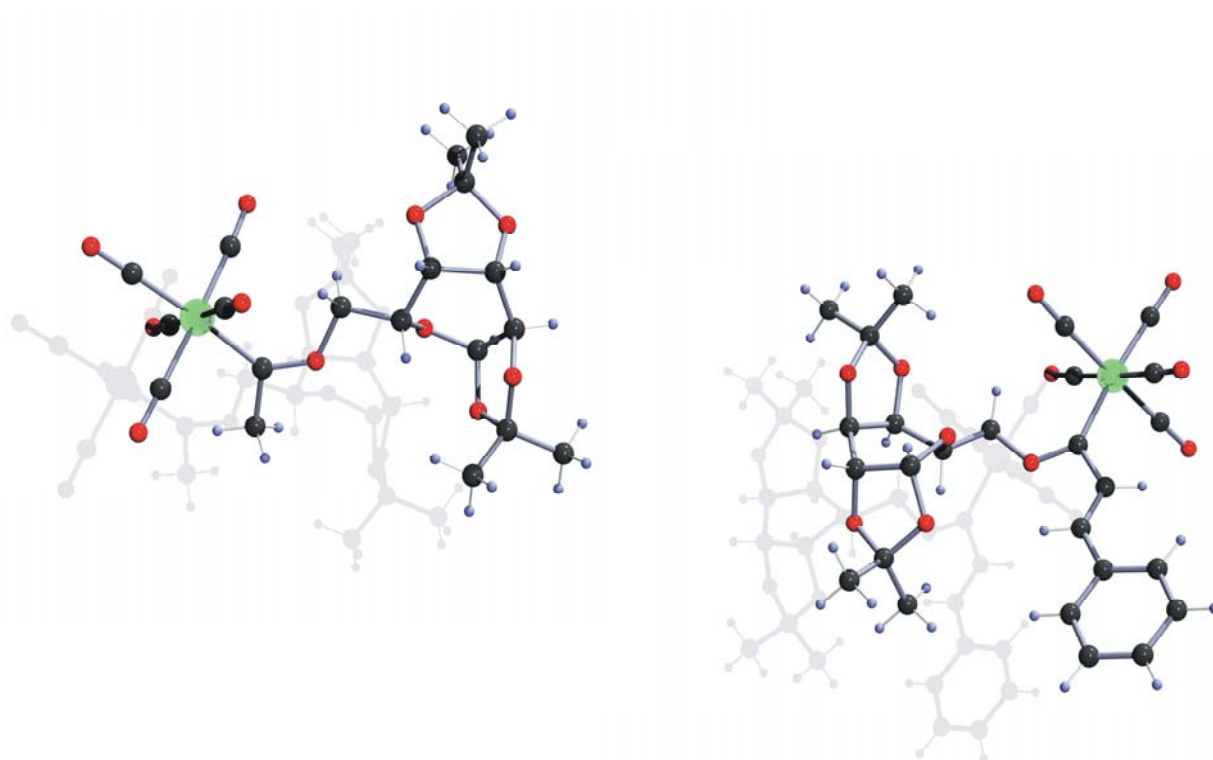


Kohlenhydratfunktionalisierte *Fischer*-Carbenkomplexe

Darstellung, Eigenschaften und Anwendung in
asymmetrischen *Michael*-Additionen



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Corinna Atalay
aus Siegburg

Bonn 2004

Die vorliegende Arbeit wurde von August 1998 bis Februar 2004 am Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn unter der Leitung von Prof. Dr. K.H. Dötz angefertigt.

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

1. Referent: Prof. Dr. K.H. Dötz
2. Referent: Prof. Dr. F. Vögtle

Tag der Promotion: 2004

Herrn Prof. Dr. K.H. Dötz danke ich für die Möglichkeit zur Promotion auf einem vielseitigen Forschungsgebiet, für sein stetes Interesse, die freundliche und persönliche Betreuung sowie für die Freiheiten, die er mir bei der Gestaltung dieses Themas gewährte.

Herrn Prof. Dr. F. Vögtle danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Benjamin Wenzel, Martin Werner und Daniel Möhring danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Besonderer Dank gilt meinem guten Freund Dr. H. C. Jahr für seine stete Unterstützung und die kritische Durchsicht meiner Arbeit.

Ferner gilt mein Dank allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der analytischen Abteilung, die einen wichtigen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben. Besonders bedanken möchte ich mich bei Ulrike Weynand für die vielen NMR-Messungen und bei Andreas Schneider für die Durchführung präparativer Arbeiten und HPLC-Trennungen.

Allen Kolleginnen und Kollegen gilt mein Dank für das angenehme Arbeitsklima. Meinen Laborkollegen Thomas Andries, Jan Bennowitz und Daisy Adinegara danke ich für die gute Laboratmosphäre.

Der größte Dank gilt meinen Eltern und meinem Mann. Sie haben mir nicht nur durch ihre Unterstützung dieses Studium ermöglicht, sondern waren und sind in jeder Lebenslage für mich da.

Inhaltsverzeichnis

A. Einleitung	1
B. Allgemeiner Teil	5
1. KLASSIFIZIERUNG UND REAKTIVITÄT VON ÜBERGANGSMETALL-CARBENKOMPLEXEN ...	5
2. FISCHER-CARBENKOMPLEXE	10
2.1 SYNTHESE VON <i>FISCHER</i> -CARBENKOMPLEXEN	10
2.2 REAKTIVITÄT VON <i>FISCHER</i> -CARBENKOMPLEXEN	12
2.3 REAKTIONEN VON <i>FISCHER</i> -CARBENKOMPLEXEN.....	13
2.3.1 Ligandenzentrierte Reaktionen	13
2.3.2 Metallzentrierte Reaktionen	15
3. MICHAEL-ADDITIONSREAKTIONEN	19
3.1 <i>MICHAEL</i> -ADDITIONEN IN DER ORGANISCHEN CHEMIE.....	19
3.1.1 Die <i>Michael</i> -Addition zur Synthese von Rotaxanen.....	22
3.1.2 Die <i>Michael</i> -Addition an kohlenhydratfunktionalisierte α,β -ungesättigte Ester... ..	22
3.2 <i>MICHAEL</i> -ADDITIONEN MIT <i>FISCHER</i> -CARBENKOMPLEXEN.....	24
3.2.1 <i>Fischer</i> -Carbenkomplexe als <i>Michael</i> -Akzeptoren	24
3.2.1.1 Die <i>Michael</i> -Addition an Alkynylcarbenkomplexe	24
3.2.1.1.1 Die <i>Michael</i> -Addition von Stickstoffverbindungen.....	24
3.2.1.1.2 Die <i>Michael</i> -Addition von Alkoholen, Thiolen und Carbonsäuren.....	28
3.2.1.1.3 Die <i>Michael</i> -Addition von organometallischen Reagenzien	29
3.2.1.1.4 Die <i>Michael</i> -Addition von Kohlenhydraten.....	29
3.2.1.2 Die <i>Michael</i> -Addition an <i>Fischer</i> -Alkenylcarbenkomplexe.....	30
3.2.1.2.1 Die <i>Michael</i> -Addition an achirale <i>Fischer</i> -Alkenylcarbenkomplexe	30
3.2.1.2.2 Die <i>Michael</i> -Addition an chirale <i>Fischer</i> -Alkenylcarbenkomplexe.....	33
3.2.2 <i>Fischer</i> -Carbenkomplexe als <i>Michael</i> -Donoren	36
3.2.3 Synthese von <i>Fischer</i> -Biscarbenkomplexen via <i>Michael</i> -Addition.....	38
4. KOHLENHYDRATE	46
4.1 WICHTIGE <i>O</i> - UND <i>C</i> -GLYCOSYLIERUNGSMETHODEN.....	48

2.3.2.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-(E)-3'-phenyl-2'-propenyliden]chrom(0) 8	78
2.3.2.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-(E)-3'-(2''-furyl)-2'-propenyliden]chrom(0) 9 und Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-(E)-3'-(2''-thienyl)-2'-propenyliden]-chrom(0) 10	79
2.3.2.3 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-(E)-3'-phenyl-2'-propenyliden]chrom(0) 11 und Pentacarbonyl[1'-(2,3:5,6-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-(E)-3'-(2''-furyl)-2'-propenyliden]chrom(0) 12	80
2.3.2.4 Pentacarbonyl[1'-(2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -benzyl- α -D-glucopyranosyloxy)-(E)-3'-(2''-furyl)-2'-propenyliden]chrom(0) 13 und Pentacarbonyl[1'-(2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -benzyl- α -D-glucopyranosyloxy)-(E)-3'-(2''-thienyl)-2'-propenyliden]chrom(0) 14	81
2.3.3 Massenspektrometrie und Elementaranalyse	82
2.3.4 Röntgenstrukturanalyse von Komplex 8	83
2.4 DISKUSSION	85
3. SYNTHESE DES METHOXY-5-ARABINOSYLPROPENYLIDENKOMPLEXES 18	87
3.1 VORBEMERKUNGEN	87
3.2 PRÄPARATIVE ERGEBNISSE	87
3.3 SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN	89
3.3.1 IR-Spektroskopie	89
3.3.2 NMR-Spektroskopie	90
3.3.2.1 Pentacarbonyl[1'-methoxy-3'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -L-arabinopyranosyl)-3'-hydroxy-propyliden]chrom(0) 17	90
3.3.2.2 Pentacarbonyl[1'-methoxy-(E)-3'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -L-arabinopyranosyl)-2'-propenyliden]chrom(0) 18 und (1,5-Anhydro-3'-desoxy-1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -L-arabino)-1'-methoxy-octa-1'-(Z)-3'-(E)-dienitol 19	91
3.3.3 Massenspektrometrie	93
3.4 DISKUSSION	93
4. MICHAEL-ADDITIONEN MIT FISCHER-CARBENKOMPLEXEN	95
4.1 FISCHER-CARBENKOMPLEXE ALS MICHAEL-AKZEPTOREN	95
4.1.1 Die <i>Michael</i> -Addition von Lithiumorganyleen an <i>Fischer</i> -Alkenylcarbenkomplexe	95

4.1.1.1 Die <i>Michael</i> -Addition von Lithiumorganylen an kohlenhydratfunktionalisierte <i>Fischer</i> -Styrylcarbenkomplexe	95
4.1.1.1.1 Vorbemerkungen	95
4.1.1.1.2 Präparative Ergebnisse	96
4.1.1.1.3 Spektroskopische Untersuchungen	99
4.1.1.1.3.1 IR-Spektroskopie.....	99
4.1.1.1.3.2 NMR-Spektroskopie und HPLC	100
4.1.1.1.3.2.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3',3'-diphenylpropyliden]chrom(0) 20	100
4.1.1.1.3.2.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-phenylbutyliden]chrom(0) 21	101
4.1.1.1.3.2.3 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-phenylheptyliden]chrom(0) 22 und Pentacarbonyl-[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-4'(<i>R,S</i>)-methyl-3'(<i>R,S</i>)-phenylhexyliden]chrom(0) 23	102
4.1.1.1.3.3 Massenspektrometrie.....	104
4.1.1.1.4 Diskussion	104
4.1.1.2 Die <i>Michael</i> -Addition von Lithiumorganylen an kohlenhydratfunktionalisierte <i>Fischer</i> -Alkenylcarbenkomplexe	105
4.1.1.2.1 Vorbemerkungen.....	105
4.1.1.2.2 Präparative Ergebnisse	106
4.1.1.2.3 Spektroskopische Untersuchungen	108
4.1.1.2.3.1 IR-Spektroskopie.....	108
4.1.1.2.3.2 NMR-Spektroskopie und HPLC	109
4.1.1.2.3.2.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-furyl)-3'-aryl/alkylpropyliden]chrom(0)-Komplexe 24, 25, 26, 27 und 28	109
4.1.1.2.3.2.2 Pentacarbonyl[1'-(2,3:5,6-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-furyl)-3'-alkylpropyliden]chrom(0) 29, 30 und 31	112
4.1.1.2.3.2.3 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-thienyl)-3'-aryl/alkylpropyliden]chrom(0)-Komplexe 32, 33 und 34	113
4.1.1.2.3.2.4 Pentacarbonyl[1'-(2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -benzyl- α -D-glucopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-furyl)-heptyliden]chrom(0) 35	115

4.1.1.2.3.3 Massenspektrometrie.....	116
4.1.1.2.3.3.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-furyl)-3'-aryl/alkylpropyliden]chrom(0)-Komplexe 24, 25, 26, 27 und 28	116
4.1.1.2.3.3.2 Pentacarbonyl[1'-(2,3:5,6-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-furyl)-3'-alkylpropyliden]chrom(0) 29, 30 und 31	116
4.1.1.2.3.3.3 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-thienyl)-3'-aryl/alkylpropyliden]chrom(0)-Komplexe 32, 33 und 34	117
4.1.1.2.3.3.4 Pentacarbonyl[1'-(2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -benzyl- α -D-glucopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-furyl)-heptyliden]chrom(0) 35	117
4.1.1.2.3.4 Diskussion.....	117
4.1.2 Die <i>Michael</i> -Addition von Lithiumenolaten an kohlenhydratfunktionalisierte <i>Fischer</i> -Alkenylchromcarbenkomplexe.....	120
4.1.2.1 Vorbemerkungen.....	120
4.1.2.2 Präparative Ergebnisse.....	124
4.1.2.3 Spektroskopische Untersuchungen.....	126
4.1.2.3.1 IR-Spektroskopie.....	126
4.1.2.3.2 NMR-Spektroskopie.....	127
4.1.2.4 Diskussion.....	127
4.1.3 Versuch der <i>Michael</i> -Addition von Cupraten an <i>Fischer</i> -Alkenylcarbenkomplexe.....	128
4.1.3.1 Vorbemerkungen.....	128
4.1.3.2 Präparative Ergebnisse.....	133
4.1.4 Die Addition von Aminen und Lithiumamiden an <i>Fischer</i> -Alkenylcarbenkomplexe.....	134
4.1.4.1 Die Addition von Aminen an <i>Fischer</i> -Alkenylcarbenkomplexe.....	134
4.1.4.1.1 Vorbemerkungen.....	134
4.1.4.1.2 Präparative Ergebnisse.....	137
4.1.4.1.3 Spektroskopische Untersuchungen.....	138
4.1.4.1.3.1 IR-Spektroskopie.....	138
4.1.4.1.3.2 NMR-Spektroskopie.....	139
4.1.4.1.3.2.1 Pentacarbonyl[1'-((<i>R</i>)-1-phenylethylamino)-(<i>E</i>)-3'-phenyl-2'-propenyliden]chrom(0) 39	139

4.1.4.1.3.2.2 Pentacarbonyl[1'-((<i>R</i>)-1-phenylethylamino)-(<i>E</i>)-3'-phenyl-2'-propenyliden]wolfram(0) 40	141
4.1.4.1.3.3 Massenspektrometrie.....	142
4.1.4.2 Die Addition von Lithiumamiden an <i>Fischer</i> -Alkenylcarbenkomplexe.....	143
4.1.4.2.1 Vorbemerkungen.....	143
4.1.4.2.2 Präparative Ergebnisse	144
4.1.4.3 Diskussion der Addition von Aminen und Lithiumamiden an <i>Fischer</i> -Alkenylcarbenkomplexe.....	145
4.1.5 Die Synthese von kohlenhydratfunktionalisierten <i>Fischer</i> -Biscarbenkomplexen via <i>Michael</i> -Addition	146
4.1.5.1 Vorbemerkungen.....	146
4.1.5.2 Präparative Ergebnisse	147
4.1.5.3 Spektroskopische Untersuchungen	150
4.1.5.3.1 IR-Spektroskopie.....	150
4.1.5.3.2 NMR-Spektroskopie.....	151
4.1.5.3.3 Massenspektrometrie.....	152
4.1.5.4 Diskussion	152
D. Zusammenfassung und Ausblick	153
1. ZUSAMMENFASSUNG	153
1.1 ALKOHOLYSE	153
1.2 ALDOLKONDENSATION.....	154
1.3 <i>MICHAEL</i> -ADDITION	157
1.3.1 <i>Michael</i> -Addition von Lithiumorganylen	157
1.3.2 <i>Michael</i> -Addition von Lithiumenolaten.....	162
1.3.3 <i>Michael</i> -Addition von Cupraten, Aminen und Amiden.....	162
1.3.4 <i>Michael</i> -Addition von Alkoxy(methyl)carbenkomplexen	165
2. AUSBLICK	165
E. Experimenteller Teil	173
1. ALLGEMEINE ARBEITSTECHNIKEN	173
2. CHROMATOGRAPHISCHE VERFAHREN	173

2.1 DÜNNSCICHTCHROMATOGRAPHIE.....	173
2.2 SÄULENCHROMATOGRAPHIE	174
2.3 HOCHLEISTUNGSFLÜSSIGKEITSCHROMATOGRAPHIE	174
2.3.1 Analytisches System	174
2.3.2 Präparatives System	174
3. ANALYTIK	175
3.1 IR-SPEKTROSKOPIE	175
3.2 NMR-SPEKTROSKOPIE	175
3.3 MASSENSPEKTROMETRIE	176
3.4 ELEMENTARANALYSE	176
3.5 RÖNTGENSTRUKTURANALYSE.....	176
4. SYNTHESVORSCHRIFTEN UND IDENTIFIZIERUNG DER BESCHRIEBENEN VERBINDUNGEN	177
4.1 SYNTHESE LITERATURBEKANNTER VERBINDUNGEN	177
4.2 ALLGEMEINE VORSCHRIFT ZUR SYNTHESE DER KOHLENHYDRATFUNKTIONALISIERTEN METHYLCARBENKOMPLEXE	178
4.2.1 Pentacarbonyl[(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)(methyl)- carben]chrom(0) 5	178
4.2.2 Pentacarbonyl[(2,3:5,6-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)(methyl)- carben]chrom(0) 6	179
4.2.3 Pentacarbonyl[(2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -benzyl- α -D-glucoopyranosyloxy)(methyl)carben]- chrom(0) 7	181
4.3 ALLGEMEINE VORSCHRIFT ZUR SYNTHESE DER KOHLENHYDRATFUNKTIONALISIERTEN, α , β -UNGESÄTTIGTEN CARBENKOMPLEXE MITTELS ALDOLKONDENSATION	182
4.3.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-(<i>E</i>)-3'- phenyl-2'-propenyliden]chrom(0) 8	182
4.3.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-(<i>E</i>)-3'- (2''-furyl)-2'-propenyliden]chrom(0) 9	184
4.3.3 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-(<i>E</i>)-3'- (2''-thienyl)-2'-propenyliden]chrom(0) 10	185
4.3.4 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-(<i>E</i>)-3'- phenyl-2'-propenyliden]chrom(0) 11	186
4.3.5 Pentacarbonyl[1'-(2,3:5,6-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-(<i>E</i>)-3'- (2''-furyl)-2'-propenyliden]chrom(0) 12	187

4.3.6 Pentacarbonyl[1'-(2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -benzyl- α -D-glucopyranosyloxy)-(E)-3'-(2''-furyl)-2'-propenyliden]chrom(0) 13	189
4.3.7 Pentacarbonyl[1'-(2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -benzyl- α -D-glucopyranosyloxy)-(E)-3'-(2''-thienyl)-2'-propenyliden]chrom(0) 14	190
4.4 VORSCHRIFT ZUR SYNTHESE DES METHOXY-5-ARABINOSYLPROPENYLIDEN-KOMPLEXES MITTELS ALDOLKONDENSATION	191
4.4.1 Pentacarbonyl[1'-methoxy-3'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -L-arabinopyranosyl)-3'-hydroxy-2'-propyliden)]chrom(0) 17	192
4.4.2 Pentacarbonyl[1'-methoxy-(E)-3'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -L-arabinopyranosyl)-2'-propenyliden)]chrom(0) 18	193
4.4.3 (4,8-Anhydro-3-desoxy-5,6:7,8-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -L-arabino)-1-methoxy-octa-1-(Z)-3-(E)-dienitol 19	194
4.5 ALLGEMEINE VORSCHRIFT FÜR DIE <i>MICHAEL</i> -ADDITION VON LITHIUMORGANYLEN AN KOHLENHYDRATFUNKTIONALISIERTE, α , β -UNGESÄTTIGTE CARBENKOMPLEXE	195
4.5.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3',3'-diphenylpropyliden]chrom(0) 20	195
4.5.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(R,S)-phenylbutyliden]chrom(0) 21	197
4.5.3 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(R,S)-phenylheptyliden]chrom(0) 22	198
4.5.4 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-4'(R,S)-methyl-3'(R,S)-phenylhexyliden]chrom(0) 23	199
4.5.5 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(R,S)-(2''-furyl)-3'-phenylpropyliden]chrom(0) 24	201
4.5.6 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(R,S)-(2''-furyl)-butyliden]chrom(0) 25	202
4.5.7 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(R,S)-(2''-furyl)-heptyliden]chrom(0) 26	203
4.5.8 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(R,S)-(2''-furyl)-4'(R,S)-methylhexyliden]chrom(0) 27	205
4.5.9 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(R,S)-(2''-furyl)-4',4'-dimethylpentyliden]chrom(0) 28	206

4.5.10 Pentacarbonyl[1'-(2,3:5,6-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-furyl)-butyliden]chrom(0) 29	208
4.5.11 Pentacarbonyl[1'-(2,3:5,6-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-furyl)-heptyliden]chrom(0) 30	209
4.5.12 Pentacarbonyl[1'-(2,3:5,6-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-furyl)-4'-methylhexyliden]chrom(0) 31	210
4.5.13 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-thienyl)-3'-phenylpropyliden]chrom(0) 32	212
4.5.14 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-thienyl)-heptyliden]chrom (0) 33	213
4.5.15 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-thienyl)-4'(<i>R,S</i>)-methylhexyliden]chrom (0) 34	215
4.5.16 Pentacarbonyl[1'-(2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -benzyl- α -D-glucopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-furyl)-heptyliden]chrom(0) 35	216
4.6 ALLGEMEINE VORSCHRIFT FÜR DIE <i>MICHAEL</i> -ADDITION VON LITHIUMENOLATEN AN KOHLENHYDRATFUNKTIONALISIERTE, α,β -UNGESÄTTIGTE CARBENKOMPLEXE	217
4.6.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-cyclohexanonyl)-3'-(2''-furyl)-propyliden]chrom(0) 36	218
4.7 ALLGEMEINE VORSCHRIFT FÜR DIE ADDITION VON AMINEN AN KOHLENHYDRATFUNKTIONALISIERTE α,β -UNGESÄTTIGTE CARBENKOMPLEXE	219
4.7.1 Pentacarbonyl[1'-((<i>R</i>)-1-phenylethylamino)-(<i>E</i>)-3'-phenyl-2'-propenyliden]-chrom(0) 39	220
4.7.2 Pentacarbonyl[1'-((<i>R</i>)-1-phenylethylamino)-(<i>E/Z</i>)-3'-phenyl-2'-propenyliden]-wolfram(0) 40	221
4.8 ALLGEMEINE VORSCHRIFT FÜR DIE SYNTHESE VON BISCARBENKOMPLEXEN VIA <i>MICHAEL</i> -ADDITION	222
4.8.1 Decacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-5'-methoxy-3'(<i>R,S</i>)-phenyl-pent-1',5'-bisyliden]-1'-chrom(0)-5'-wolfram(0) 41	223
4.8.2 Decacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-5'-methoxy-3'(<i>R,S</i>)-phenyl-pent-1',5'-bisyliden]bischrom(0) 42	225
4.8.3 Decacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-5'-methoxy-3'(<i>R,S</i>)-(2''-furyl)-pent-1',5'-bisyliden]bischrom(0) 43	227

F. Anhang	229
1. VERZEICHNIS DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN	229
2. RÖNTGENSTRUKTURANALYSEN	231
2.1 PENTACARBONYL[(1,2:3,4-DI- <i>O</i> -ISOPROPYLIDEN- α -D-GALACTOPYRANOSYLOXY)- (METHYL)CARBEN]CHROM(0) 5	231
2.2 PENTACARBONYL[1'-(1,2:3,4-DI- <i>O</i> -ISOPROPYLIDEN- α -D-GALACTOPYRANOSYLOXY)- (<i>E</i>)-3'-PHENYL-2'-PROPENYLIDEN]CHROM(0) 8	238
2.3 1,2,3,4-TETRA- <i>O</i> -BENZOYL- β -L-XYLOPYRANOSE 44	245
2.4 1,5-ANHYDRO-2,3,4-TRI- <i>O</i> -BENZOYL-D-THREO-PENT-1-ENITOL 45	253
3. AUSGEWÄHLTE NMR-SPEKTREN	259
3.1.1 Pentacarbonyl[(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)(methyl)- carben]chrom(0) 5	259
3.1.2 Pentacarbonyl[(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)(methyl)- carben]chrom(0) 5	260
3.2.1 Pentacarbonyl[(2,3:5,6-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)(methyl)- carben]chrom(0) 6	261
3.2.2 Pentacarbonyl[(2,3:5,6-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)(methyl)- carben]chrom(0) 6	262
3.3.1 Pentacarbonyl[(2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -benzyl- α -D-glucopyranosyloxy)(methyl)carben]- chrom(0) 7	263
3.3.2 Pentacarbonyl[(2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -benzyl- α -D-glucopyranosyloxy)(methyl)carben]- chrom(0) 7	264
3.4.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-(<i>E</i>)-3'- phenyl-2'-propenyliden]chrom(0) 8	265
3.4.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-(<i>E</i>)-3'- phenyl-2'-propenyliden]chrom(0) 8	266
3.5.1 Pentacarbonyl[(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-(<i>E</i>)-3'-(2''- furyl)-2'-propenyliden]chrom(0) 9	267
3.5.2 Pentacarbonyl[(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-(<i>E</i>)-3'-(2''- furyl)-2'-propenyliden]chrom(0) 9	268
3.6.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-(<i>E</i>)-3'- (2''-thienyl)-2'-propenyliden]chrom(0) 10	269

3.6.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-(E)-3'-(2''-thienyl)-2'-propenyliden]chrom(0) 10	270
3.7.1 Pentacarbonyl[1'-(2,3:5,6-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-(E)-3'-phenyl-2'-propenyliden]chrom(0) 11	271
3.7.2 Pentacarbonyl[1'-(2,3:5,6-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-(E)-3'-phenyl-2'-propenyliden]chrom(0) 11	272
3.8.1 Pentacarbonyl[1'-(2,3:5,6-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-(E)-3'-(2''-furyl)-2'-propenyliden]chrom(0) 12	273
3.8.2 Pentacarbonyl[1'-(2,3:5,6-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-(E)-3'-(2''-furyl)-2'-propenyliden]chrom(0) 12	274
3.9.1 Pentacarbonyl[1'-(2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -benzyl- α -D-glucopyranosyloxy)-(E)-3'-(2''-furyl)-2'-propenyliden]chrom(0) 13	275
3.9.2 Pentacarbonyl[1'-(2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -benzyl- α -D-glucopyranosyloxy)-(E)-3'-(2''-furyl)-2'-propenyliden]chrom(0) 13	276
3.10.1 Pentacarbonyl[1'-(2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -benzyl- α -D-glucopyranosyloxy)-(E)-3'-(2''-thienyl)-2'-propenyliden]chrom(0) 14	277
3.10.2 Pentacarbonyl[1'-(2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -benzyl- α -D-glucopyranosyloxy)-(E)-3'-(2''-thienyl)-2'-propenyliden]chrom(0) 14	278
3.11.1 Pentacarbonyl[1'-methoxy-3'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -L-arabinopyranosyl)-3'-hydroxy-propyliden]chrom(0) 17	279
3.11.2 Pentacarbonyl[1'-methoxy-3'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -L-arabinopyranosyl)-3'-hydroxy-propyliden]chrom(0) 17	280
3.12.1 Pentacarbonyl[1'-methoxy-(E)-3'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -L-arabinopyranosyl)-2'-propenyliden]chrom(0) 18	281
3.12.2 Pentacarbonyl[1'-methoxy-(E)-3'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -L-arabinopyranosyl)-2'-propenyliden]chrom(0) 18	282
3.13.1 (1,5-Anhydro-3'-desoxy-1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -L-arabino)-1'-methoxy-octa-1'-(Z)-3'-(E)-dienitol 19	283
3.13.2 (1,5-Anhydro-3'-desoxy-1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -L-arabino)-1'-methoxy-octa-1'-(Z)-3'-(E)-dienitol 19	284
3.14.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3',3'-diphenylpropyliden]chrom(0) 20	285

