid.
- Abb. 41:** Ausgewählte Vertreter C<sub>2</sub>-symmetrischer Liganden für asymmetrische Katalysen.
- Abb. 42:** Synthese von *N,N'*-Ethan-1,2-diyl-bis(1,2,3-tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranuronsäureamid) (**44**) ausgehend von Methyl-4,6-*O*-benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosid **1**.
- Abb. 43:** Syntheseweg zur Herstellung von *N,N'*-Ethan-1,2-diyl-bis(1,2-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranuronsäureamid) **45** und *N,N'*-*trans*-Cyclohexan-1,2-diyl-bis(1,2-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranuronsäureamid) **46** ausgehend von Glucuronsäure- $\gamma$ -lacton **12**.
- Abb. 44:** Reaktionsschema zur Herstellung von *N,N'*-Ethan-1,2-diyl-bis(3,4;5,6-di-*O*-isopropyliden-D-gluconsäure-amid) **47** ausgehend von Gluconsäure- $\delta$ -lacton **41**.
- Abb. 45:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von *N,N'*-Ethan-1,2-diyl-bis(1,2-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranuronsäureamid) (**45**).

- Abb. 46:** Röntgenkristallstruktur von *N,N'*-Ethan-1,2-diyl-bis(1,2-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranuronsäureamid) (**45**).
- Abb. 47:** Übersicht über die synthetisierten kohlenhydratbasierten Diamidliganden.
- Abb. 48:** Massenspektrum des Kobalt(III)-Komplexes von *N,N'*-*trans*-Cyclohexan-1,2-diyl-bis(1,2-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranuronsäureamid) **46**.
- Abb. 49:** Massenspektrum des Mangan(III)-Komplexes von *N,N'*-Ethan-1,2-diyl-bis(1,2,3-tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucofuranuronsäureamid) **44**.
- Abb. 50:** Beispiele für Katalysatoren zur enantioselektiven Cyclopropanierung von Olefinen.
- Abb. 51:** Mechanismus der Zersetzung von Diazoverbindungen durch einen Übergangsmetallkomplex.
- Abb. 52:** Asymmetrische Cyclopropanierung von Styren mit Ethyldiazoacetat.
- Abb. 53:** Referenzkatalysator.
- Abb. 54:** Gaschromatogramm des Produktgemisches der Cyclopropanierung von Styren mit Ethyldiazoacetat.
- Abb. 55:** Liganden der effektivsten Cyclopropanierungskatalysatoren.
- Abb. 56:** Dreidimensionale Modelle der Liganden **29b** (links) und **32b** (rechts).
- Abb. 57:** Übersicht über die hergestellten Aminosaccharidderivate.
- Abb. 58:** Röntgenkristallstruktur des dreikernigen Komplexes Bis-(6-*N*-(salicyliden)amino-6-deoxy-1,2,3-tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucofuranosyl)-trikupfer(II) diacetat (**6a(Cu)**).
- Abb. 59:** Übersicht über die hergestellten kohlenhydratbasierten Salicylidenhydrazide.
- Abb. 60:** Übersicht über die hergestellten C<sub>2</sub>-symmetrischen Diamidliganden.

### 10.3 Publikationen und Tagungsbeiträge

Publikationen und Tagungsbeiträge, die im Rahmen der wissenschaftlichen Tätigkeit an der Friedrich Schiller Universität entstanden sind:

- [1] "Catalytic active transition metal complexes of *N*-substituted aminosaccharides", Becher, J.; Gottschaldt, M.; Klemm, D.; Wegner, R.; Jäger, E.-G.; Görls, H. Posterbeitrag 228th ACS National Meeting Philadelphia, PA, 22.-26.08.04 und III EuChem Conference on Nitrogen Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis, Camerino, Italien, 08.-12.09.04.
- [2] "Catalytic active transition metal complexes of *N*-substituted aminosaccharides", Becher, J.; Gottschaldt, M.; Yan, S.; Klemm, D.; Wegner, R.; Jäger, E.-G.; Görls, H. Posterbeitrag 3rd International Conference Metal Mediated Reactions Modeled after Nature, 25.-29.09.05.
- [3] "Catalytic active transition metal complexes of *N*-substituted aminosaccharides", Becher, J.; Gottschaldt, M.; Klemm, D.; Wegner, R.; Jäger, E.-G.; Görls, H.; Seidel, I.; Plass, W. Posterbeitrag Pacificchem 2005, Honolulu, Hawaii, 15.-20.12.05.
- [4] "Synthesis pathway to carbohydrate-derived salicylidene hydrazides as ligands for oxovanadium complexes", Becher, J.; Seidel, I.; Plass, W.; Klemm, D. *Tetrahedron*, **2006**, 62(24), 5675-5681.
- [5] "Magnetic properties of sugar based transition metal complexes", Burkhardt, A.; Roth, A.; Becher, J.; Klemm, D.; Plass, W. Posterbeitrag 1st European Chemistry Congress, 27.-31.8.06.
- [6] "Trinuclear Copper(II) Complexes Derived from Schiff-Base Ligands Based on a 6-Amino-6-deoxy-glucopyranoside: Structural and Magnetic Characterization", Roth, A.; Becher, J.; Herrmann, C.; Görls, H.; Vaughan, G.; Reiher, M.; Klemm, D.; Plass, W. *Inorg. Chem.*, akzeptiert.



## 10.4 Danksagung

Meinen besonderen Dank möchte ich an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. D. Klemm für die interessante und vielseitige Themenstellung, seine mir stets gewährte freundliche Unterstützung und Förderung, sowie für die wissenschaftliche und persönliche Freiheit, die er mir gegeben hat, aussprechen. Herrn Prof. Dr. P. Klüfers danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Für die gelungene Zusammenarbeit bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. W. Plass und seinen Mitarbeitern A. Roth und I. Seidel. Weiterhin möchte ich mich für die präparative Hilfe bei den Diplomanden I. Seidel und B. Noske, sowie den studentischen Hilfskräften S. Garms, G. Sauer, H. Wondraczek und A. Petrich bedanken.

Ferner möchte ich allen Mitarbeitern des Instituts danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beitragen haben, dabei seien besonders erwähnt:

- Herrn Dr. W. Günther und Frau B. Friedrich für die Anfertigung der NMR-Spektren,
- Frau G. Sentis für NMR, IR und UV/VIS-Messungen,
- Frau Dr. D. Berg, Herrn Dr. W. Poppitz, Frau M. Heineck, Frau S. Schönau für die Aufnahme der Massenspektren,
- Herrn Dr. H. Görls für die Anfertigung der Kristallstrukturanalysen,
- Frau B. Lentvogt und Frau H. Schönfeld für die Durchführung der Elementaranalysen
- und Frau E. Arnold, Dr. D. Berg und I. Knuth für die GC-Messungen.

An dieser Stelle möchte ich mich auch bei allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe und des Institutes für das freundschaftliche und motivierende Arbeitsklima bedanken. D. Koth und M. Gottschaldt danke ich besonders für ihre fachlichen Ratschläge und die fruchtbare Zusammenarbeit.

Meinen Eltern und Freunden danke ich für den stets gewährten Rückhalt.

Diese Arbeit entstand auf Anregung und unter Anleitung von Prof. Dr. D. Klemm im Zeitraum von Januar 2003 bis Oktober 2006 am Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

## 10.5 Lebenslauf

### Persönliche Angaben

Name: Jana Becher  
Geburtsdatum: 12.03.1979  
Geburtsort: Saalfeld  
Familienstand: ledig  
Staatsangehörigkeit: deutsch

### Ausbildung:

1985 - 1991 Geschwister-Scholl-Schule Saalfeld  
1991 - 1997 Heinrich-Böll-Gymnasium Saalfeld  
27.06.1997 Abitur  
1997 - 2002 Chemiestudium an der Friedrich-Schiller-Universität Jena  
(Schwerpunktfach: Organische Chemie; Wahlpflichtfach:  
Bioorganische Chemie; Thema der Diplomarbeit: Synthese und  
Analyse von 6-Desoxy-6-(aminomethylbenzyl)aminotosylcellulose-  
carbanilaten als Trägermatrix zur Enzymimmobilisierung)  
09.09.2002 Abschluss als Diplom-Chemikerin  
seit Januar 2003 Doktorarbeit unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. D. Klemm

## **10.6 Selbständigkeitserklärung**

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen angefertigt habe.

Ort, Datum

Jana Becher