3.14.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3',3'-diphenylpropyliden]chrom(0) 20	286
3.15.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-phenylbutyliden]chrom(0) 21	287
3.15.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-phenylbutyliden]chrom(0) 21	288
3.16.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-phenylheptyliden]chrom(0) 22	289
3.16.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-phenylheptyliden]chrom(0) 22	290
3.17.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-4'(<i>R,S</i>)-methyl-3'(<i>R,S</i>)-phenylhexyliden]chrom(0) 23	291
3.17.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-4'(<i>R,S</i>)-methyl-3'(<i>R,S</i>)-phenylhexyliden]chrom(0) 23	292
3.18.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-furyl)-3'-phenylpropyliden]chrom(0) 24	293
3.18.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-furyl)-3'-phenylpropyliden]chrom(0) 24	294
3.19.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-furyl)-butyliden]chrom(0) 25	295
3.19.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-furyl)-butyliden]chrom(0) 25	296
3.20.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-furyl)-heptyliden]chrom(0) 26	297
3.20.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-furyl)-heptyliden]chrom(0) 26	298
3.21.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-furyl)-4'(<i>R,S</i>)-methylhexyliden]chrom(0) 27	299
3.21.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-furyl)-4'(<i>R,S</i>)-methylhexyliden]chrom(0) 27	300
3.22.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-furyl)-4',4'-dimethylpentyliden]chrom(0) 28	301

3.22.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-furyl)-4',4'-dimethylpentyliden]chrom(0) 28	302
3.23.1 Pentacarbonyl[1'-(2,3:5,6-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-furyl)-butyliden]chrom(0) 29	303
3.23.2 Pentacarbonyl[1'-(2,3:5,6-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-furyl)-butyliden]chrom(0) 29	304
3.24.1 Pentacarbonyl[1'-(2,3:5,6-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-furyl)-heptyliden]chrom(0) 30	305
3.24.2 Pentacarbonyl[1'-(2,3:5,6-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-furyl)-heptyliden]chrom(0) 30	306
3.25.1 Pentacarbonyl[1'-(2,3:5,6-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-furyl)-4'-methylhexyliden]chrom(0) 31	307
3.25.2 Pentacarbonyl[1'-(2,3:5,6-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-furyl)-4'-methylhexyliden]chrom(0) 31	308
3.26.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-thienyl)-3'-phenylpropyliden]chrom(0) 32	309
3.26.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-thienyl)-3'-phenylpropyliden]chrom(0) 32	310
3.27.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-thienyl)-heptyliden]chrom(0) 33	311
3.27.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-thienyl)-heptyliden]chrom(0) 33	312
3.28.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-thienyl)-4'(<i>R,S</i>)-methylhexyliden]chrom(0) 34	313
3.28.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-thienyl)-4'(<i>R,S</i>)-methylhexyliden]chrom(0) 34	314
3.29.1 Pentacarbonyl[1'-(2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -benzyl- α -D-glucopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-furyl)-heptyliden]chrom(0) 35	315
3.29.2 Pentacarbonyl[1'-(2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -benzyl- α -D-glucopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-furyl)-heptyliden]chrom(0) 35	316
3.30.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-cyclohexanonyl)-3'-(2''-furyl)-propyliden]chrom(0) 36	317

3.30.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(<i>R,S</i>)-(2''-cyclohexanonyl)-3'-(2''-furyl)-propyliden]chrom(0) 36	318
3.31.1 Pentacarbonyl[1'-(<i>R</i>)-1-phenylethylamino)-(<i>E</i>)-3'-phenyl-2'-propenyliden]chrom(0) 39	319
3.31.2 Pentacarbonyl[1'-(<i>R</i>)-1-phenylethylamino)-(<i>E</i>)-3'-phenyl-2'-propenyliden]chrom(0) 39	320
3.32.1 Decacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-5'-methoxy-3'(<i>R,S</i>)-phenylpent-1',5'-bisyliden]-1'-chrom(0)-5'-wolfram(0) 41	321
3.32.2 Decacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-5'-methoxy-3'(<i>R,S</i>)-phenylpent-1',5'-bisyliden]-1'-chrom(0)-5'-wolfram(0) 41	322
3.32.3 Decacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-5'-methoxy-3'(<i>R,S</i>)-phenylpent-1',5'-bisyliden]-1'-chrom(0)-5'-wolfram(0) 41	323
3.32.4 Decacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-5'-methoxy-3'(<i>R,S</i>)-phenylpent-1',5'-bisyliden]-1'-chrom(0)-5'-wolfram(0) 41	324
3.33.1 Decacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-5'-methoxy-3'(<i>R,S</i>)-phenylpent-1',5'-bisyliden]bischrom(0) 42	325
3.33.2 Decacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-5'-methoxy-3'(<i>R,S</i>)-phenylpent-1',5'-bisyliden]bischrom(0) 42	326
3.33.3 Decacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-5'-methoxy-3'(<i>R,S</i>)-phenylpent-1',5'-bisyliden]bischrom(0) 42	327
3.33.4 Decacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-5'-methoxy-3'(<i>R,S</i>)-phenylpent-1',5'-bisyliden]bischrom(0) 42	328
3.34.1 Decacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-5'-methoxy-3'(<i>R,S</i>)-(2''-furyl)-pent-1',5'-bisyliden]bischrom(0) 43	329
3.34.2 Decacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-5'-methoxy-3'(<i>R,S</i>)-(2''-furyl)-pent-1',5'-bisyliden]bischrom(0) 43	330
3.34.3 Decacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-5'-methoxy-3'(<i>R,S</i>)-(2''-furyl)-pent-1',5'-bisyliden]bischrom(0) 43	331
3.34.4 Decacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-5'-methoxy-3'(<i>R,S</i>)-(2''-furyl)-pent-1',5'-bisyliden]bischrom(0) 43	332
4. LISTE DER NUMMERIERTEN VERBINDUNGEN	333

A. Einleitung

Betrachtet man die historische Entwicklung der organischen Chemie, so lassen sich zwei Tendenzen beobachten: Einerseits erfolgt eine immer ausgeprägtere Spezialisierung in den unterschiedlichen Teildisziplinen wie der Naturstoff- oder Totalsynthese,¹ der supramolekularen,² der metallorganischen³ oder der Kohlenhydratchemie,⁴ andererseits wird die Abgrenzung derselben untereinander immer schwieriger, da die Methoden und Erkenntnisse fachübergreifend Anwendung finden⁵.

Ein Beispiel hierfür ist die biometallorganische Chemie,⁶ die sich mit der Chemie von Metallkomplexen biogener Liganden beschäftigt. Im Vordergrund des Interesses standen dabei zunächst Aminosäuren und Peptide. So wurden *Fischer*-Carbenkomplexe unter anderem als Schutzgruppen für Aminosäuren vorgeschlagen,⁷ und sie wurden zur Synthese von Aminosäureestern und Peptiden in einer diastereoselektiven photochemischen Reaktion nach *L.S. Hegedus*⁸ herangezogen. Auch wurde ein synthetischer Zugang zu Oligopeptiden über Halbsandwichkomplexe eröffnet.⁹ Im Gegensatz hierzu steht die biometallorganische Chemie der Kohlenhydrate noch an ihrem Anfang. Dies beruht darauf, dass Kohlenhydrate aufgrund der vielen chiralen Zentren und der zahlreichen funktionellen Gruppen lange Zeit als zu komplex galten, um sie in stereoselektiven Synthesen zu nutzen.

Ein Thema, welches im Feld der asymmetrischen Synthese immer mehr an Bedeutung gewinnt, ist die Entwicklung neuartiger chiraler Auxiliare ausgehend von leicht zugänglichen Naturstoffen. Diese Bemühungen sind zu vergleichen mit den kontinuierlichen Anstrengungen, die der Suche nach asymmetrischen Katalysatoren gewidmet werden.¹⁰

¹ K.C. Nicolaou in *Classics, Total Synthesis*, VCH, Weinheim, **1996**.

² F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, B.G. Teubner, Stuttgart, **1992**.

³ *Übersichten*: a) J.P. Collman, L.S. Hegedus, J.R. Norton, R.G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Book, Mill Valley, CA, **1978**; b) C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallic Chemistry*, B.G. Teubner, Stuttgart, **1993**; c) L.S. Hegedus, *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, VCH, Weinheim, **1995**.

⁴ J. Lehmann *Kohlenhydrate. Chemie und Biologie*, VCH, Weinheim, **1996**.

⁵ D. Seebach, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1363.

⁶ K. Severin, R. Bergs, W. Beck, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1722.

⁷ a) K. Weiss, E.O. Fischer, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 1277; b) K. Weiss, E.O. Fischer, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1868.

⁸ L.S. Hegedus, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 299.

⁹ a) R. Krämer, M. Maurus, K. Polborn, K. Sünkel, C. Robl, W. Beck, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1518; b) R. Krämer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1287; c) W. Hoffmüller, M. Maurus, K. Severin, W. Beck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 729.

¹⁰ B. Cornils, W.A. Herrmann (Ed.), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH, Weinheim, **1996**.

Stellvertretend sollen katalytische Hydroformylierungs-¹¹ und Hydrocyanierungsreaktionen¹² genannt werden, die zur chiralen Induktion unter anderem an das Zentralmetall gebundene Bisphosphinit-Kohlenhydratliganden verwenden.¹³

Obwohl schon jetzt zahlreiche chirale Auxiliare einen Zugang zu diastereoselektiven Synthesen optisch aktiver Verbindungen mit hoher Reinheit eröffnen,¹⁴ ist es immer noch wünschenswert, effektive Hilfsgruppen zu finden, mit denen auf einfachem Wege asymmetrische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen geknüpft werden können.

Es ist allgemein bekannt, dass Template auf Kohlenhydratbasis als effektive Auxiliare fungieren können. Obwohl *A. Vasella* in einer der ersten Studien 1977 über die Stereoselektivität und Reaktivität von *N*-(Alkoxyalkyl)nitronderivaten der D-Ribose bei 1,3-dipolaren Cycloadditionen berichtete,¹⁵ wurde die Verwendung von Kohlenhydraten als chirale Auxiliare für asymmetrische Cycloadditionen wie Cyclopropanierungen,¹⁶ *Diels-Alder*-Reaktionen¹⁷ und 1,3-dipolare Additionen¹⁸ vor allen Dingen in den letzten zwei Dekaden entwickelt. *C.H. Heathcock* untersuchte 1981 den Einfluss von Enolaten, welche an Kohlenhydrattemplate gebunden waren, auf stereoselektive Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsbildungsreaktionen.¹⁹ Ein weiteres frühes Beispiel eines Kohlenhydrattemplats war der von *R.O. Duthaler* 1989 eingeführte Kohlenhydrat-Titankomplex, welcher aus

¹¹ T.V. RajanBabu, T.A. Ayers, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 4295.

¹² a) T.V. RajanBabu, A.L. Casalnuovo, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6265; b) A.L. Casalnuovo; T.V. RajanBabu; T.A. Ayers, T.H. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9869; c) T.V. RajanBabu, A.L. Casalnuovo, *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 1535; d) T.V. RajanBabu, A.L. Casalnuovo, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6325; e) A.L. Casalnuovo, T.V. RajanBabu in *Chirality in Industry II*, A.N. Collins, G.N. Sheldrake, J. Crosby (Ed.), Wiley, Chichester, **1997**, 309; f) A.L. Casalnuovo, T.V. RajanBabu in *Transition Metals for Organic Synthesis*, M. Beller, C. Bolm (Ed.), VCH, Weinheim, **1998**, 1, 91; g) T.V. RajanBabu, A.L. Casalnuovo in *Comprehensive Asymmetric Catalysis I-III*, E.N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto (Ed.), Springer, Berlin, **1999**, 1, 367.

¹³ Weitere Beispiele für Kohlenhydratliganden in der Übergangsmetallorganischen Katalyse beschreibt: K.H. Dötz in *Organic Synthesis Highlights II*, H. Waldmann (Ed.), VCH, Weinheim, **1995**, 29.

¹⁴ a) D.A. Evans, *Aldrichimica Acta* **1982**, 15, 23; b) D.A. Evans in *Asymmetric Synthesis*, J.D. Morrison (Ed.), Academic Press, Orlando, Florida, **1984**, 3, 1; c) W. Oppolzer, *Tetrahedron* **1987**, 43, 1969; d) W. Oppolzer, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 1241; e) J.K. Whitesell, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 953; f) J. Seyden-Penne, *Chiral Auxiliaries and Ligands in Asymmetric Synthesis*, Wiley, New York, **1995**; g) H. Waldmann, *Synlett* **1995**, 133; h) D. Enders, M. Klatt, *Synthesis* **1996**, 1403; i) A. Studer, *Synthesis* **1996**, 793; j) D.J. Ager, I. Prakash, D.R. Schaad, *Aldrichimica Acta* **1997**, 30, 3; k) A.C. Regan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 357; l) M.D. Groaning, A.I. Meyers, *Tetrahedron* **2000**, 56, 9843.

¹⁵ A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1977**, 60, 1273.

¹⁶ a) A.B. Charette, B. Côté, J.-F. Marcoux, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8166; b) A.B. Charette, B. Côté, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 933; c) J. Kang, G.J. Lim, S.K. Yoon, M.Y. Kim, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 564.

¹⁷ a) H. Felber, G. Kresze, R. Prewo, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 1137; b) H. Kunz, B. Müller, D. Schanzenbach, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 269; c) T.K.M. Shing, P. Lloyd-Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 423; d) A. Lubineau, Y. Queneau, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 1001; e) R.C. Gupta, D.S. Larsen, R.J. Stoodley, A.M.Z. Slawin, D.J. Williams, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1989**, 739; f) A. Lubineau, Y. Queneau, *Tetrahedron* **1989**, 45, 6697; g) T. Arnold, B. Orschel, H.-U. Reissig, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1084.

¹⁸ a) A. Vasella, R. Voefray, *Helv. Chim. Acta* **1982**, 65, 1953; b) R. Huber, A. Knierzinger, J.-P. Obrecht, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1985**, 68, 1730; c) S. Mzengeza, R.A. Whitney, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 4074.

¹⁹ C.H. Heathcock, C.T. White, J.J. Morrison, D. VanDerveer, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 1296.

Diacetonglucose und Cyclopentadienyltitantrichlorid synthetisiert wurde.²⁰ Im Rahmen asymmetrischer Synthesen von α - und β -Aminosäuren untersucht H. Kunz seit 1987 Glycosylamine als chirale Auxiliare für *Strecker*- und *Mannich*-artige Reaktionen.²¹

Es sind somit schon mehrere Beispiele bekannt, bei denen kohlenhydratbasierte Template als chirales Auxiliar für verschiedene stereoselektive organische Reaktionen eingesetzt wurden, wobei es sich um polare, radikalvermittelte und pericyclische Kohlenstoff-Bindungsbildungsreaktionen handelt.²²

Im Rahmen der aktuellen Entwicklungen auf dem Gebiet der organischen Synthesestrategien wird wieder verstärkt ein spezielles Augenmerk auf die stereoselektive 1,4-Addition gerichtet.²³ In den frühen 1980er Jahren berichtete W. Oppolzer über die 1,4-Addition von Organokupferreagenzien an chirale Enoate. Diese leiteten sich zunächst vom (-)-8-Phenylmenthol und später von einem Sultamderivat des Camphers ab.²⁴ K. Tomioka und K. Koga stellten 1986 die 1,4-Addition eines Organokupferreagenzes an ein α,β -ungesättigtes Amid vor, welches ein von der L-Glutaminsäure abgeleitetes chirales Auxiliar trug.²⁵ D.A. Evans untersuchte in den frühen 1990ern die Effektivität von Enolaten des Acyloxazolidinons

²⁰ a) G. Bold, R.O. Duthaler, M. Riediker, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 497; b) R.O. Duthaler, P. Herold, W. Lottenbach, K. Oertle, M. Riediker, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 490; c) M. Riediker, R.O. Duthaler, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 488; d) R.O. Duthaler, A. Hafner, M. Riediker, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 631; e) R.O. Duthaler, A. Hafner, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 807.

²¹ a) H. Kunz, W. Sager, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 595; b) H. Kunz, W. Pfrengle, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 651; c) H. Kunz, W. Pfrengle, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 5487; d) H. Kunz, W. Sager, W. Pfrengle, D. Schanzenbach, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4397; e) H. Kunz, W. Pfrengle, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1041; f) H. Kunz, D. Schanzenbach, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1042; g) H. Kunz, W. Pfrengle, W. Sager, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4109; h) H. Kunz, W. Sager, D. Schanzenbach, M. Decker, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 649.

²² a) U. Schöllkopf, R. Tölle, E. Egert, M. Nieger, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 399; b) H. Kunz, J. Mohr, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1315; c) P. Cintas, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 6079; d) L. Duhamel, P. Angibaud, J.R. Desmurs, J.Y. Valnot, *Synlett* **1991**, 807; e) S. Laschat, H. Kunz, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5883; f) H. Kunz, K. Rück, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 355; g) H.-U. Reissig, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1513; h) I. Ganz, H. Kunz, *Synthesis* **1994**, 1353; i) H. Kunz, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1627; j) M. Bols, *Carbohydrate Building Blocks*, John Wiley and Sons, New York, **1996**; k) M. Kichida, T. Eguchi, K. Kakinuma, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2061; l) R. Schumacher, H.-U. Reissig, *Synlett* **1996**, 1121; m) P.G. Hultina, M.A. Earle, M. Sudharshan, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 14823; n) J. Chika, H. Takei, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 605; o) M.L.G. Ferreira, S. Pinheiro, C.C. Perrone, P.R.R. Costa, V.R. Ferreira, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 2671; p) E.J. Enholm, S. Jiang, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4756; q) D. Enders, N. Vignola, O.M. Berner, J.W. Bats, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 116.

²³ Übersichten: a) D.A. Oare, C.H. Heathcock, *Top. Stereochem.* **1989**, *19*, 227; b) D.A. Oare, C.H. Heathcock, *Top. Stereochem.* **1991**, *20*, 87; c) P. Perlmutter (Ed.) in *Conjugate Addition Reactions in Organic Synthesis*, Pergamon Press, New York, **1992**; d) B.E. Rossiter, N.M. Swingle, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 771; e) A. Alexakis in *Organocopper Reagents, A Practical Approach*, R.J.K. Taylor (Ed.), Oxford University Press, Oxford U.K., **1994**, 159; f) R. Noyori, *Asymmetric Catalysts in Organic Synthesis*, John Wiley and Sons, New York, **1994**, 207; g) B.L. Ferimga, A.H.M. de Vries in *Advances in Catalytic Processes*, M.P. Doyle (Ed.), JAI Press Inc., Greenwich, **1995**, *1*, 151; h) K. Tomioka, Y. Nagaoka in *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, E. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto (Eds.), Springer Verlag, Berlin, **1999**, 3.

²⁴ a) W. Oppolzer, R. Moretti, T. Godel, A. Meunier, H. Löher, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4971; b) W. Oppolzer, A.J. Kingma, G. Poli, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 479.

²⁵ K. Tomioka, T. Suenaga, K. Koga, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 369.

als *Michael*-Donoren bei der 1,4-Addition an elektrophile Olefine.²⁶ *H. Kunz* setzte Organoaluminiumreagenzien mit ungesättigten Carboxylaten um, die Auxiliare des *Evans*-Oxazolidinon-Typs trugen.²⁷ Auch die *Lewis*-Säure-unterstützte Addition von Allyltrimethylsilanen an analoge ungesättigte *N*-Acylamide wurde untersucht.²⁸ 1993 demonstrierte schließlich *D. Enders* die Nützlichkeit der chiralen Auxiliare SAMP/RAMP für asymmetrische 1,4-Additionen.²⁹ Bis heute finden ausgiebige Studien zum Thema hochselektiver 1,4-Additionen mittels chiraler Auxiliare statt.³⁰

Da die spezielle Rolle der kohlenhydratbasierten Auxiliare in asymmetrischen *Michael*-Additionen erst seit den letzten zehn Jahren intensiver erforscht wird,³¹ weist dieses Forschungsgebiet noch ein breites Entwicklungspotential auf.

²⁶ D.A. Evans, M.T. Bilodeau, T.C. Somers, J. Clardy, D. Cherry, Y. Kato, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5750.

²⁷ K. Rück, H. Kunz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 712.

²⁸ M.-J. Wu, C.-C. Wu, P.-C. Lee, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2547.

²⁹ a) D. Enders, K. Papadopoulos, E. Herdtweck, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1821; b) D. Enders, K.-J. Heider, G. Raabe, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 592.

³⁰ a) L. Ambroise, D. Desmaële, J. Mahuteau, J. d'Angelo, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9705; b) N. Krause, A. Gerold, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 194; c) D.R. Williams, W.S. Kissel, J.J. Li, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8593; d) J. Ezquerra, L. Prieto, C. Avendano, J.L. Martos, E. de la Cuesta, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1575; e) S. Hanessian, A. Gomtsyan, N. Malek, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5623.

³¹ a) Y.-S. Hon, F.-L. Chen, Y.-P. Huang, T.-J. Lu, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 879; b) K. Rück, H. Kunz, *Synlett* **1992**, 343; c) K. Rück, H. Kunz, *Synthesis* **1993**, 1018; d) C. Chiappe, G.L. Moro, P. Munforte, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 2311; e) K. Rück-Braun, A. Stamm, S. Engel, H. Kunz, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 967; f) B. Becker, J. Thiem, *Carbohydr. Res.* **1998**, *308*, 77; g) M. Follmann, H. Kunz, *Synlett* **1998**, 989; h) S. Pinheiro, S.F. Pedraza, M.A. Peralta, E.M. Carvalho, F.M.C. Farias, V.F. Ferreira, *J. Carbohydr. Chem.* **1998**, *17*, 901; i) V.N. Desai, N.N. Saha, D.D. Dhavale, *Chem. Commun.* **1999**, 1719; j) K. Totani, T. Nagatsuka, S. Yamaguchi, K.-I. Takao, S. Ohba, K.-I. Tadano, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5965.

B. Allgemeiner Teil

1. Klassifizierung und Reaktivität von Übergangsmetall-Carbenkomplexen

Als Carbene bezeichnet man neutrale Verbindungen mit einem formal zweibindigen Kohlenstoffatom. Da dieses mit den zwei zusätzlichen freien Elektronen nur ein Elektronensextett aufweist, ist diese Stoffklasse sehr unbeständig. Carbene sind demzufolge äußerst kurzlebige, sehr reaktionsfähige Zwischenstufen bei organischen Reaktionen, die normalerweise unter Standardbedingungen nicht isolierbar sind.

Verbindungen, in denen formal Metall-Kohlenstoff-Doppelbindungen vorliegen, werden grundsätzlich als Metall-Carbenkomplexe bezeichnet. Sind an das Carbenkohlenstoffatom keine Heteroatome gebunden, so spricht man im engeren Sinn von Metall-Alkylden-Komplexen. Die Übergangsmetall-Carbenkomplexe werden hinsichtlich ihrer Reaktivitätsunterschiede generell in zwei Klassen aufgeteilt: die *Fischer*-Carbenkomplexe,³² bei denen es sich um Heteroatom-substituierte Komplexe mit einem elektrophilen Carbenkohlenstoffatom handelt, und die *Schrock*-Carbenkomplexe,³³ welche als C,H-substituierte Komplexe mit einem nucleophilen Carbenkohlenstoffatom beschrieben werden können.

³² *Übersichten:* a) K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiß in *Transition Metal Carbene Complexes*, VCH, Weinheim, **1983**; b) K.H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 573; c) H.-U. Reißig, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1986**, *34*, 22; d) K.H. Dötz in *Organometallics in Organic Synthesis. Aspects of a Modern Interdisciplinary Field*; A. de Meijere, H. tom Dieck (Ed.), Springer, Berlin, **1987**; e) W.D. Wulff in *Advances in Metal-Organic Chemistry*, L.S. Liebeskind (Ed.), JAI, London, **1989**, Band 1, S. 209; f) K.H. Dötz, *New J. Chem.* **1990**, *14*, 433; g) K.H. Dötz, D.B. Grotjahn, *Synlett* **1991**, *6*, 381; h) H.-U. Reißig in *Organic Synthesis Highlights*, J. Mulzer, H.-J. Altenbach, M. Braun, K. Krohn, H.-U. Reißig (Ed.), VCH, Weinheim, **1991**, 168; i) W.D. Wulff in *Comprehensive Organic Synthesis*, B.M. Trost, I. Fleming (Ed.), Pergamon Press, Oxford, **1991**, Band 5, S. 1065; j) L.S. Hegedus in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson (Ed.), Pergamon Press, Oxford, **1995**, Band 12, S. 549; k) W.D. Wulff in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson (Ed.), Pergamon Press, Oxford, **1995**, Band 12, S. 469; l) J. Barluenga, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 543; m) A. de Meijere, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 61; n) D.F. Harvey, D.M. Sigano, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 271; o) R. Aumann, H. Nienhaber, *Adv. Organomet. Chem.* **1997**, *41*, 163; p) L.S. Hegedus, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4105; q) R. Aumann, I. Göttker-Schnetmann, R. Fröhlich, O. Meyer, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *2*, 2545; r) J. Barluenga, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1385; s) F. Zaragoza-Dörwald in *Metal Carbenes in Organic Synthesis*, VCH, Weinheim, **1999**; t) R. Aumann, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *17*; u) J. Barluenga, F.J. Fañanás, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4597; v) A. de Meijere, H. Schirmer, M. Duetsch, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4124; w) J.W. Herndon, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1257; x) M.A. Sierra, *Chem Rev.* **2000**, *100*, 3591; y) K.H. Dötz, H.C. Jahr in *Carbene Chemistry-From fleeting intermediates to powerful reagents*, G. Bertrand (Ed.), FontisMedia, Lausanne, Marcel Dekker, New York, **2002**, 231.

³³ *Übersichten:* a) R.H. Grubbs, *Progr. Inorg. Chem.* **1977**, *24*, 1; b) R.R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98; c) R.R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158; d) J. Feldman, R.R. Schrock, *Progr. Inorg. Chem.* **1991**, *39*, 1; e) R.H. Grubbs, S.H. Pine in *Comprehensive Organic Synthesis*, B.M. Trost, I. Fleming, L.A. Paquette (Ed.), Pergamon Press, Oxford, **1991**, Band 5, S. 1115.

Die *Fischer*-Carbenkomplexe (Abb. B 1) wurden erstmals 1964 von *E.O. Fischer* und *A. Maasböl* beschrieben.³⁴ Sie sind durch die Verwendung von „späten“ Übergangsmetallen der 6., 7. und 8. Nebengruppe in niedrigen Oxidationsstufen charakterisiert, an die Liganden mit ausgeprägten π -Akzeptoreigenschaften (häufig Carbonyle und Phosphane) gebunden sind. Das Carbenkohlenstoffatom ist zumeist durch ein Heteroatom π -Donor-stabilisiert. Diese Heterocarbenkomplexe sind relativ inert, denn der Elektronenbedarf des Carbenkohlenstoffatoms kann sowohl durch das freie Elektronenpaar des Heteroatoms als auch durch $M(d)$ -Elektronen ausgeglichen werden. Dennoch ist das Carbenkohlenstoffatom hier noch elektrophil; es reagiert mit einer Vielzahl von Nucleophilen, so z.B. mit Aminen und Lithiumalkylen, unter Bildung anderer Carbenkomplexe. Des Weiteren ist die CH -Acidität einer benachbarten Alkylgruppe beträchtlich erhöht.³⁵

Im Gegensatz dazu sind die *Schrock*-Carbenkomplexe wesentlich reaktiver (Abb. B 1).^{32q,36} Sie sind vor allem durch „frühe“ Übergangsmetalle (3. bis 5. Nebengruppe) in hohen Oxidationsstufen charakterisiert, und das Metall trägt in der Regel Liganden ohne oder mit nur schwachem π -Akzeptorcharakter. Das Alkyliidenkohlenstoffatom ist hier nucleophil.

Diese Klassifizierung ist jedoch angesichts der heutigen großen Anzahl von bekannten Carbenkomplexen nicht spezifisch genug. Mittlerweile sind von fast allen Übergangsmetallen Carbenkomplexe bekannt. Durch die zahlreichen Variationsmöglichkeiten der Coliganden kann nahezu jede beliebige elektronische und sterische Situation am Zentralmetall eingestellt werden. Letztendlich wird der Charakter des Carbenkohlenstoffatoms dabei von zahlreichen Faktoren geprägt. Die Elektronenkonfiguration und Abschirmungscharakteristik am Zentralmetall, induktive und konjunktive Effekte der Liganden und Substituenten sowie die Gesamtladung des Carbenkomplexes spielen eine Rolle. Hinzu kommt, dass chemische Reaktionen sowohl ladungskontrolliert als auch grenzorbitalkontrolliert ablaufen können; im letzteren Fall ist eine negative Partialladung am Carbenkohlenstoffatom nicht unbedingt mit nucleophilem Verhalten gleichzusetzen.

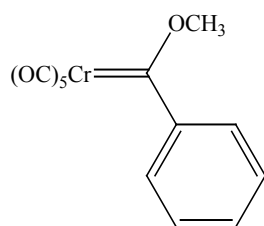
Eine spezifischere Klassifizierung, die den Reaktivitäts-Stabilitäts-Verhältnissen der jeweiligen Komplexe gerecht wird, kann durch eine Betrachtung des Zusammenspiels der σ -

³⁴ a) *E.O. Fischer, A. Maasböl, Angew. Chem.* **1964**, 76, 645; b) *E.O. Fischer, A. Maasböl, Angew. Chem.* **1974**, 86, 651.

³⁵ a) *C.G. Kreiter, Angew. Chem.* **1968**, 80, 402; b) *C.P. Casey, R.A. Boggs, R.L. Anderson, J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 8947; c) *C.P. Casey, R.L. Anderson, J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1230; d) *C.P. Casey, W.R. Brunsvold, J. Organomet. Chem.* **1976**, 118, 309; e) *C.P. Casey, W.R. Brunsvold, D.M. Scheck, Inorg. Chem.* **1977**, 16, 3059; f) *C.F. Bernasconi, W. Sun, Organometallics* **1997**, 16, 1926.

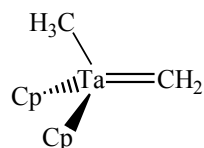
³⁶ a) *I. Göttker-Schnetmann, R. Aumann, Organometallics* **2001**, 20, 346; b) *I. Göttker-Schnetmann, R. Aumann, K. Bergander, Organometallics* **2002**, 20, 3574.

Akzeptor- und π -Donoreigenschaften des Zentralmetalls und der übrigen Liganden erfolgen (Abb. B 1).^{32s}



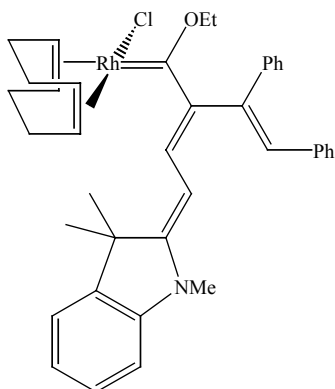
(Fischer-Typ)

guter σ -Akzeptor/
schlechter π -Donor

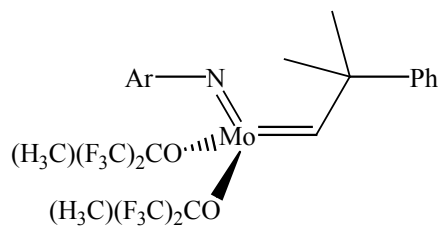


(Schrock-Typ)

guter σ -Akzeptor/
guter π -Donor



schlechter σ -Akzeptor/
schlechter π -Donor



schlechter σ -Akzeptor/
guter π -Donor

Abb. B 1: Klassifizierung von Carbenkomplexen nach σ -Akzeptor- und π -Donoreigenschaften des Metalls

Die Komplexe zeichnen sich durch eine hohe Stabilität aus, wenn das Metallatom in der Lage ist, über eine σ -Bindung die Elektronen des Kohlenstoffatoms aufzunehmen und über die Abgabe von Elektronen in das freie p-Orbital des Kohlenstoffatoms eine π -Bindung aufzubauen.

In dem Maße, wie die σ -Akzeptorfähigkeit des Metallfragments abnimmt, wird der resultierende Carbenkomplex labiler und somit reaktiver. Solche Komplexe können als

katalytisch aktive Spezies in Cyclopropanierungs-,³⁷ Insertions-³⁸ und Metathese-Reaktionen³⁹ verwendet werden.

Das unterschiedliche Reaktionsverhalten der *Fischer*- und *Schrock*-Carbenkomplexe lässt sich gut mit Hilfe des *Isolobalprinzips* erklären, welches von R. Hoffmann⁴⁰ entwickelt wurde. Dieser berechnete die Bindungseigenschaft von Cluster-Fragmenten ML_n im Grenzoritalbereich nach der *Extended-Hückel-Methode*⁴¹ und verglich diese Cluster-Fragmente mit den Skelettbausteinen CH_m . Als isolobal bezeichnete er zwei Fragmente, wenn sie Ähnlichkeiten in der Anzahl, den Symmetrieeigenschaften, der ungefähren Energie und der Gestalt der Grenzorbitale sowie der Anzahl der Elektronen in diesen aufwiesen. Auf diese Weise gelangte er zu folgender Isolobalbeziehung (Abb. B 2):

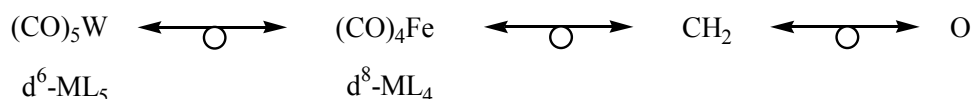


Abb. B 2: Isolobalanalogie

So können *Fischer*-Carbenkomplexe, wie Carbonylverbindungen auch, z.B. mit Yliden eine Art *Wittig*-Reaktion⁴² eingehen. Je nach Art des Heteroatoms am Carbenzentrum können sie als Analoga von Carbonsäureestern, Thioestern oder Amiden angesehen werden. Typisch esteranalogue Merkmale sind die ausgeprägte α -CH-Acidität – so wird der Pentacarbonyl[methoxy(methyl)carben]chrom(0)-Komplex^{35c} durch einen pK_s -Wert von 8 charakterisiert – und die per Addition/Eliminierung verlaufenden nucleophilen Substitutionen am Carbenkohlenstoffatom durch Amine,^{32g,43} Thiole,⁴⁴ Alkohole⁴⁴ und

³⁷ a) M.S. Baird, H.H. Hussain, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 215; b) M. Brookhart, W.B. Studabaker, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 411; c) H.M.L. Davies, J.H. Houser, C. Thornley, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7529; d) M.P. Doyle, M.N. Protopopova, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 7919; e) K.C. Nicolaou, M.H.D. Postema, N.D. Miller, G. Yang, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2881.

³⁸ a) T. Ye, M.A. McKervey, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1091; b) M.A. Calter, *Curr. Org. Chem.* **1997**, *1*, 37; c) M.P. Doyle, M.A. McKervey, *Chem. Commun.* **1997**, 983; d) M.P. Doyle, D.C. Forbes, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 911; e) G.A. Sulikowski, K.L. Cha, M.M. Sulikowski, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 3145; f) H.M.L. Davies, E.G. Antoulinakis, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 47.

³⁹ A. Fürstner (Ed.) in *Topics in Organometallic Chemistry, Alkene Metathesis in Organic Synthesis*, Springer, Berlin, **1998**.

⁴⁰ a) R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725; b) F.G.A. Stone, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 85.

⁴¹ a) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397; b) M.H. Whangbo, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *100*, 6093.

⁴² G. Wittig, G. Geißler, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *44*, 580.

⁴³ a) U. Kläbunde, E.O. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7141; b) E.O. Fischer, M. Leupold, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 599; c) K.H. Dötz, T. Schäfer, K. Harms, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 188.

⁴⁴ E.O. Fischer, M. Leupold, C.G. Kreiter, J. Müller, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 150.

Alkylolithiumverbindungen⁴⁵. Dementsprechend werden bei α,β -ungesättigten Carbenkomplexen auch die dem Carbenzentrum benachbarten Mehrfachbindungen für den Angriff von Nucleophilen aktiviert. *Fischer*-Carbenkomplexe sind somit zu einer Fülle nützlicher Reaktionen wie der Aldolkondensation,⁴⁶ der *Michael*-Addition⁴⁷ oder der *Diels-Alder*-Reaktion⁴⁸ fähig.

Die Carbenkomplexe des *Schrock*-Typs hingegen sind den Phosphoryliden isolobalanalog. Eine präparative Anwendung findet diese Analogie im *Tebbe*-Reagenz,⁴⁹ einer Alternative zu den *Wittig*-Reagenzien. Mit diesem sind Methylierungen von Estern möglich, zu denen das klassische *Wittig*-Reagenz nicht geeignet ist. Aus der Fähigkeit der *Schrock*-Carbenkomplexe, Metathesereaktionen ungesättigter Substrate zu vermitteln, resultiert die Entwicklung verbesserter Katalysatoren für die En-En- und En-In-Metathese,⁵⁰ die kurzzeitig an der Luft gehandhabt werden können und nicht mehr der Gegenwart einer Base bedürfen. So hat die Metathesereaktion in Form der RCM („ring closing metathesis“) inzwischen als Schlüsselschritt bei zahlreichen Naturstoffsynthesen Anwendung gefunden.⁵¹

⁴⁵ a) C.P. Casey, T.J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5833; b) E.O. Fischer, W. Held, F.R. Kreißl, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 656.

⁴⁶ a) W.D. Wulff, S.R. Gilbertson, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 503; b) R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 537; c) W.D. Wulff, B.A. Anderson, A.J. Toole, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5485; d) H. Wang, R.P. Hsung, W.D. Wulff, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1849; e) H. Wang, W.D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9862; f) K. Ulrich, V. Guerschais, K.H. Dötz, L. Topet, H. Le Bozec, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 725.

⁴⁷ a) B.A. Anderson, W.D. Wulff, A. Rahm, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4602; b) J. Barluenga, J.M. Montserrat, J. Flórez, S. García-Granda, E. Martín, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1451.

⁴⁸ a) B.A. Anderson, W.D. Wulff, T.S. Powers, S. Tribitt, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10784; b) K.H. Dötz, D. Böttcher, M. Jendro, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *222*, 291; c) O. Neuss, *Dissertation*, Universität Bonn, **1997**; d) K.H. Dötz, D. Paetsch, H. Le Bozec, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *589*, 11.

⁴⁹ F.N. Tebbe, G.W. Parshall, G.S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611.

⁵⁰ a) M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124; b) R.R. Schrock, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8141; c) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140; d) A.M. Hoveyda, R.R. Schrock, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 945; e) T.T. Trnka, R.H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18.

⁵¹ *Beispiele*: a) K.C. Nicolaou, Y. He, D. Vourloumis, F. Roschinger, F. Sarabia, S. Ninkovic, Z. Yang, J.I. Trujillo, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7960; b) K.C. Nicolaou, Y. He, D. Vourloumis, F. Roschinger, F. Sarabia, S. Ninkovic, T. Li, H. Vallberg, N.P. King, M.R.V. Finlay, P. Giannakakou, P. Verier-Pinard, E. Hamel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2181; c) A. Fürstner, T. Gastner, H. Weintritt, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2361; d) P.E. Harrington, M.A. Tius, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 649; e) K. Maeda, T. Oishi, H. Oguri, M. Hiramata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 1063; f) S.J. Bramford, T. Luker, W.N. Speckamp, H. Hiemstra, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1157; g) J.S. Clark, O. Hamelin, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 380; h) A. Fürstner, O.R. Thiel, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1738.

2. Fischer-Carbenkomplexe

2.1 Synthese von Fischer-Carbenkomplexen

Fischer-Carbenkomplexe sind heute leicht über zwei verschiedene Syntheserouten zugänglich, die unter den Namen *Fischer-Route*⁵² und *Semmelhack-Hegedus-Route*⁵³ literaturbekannt sind.

1964 gelang *E.O. Fischer* und *A. Maasböl*^{34a} die gezielte Synthese der ersten Übergangsmetall-Carbenkomplexe durch den nucleophilen Angriff äquimolarer Mengen einer Alkyl- oder Aryllithiumverbindung an Hexacarbonylchrom(0) unter Bildung eines Acylmetallats (**A**) (Abb. B 3). Diese Reaktion steht in Einklang mit quantenmechanischen Berechnungen, die gezeigt haben, dass das Kohlenstoffatom im koordinierten CO stärker positiv polarisiert sein sollte als im freien CO. An die Bildung des Acylmetallats schließt sich die Alkylierung mit einem harten⁵⁴ O-Alkylierungsreagenz wie Alkylfluorsulfonaten oder Trialkyloxoniumtetrafluoroboraten (z.B. Meerweinsalz) an. Der Syntheseweg ist allgemein anwendbar und erfährt nur durch die Verfügbarkeit des entsprechenden Lithiumorganyls eine Beschränkung. Im Anschluss an diese Synthese kann der erhaltene Alkoxy-carbenkomplex (**B**) mit Nucleophilen wie Aminen und Thiolen umgesetzt werden, was den synthetischen Zugang zu den entsprechenden Amino- (**C**) bzw. Thiocarbenkomplexen (**D**)⁴³ ermöglicht (Abb. B 3).

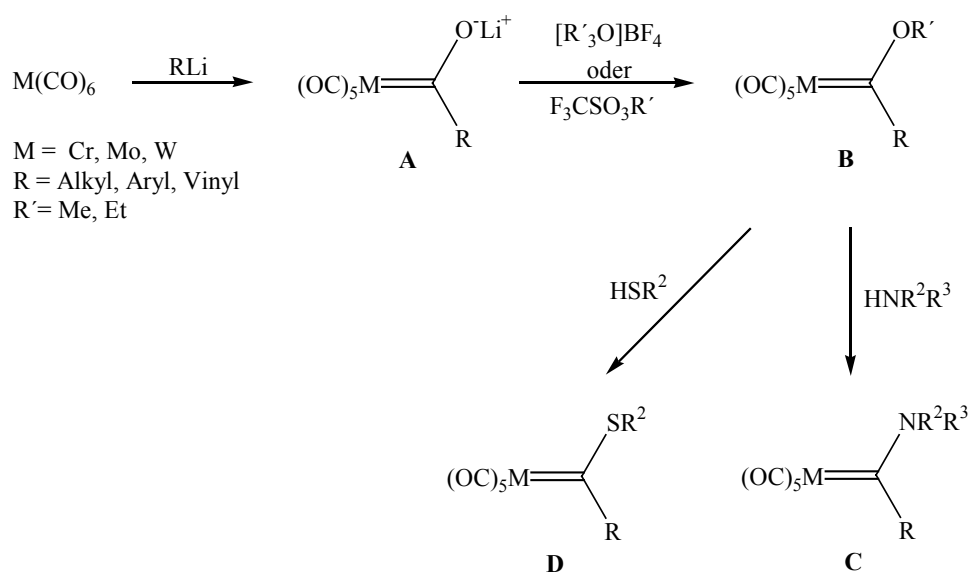


Abb. B 3: *Fischer-Route*

⁵² R. Aumann, E.O. Fischer, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 900.

⁵³ M.F. Semmelhack, G.R. Lee, *Organometallics* **1987**, 6, 1839.

⁵⁴ R.G. Pearson, *J. Am.Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533.

Zur Synthese optisch aktiver Carbenkomplexe,⁵⁵ die in der Heteroatom-Seitenkette chirale Alkoxysubstituenten wie Zucker oder Terpene tragen, ist eine Modifizierung der *Fischer*-Route notwendig. Bei dieser wird das gebildete Acylmetallat (**A**) mit Tetramethylammoniumbromid zum entsprechenden Ammoniumsalz (**E**) umgesetzt (Abb. B 4), welches sich durch eine hohe Stabilität und eine gute Lagerungsfähigkeit auszeichnet. Durch Reaktion mit Acetylbromid oder Pivaloylchlorid entstehen hochreaktive Acyloxycarbenkomplexe,⁵⁶ die mit chiralen Alkoholen unter milden Bedingungen zu entsprechend modifizierten Alkoxy-carbenkomplexen reagieren.

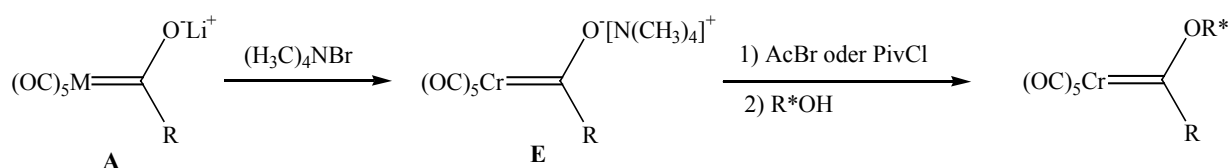


Abb. B 4: Modifizierte *Fischer*-Route

Soll eine *C*-Glycosidierung⁵⁷ erfolgen, so muss die *Semmelhack-Hegedus*-Route,⁵³ die man auch als Dianion-Route⁵⁸ bezeichnet, herangezogen werden (Abb. B 5).

Bei dieser wird Hexacarbonylchrom(0) bzw. Hexacarbonylwolfram(0) mit Kaliumnaphthalid, elementarem Kalium oder bevorzugt C_8K zum entsprechenden Carbonylmetallatdianion (**F**) reduziert (Abb. B 5). Durch Umsetzung des Dikaliumpentacarbonylmetallats(-II) (**F**) mit einem Carbonsäurechlorid^{53,58d} und anschließender Alkylierung erhält man Alkoxy-carbenkomplexe. Bei der Reaktion mit Carbonsäureamiden^{58e} muss nachfolgend eine Desoxygenierung mit Trimethylsilylchlorid durchgeführt werden, um zu den gewünschten Aminocarbenkomplexen zu gelangen. Diese Methode verläuft komplementär zur zuvor beschriebenen *Fischer*-Route, da hier zunächst ein Nucleophil synthetisiert wird, welches dann mit elektrophilen Reaktionspartnern reagiert.

⁵⁵ a) J. Barluenga, J.M. Montserrat, J. Flórez, S. García-Granda, E. Martín, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 236; b) K.H. Dötz, C. Stinner, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 1751; c) E. Janes, K.H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *622*, 251.

⁵⁶ a) E.O. Fischer, T. Selmayr, F.R. Kreißl, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2947; b) B.C. Söderberg, L.S. Hegedus, *Organometallics* **1990**, *9*, 3113.

⁵⁷ a) K.H. Dötz, W. Straub, R. Ehlenz, K. Peseke, R. Meisel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2023; b) K.H. Dötz, R. Ehlenz, W. Straub, J.C. Weber, K. Airola, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *91*, 548; c) K.H. Dötz, W.-C. Haase, M. Klumpe, M. Nieger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1217; d) R. Ehlenz, M. Nieger, K. Airola, K.H. Dötz, *J. Carbohydr. Chem.* **1997**, *16*, 1305; e) K.H. Dötz, M. Klumpe, M. Nieger, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 691; e) G. Bühler, M.C. Feiters, R.J.M. Nolte, K.H. Dötz, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2599.

⁵⁸ a) K. Öfele, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 1032; b) C.W. Rees, E. von Angerer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 420; c) R. Imwinkelried, L.S. Hegedus, *Organometallics* **1988**, *7*, 702; d) M.A. Schwindt, T. Lejon, L.S. Hegedus, *Organometallics* **1990**, *9*, 2814; e) M.A. Schwindt, J.R. Miller, L.S. Hegedus, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *413*, 143.

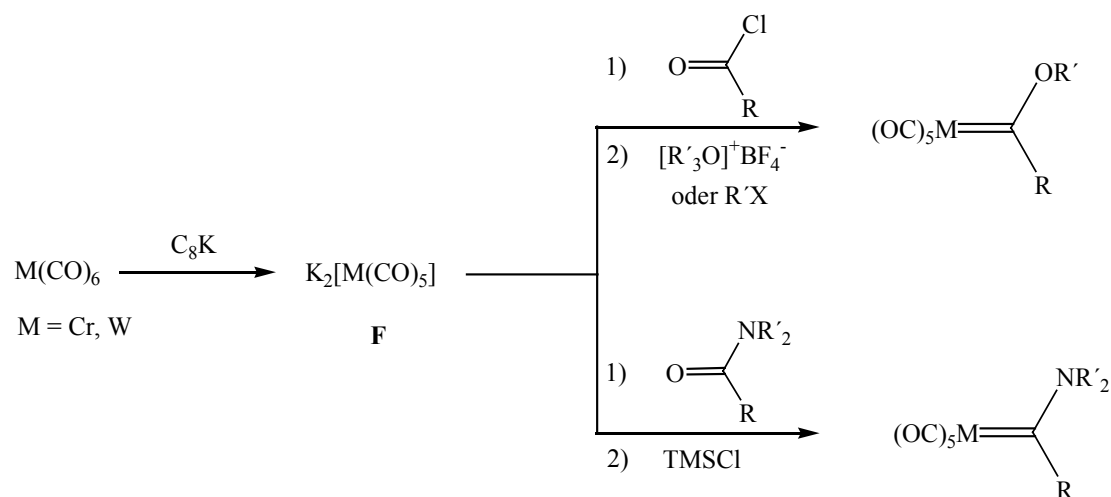


Abb. B 5: *Semmelhack-Hegedus-Route*

2.2 Reaktivität von *Fischer-Carbenkomplexen*

Da das Carbenkohlenstoffatom ein schlechterer π -Akzeptor und/oder ein besserer σ -Donor als ein Carbonylligand ist, weist es – bedingt durch die elektronenziehenden Eigenschaften des Metalls – einen elektrophilen Charakter auf. Im Einklang mit der Elektrophilie des Carbenkohlenstoffatoms steht sein Dipolmoment von 4 Debye, dessen Richtung eine positive Partialladung des Carbenkohlenstoffatoms anzeigt, und seine signifikante Tieffeldverschiebung im ^{13}C -NMR. So erscheinen die Signale koordinierter Carbenkohlenstoffatome in *Fischer-Alkoxy-Carbenkomplexen* in einem Bereich von $\delta = 310$ bis $\delta = 360$, in welchem auch Carbeniumionen vorzufinden sind (z.B. Me_3C^+ $\delta = 336$).

Der elektronenziehende Charakter des Metalls kann durch Ligandenaustauschprozesse (**A**), z.B. der Substitution von Carbonylliganden durch Phosphan- oder Cyanoliganden, modifiziert werden (Abb. B 6). Nucleophile greifen bevorzugt am Carbenkohlenstoffatom an (**B**). Ein Beispiel hierfür ist die Aminolyse von Alkoxy-carbenkomplexen (siehe Abb. B 3), die einen Syntheszugang zu Aminocarbenkomplexen darstellt. Elektrophile reagieren hingegen bevorzugt mit dem benachbarten Heteroatom (**C**), was zur Darstellung von Carbinkomplexen⁵⁹ genutzt wird. Wie schon erwähnt, ist die α -CH-Acidität einer benachbarten Methylgruppe beträchtlich erhöht, so dass eine Deprotonierung mit starken Basen möglich ist (**D**). Auf diese Weise werden stabilisierte Carbenmetall-Anionen gebildet,

⁵⁹ a) E.O. Fischer, G. Kreis, C.G. Kreiter, G. Huttner, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 618; b) E.O. Fischer, *Angew. Chem.* **1974**, *47*, 89.

die als nucleophile Acylanion-Äquivalente bzw. Enolat-Analoga reagieren können. Dies ermöglicht z.B. die Durchführung von Aldolreaktionen,⁴⁶ die den Zugang zu α,β -ungesättigten Carbenkomplexen erschließen.

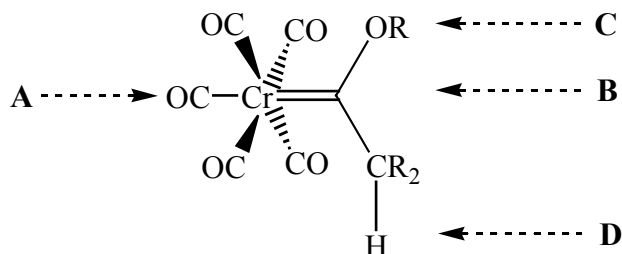


Abb. B 6: Reaktivität von *Fischer*-Carbenkomplexen

2.3 Reaktionen von *Fischer*-Carbenkomplexen

Die zahlreichen Reaktivitätsmuster von *Fischer*-Carbenkomplexen eröffnen eine Vielzahl von Einsatzmöglichkeiten in der organischen Synthese. Neben der eher konventionellen Chemie, die am Liganden betrieben werden kann, hat wesentlich zur steigenden Popularität der *Fischer*-Carbenkomplexe beigetragen, dass mit ihrer Hilfe in der Koordinationssphäre des Metalls leicht die verschiedensten Carbo- und Heterocyclen aufgebaut werden können. Dabei werden einerseits Reaktionspartner vorkoordiniert, d.h. das Metall agiert im Sinne eines Templats und der C-C-verknüpfende Schritt erfolgt in der Koordinationssphäre des Metalls, andererseits werden reaktive Intermediate durch die Koordination stabilisiert. Freie Carbene werden somit als Intermediate in Reaktionen eines *Fischer*-Carbenkomplexes nicht beobachtet.

2.3.1 Ligandenzentrierte Reaktionen

Die in der Elektrophilie des Carbenkohlenstoffatoms begründete α -CH-Acidität lässt sich in Alkylierungsreaktionen⁶⁰ und bei Aldolkondensationen⁴⁶ ausnutzen (Abb. B 7).

⁶⁰ S.R. Amin, S.S. Sawant, V.G. Puranik, A. Srakar, *Organometallics* **1995**, *14*, 3617.

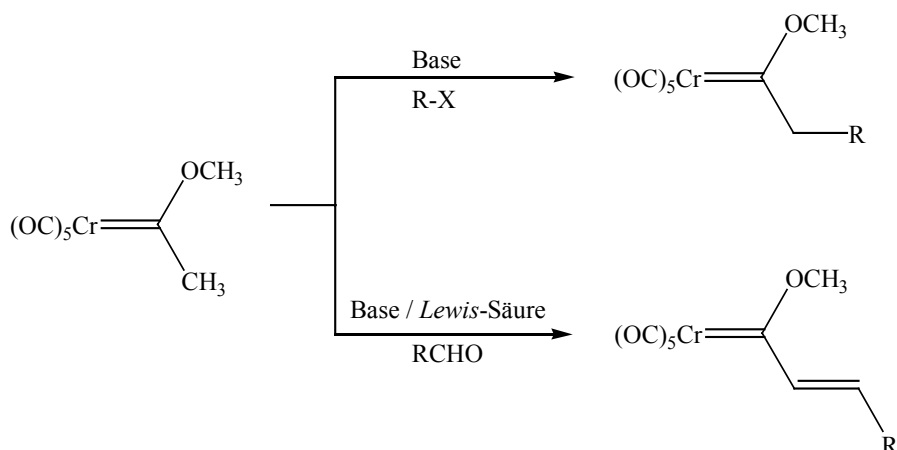


Abb. B 7: Alkylierungsreaktion und Aldolkondensation mit dem Pentacarbonyl[methoxy(methyl)carben]-chrom(0)-Komplex

Die dadurch zugänglichen α,β -ungesättigten Carbenkomplexe können als Dienophile in *Diels-Alder*-Reaktionen⁴⁸ oder als Akzeptoren in *Michael*-Additionen⁴⁷ fungieren (Abb. B 8), wobei auf letztere Reaktion in Kapitel 3 näher eingegangen wird.

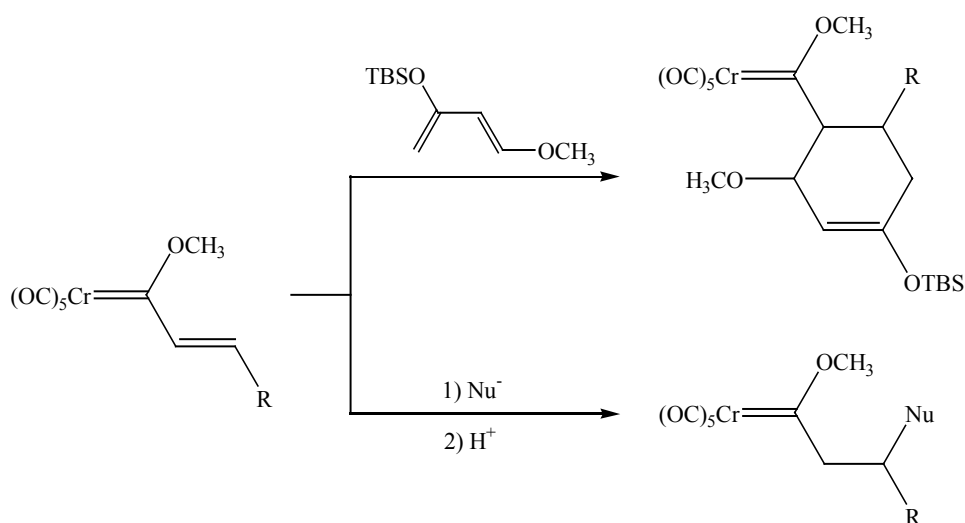


Abb. B 8: *Diels-Alder*-Reaktion und *Michael*-Addition mit α,β -ungesättigten Carbenkomplexen

Durch eine oxidative Spaltung der Metall-Carben-Bindung, bei der sich vor allem Cer(IV)-Reagenzien^{35b,61} bewährt haben, gelangt man zu Carbonsäurederivaten⁶² (Abb. B 9).

⁶¹ a) C.P. Casey, W.R. Brunsvold, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 102, 175; b) K.H. Dötz, B. Fügen-Köster, D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 182, 489.

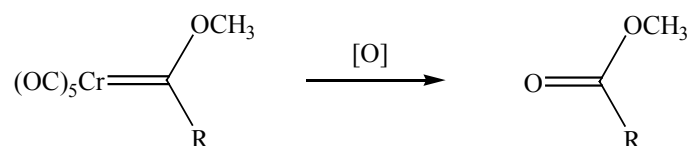


Abb. B 9: Oxidation eines Pentacarbonyl[alkyl(methoxy)carben]chrom(0)-Komplexes

Eine Überführung in die entsprechende Methylenverbindung ist über die Hydrogenolyse der Metall-Carben-Bindung unter Wasserstoffdruck möglich.⁶³

K.H. Dötz und J.M. Moretó entdeckten unabhängig voneinander, dass 1-(Allylamino)alkynylidenchrom- und -wolframkomplexe schon bei Raumtemperatur mit Octacarbonyldicobalt eine *Pauson-Khand*-Reaktion eingehen (Abb. B 10).^{64,65}

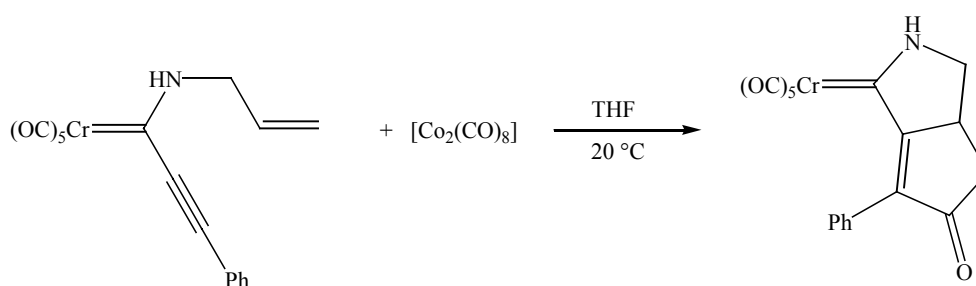


Abb. B 10: Intramolekulare *Pauson-Khand*-Reaktion

2.3.2 Metallzentrierte Reaktionen

Ein Beispiel für templatgesteuerte Reaktionen ist die Insertion von Alkinen in die Metall-Carben-Bindung (Abb. B 11).

⁶² A.M. Lluch, L. Jordi, F. Sánchez-Baeza, S. Ricart, F. Camps, A. Messeguer, J.M. Moretó, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 3021.

⁶³ a) C.P. Casey, S.M. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1651; b) W.D. Wulff, D.C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6726.

⁶⁴ a) F. Camps, J.M. Moretó, S. Ricart, J.M. Viñas, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1540; b) K.H. Dötz, C. Christoffers, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 426, C58.

⁶⁵ Übersichten: a) P.L. Pauson, *Tetrahedron* **1985**, 41, 5855; b) N.E. Schore, *Org. React.* **1991**, 40, 1; c) N.E. Schore in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson (Ed.), Pergamon Press, Oxford, **1995**, Band 12, S. 703.

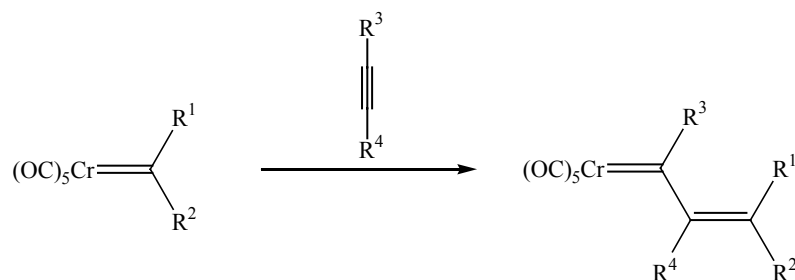


Abb. B 11: Alkin-Insertion

Diese kann sich mehrfach wiederholen, was letztendlich zu Alkinoligomeren bzw. -polymeren führt.⁶⁶ Daran können sich unterschiedliche Folgereaktionen anschließen. Eine der Zwischenstufen kann cyclisieren, und die Insertion eines Carbonylliganden kann erfolgen, was nach einer reduktiven Eliminierung des Metallkomplexfragments ein organisches Produkt liefert.

Bei Pentacarbonyl[alkenyl- und -phenylcarben]chrom(0)-Komplexen sind für alle Arten von Folgereaktionen nach der ersten Alkin-Insertion Beispiele bekannt. Diese lassen sich als formale $[k+m+n]$ -Cycloadditionen klassifizieren, wobei k , m und n die Zahl der Atome aus dem Carbenliganden k , dem Alkin m und dem Carbonylliganden n bezeichnen, die den Ring des Produkts bilden.

Das bekannteste Beispiel hierfür ist die Benzanellierung, bei der es sich um eine formale $[3+2+1]$ -Cycloaddition handelt. Im Jahr 1975 wurde von *K.H. Dötz*⁶⁷ erstmals über eine $[3+2+1]$ -Benzanellierung durch die formale Cycloaddition des Pentacarbonyl[methoxy-(phenyl)carben]chrom(0)-Komplexes an Diphenylethin berichtet (Abb. B 12).

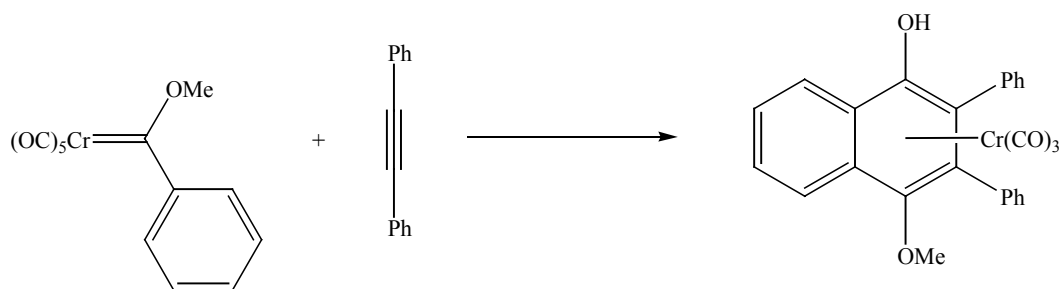


Abb. B 12: [3+2+1]-Benzanellierung

⁶⁶ a) T.J. Katz, S.J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 422; b) R. Schlund, R.R. Schrock, W.E. Crowe, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8004.

⁶⁷ a) K.H. Dötz, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 672; b) K.H. Dötz, R. Dietz, A. von Imhof, H. Lorenz, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 2033; c) K.H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *140*, 177; d) K.H. Dötz, J. Stendel jr. in *Modern Arene Chemistry*, D. Astruc (Ed.), VCH, Weinheim, **2002**, 250.

Auch Heteroarylcarbenkomplexe mit Furan-,^{68,69,70} Thiophen-,^{69,70d,e} Pyrrol-^{70b,71} und Pyrazolresten⁷² gehen [3+2+1]-Benzanellierungen ein. An ihre Grenzen stößt die Reaktion erst dann, wenn unter den Standardbedingungen der Ferrocenylcarbenkomplex mit Tolan umgesetzt wird. *K.H. Dötz* isolierte dabei ausschließlich das Furanderivat (Abb. B 13).⁷³

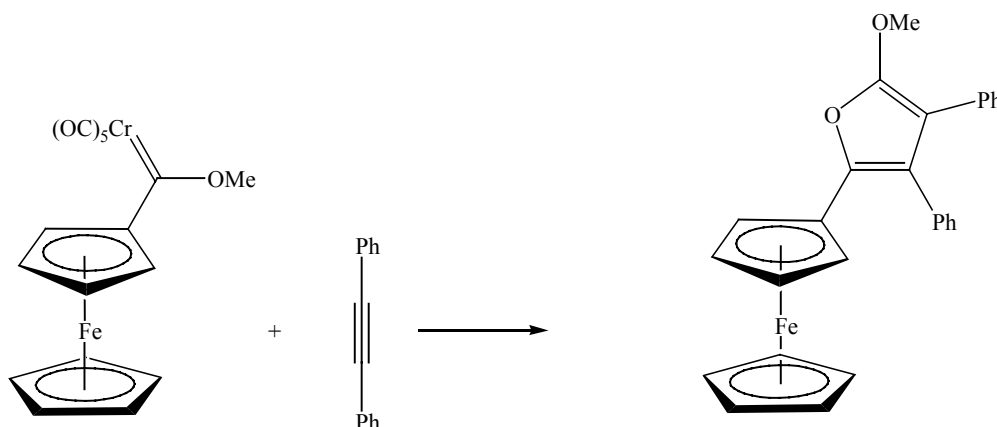


Abb. B 13: Bildung des Furanderivates anstelle einer [3+2+1]-Benzanellierung

Furane dieses Typs, die sich üblicherweise eher aus Eisen- und Cobaltcarbenkomplexen mit Alkinen bilden,⁷⁴ wurden zum Teil auch bei anderen [3+2+1]-Benzanellierungs-Reaktionen als Haupt- oder Nebenprodukte beobachtet.^{67c,68,75} Das alkoxy-substituierte Kohlenstoffatom stammt dabei aus einem Carbonylliganden.⁶⁸

In Anbetracht des breiten Synthesepotentials der [3+2+1]-Benzanellierung ist es nicht verwunderlich, dass sie auch in Schlüsselschritten zahlreicher Naturstoffsynthesen angewendet wurde. Repräsentative Beispiele sind die elegante Synthese der Vitamine E und

⁶⁸ J.S. McCallum, F.-A. Kunng, S.R. Gilbertson, W.D. Wulff, *Organometallics* **1988**, 7, 2346.

⁶⁹ K.H. Dötz, R. Dietz, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 2517.

⁷⁰ a) A. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5823; b) A. Yamashita, T.A. Scahill, C.G. Chichester, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 1159; c) G.A. Peterson, F.-A. Kunng, J.S. McCallum, W.D. Wulff, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 1381; d) W.D. Wulff, J.S. McCallum, F.-A. Kunng, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7419; e) A. Yamashita, J.M. Timko, W. Watt, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 2513; f) A. Yamashita, A. Toy, W. Watt, C.R. Muchmore, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 3403; g) J.P.A. Harrity, W.J. Kerr, D. Middlemiss, *Tetrahedron* **1993**, 49, 2995; h) J.P.A. Harrity, W.J. Kerr, D. Middlemiss, *Tetrahedron* **1993**, 49, 5565.

⁷¹ a) A. Yamashita, T.A. Scahill, A. Toy, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 2969; b) W.E. Bauta, W.D. Wulff, S.F. Pavkovic, E.J. Zaluzec, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 3249.

⁷² a) E.O. Fischer, F.R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 35, C47; b) K.S. Chan, W.D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5229.

⁷³ K.H. Dötz, R. Dietz, D. Neugebauer, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 1486.

⁷⁴ a) M.F. Semmelhack, J. Park, *Organometallics* **1986**, 2550; b) W.D. Wulff, S.R. Gilbertson, J.P. Springer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 520.

⁷⁵ a) W.D. Wulff, P.-C. Tang, K.-S. Chang, J.S. McCallum, D.C. Yang, S.R. Gilbertson, *Tetrahedron* **1985**, 41, 5813; b) A. Yamashita, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 5915; c) K.S. Chan, G.A. Peterson, T.A. Brandvold, K.L. Faron, C.A. Challener, C. Hyldahl, W.D. Wulff, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 334, 9; d) W.D. Wulff, B.M. Bax, T.A. Brandvold, K.S. Chan, A.M. Gilbert, R.P. Hsung, J. Mitchell, J. Clardy, *Organometallics* **1994**, 13, 102.

K,⁷⁶ von Daunomycin,⁷⁷ Desoxyfrenolycin,⁷⁸ 1-*O*-Methyldefucogilvocarin V,⁷⁹ Khellin⁸⁰ und Fredericamycin A⁸¹.

Die meisten Alkenylcarbenkomplexe reagieren mit Alkinen nach dem gleichen Prinzip wie Arylcarbenchromkomplexe, d.h. sie liefern die entsprechenden Hydrochinonmonoether.^{69,82} 1-Amino(aryl)carben- und 1-Aminoalkenylidenkomplexe reagieren mit symmetrisch substituierten Alkinen in einer formalen [3+2]-Cycloaddition.^{70f,75b,83}

Ein weiteres Beispiel für metallzentrierte Reaktionen von *Fischer*-Carbenkomplexen ist die Umsetzung von Alkenylcarbenkomplexen mit überwiegend Akzeptor-substituierten Alkenen. Diese eröffnet den Zugang zu Cyclopropanderivaten, die vorzugsweise über eine formale [2+1]-Cycloaddition gebildet werden.^{32g,84} Die gebildeten Alkenylcyclopropane können sich anschließend zu Cyclopenten umlagern (Abb. B 14).⁸⁵ Je nach Alkenylcarbenkomplex erfolgt die Umlagerung schon bei relativ niedrigen Temperaturen und diastereoselektiv.⁸⁶

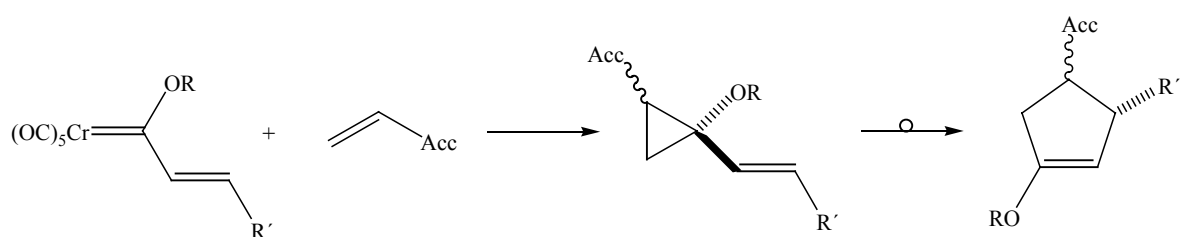


Abb. B 14: Cyclopropanierung und anschließende Umlagerung mit elektronenarmen Alkenen

Auch elektronenreiche Diene reagieren mit Alkenylcarbenkomplexen in einer formalen [2+1]-Cycloaddition. Die gebildeten *cis*-Dialkenylcyclopropane ergeben jedoch durch eine

⁷⁶ a) K.H. Dötz, I. Pruskil, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 209, C4; b) K.H. Dötz, I. Pruskil, J. Mühlemeier, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 1278; c) K.H. Dötz, W. Kuhn, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 750.

⁷⁷ a) W.D. Wulff, P.-C. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 434; b) K.H. Dötz, M. Popall, *Tetrahedron* **1985**, 41, 5797; c) K.H. Dötz, M. Popall, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1220; d) W.D. Wulff, Y.-C. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2312.

⁷⁸ M.F. Semmelhack, J.J. Bozell, T. Sato, W. Wulff, E. Spiess, A. Zask, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5850.

⁷⁹ K.A. Parker, C.A. Coburn, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 1666.

⁸⁰ A. Yamashita, A. Toy, T.A. Scahill, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 3625.

⁸¹ D.L. Boger, O. Hüter, K. Mbiya, M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11839.

⁸² a) M.F. Semmelhack, *Pure Appl. Chem.* **1981**, 53, 2379; b) K.H. Dötz, W. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 252, C78.

⁸³ D.B. Grotjahn, F.E.K. Kroll, T. Schäfer, K. Harms, K.H. Dötz, *Organometallics* **1992**, 11, 298.

⁸⁴ a) E.O. Fischer, K.H. Dötz, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 1273; b) K.H. Dötz, E.O. Fischer, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 1356; c) E.O. Fischer, K.H. Dötz, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 3966.

⁸⁵ a) A. Wienand, H.-U. Reißig, *Organometallics* **1990**, 9, 3133; b) A. Wienand, H.-U. Reißig, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 957; c) M. Hoffmann, H.-U. Reißig, *Synlett* **1995**, 625.

⁸⁶ J. Barluenga, M. Tomás, A. Ballesteros, J. Santamaría, C. Brillet, S. García-Granda, A. Pinera-Nicolas, J.T. Vázquez, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4516.

sich unmittelbar anschließende [3+3]-sigmatrope Umlagerung Cycloheptadiene.^{84,85,87} Donor-Akzeptor-substituierte Diene cocyclisieren mit Alkenylcarbenkomplexen unter Bildung von Cyclopenten.⁸⁷ Die Umsetzung mit Aminobutadienen und Aza-1,3-dienen liefert überwiegend Aminocycloheptadiene⁸⁸ bzw. 2-Azacyclohepta-1,3-diene^{32n,89}.

3. Michael-Additionsreaktionen

3.1 Michael-Additionen in der organischen Chemie

Die *Michael-Addition*⁹⁰ ist eine der vielseitigsten Methoden zur Knüpfung von C-C-Bindungen.²³ Dabei handelt es sich um die konjugierte Addition eines Nucleophils an eine α,β -ungesättigte Carbonylverbindung (Abb. B 15).

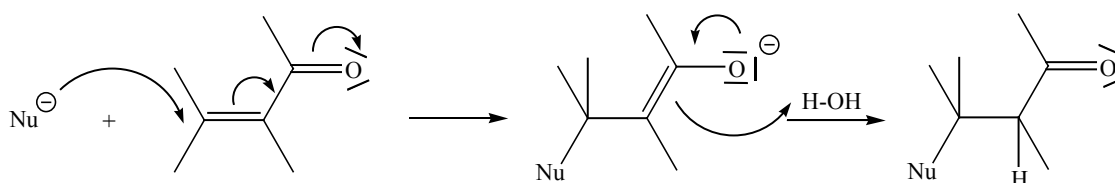


Abb. B 15: Die 1,4-Addition eines Nucleophils an eine α,β -ungesättigte Carbonylverbindung

Diese weist einerseits an der Carbonylgruppe ein „hartes“, andererseits an der β -Position ein „weiches“ elektrophiles Zentrum auf. Da eine 1,4-Addition des Nucleophils angestrebt wird, werden zumeist „weiche“ Nucleophile wie Enolate und Cuprate addiert (HSAB-Prinzip⁹¹). Aus energetischen Gründen werden jedoch Ketoenolate nur sehr selten eingesetzt. Entweder müssen diese aktiviert werden, was häufig durch Überführung in Hydrazone⁹² ermöglicht wird, oder der *Michael-Akzeptor* muss aktiviert werden. Ein Beispiel für letzteres ist die

⁸⁷ a) M. Hoffmann, M. Buchert, H.-U. Reißig, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 281; b) M. Hoffmann, M. Buchert, H.-U. Reißig, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 876.

⁸⁸ a) J. Barluenga, F. Aznar, C. Valdés, A. Martín, S. García-Granda, E. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4403; b) J. Barluenga, F. Aznar, A. Martín, J.T. Vázquez, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9419.

⁸⁹ J. Barluenga, M. Tomás, A. Ballesteros, J. Santamaría, R.J. Carbajo, F. López-Ortiz, S. García-Granda, P. Pertierra, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 88.

⁹⁰ a) A. Michael, *J. Prakt. Chem.* **1887**, *35*, 349; b) A. Michael, *Am. Chem. J.* **1887**, *9*, 115.

⁹¹ I. Fleming in *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, VCH, Weinheim, **1979**, 41.

⁹² a) D. Enders, K. Papadopoulos, B.E.M. Rendenbach, R. Appel, F. Knochl, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3491; b) D. Enders, B.E.M. Rendenbach, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 2235.

Umwandlung einer Esterfunktion in Thioamide,⁹³ aktivierte Thioester,⁹⁴ Dithioniumionen,⁹⁵ aktivierte Oxazoline⁹⁶ oder aktivierte Acyloxazolidinone⁹⁷.

Die wichtigste Nebenreaktion ist die 1,2-Addition an die Carbonyl-Doppelbindung. Generell ist sie der kinetisch favorisierte Prozess. Da die 1,2-Addition jedoch reversibel ist, kann das thermodynamische Gleichgewicht bei höheren Temperaturen zu Gunsten des 1,4-Addukts verschoben werden. Die Optimierung der Regiochemie erfolgt allerdings auf Kosten der kinetischen Stereokontrolle.

Bei der Durchführung einer asymmetrischen *Michael*-Addition werden die beobachteten Selektivitäten von teilweise sehr komplexen Faktoren beeinflusst.^{23a,98}

Die Diastereoselektivität bei der Addition von Metall-Enolaten an elektronenarme Alkene wird stark von den Eigenschaften des Lösungsmittels,⁹⁹ der Geometrie des Enolats^{97,100} und des *Michael*-Akzeptors¹⁰¹ sowie dem Enolat-Gegenion¹⁰² beeinflusst. Weitgehend unbeeinflusst ist sie hingegen von der Konfiguration von Amid-enolaten,¹⁰³ Enolsilanen und Silylketenacetalen¹⁰⁴.

Bereits bei der einfachen Diastereoselektivität lassen sich vier Fälle unterscheiden, da sowohl das Enolat als auch die α,β -ungesättigte Carbonylverbindung in der *E*- oder in der *Z*-Form vorliegen können.

Bei kinetisch kontrollierten *Michael*-Reaktionen kann die beobachtete Selektivität durch eine Betrachtung der Übergangszustände erklärt werden. Reagiert beispielsweise ein *Z*-Enolat mit einem *E*-Akzeptor, so lassen sich zwei gestaffelte Übergangszustände formulieren, in denen das Metallion chelatartig gebunden ist (Abb. B 16). Der obere Übergangszustand, der zum *syn*-Produkt führen würde, ist energetisch ungünstiger, da es zu einer sterischen Hinderung

⁹³ Y. Tamaru, T. Harada, Z. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1316.

⁹⁴ S. Kobayashi, M. Tamura, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1988**, 91.

⁹⁵ a) Y. Hashimoto, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1986**, 1623; b) Y. Hashimoto, H. Sugmi, T. Okauchi, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1987**, 1691; c) Y. Hashimoto, H. Sugmi, T. Okauchi, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1987**, 1695.

⁹⁶ F. Michelon, A. Pouilhes, N. Van Bac, N. Langlois, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1743.

⁹⁷ E.J. Corey, I.N. Houpis, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2421.

⁹⁸ C.H. Heathcock in *Modern Synthetic Methods*, R. Scheffold (Ed.) **1992**, VCH, Basel, S. 1.

⁹⁹ H.G. Schmalz in *Comprehensive Organic Synthesis*, B.M. Trost, I. Fleming (Ed.), Pergamon, New York, **1991**, Band 4, S. 199.

¹⁰⁰ a) C.J.V. Scanio, R.M. Starrett, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1539; b) M. Yamaguchi, M. Tsukamoto, S. Tanaka, I. Hirao, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 5661; c) M. Yamaguchi, M. Tsukamoto, S. Tanaka, I. Hirao, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1723.

¹⁰¹ a) R. Haener, T. Laube, D. Seebach, *Chimia* **1984**, *38*, 255; b) E.J. Corey, R.T. Peterson, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5025.

¹⁰² a) D.A. Oare, M.A. Henderson, M.A. Sanner, C.H. Heathcock, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 132; b) L. Viteva, Y. Stefanovsky, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5649.

¹⁰³ a) C.H. Heathcock, M.A. Henderson, D.A. Oare, M.A. Sanner, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3019; b) M. Yamaguchi, K. Hasebe, S. Tanaka, T. Minami, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 959.

¹⁰⁴ a) C.H. Heathcock, M.H. Norman, D.E. Uehling, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2797; b) C.H. Heathcock, D.E. Uehling, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 279.

zwischen den Resten R^1 und R^2 kommen kann. Obwohl einige Veröffentlichungen Beispiele für *Michael*-Additionen liefern, die eine *syn*-Diastereoselektivität aufweisen,^{101b,102b,105} laufen die meisten 1,4-Additionen mit hoher *anti*-Diastereoselektivität ab^{92a,106,107}. Dabei wird die beobachtete Selektivität stark von der Größe der betreffenden Reste beeinflusst.

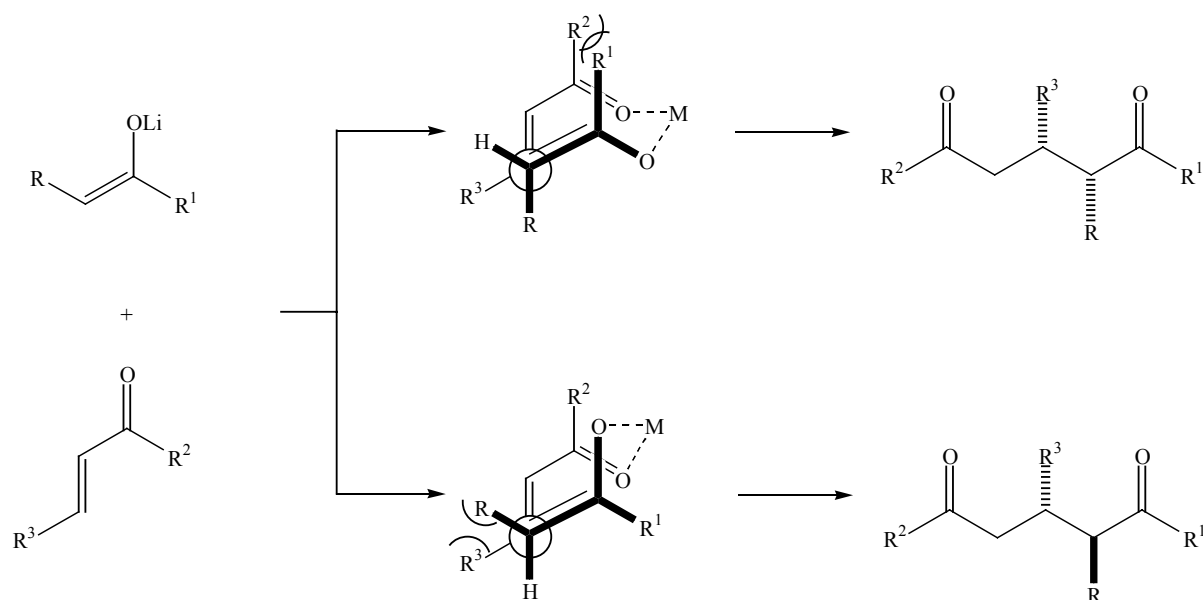


Abb. B 16: Darstellung der Übergangszustände

Im Gegensatz dazu weisen die 1,4-Additionen an *Fischer*-Alkenylcarbenkomplexe, auf die in Kapitel B. 3.2 eingegangen wird, bis auf wenige Ausnahmen eine hohe *syn*-Selektivität auf (siehe Abb. B 31).

Werden darüber hinaus chirale Substrate oder chirale Reaktionsmedien eingesetzt, so ist eine Differenzierung in der Enantioselektivität möglich,^{23c,31c,97,99,107,108} wodurch die *Michael*-Reaktion zu einem wichtigen Hilfsmittel für die Naturstoffsynthese wird. So ermöglichen intramolekulare Varianten den schnellen Aufbau polycyclischer Verbindungen.^{109,110}

¹⁰⁵ S.J. Blarer, W.B. Schweizer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1982**, 65, 1637.

¹⁰⁶ Beispiele: a) J. Mulzer, A. Chucholowski, O. Lammer, I. Jibril, G. Huttner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 869; b) J. Bertrand, L. Gorrichon, P. Maroni, *Tetrahedron* **1984**, 40, 4127; c) R.W. Stevens, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1985**, 855.

¹⁰⁷ A. Tatsukawa, M. Dan, M. Ohbatake, K. Kawatake, T. Fukata, E. Wada, S. Kanemasa, S. Kakei, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 4221.

¹⁰⁸ a) M. Yamaguchi, T. Shiraishi, M. Hiram, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1243; b) S. Hanessian, A. Gomtsyan, A. Payne, Y. Hervé, S. Beaudoin, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5032.

¹⁰⁹ M. Ihara, K. Fukumoto, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1059.

¹¹⁰ R.D. Little, M.R. Masjedizadeh, O. Wallquist, J.I. McLoughlin, *Org. React.* **1995**, 47, 315.

3.1.1 Die *Michael*-Addition zur Synthese von Rotaxanen

F. Vögtle nutzte die 1,4-Addition zur Synthese von [2]Rotaxanen (Abb. B 17).¹¹¹ Er setzte dabei Tritylphenolat- oder Tritylthiophenolat-Anionen mit verschiedenen *Michael*-Akzeptoren um, bei denen es sich um Derivate der Acrylsäure und der Propiolsäure handelte. Ziel der Synthese war es, zu Rotaxanen mit konjugierten funktionellen Gruppen in den Achsen zu gelangen. Als Ring wurde ein Tetralactam verwendet.

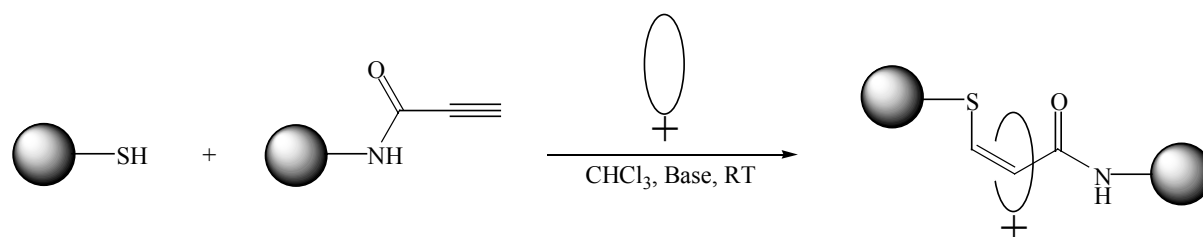


Abb. B 17: Synthese eines [2]Rotaxans mittels 1,4-Addition

Bei der Reaktion wird der Templat-Effekt des Anions ausgenutzt, der auf einer Präorganisation der Reaktanden durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen beruht. Da alle Reaktionen ähnliche Diastereomerenverhältnisse ergaben wie die Umsetzungen ohne Ring, scheint dieser keinen signifikanten sterischen Einfluss auf das *E/Z*-Verhältnis auszuüben.

3.1.2 Die *Michael*-Addition an kohlenhydratfunktionalisierte α,β -ungesättigte Ester

Zur Synthese von polyhydroxylierten Piperidin-Alkaloiden führte D.D. Dhavale eine intramolekulare *Michael*-Addition von Benzylamin an D-Glucofuranose-funktionalisierte α,β -ungesättigte Ester durch.¹¹² Daraus resultierte ein diastereomeres Gemisch von β -Aminoestern mit D-Gluco- oder L-Idokonfiguration am Kohlenstoffatom C-5. Die Diastereoselektivität konnte dahingehend beeinflusst werden, dass unter kinetisch kontrollierten Bedingungen mit Lithium-*N*-Benzylamid als *Michael*-Donor ausschließlich das L-Ido-Isomer gebildet wurde (Abb. B 18).

¹¹¹ C. Reuter, F. Vögtle, *Org. Lett.* **2000**, 2, 593.

¹¹² N.T. Patil, J.N. Tilekar, D.D. Dhavale, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 1065.

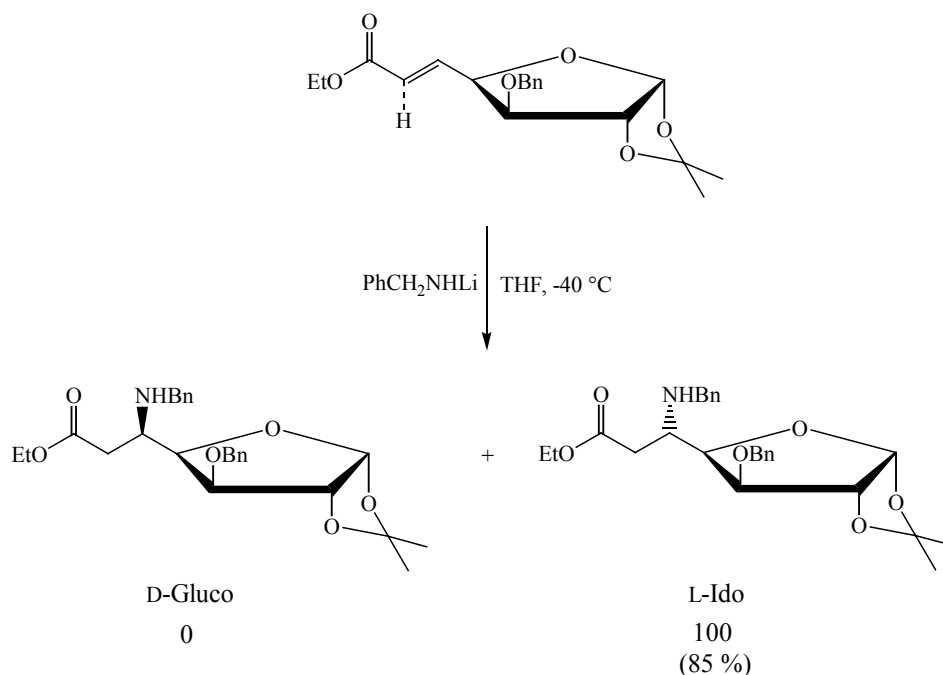


Abb. B 18: Stereoselektive *Michael*-Addition an D-Glucose-funktionalisierte α,β -ungesättigte Ester

Auch *R.P. Tripathi* führte stereoselektive konjugierte Addition von Aminen an kohlenhydratfunktionalisierte α,β -ungesättigte Ester durch.¹¹³

Diastereoselektive 1,4-Additionen gelangen *K. Tadano* bei der Addition von Organocupraten an 4-*O*- und 6-*O*-Crotonylderivate von Methyl- α -D-glucopyranosiden. Die erhaltenen 1,4-Addukte wiesen eine entgegengesetzte Konfiguration am β -Kohlenstoffatom des gebildeten Butansäureesters auf (Abb. B 19).¹¹⁴

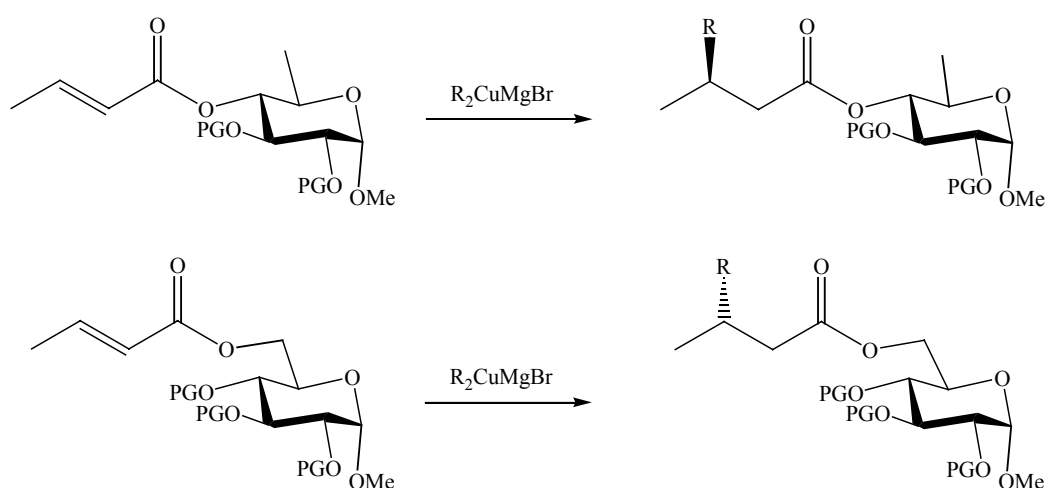


Abb. B 19: Stereoselektive *Michael*-Addition an Crotonylderivate von Methyl- α -D-glucopyranosiden

¹¹³ A.R. Khan, R.P. Tripathi, V.K. Tiwari, R.C. Mishra, V.J.M. Reddy, J.K. Saxena, *J. Carbohydr. Chem.* **2002**, 21, 591.

¹¹⁴ K. Totani, T. Nagatsuka, K. Takao, S. Ohba, K. Tadano, *Org. Lett.* **1999**, 1, 1447.

Die Diastereoselektivität war dabei unabhängig vom verwendeten Cuprat, auch konnte kein Einfluss durch den sterischen Anspruch des β -Substituenten beobachtet werden.

3.2 Michael-Additionen mit Fischer-Carbenkomplexen

3.2.1 Fischer-Carbenkomplexe als Michael-Akzeptoren

3.2.1.1 Die Michael-Addition an Alkynylcarbenkomplexe

3.2.1.1.1 Die Michael-Addition von Stickstoffverbindungen

Die erste Veröffentlichung zur Addition eines sekundärenamins an einen Alkynylcarbenkomplex geht auf *E.O. Fischer* zurück.^{72a} Da neben der 1,4-Addition auch ein 1,2-Angriff am Carbenkohlenstoffatom beobachtet wurde, schlossen sich Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung an.¹¹⁵ Ergebnis dieser Untersuchungen war, dass bei Raumtemperatur ausschließlich das *Michael*-Addukt gebildet wurde, während aus der Umsetzung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ nur das formale Substitutionsprodukt isoliert werden konnte (Abb. B 20).

De Meijere nahm diese Ergebnisse zum Anlass, Untersuchungen an einer großen Zahl unterschiedlich substituierter Alkynylchromcarbenkomplexe mit diversen sekundären Aminen durchzuführen. Dabei konnte er für diesen Reaktionsweg eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten aufdecken.¹¹⁶ So führt die Reaktion bei Raumtemperatur über die Iminiumylid-Zwischenstufe (A)¹¹⁷ in meist quantitativen Ausbeuten zu den *Michael*-Addukten (Abb. B 20).

¹¹⁵ E.O. Fischer, H.J. Kalder, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 131, 57.

¹¹⁶ a) M. Duetsch, F. Stein, R. Lackmann, E. Pohl, R. Herbst-Irmer, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2051; b) F. Stein, M. Duetsch, E. Pohl, R. Herbst-Irmer, A. de Meijere, *Organometallics* **1993**, 12, 2556.

¹¹⁷ a) R. Aumann, P. Hinterding, C. Krüger, R. Goddard, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459, 145; b) R. Pipoh, R. van Eldik, G. Henkel, *Organometallics* **1993**, 12, 2236.

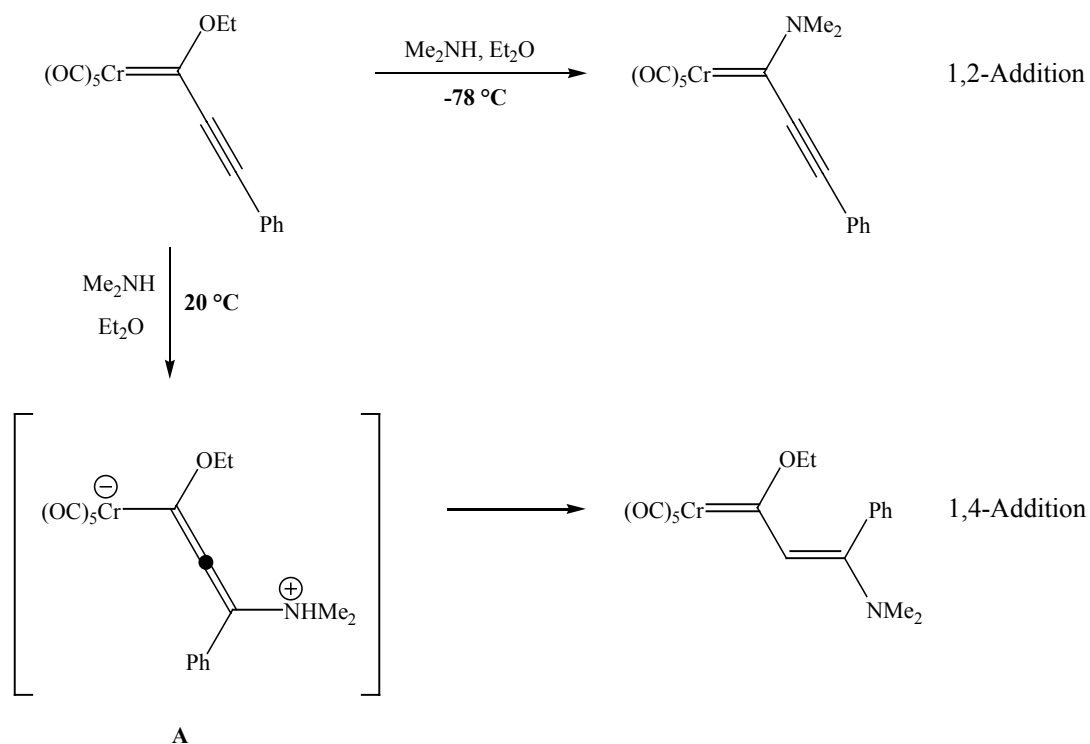


Abb. B 20: Temperaturabhängigkeit der Produktbildung bei der Addition sekundärer Amine

Die Produkte entstehen in der Regel diastereomerenrein als *E*-Isomer, wenn der Rest R nicht zu voluminös und das Amin ein sekundäres ist. Dies liegt darin begründet, dass eine coplanare Anordnung mit einer optimalen Konjugation einschließlich des freien Elektronenpaars am Stickstoff möglich ist. Bei sterisch sehr anspruchsvollen Resten sind die Substituenten an der Aminogruppe aus der Ebene herausgedreht und das *Z*-Isomer wird gebildet (Abb. B 21).

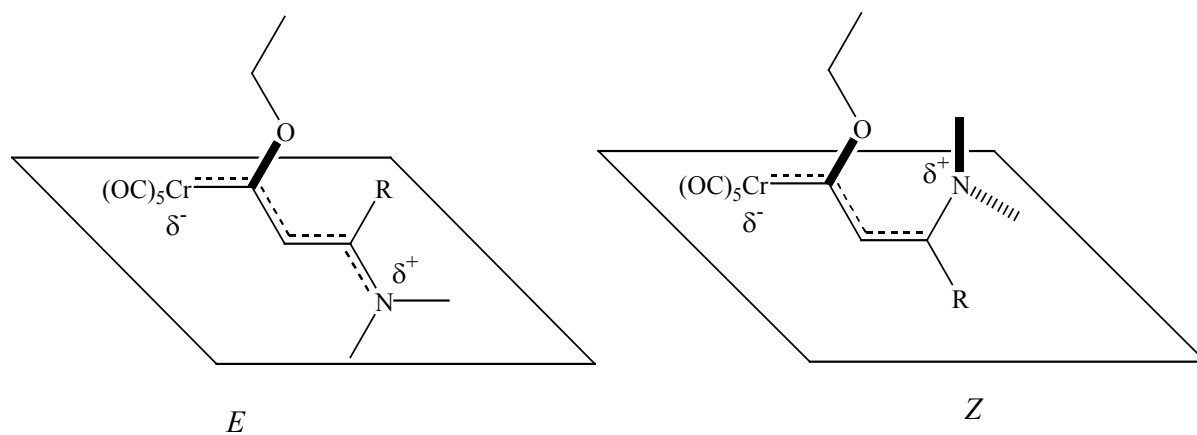


Abb. B 21: Sterische Verhältnisse in *E*- und *Z*-konfigurierten Aminopropenyliidenkomplexen

Wird der Phenylrest im Alkynylcarbenkomplex durch große tertiäre Substituenten ersetzt, stellt sich das Problem, dass schon bei Raumtemperatur Nebenreaktionen auftreten. Um die Bildung des 1,4-Adduktes zu begünstigen, muss nun eine Temperaturerniedrigung erfolgen. Die bei höheren Temperaturen gebildeten Produkte konnten schließlich als die zu den Substitutionsprodukten isomeren Allenylden-Komplexe identifiziert werden.¹¹⁸

Ihre Bildung erfolgt sogar nahezu quantitativ, sobald Alkynylcarbenkomplexe bei niedrigen Temperaturen mit Lithiumamiden umgesetzt werden (Abb. B 22).

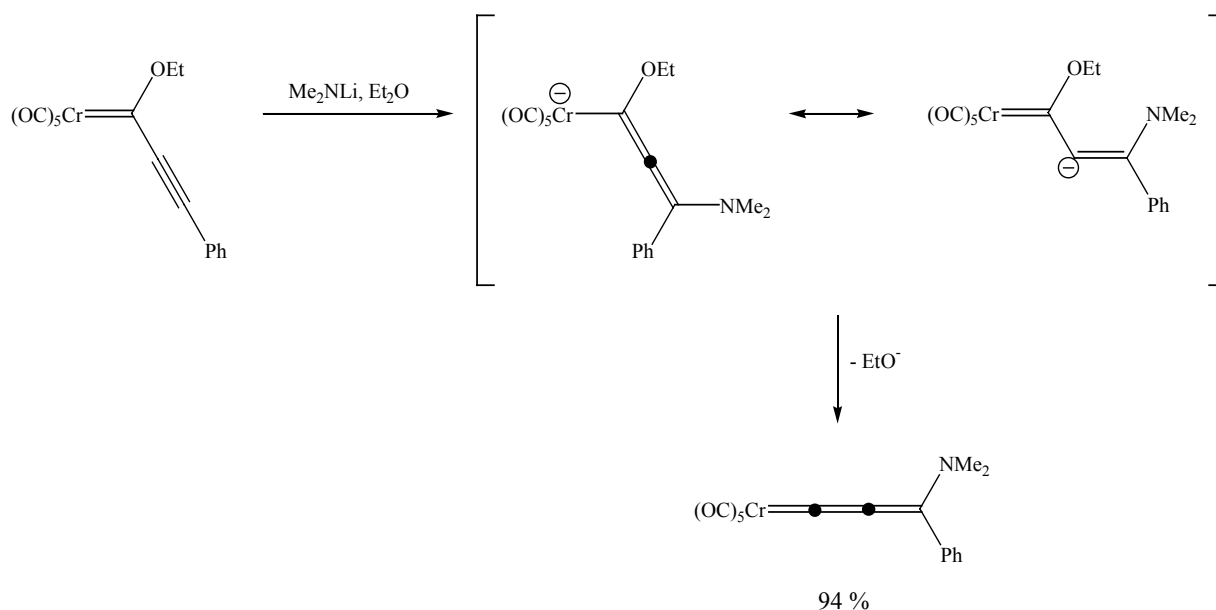


Abb. B 22: Bildung von Allenylden-Komplexen bei der Addition von Lithiumamiden

Es wird vermutet, dass durch den nucleophilen Angriff des Amids am Alkinterminus direkt der anionische Komplex entsteht, aus dem durch Eliminierung des Alkoholats das 1-Metallacumulen resultiert.

Bei der Umsetzung von Alkynylcarbenkomplexen mit primären Aminen entsteht das *Michael*-Addukt ausschließlich mit *Z*-Konfiguration.^{116b,119} Dies liegt darin begründet, dass im Gegensatz zur vorher dargelegten Orientierung der Aminogruppe bei sekundären Aminen nun die *Z*-konfigurierten Komplexe wegen einer Wasserstoffbrücke vom Amin-Wasserstoffatom zum Sauerstoffatom der 1-Alkoxygruppe coplanar mit einer optimalen Konjugation vorliegen.

¹¹⁸ E.O. Fischer, H.J. Kalder, A. Frank, F.H. Köhler, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 683.

¹¹⁹ a) R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2765; b) R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 421; c) R. Aumann, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2325; d) R. Aumann, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 725; e) R. Aumann, B. Jasper, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 717; f) J.M. Moretó, S. Ricart, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 334; g) J.M. Moretó, S. Ricart, K.H. Dötz, E. Molins, *Organometallics* **2001**, 20, 62; h)

Es ist zudem ein verstärktes Auftreten der 1,2-Addition^{119a,b} und die Bildung von Allenylidenkomplexen^{116b} zu beobachten.

Dennoch gelang die Synthese eines *meta*-Cyclophanderivates durch die doppelte *Michael*-Addition eines aromatischen Diamins an einen Biscarbenkomplex (Abb. B 23).¹²⁰

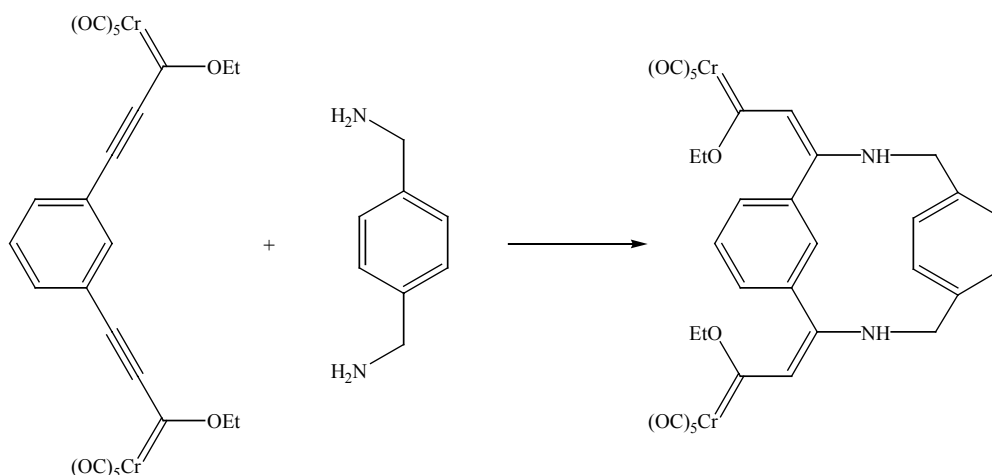


Abb. B 23: Bildung eines *meta*-Cyclophanderivates durch doppelte 1,4-Addition

Auch bei der Reaktion von Alkynylcarbenkomplexen mit Ammoniak wird ein beträchtlicher Anteil des 1,2-Adduktes gebildet, das im Falle eines Phenyl- oder *tert.*-Butylrestes sogar überwiegt. Das 1,4-Additionsprodukt liegt in allen Fällen ausschließlich als *Z*-Isomer vor (Abb. B 24).^{116,119a,b,121}

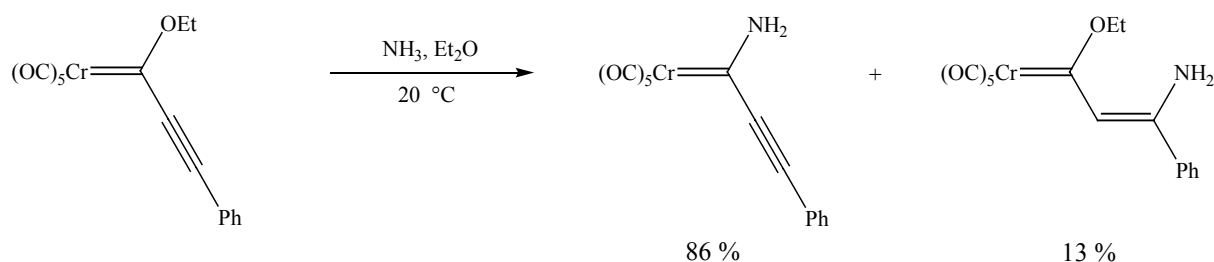


Abb. B 24: Produktverhältnisse bei der Addition von Ammoniak an einen [(Phenylethynyl)carben]-chrom(0)-Komplex

M. Salmay, E. Licandro, C. Baldoli, S. Maiorana, H. Tran-Huy, G. Jaouen, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 376.

¹²⁰ I. Fernandez, M.A. Sierra, M.L. Mancheño, M. Gómez-Gallego, S. Ricart, *Organometallics* **2001**, 20, 4304.

¹²¹ M. Duetsch, F. Stein, F. Funke, E. Pohl, R. Herbst-Irmer, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2535.

Erwähnt sei hier auch noch die Umsetzung von Pyrrolidin^{117b} und *para*-substituierten Anilinen¹²² mit dem Pentacarbonyl[ethoxy(phenylethynyl)carben]chrom(0)-Komplex, die über einen zweistufigen Prozess zum erwünschten 1,4-Addukt führt. 1,2-Dimethylhydrazin reagiert mit Alkynylcarbenchromkomplexen unter Bildung von Dihydropyrazolylienchromkomplexen, wobei sich der *Michael*-Addition eine formale Substitution am Carbenkohlenstoffatom durch die zweite sekundäre Aminogruppe anschließt.¹²³

3.2.1.1.2 Die *Michael*-Addition von Alkoholen, Thiolen und Carbonsäuren

Die Addition von Alkoholen und Thiolen verläuft wesentlich langsamer als die von Aminen.^{116a,124} Zur Beschleunigung der Reaktion eignet sich die Zugabe geringer Mengen des entsprechenden Natriumalkoholats^{116a,125} oder von DBU¹²⁴. In der Regel liefert die Addition an Alkynylcarbenkomplexe ein *E/Z*-Diastereomergemisch.

Bei der Addition von Methanol wurde neben dem Monoadditionsprodukt als Nebenprodukt auch der 1,3-Dimethoxypropenylidenkomplex gefunden (Abb. B 25).^{116a,124}

Auch mit Phenolen gelingt die 1,4-Addition; durch die Addition von Hydrochinon an den [(Phenylethynyl)carben]chromkomplex konnte so das zweikernige Addukt synthetisiert werden (siehe Kapitel 3.2.3).¹²⁶

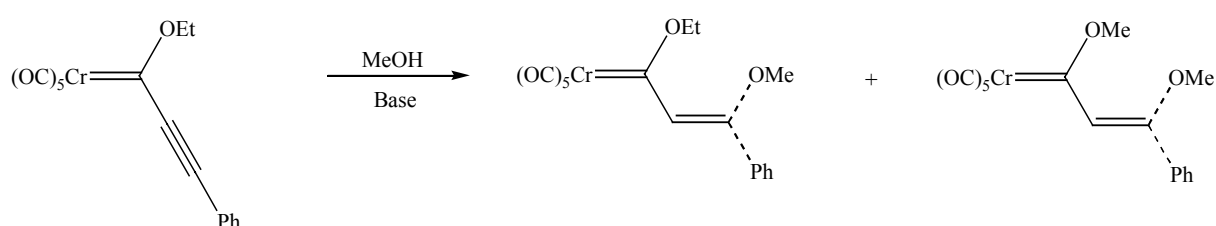


Abb. B 25: Umsetzung eines [(Phenylethynyl)carben]chrom(0)-Komplexes mit Methanol

Bei der *Michael*-Addition von Propargylalkohol an den [(Phenylethynyl)carben]chrom(0)-Komplex gelang es jedoch nicht, das 1,4-Addukt zu isolieren. Es wird vermutet, dass sich an

¹²² R. Pipoh, R. van Eldik, *Organometallics* **1993**, *12*, 2668.

¹²³ R. Aumann, B. Jasper, R. Fröhlich, *Organometallics* **1995**, *14*, 2447.

¹²⁴ A. Llebaria, J.M. Moretó, S. Ricart, J. Ros, J.M. Viñas, R. Yáñez, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *440*, 79.

¹²⁵ R. Aumann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2773.

¹²⁶ R. Aumann, R. Fröhlich, S. Kotila, *Organometallics* **1996**, *15*, 4842.

die 1,4-Addition eine [3+3]-sigmatrope Umlagerung mit anschließender [1,3]-Protonenverschiebung anschließt, aus der die Bildung des Butadienylcarbenkomplexes resultiert. Auch bei höheren hydroxyalkylsubstituierten Alkinen konnte das erwünschte Reaktionsprodukt nicht erhalten werden. Stattdessen läuft möglicherweise eine Folge von intra- und intermolekularen [4+2]-Cycloadditionen ab.¹²⁷

Unproblematisch gestaltet sich hingegen die *Michael*-Addition von Carbonsäuren, aus der die einheitliche Bildung des *Z*-Isomers resultiert (Abb. B 26).

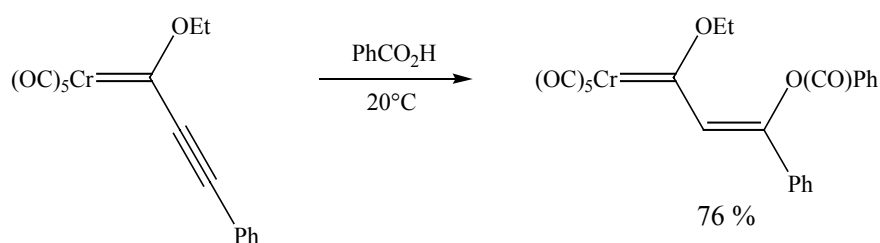


Abb. B 26: Umsetzung eines [(Phenylethynyl)carben]chromkomplexes mit Benzoesäure

3.2.1.1.3 Die Michael-Addition von organometallischen Reagenzien

Die Umsetzung von Alkynylcarbenchromkomplexen sowohl mit *para*-Tollyllithium¹²⁸ als auch mit Organozinkverbindungen¹²⁹ führte nicht zum gewünschten 1,4-Addukt. Die Produkte, die statt dessen gebildet wurden, sind wohl auf einen 1,2-Angriff der metallorganischen Verbindung zurückzuführen.

3.2.1.1.4 Die Michael-Addition von Kohlenhydraten

R. Aumann funktionalisierte erstmals den Carbenliganden mit einem Kohlenhydrat-Derivat, indem er die 1,2:5,6-geschützte α -D-Allofuranose als Alkoholat an einen [(Phenylethynyl)carben]chrom(0)-Komplex addierte (Abb. B 27).

¹²⁷ a) J.M. Viñas, J.M. Moretó, S. Ricart in *Transition Metal Carbyne Complexes*, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, R.R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss (Ed.), Kluwer Academic, Dordrecht, **1988**, 101; b) A. Segundo, J.M. Moretó, J.M. Viñas, S. Ricart, E. Molins, *Organometallics* **1994**, *13*, 2467.

¹²⁸ H. Fischer, T. Meisner, J. Hofmann, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1799.

¹²⁹ K.H. Dötzel, C. Christoffers, P. Knochel, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *489*, C84.

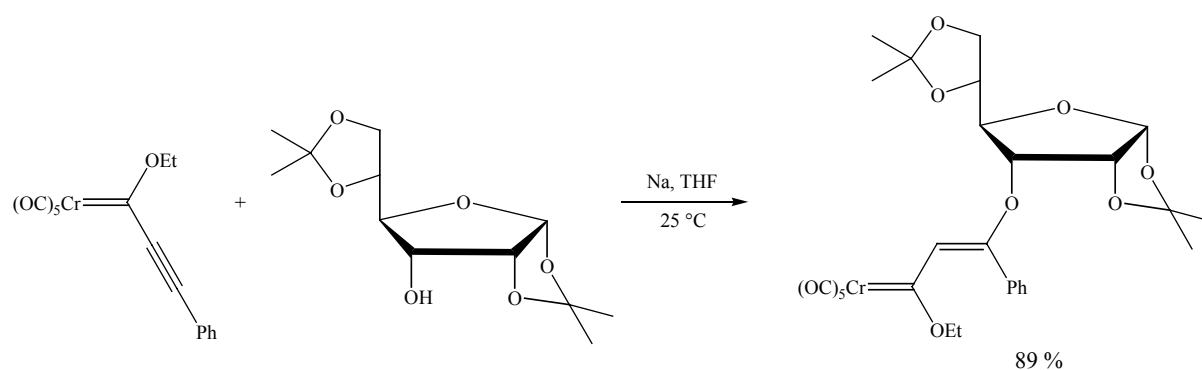


Abb. B 27: Umsetzung eines [(Phenylethynyl)carben]chrom(0)-Komplexes mit einer α -D-Allofuranose

Auch die Synthese chiral modifizierter [(2-Aminoethenyl)carben]chrom(0)-Komplexe gelang ihm durch die Addition von enantiomerenreinen Galactopyranosylaminen.^{119c,d}

3.2.1.2 Die Michael-Addition an Fischer-Alkenylcarbenkomplexe

3.2.1.2.1 Die Michael-Addition an achirale Fischer-Alkenylcarbenkomplexe

Es ist bekannt, dass sich *Fischer*-Alkenylcarbenkomplexe wie reaktive *Michael*-Akzeptoren verhalten. Ein Grund hierfür ist sicherlich die Bildung eines sehr gut stabilisierten Carbanions während der Addition an die Vinylcarbeneinheit.

Pionierarbeiten auf dem Gebiet von *Michael*-Additionen an *Fischer*-Alkenylcarbenkomplexe wurden von *C.P. Casey* geleistet. Dieser führte die 1,4-Addition von Phenyllithium,¹³⁰ Lithium-Diphenylcupraten¹³⁰ (Abb. B 28) und Enolaten¹³¹ durch.

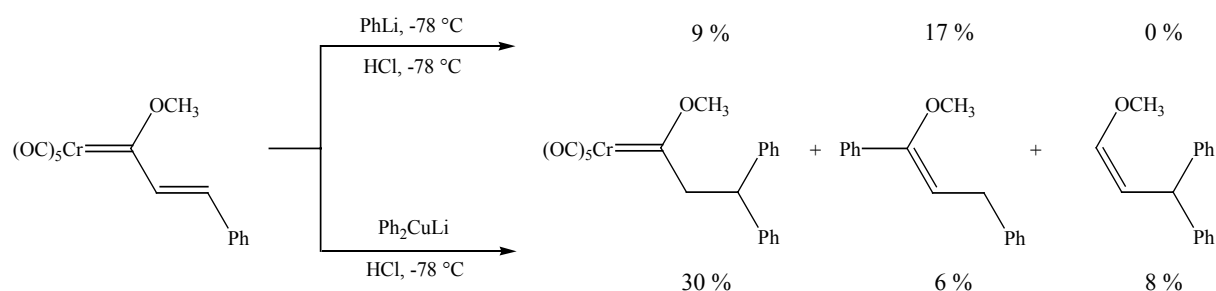


Abb. B 28: *Michael*-Addition von Phenyllithium und Lithium-Diphenylcupraten

¹³⁰ C.P. Casey, W.R. Brunsvold, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 77, 345.

¹³¹ C.P. Casey, W.R. Brunsvold, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 391.

Sowohl bei der *Michael*-Addition von Phenyllithium als auch der des Lithium-Diphenylcuprates konnte ein deutlicher Anteil an konkurrierender 1,2-Addition beobachtet werden (Abb. B 29). Aus dieser resultiert die Bildung des Vinylethers, der im Falle der Addition von Phenyllithium sogar als Hauptprodukt entsteht. Der höhere Anteil an 1,4-Addukt bei der Addition des Cuprats steht im Einklang mit den Erfahrungen, die mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen gemacht wurden (HSAB-Prinzip).⁹¹

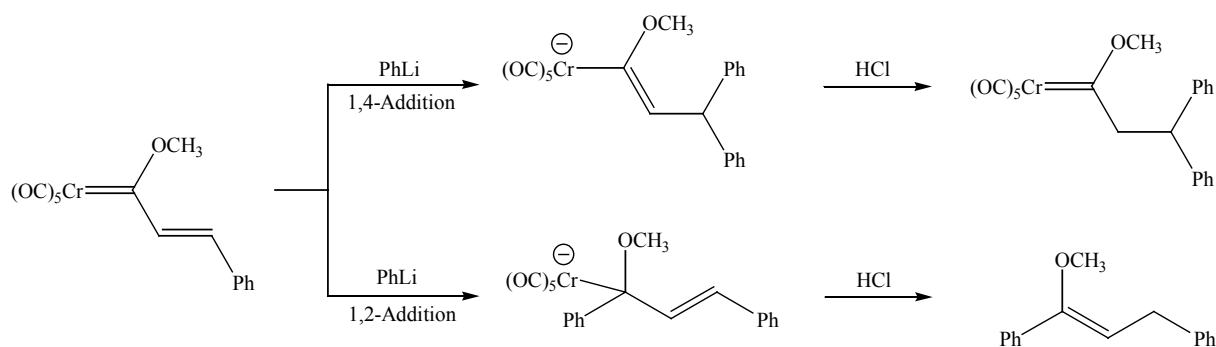


Abb. B 29: Konkurrenz zwischen 1,4- und 1,2-Addition bei der Umsetzung mit Phenyllithium

Jedoch auch andere Kohlenstoff-Nucleophile wurden in einer 1,4-Addition mit Heteroatom-stabilisierten Vinylcarbenkomplexen der 6. Nebengruppe umgesetzt.

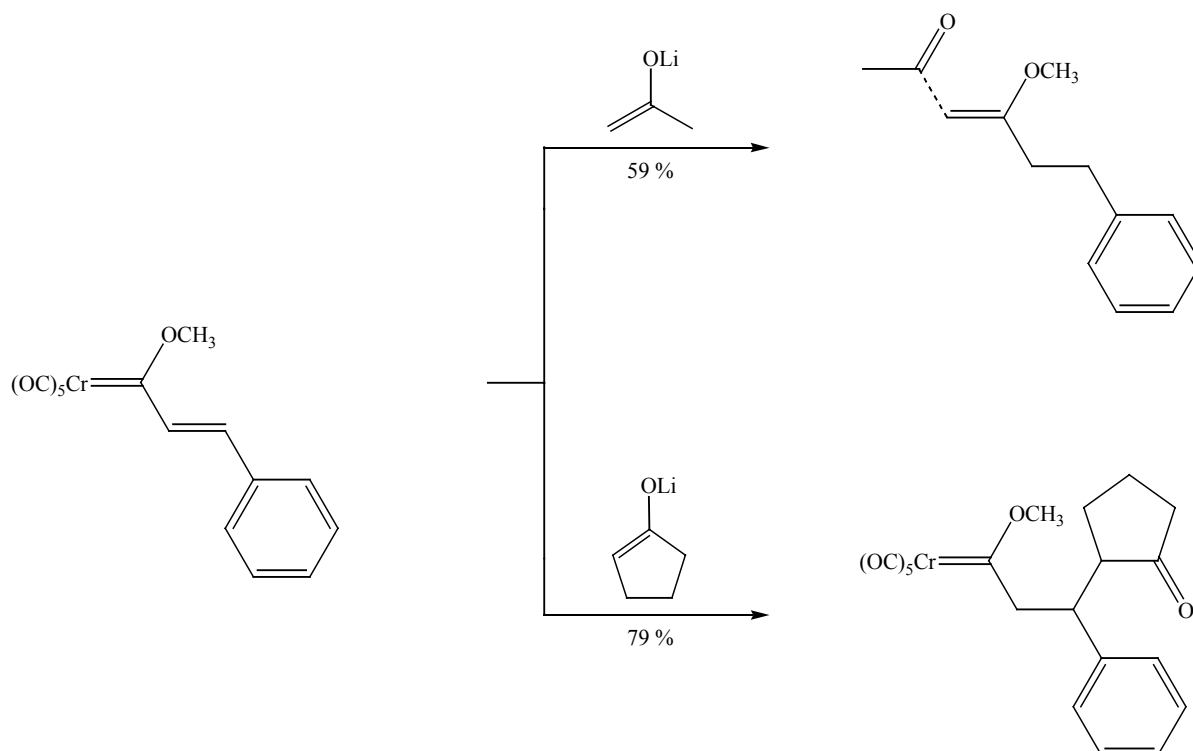


Abb. B 30: Einfluss des sterischen Anspruchs des Enolats

Bei der Addition von Enolaten kann mitunter der sterische Anspruch des Enolats ein Einfluss auf die Produktverteilung haben (Abb. B 30).¹³¹ So erfolgt mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Lithium-Acetonenolat bevorzugt die 1,2-Addition, mit dem voluminöseren Lithium-Cyclopentanonenolat die 1,4-Addition am weniger abgeschirmten β -Kohlenstoffatom.

Jüngere Studien haben gezeigt, dass die 1,4-Addition von Metallenenolaten an Alkoxy-¹³² oder Stickstoff-stabilisierte (z.B. *O*-chelatisierte Imidazolidinone)¹³³ *Fischer*-Alkenylcarbenkomplexe häufig mit einer hohen *syn*-Diastereoselektivität einhergeht, unabhängig von der Enolat-Geometrie oder der Natur des Gegenions (Abb. B 31).

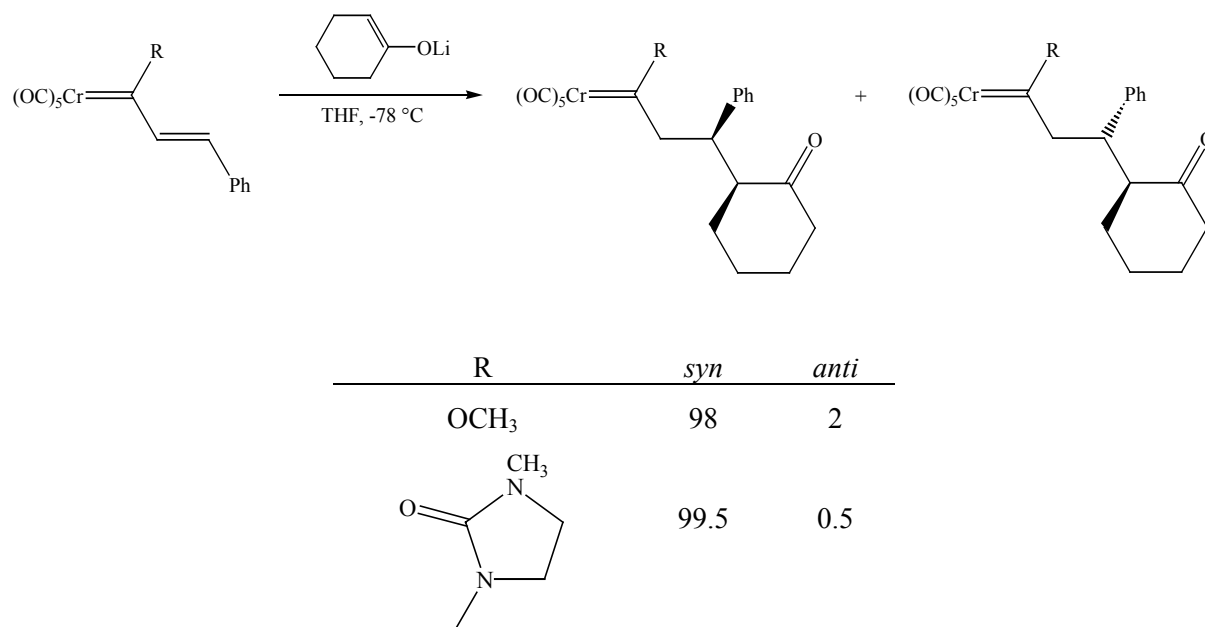


Abb. B 31: Addition vom Cyclohexanonolat an *Fischer*-Alkenylcarbenkomplexe

Während der Pentacarbonyl[methoxy(styryl)carben]chrom(0)-Komplex im Übergangszustand in einer *s-trans*-Konformation vorliegt, wird beim Imidazolidinoncarbenkomplex eine *s-cis*-Konformation vermutet, wie diese auch bei den betreffenden *Diels-Alder*-Reaktionen postuliert wird.^{48a}

¹³² a) S. Aoki, T. Fujimura, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2985; b) E. Nakamura, K. Tanaka, T. Fujimura, S. Aoki, P.G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9015.

¹³³ Y. Shi, W.D. Wulff, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5122.

3.2.1.2.2 Die Michael-Addition an chirale Fischer-Alkenylcarbenkomplexe

Von J. Barluenga wurden zahlreiche asymmetrische *Michael*-Additionen von β -*O*-funktionalisierten Organolithiumverbindungen, Alkylolithiumreagenzien und Lithiumenolaten von Ketonen oder Estern an enantiomerenreine (–)-8-[Phenyl(menthyloxy)alkenylcarben]chrom(0)-Komplexe beschrieben.^{47b,55a,134}

Bei der Umsetzung eines [(–)-8-Phenylmenthyloxy]alkenylcarben]chrom(0)-Komplexes mit β -*O*-funktionalisierten Organolithiumverbindungen¹³⁵ bildet sich das acyclische 1,4-Addukt glatt mit einer hohen Diastereoselektivität (Abb. B 32).^{47b,55a}

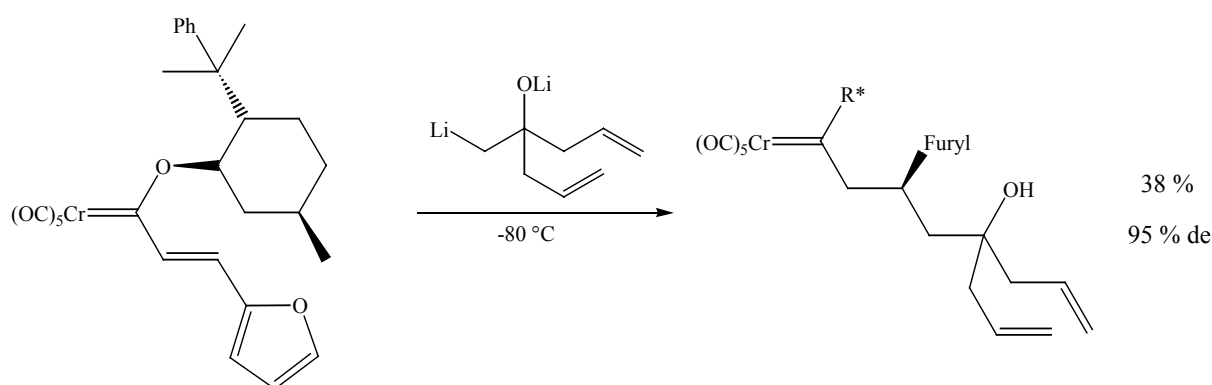


Abb. B 32: Beispiel für eine asymmetrische 1,4-Addition mit β -*O*-funktionalisierten Organolithiumverbindungen

Es wird vermutet, dass die erwartete intramolekulare Verdrängung der Alkoxygruppe zu den tricyclischen Verbindungen als Folge der Raumbeanspruchung der (–)-8-Phenylmenthylgruppe nicht beobachtet wird.

Die Umsetzung mit Alkylolithiumreagenzien verläuft unter ähnlichen Reaktionsbedingungen mit vollständiger Diastereoselektivität zu den *Michael*-Addukten (Abb. B 33).

Ein hohes Maß an asymmetrischer Induktion und hoher *syn*-Selektivität wird auch beobachtet, wenn Lithiumketoenolate verwendet werden (Abb. B 34).^{47b,55a}

Die Bildung des *Michael*-Addukts bei der Umsetzung mit Lithiumenolaten achiraler *N*-geschützter Glycinester kann mit einer hohen *anti*- oder *syn*-Selektivität ablaufen, je nachdem, welche Stickstoff-Schutzgruppe verwendet wird und ob ein 3-alkyl- oder -aryl-substituierter Vinylcarbenkomplex eingesetzt wird (Abb. B 35).¹³⁴

¹³⁴ J. Barluenga, J. Ezquerro, C. Pedregal, I. Merino, J. Flórez, S. García-Granda, M.-A. Llorca, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6554.

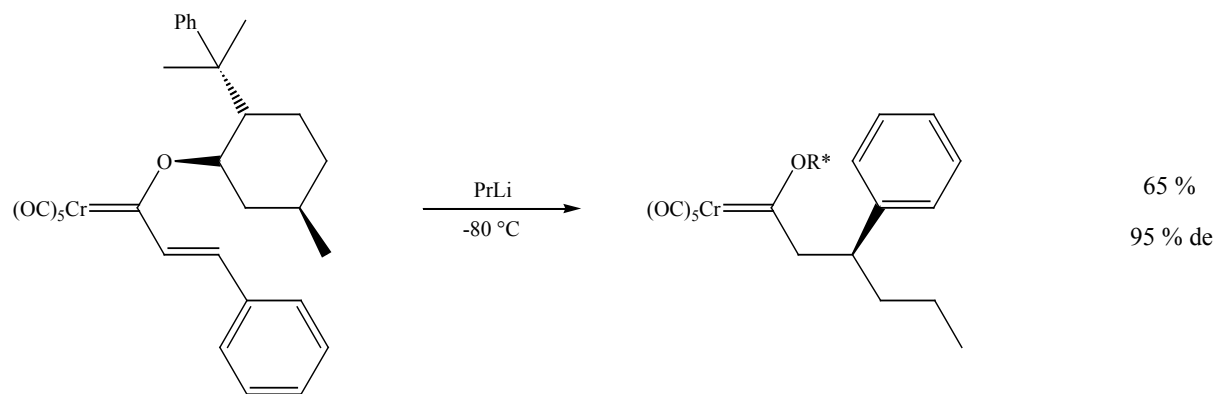


Abb. B 33: Beispiel für eine asymmetrische 1,4-Addition mit Alkylolithiumverbindungen

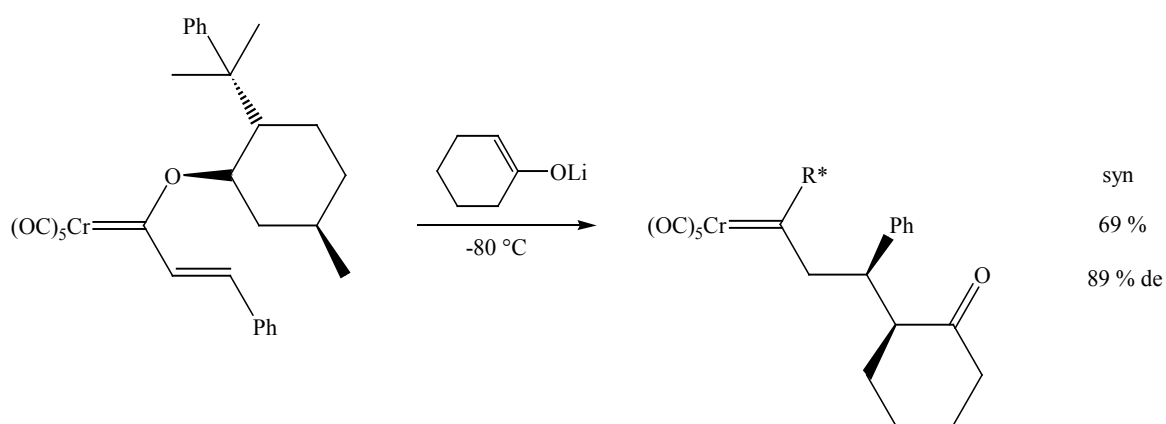


Abb. B 34: Beispiel für eine asymmetrische 1,4-Addition mit Lithium-Ketoenolaten

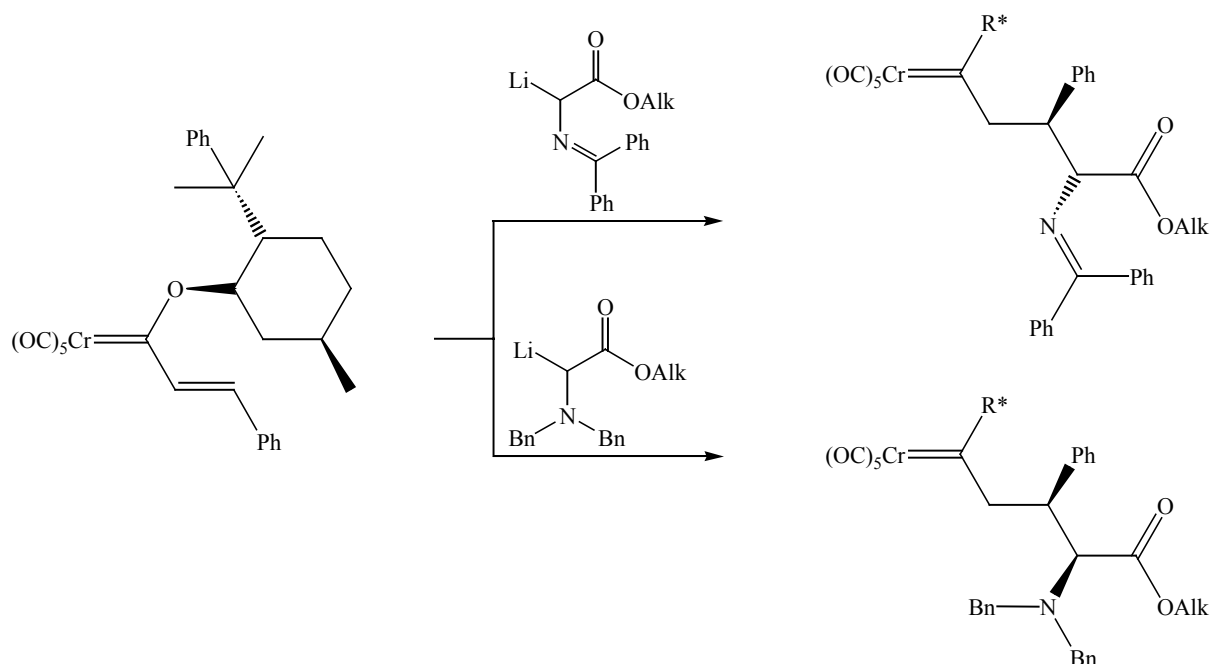


Abb. B 35: Beispiel für eine asymmetrische 1,4-Addition mit Lithiumenolaten von Glycinestern

So wurden mit alkylsubstituierten α,β -ungesättigten Carbenkomplexen alle vier möglichen Isomere in nahezu äquimolaren Mengen erhalten. Führt man die 1,4-Addition mit arylsubstituierten Carbenkomplexen durch, wurde neben einer Erhöhung der chemischen Ausbeute eine ausgeprägte *anti/syn*-Diastereoselektivität beobachtet. Während bei der Umsetzung mit *N*-(Diphenylmethylen)glycinestern hauptsächlich das *anti*-Produkt gebildet wurde, wiesen die Umsetzungen mit *N,N*-Dibenzylglycinestern unter identischen Reaktionsbedingungen eine hohe *syn*-Selektivität auf.

Die ausgeprägte *anti/syn*-Diastereoselektivität kann mit einem Modell erklärt werden, welches auf *E. Nakamura* zurückgeht (Abb. B 36).^{132b}

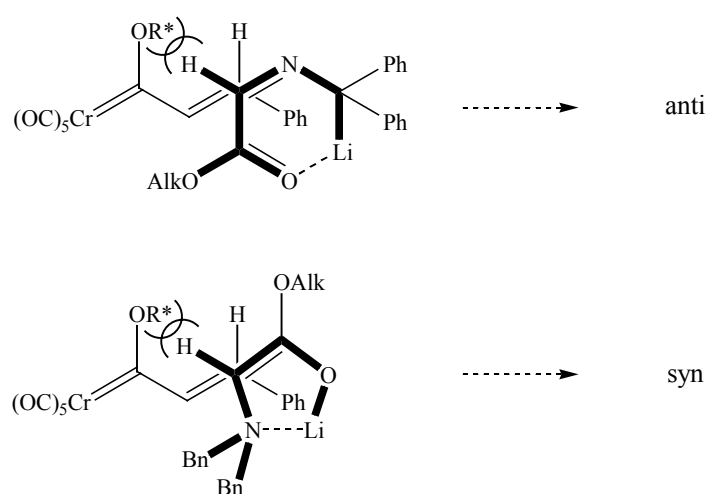


Abb. B 36: Modell zur Erklärung der *anti/syn*-Diastereoselektivität

Dieses Modell basiert auf einem offenkettigen Übergangszustand, in welchem der Vinylcarbenkomplex in einer *s-trans*-Konformation vorliegt. Die *Michael*-Addition erfolgt über eine *anti*-Wechselwirkung zwischen dem Donor- und Akzeptor- π -System, bei welcher die sterisch anspruchsvollste Gruppe des Enolats den größten räumlichen Abstand zum Chromcarbenfragment aufweist. Bei der Formulierung der Übergangszustände wurde berücksichtigt, dass die Lithiumenolate der Glycinester bevorzugt als sechsgliedriges 2-Azaallylanion bzw. fünfgliedriges *Z*-1-Oxaallylanion vorliegen.

Die hohe diastereofaciale Selektivität wird beim Einsatz des (-)-8-Phenylmenthyloxy-Restes¹³⁶ neben den sterischen Effekten, wodurch eine stärkere Diskriminierung der diastereomeren Übergangszustände erfolgt, auf eine π,π -Wechselwirkung zwischen der

¹³⁶ Erste Beschreibung als chirales Auxiliar: E.J. Corey, H.E. Ensley, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6908.

Phenyleinheit der Phenylmethylgruppe und der Doppelbindung („ π -stacking“)¹³⁷ zurückgeführt (Abb. B 37).

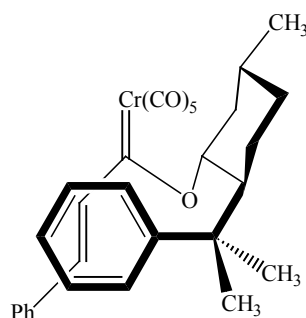


Abb. B 37: „ π -stacking“-Modell

3.2.2 Fischer-Carbenkomplexe als Michael-Donoren

Die Anionen von Fischer-Carbenkomplexen sind stabile, weiche Nucleophile, bei denen die negative Ladung über das Pentacarbonylchrom-Fragment delokalisiert wird. Ihre Synthese erfolgt einfach durch Umsetzung des Amino- oder Alkoxy(methyl)carbenkomplexes mit konventionellen Basen wie Natriummethanolat oder *n*-Butyllithium.^{35a,c}

Es hat sich herausgestellt, dass die Anionen von Aminocarbenkomplexen effektivere Michael-Donoren darstellen als die Anionen der Alkoxy-carbenkomplexe.^{32g,46c,58e,138} Aminocarbenkomplexe sind mit einem pK_s -Wert von ungefähr 20¹³⁹ weniger acide als die entsprechenden Alkoxy-carbenkomplexe; ihre Acidität entspricht etwa der der Ketone. Die Michael-Addition sollte daher stärker thermodynamisch bevorzugt sein als die vergleichbaren Reaktionen mit Alkoxy-carbenkomplexen (Abb. B 38).

Auch auf diesem Forschungsgebiet wurden die ersten Pionierarbeiten von C.P. Casey mit den Anionen von Fischer-Alkoxy-carbenkomplexen geleistet.^{35e} Bei diesen werden relativ hohe Temperaturen von bis zu 0 °C benötigt, um die Aktivierungsenergie zur Bildung des thermodynamischen 1,4-Adduktes zu überwinden. Obwohl unter den Reaktionsbedingungen

¹³⁷ a) E.J. Corey, Y. Matsumura, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 6289; b) E.J. Corey, T.P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8966; c) J.M. Hawkins, S. Loren, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7794.

¹³⁸ a) D.W. Macomber, P. Madhukar, R.D. Rogers, *Organometallics* **1989**, 8, 1275; b) W.D. Wulff, B.A. Anderson, L.D. Isaacs, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 4061; c) L.S. Hegedus, M.A. Schwindt, S. DeLombaert, R. Imwinkelried, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2264; d) K.H. Dötz, R. Weber, *Chem. Ber.* **1991**, 1635; e) D.W. Macomber, M.-H. Hung, P. Madhukar, M. Liang, R.D. Rogers *Organometallics* **1991**, 10, 737; f) L.S. Hegedus, E. Lastra, Y. Narukawa, D.C. Snustad, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2991.

¹³⁹ W.D. Wulff, B.A. Anderson, unveröffentlichte Ergebnisse.

keine konkurrierende 1,2-Addition beobachtet wurde, konnten die *Michael*-Produkte nur in schlechteren Ausbeuten isoliert werden (Abb. B 38).

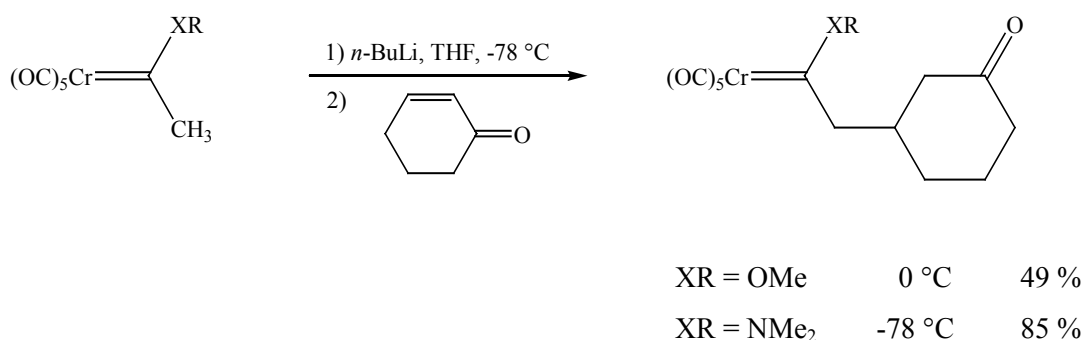


Abb. B 38: Vergleich der Reaktivität der Anionen von Alkoxy- und Aminocarbenkomplexen

Die ersten asymmetrischen 1,4-Additionen mit *Fischer*-Aminocarbenkomplexen als *Michael*-Donoren wurden von *W.D. Wulff* durchgeführt.^{47a} Er setzte Prolinol-funktionalisierte Carbenkomplexe mit einer Vielzahl von cyclischen Enonen um und beobachtete, im Gegensatz zu den Umsetzungen mit den korrespondierenden Amidonolaten, ausschließlich die *Michael*-Addition (Abb. B 39).

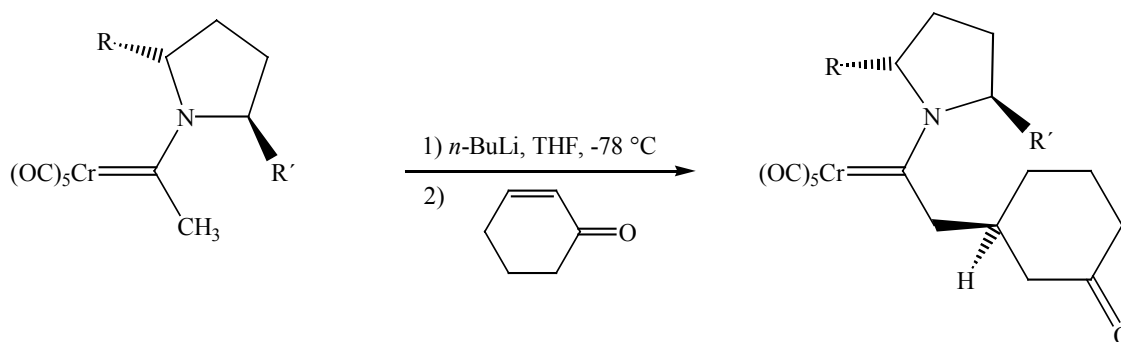


Abb. B 39: Beispiel für eine asymmetrische 1,4-Addition mit einem chiralen Aminocarbenkomplex

Da auch ein nachträgliches Erwärmen auf 0 °C keinen Verlust der Regioselektivität zur Folge hatte, handelt es sich bei den 1,4-Addukten um die thermodynamischen Produkte. Diese hohe Selektivität war unabhängig von dem sterischen Anspruch der Substituenten in β -Position des Enons. Der sterische Anspruch des Metallfragments führte hingegen zu einer Verbesserung der Diastereoselektivität, wenn sterisch anspruchsvolle Enone eingesetzt wurden.

Von E. Licandro wurden chirale *Fischer*-Aminocarbenkomplexe in einer diastereoselektiven *Michael*-Addition mit arylsubstituierten *E*- und *Z*-Nitrostyrolen umgesetzt (Abb. B 40).¹⁴⁰

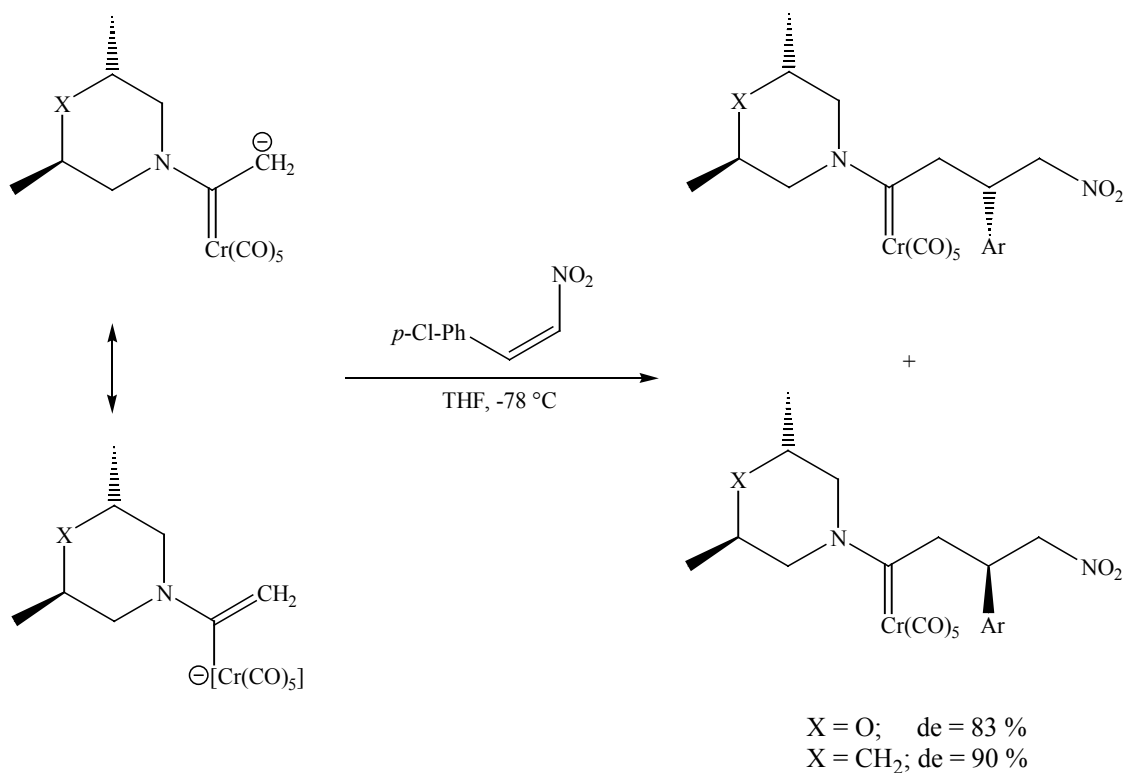


Abb. B 40: Beispiel für die 1,4-Addition von *Fischer*-Carbanionen an *Z*-Nitrostyrole

Dabei wurde eine Abhängigkeit der Diastereoselektivität von der Natur des Substituenten in der *para*-Position des Nitrostyrols, von der Geometrie der Doppelbindung und der Abwesenheit von Lithiumionen beobachtet. Eine erhöhte Diastereoselektivität zeigte sich, wenn der Substituent einen elektronenziehenden Charakter besaß, die Doppelbindung eine *Z*-Geometrie aufwies und 12-Krone-4-Ether zugegeben wurden, was jedoch mit einer Verlängerung der Reaktionszeit einherging.

3.2.3 Synthese von *Fischer*-Biscarbenkomplexen via *Michael*-Addition

Die Entwicklung der homo- und heterodimetallischen *Fischer*-Carbenkomplexe verlief parallel zu der der mononuklearen *Fischer*-Carbenkomplexe. Die ersten Synthesen liegen somit auch bei ihnen gut dreißig Jahre zurück. Trotzdem sind Veröffentlichungen zu

¹⁴⁰ E. Licandro, S. Maiorana, L. Capella, R. Manzotti, A. Papagni, B. Vandoni, A. Albinati, S.H. Chuang, J.-R.

Bis(carben)dimetallkomplexen im Vergleich zu denen der mononuklearen *Fischer*-Carbenkomplexe relativ spärlich. Erst als das Interesse an der Entwicklung von di- und polymetallischen Reagenzien als Katalysatoren in der organischen Chemie wuchs,¹⁴¹ wurde ihrem Synthesepotential mehr Interesse gewidmet.

Generell existieren drei Möglichkeiten, ein zweites Metallzentrum mit einer Metallcarbendoppelbindung zu verknüpfen: erstens die direkte Verknüpfung mit dem Carbenkohlenstoff (**A**) oder die Verknüpfung über eine Kohlenstoffkette (**B**), zweitens die Verknüpfung über ein Carben-gebundenes Heteroatom (**C**) und (**D**) und drittens die direkte Verknüpfung mit dem Metallzentrum über eine Metall-Metallbindung (**E**) oder einen bidentaten Liganden (**F**) (Abb. B 41).

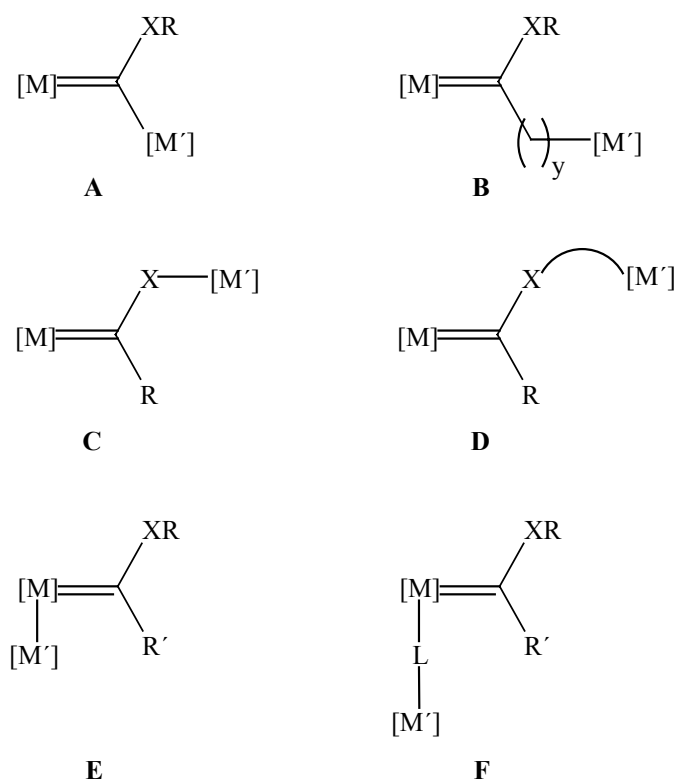


Abb. B 41: Übersicht über die möglichen Verknüpfungen in binuclearen *Fischer*-Carbenkomplexen

Im Rahmen dieser Arbeit soll nur auf Vertreter der Bis(carben)dimetallkomplexe eingegangen werden, die über eine Kohlenstoffkette verknüpft sind. Obwohl von diesen homodimetallische

Hwu, *Organometallics* **2001**, *20*, 485.

¹⁴¹ a) W.A. Herrmann, B. Cornils, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1075; b) M. Shibasaki, H. Sasai, T. Arai, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1290; c) E.K. van den Beuken, B.L. Feringa, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 12985; d) E.M. Vogl, H. Gröger, M. Shibasaki, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1672.

Derivate von Chrom,^{46b,d,61a,142} Molybdän,^{46b,d,142} Wolfram,^{46b,d,142} Mangan,¹⁴³ Rhenium¹⁴⁴ und Eisen¹⁴⁵ sowie heterodimetallische Derivate von Chrom und Wolfram^{138e} bekannt sind, wurde ihre Synthese in einigen Fällen nicht gezielt durchgeführt, sondern sie stellten ein unerwünschtes Nebenprodukt dar.

Während bei *W.D. Wulff*^{46d} ein Biscarbenkomplex unerwartetes Nebenprodukt einer Aldolkondensation war, nutzte *R. Aumann* diese zur gezielten Synthese zweikerniger α,β -ungesättigten Carbenkomplexe (Abb. B 42).^{46b}

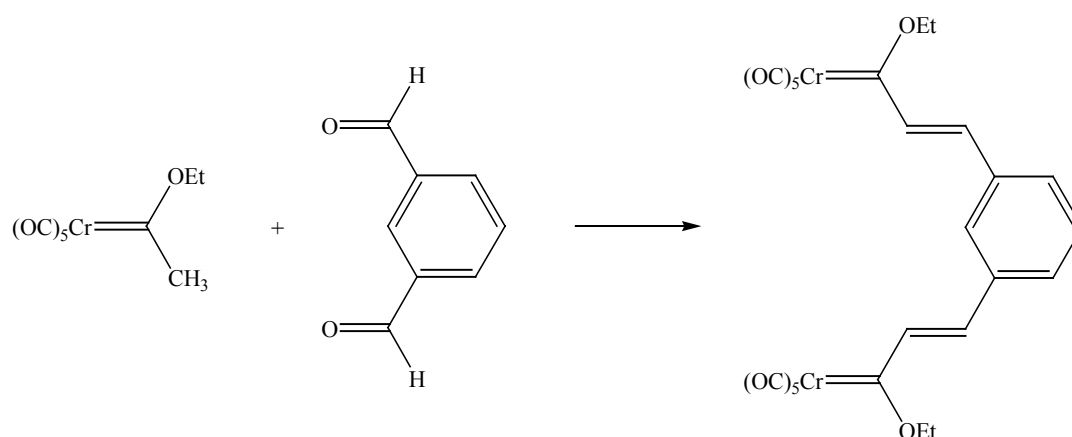


Abb. B 42: Beispiel für die Synthese eines α,β -ungesättigten Biscarbenkomplexes mittels Aldolkondensation

Auch *H. Le Bozec* nutzte diese Syntheseroute, um eine Reihe derartiger Biscarbenkomplexe zu synthetisieren.^{46f}

¹⁴² a) E.O. Fischer, S. Fontana, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *40*, 367; b) E.O. Fischer, K. Weiss, C.G. Kreiter, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 3554; c) K. Weiss, E.O. Fischer, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1120; d) E.O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, D. Neugebauer, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 451; e) E.O. Fischer, W. Röhl, N.H.T. Huy, K. Ackermann, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2951; f) N. Quy Dao, H. Fevrier, M. Jouan, E.O. Fischer, W. Röhl, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *275*, 191; g) N.H.T. Huy, P. Lefloch, J.M. Louis, M. Fetizon, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *311*, 79; h) D.M. Anderson, G.S. Bristow, P.B. Hitchcock, H.A. Jasmin, M.F. Lappert, B.W. Skelton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2843; i) G. Erker, U. Dorf, C. Krüger, Y.H. Tsay, *Organometallics* **1987**, *6*, 680; j) N.H.T. Huy, P. Lefloch, F. Robert, Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *327*, 211; k) C.A. Toledano, A. Parlier, H. Rudler, J.C. Daran, Y. Jeannin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 576; l) N.H.T. Huy, P. Lefloch, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, 303; m) D.W. Macomber, M.-H. Hung, A. G. Verma, R.D. Rogers, *Organometallics* **1988**, *7*, 2072.

¹⁴³ a) W.A. Herrmann, J. Plank, M.L. Ziegler, K. Weidenhammer, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 817; b) W.A. Herrmann, K. Weidenhammer, M.L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *460*, 200; c) W.A. Herrmann, J. Plank, J.L. Hubbard, G.W. Kriechbaum, W. Kalcher, B. Koumbouris, G. Ihl, A. Schäfer, M.L. Ziegler, H. Pfisterer, C. Pahl, J.L. Atwood, R.D. Rogers, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1983**, *38B*, 1392.

¹⁴⁴ a) M.J. Webb, M.J. Bennett, L.Y.Y. Chan, W.A.G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5931; b) W. Beck, K. Raab, U. Nagel, M. Steimann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 556; c) U. Schubert, K. Ackermann, P. Rustemeyer, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *231*, 323; d) G.L. Miessler, S. Kim, R.A. Jacobson, R.J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1690.

¹⁴⁵ D.H. Berry, J.E. Bercaw, A.J. Jircitano, K.B. Mertes, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4712.

J.M. Moretó konnte einen α,β -ungesättigten Biscarbenkomplex als Nebenprodukt bei einer [2+2]-Cycloaddition identifizieren (Abb. B 43).¹⁴⁶

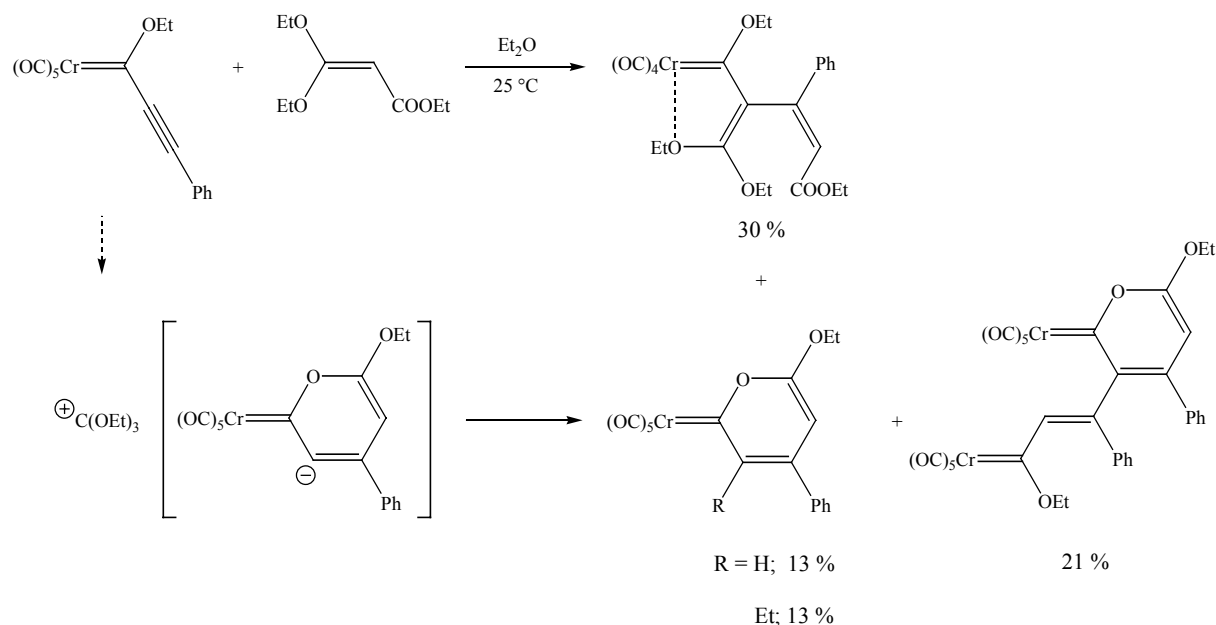


Abb. B 43: Unerwartete Bildung eines Biscarbenkomplexes bei einer [2+2]-Cycloaddition

Bei der Umsetzung des [Phenylethynyl(ethoxy)carben]chrom(0)-Komplexes mit dem 3,3-Diethoxyacrylsäureethylester schloss sich an die [2+2]-Cycloaddition eine spontane Cycloreversion¹⁴⁷ zu einem Butadien-2-ylcarbenkomplex an. Daneben erfolgte die Bildung zweier Pyranyliden-Komplexe und des zweikernigen Biscarbenkomplexes. Es wird vermutet, dass die drei Verbindungen aus derselben ionischen Zwischenstufe entstehen. Dies würde bedeuten, dass der Biscarbenkomplex letztendlich aus einer *Michael*-Addition hervorgegangen ist.

Überraschend war auch das Ergebnis der Umsetzung von Urotropin mit dem [Phenylethynyl(ethoxy)carben]chrom(0)-Komplex, bei der nach partieller Hydrolyse des Urotropin-Restes die Bildung eines zweikernigen Addukt-Komplexes erfolgte (Abb. B 44).^{117a}

¹⁴⁶ a) F. Camps, J.M. Moretó, S. Ricart, J.M. Viñas, E. Molins, C. Miravittelles, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1560; b) L. Jordi, J.M. Moretó, S. Ricart, J.M. Viñas, E. Molins, C. Miravittelles, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 444, C28.

¹⁴⁷ Vgl. a) E.N. Marvell, *Thermal Electrocyclic Reactions*, Academic Press, New York, **1980**, 124; b) N.G. Rondan, K.N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2099.

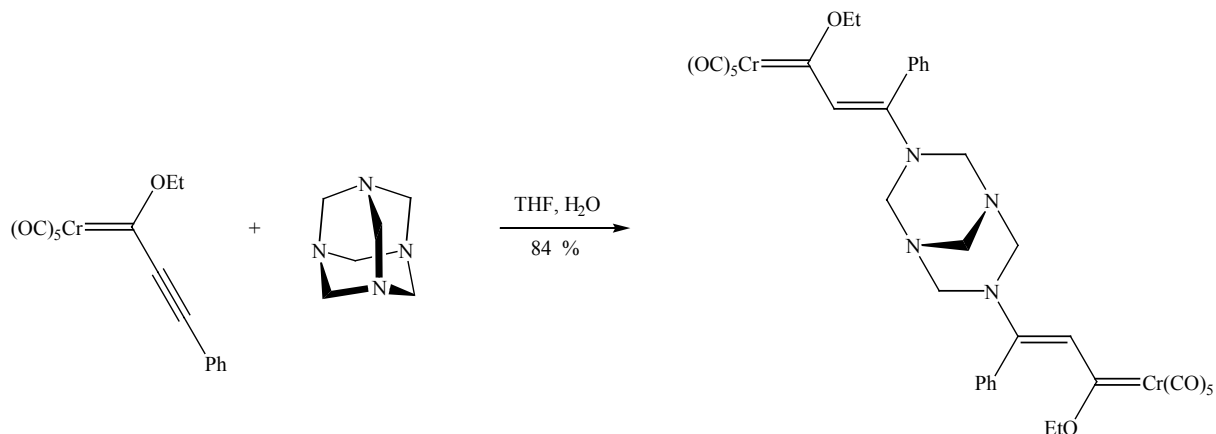


Abb. B 44: Unerwartete Bildung eines Biscarbenkomplexes bei der Umsetzung mit Urotropin

Da Phenole mit Alkynylcarbenkomplexen in einer 1,4-Addition analog reagieren, konnte auf diese Weise gezielt ein Biscarbenkomplex durch doppelte Addition von Hydrochinon hergestellt werden (Abb. B 45).¹²⁶

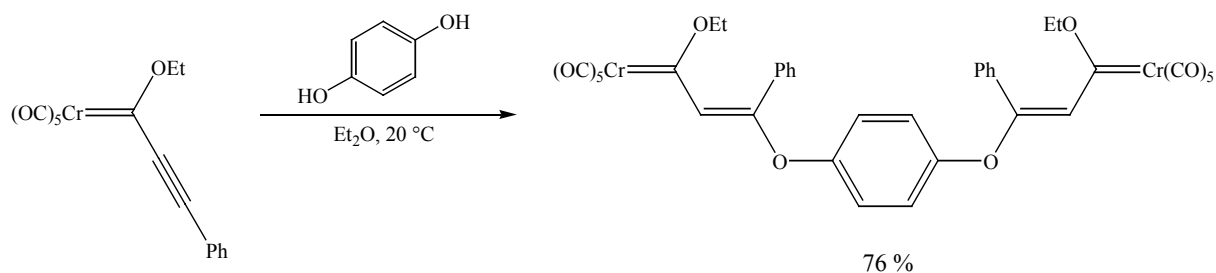


Abb. B 45: Synthese eines Biscarbenkomplexes durch doppelte 1,4-Addition

Gezielte Synthesen von μ -Bis(alkyliden)komplexen (Abb. B 46) basieren prinzipiell auf Methoden, die auch bei den mononuklearen Carbenkomplexen Anwendung finden.

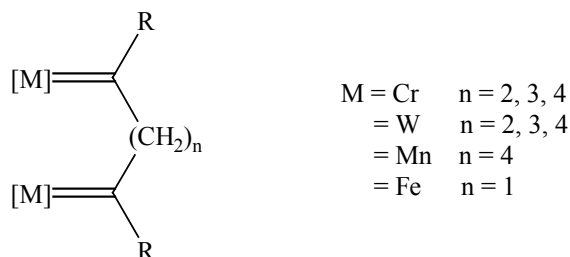


Abb. B 46: Übersicht über die Derivate von homodimetallischen μ -Bis(alkyliden)komplexen

Zunächst existiert die Möglichkeit der Synthese über die *Fischer-Route*, wobei nun ein Dilithiumreagenz mit zwei Äquivalenten des Metallcarbonyls umgesetzt wird (Abb. B 47). In der Natur dieser Reagenzien liegt begründet, dass mit ihrer Hilfe homodimetallische Biscarbenkomplexe erhalten werden.

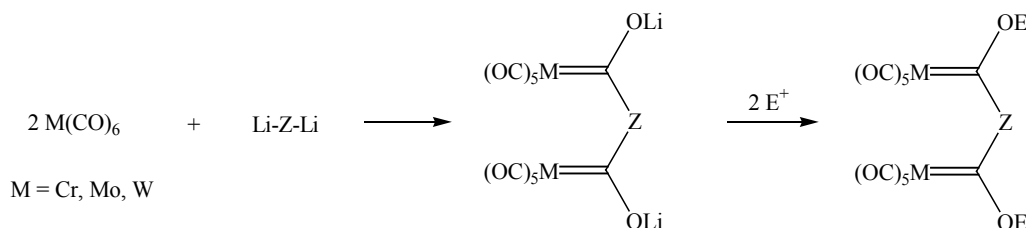


Abb. B 47: Synthese von Bis(carben)dimetallkomplexen über die *Fischer-Route*

Bis zum heutigen Tage wurde keine sequentielle Synthese heterodimetallischer Carbenkomplexe beschrieben, die auf dieser Methode beruht. Als dinucleophile Reagenzien werden bevorzugt aromatische Dilithiumreagenzien eingesetzt.^{142e,j,148} Aliphatische Dilithiumderivate wurden bisher nur recht selten verwendet.^{142e,h} Auch Kohlenstoff-Sauerstoff-Dianionen haben in dieser Methode Eingang gefunden.¹⁴⁹

Eine alternative Möglichkeit besteht in der *Semmelhack-Hegedus-Route*, bei der die Dianionen von Metallen der 6. bis 8. Nebengruppe mit Diamiden oder Dicarbonsäurechloriden umgesetzt werden (Abb. B 48). Auch mit dieser Methode erfolgt bevorzugt die Synthese homodimetallischer Carbenkomplexe.^{58c,d,150}

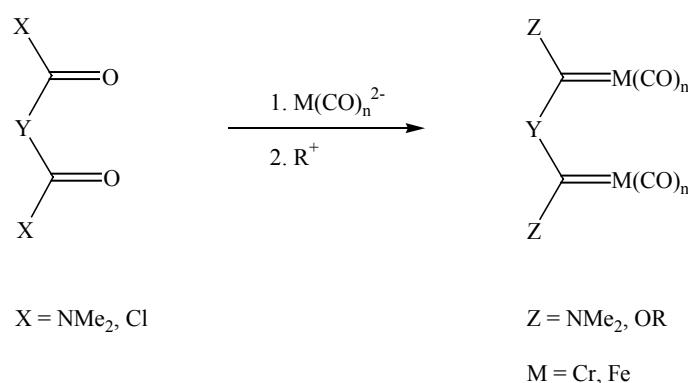


Abb. B 48: Synthese von Bis(carben)dimetallkomplexen über die *Semmelhack-Hegedus-Route*

¹⁴⁸ a) T. Albrecht, J. Sauer, H. Nöth, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 561; b) R. Neidlein, S. Gürtler, C. Krieger, *Helv. Chim. Acta* **1994**, 77, 2303; c) K.H. Dötz, P. Tomuschat, M. Nieger, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1605.

¹⁴⁹ H. Berke, P. Härter, G. Huttner, J. v. Seyerl, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 219, 317.

¹⁵⁰ M. Havránek, M. Husak, D. Dvorak, *Organometallics* **1995**, 14, 5024.

Kohlenhydratverbrückte Biscarbenkomplexe konnten durch die Umsetzung des korrespondierenden anionischen Carbonylmetallats mit 2,3,4,5-Tetra-*O*-acetyl-D-galactaryldichlorid erhalten werden (Abb. B 49).⁵³

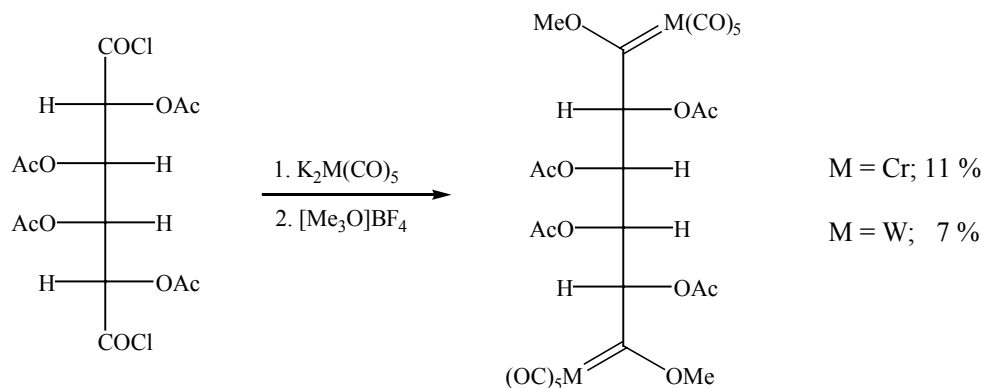


Abb. B 49: Synthese kohlenhydratfunktionalisierter Bis(carben)komplexe

Eine dritte Möglichkeit besteht in der Addition des Carbanions an unterschiedliche Elektrophile. In diesen Bereich fällt auch die Darstellung von μ -Bis(carben)dimetallkomplexen via *Michael*-Addition.

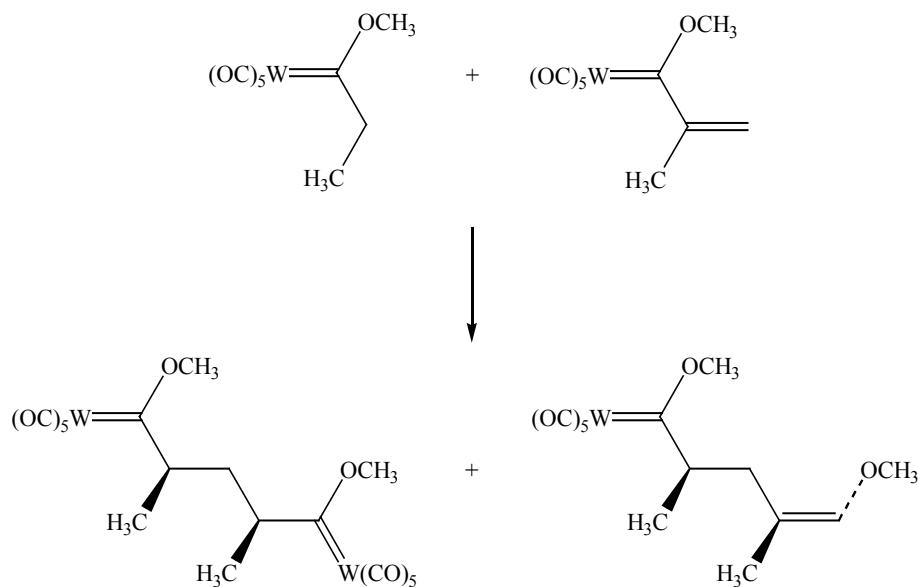


Abb. B 50: Konkurrierende Vinyletherbildung neben der 1,4-Addition

D.W. Macomber beginnt seine Synthesen mit der Bildung des α -Lithiocarbanions, welches anschließend an den α,β -ungesättigten *Fischer*-Carbenkomplex addiert wird. Der daraus

resultierende α -Lithio- μ -bis(carben)dimetallkomplex kann dann mit verschiedenen elektrophilen Reagenzien wie Triflaten, Benzyl- und Allylbromiden sowie Trimethylsilylchloriden abgefangen werden.^{35b,d,138a,151} Bei der Verwendung von HCl/Diethylether wird neben dem 1,4-Addukt das Vinyletherderivat gebildet (Abb. B 50).^{142m} Auch bei diesen *Michael*-Additionen, wo der *Fischer*-Carbenkomplex sowohl als *Michael*-Donor als auch als *Michael*-Akzeptor fungiert, werden häufig gute Diastereoselektivitäten erhalten. So wurde für die *meso*-Verbindung im obigen Beispiel ein Diastereomerenüberschuss von über 90 % detektiert. Der Grund hierfür liegt im diastereoselektiven Abfangen des Anions durch das elektrophile Reagenz.^{106a,138e,152}

Bei α,β -ungesättigten Alkoxy-carbenkomplexen wurde mit dieser Methode jedoch statt der 1,4-Addition häufig eine Polymerisation beobachtet,¹⁵³ die nur durch den Einsatz von Trimethylsilylgruppen in α -Stellung verhindert werden konnte.^{138e} Dieses Problem trat nicht bei der Verwendung der entsprechenden α,β -ungesättigten Dimethylaminocarbenkomplexe auf.

Durch die Funktionalisierung mit einer Trialkylsilylgruppe wurde jedoch unabhängig vom verwendeten elektrophilen Reagenz wieder die Bildung eines Vinyletherderivates beobachtet. Je nach Reaktionsbedingungen konnte es sogar als Hauptprodukt isoliert werden (Abb. B 51).

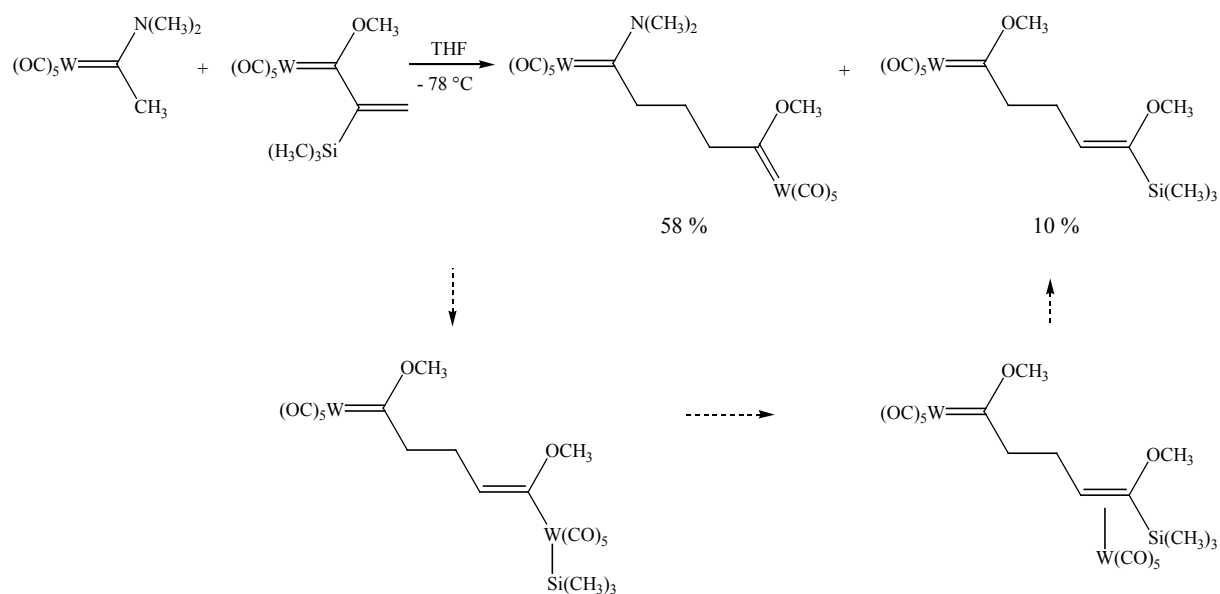


Abb. B 51: Umlagerung von [Alkoxy(α -(silyl)alkyl)carben]wolframkomplexen

¹⁵¹ a) C.P. Casey, R.L. Anderson, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 73, C28; b) Y.C. Xu, W.D. Wulff, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3263.

¹⁵² M. Nógrádi in *Stereoselective Synthesis*, VCH, Weinheim, **1987**, 244.

¹⁵³ D.W. Macomber, M.-H. Hung, M. Liang, A.G. Verma, P. Madhukar, *Macromolecules* **1988**, 21, 1187.

Während der μ -Bis(carben)diwolframkomplex durch Photodesilylierung^{138a,154} erhalten wird, ist der Vinylether vermutlich das Resultat einer 1,3-Umlagerung der Trimethylsilylgruppe analog der β -Ketosilan-Siloxyalken-Umlagerung¹⁵⁵. Auch verschiedene instabile Alkylcarbene durchlaufen ähnliche Umlagerungen zu Metall-Alkenkomplexen.¹⁵⁶ Dieser Mechanismus würde zumindest die ausschließlich beobachtete *E*-Konfiguration der Doppelbindung erklären.

Des Weiteren konnte die Tendenz festgestellt werden, dass ein zunehmendes Substitutionsmaß in α -Stellung des Carbanions mit einer Abnahme seiner *Michael*-Donorreaktivität einhergeht. Die Reaktivität der α,β -ungesättigten Carbenkomplexe entsprach der ihrer organischen Analoga. So setzten Substituenten am terminalen Ende der Doppelbindung den *Michael*-Akzeptorcharakter herab, und die Doppelbindung musste eine *E*-Konfiguration aufweisen.

Thermische Zersetzung der μ -Bis(carben)dimetallkomplexe führt über eine intramolekulare Carben-Carben-Kupplungsreaktion zu hoch substituierten Cyclopentenderivaten (Abb. B 52).^{142m}

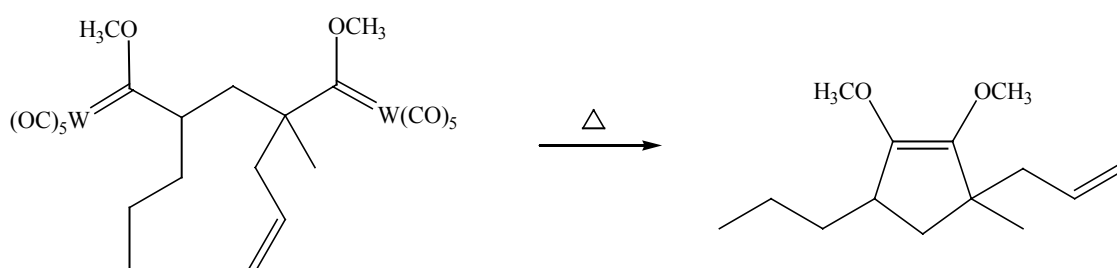


Abb. B 52: Intramolekulare Carben-Carben-Kupplung

4. Kohlenhydrate

Zu den interessantesten Aspekten der organischen Chemie in den letzten Jahrzehnten gehörte wohl das Zusammenspiel zwischen einzelnen Bereichen der Kohlenhydratchemie und der Naturstoffsynthese, wobei sich neue Forschungsfelder auftraten und erstaunliche Fortschritte

¹⁵⁴ a) J.A. Connor, E.M. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 60, 77; b) A. Parlier, H. Rudler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 514.

¹⁵⁵ H. Kwart, W.E. Barnette, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 614.

erzielt wurden. Diese wurden vor allen Dingen im Bereich der Nutzung von Kohlenhydraten als Ausgangsverbindungen von Totalsynthesen, der Entwicklung neuer Syntheseverfahren für Kohlenhydrate, der Synthese komplexer Oligosaccharide in Lösung und an fester Phase sowie der Verwendung von Kohlenhydrat-Templaten als Grundkörper für Peptidmimetika und anderer interessanter Verbindungen verzeichnet.

Kohlenhydrate sind in der Natur weit verbreitet. Sie treten als Mono-, Oligo- und Polymere auf oder sind Bestandteile von Biopolymeren oder anderen Naturstoffen. Sie sind an vielen zellulären Prozessen wie der Zell-Zell-Erkennung,¹⁵⁷ dem intrazellulären Transport von Enzymen¹⁵⁸ und der Zelladhäsion¹⁵⁹ beteiligt. So sind sie Bestandteil von Peptido- und Proteoglycanen, Glycoproteinen, Nucleinsäuren, Lipopolysacchariden oder Glycolipiden.¹⁶⁰ Für die Pharmakologie sind Kohlenhydratverbindungen auch als Antibiotika,¹⁶¹ Antitumor-Wirkstoffe¹⁶² und cardiotonische Glycoside¹⁶³ von Interesse, weshalb Synthesemethoden zur stereoselektiven Darstellung derselben eine wichtige Rolle spielen. Unter Verwendung von Kohlenhydraten als chirale Auxiliare^{22f} gelingt die Darstellung enantiomerenreiner Verbindungen.

Neben der klassischen *O*-Glycosylierung¹⁶⁴ wird die Aufmerksamkeit in den letzten Jahren immer stärker auf die alternativen *C*-Glycosylierungsmethoden^{164b,165} gelenkt. Dies beruht darauf, dass die hydrolysestabileren *C*-Glycoside als Mimetika in biologische Prozesse eingreifen können.¹⁶⁶ Unter *C*-Glycosiden versteht man Kohlenhydrateinheiten, die an ein Aglycon oder einen weiteren Zucker über eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung direkt oder über eine Methylenbrücke verknüpft sind.

¹⁵⁶ a) E.O. Fischer, W. Held, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *112*, C59; b) C.P. Casey, L.D. Albin, T.J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2533; c) M. Brookhardt, J.R. Tucker, G.R. Husk, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 258; d) W.G. Hatton, J.A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6157.

¹⁵⁷ a) A. Varki, *Glycobiology* **1993**, *3*, 97; b) B.V.L. Potter, D. Lampe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2085; c) R.A. Dwek, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 683; d) E.E. Simanek, G.J. McGarvey, J.A. Jablonowski, C.-H. Wong, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 833.

¹⁵⁸ a) A. Kaplan, D.T. Achord, W.S. Sly, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1977**, *74*, 2026; b) G.N. Sando, E.F. Neufeld, *Cell* **1977**, *12*, 619.

¹⁵⁹ M.L. Phillips, E. Nudelman, F.C.A. Gaeta, M. Perez, A.K. Singhal, S.-I. Hakomori, J.C. Paulson, *Science* **1990**, *250*, 1130.

¹⁶⁰ M. Sznajdman in *Bioorganic Chemistry: Carbohydrates*, S.M. Hecht (Ed.), Oxford University Press, New York, **1999**, 1.

¹⁶¹ A.K. Mallams in *Carbohydrate Chemistry: The Chemistry of Antitumor Antibiotics*, J.F. Kennedy (Ed.), Oxford Science Publications, Oxford, Großbritannien, **1988**.

¹⁶² W.A. Remers (Ed.) in *The Chemistry of Antitumor Antibiotics*, Wiley, New York, **1978**.

¹⁶³ T.W. Smith, *N. Engl. J. Med.* **1988**, *318*, 358.

¹⁶⁴ *Übersichten*: a) K. Toshima, K. Tatsuta, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1503; b) K. Toshima, *Carbohydr. Res.* **2000**, *327*, 15.

¹⁶⁵ *Übersichten*: a) *Carbohydr. Res.* **1987**, *171*, Sonderausgabe; b) M.H.D. Postema in *C-Glycoside Synthesis*, C.W. Rees (Ed.), CRC Press, Boca Raton, **1995**.

¹⁶⁶ F. Nicotra, *Top. Curr. Chem.* **1997**, *187*, 55.

4.1 Wichtige O- und C-Glycosylierungsmethoden

Etablierte O-Glycosylierungsmethoden beruhen auf der Verwendung eines elektrophilen Glycosyl-Donors, welcher mit einem nucleophilen Glycosyl-Akzeptor im Rahmen einer nucleophilen Substitution verknüpft wird. Ein Beispiel hierfür ist die *Koenigs-Knorr*-Methode,¹⁶⁷ die von Glycosylbromiden oder -chloriden ausgeht. Wie bei den meisten Glycosylierungen wird die Konfiguration am anomeren Zentrum dabei durch den Substituenten am Kohlenstoffatom C-2 bestimmt. Nimmt die Hydroxylgruppe am C-2 eine äquatoriale Position ein und ist sie mit einer Alkyl- oder Benzylgruppe geschützt, so wird infolge des anomeren Effekts bevorzugt das α -Anomer gebildet. Diese Konfiguration am Kohlenstoffatom C-1 wird auch mit 2-Desoxyglycosyldonoren erhalten. Demgegenüber dirigiert ein C-2-Substituent, der sich an der Reaktion beteiligen kann, z.B. eine Ester-, Phenylsulfanyl- oder Phenylselanylgruppe, die anomere Gruppe in *trans*-Stellung, wobei das 1,2-*trans*-Produkt entsteht.¹⁶⁸ In Varianten der *Koenigs-Knorr*-Methode werden *Lewis*-Säuren und Phasentransferkatalysatoren¹⁶⁹ zur Aktivierung der Halogenide verwendet.

Glycosylfluoride wurden erstmals 1981 von T. Mukaiyama als Glycosyldonoren eingesetzt.¹⁷⁰ Die Glycosylfluorid-Methode hat wegen der höheren thermischen und chemischen Stabilität der Glycosylfluoride – verglichen mit den anderen Halogeniden – eine weite Verbreitung gefunden. Die Synthese der Glycosylfluoride wiederum ist aus Lactolen¹⁷¹ oder aus Thioglycosiden¹⁷² möglich. Ihre Aktivierung erfolgt durch Fluorophile wie *Lewis*-Säuren,¹⁷³ Silbersalze und verschiedene Metallocene.¹⁷⁴

Im Jahre 1980 wurde von R.R. Schmidt die Trichloracetimidat-vermittelte Glycosylierung¹⁷⁵ beschrieben, bei der es sich um eine effektive Methode zur Synthese komplexer Moleküle handelt.

¹⁶⁷ W. Koenigs, E. Knorr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, 34, 957.

¹⁶⁸ R. Lemieux, J. Hayami, *Can. J. Chem.* **1965**, 43, 2162.

¹⁶⁹ R. Lemieux, K. Hendriks, R. Stick, K. James, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4056.

¹⁷⁰ T. Mukaiyama, Y. Murai, S. Shoda, *Chem. Lett.* **1981**, 431.

¹⁷¹ a) G.A. Olah, J.T. Welch, Y.D. Vankar, M. Nojima, I. Kerekes, J.A. Olah, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 3872; b) T. Mukaiyama, Y. Hashimoto, S. Shoda, *Chem. Lett.* **1983**, 935; c) Y. Araki, K. Watanabe, F.-H. Kuan, K. Itoh, N. Kobayashi, Y. Ishido, *Carbohydr. Res.* **1984**, 127, C5; d) H. Kuntz, W. Sager, *Helv. Chim. Acta* **1985**, 68, 283; e) G.H. Posner, S.R. Haines, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 5; f) W. Rosenbrook, Jr., D.A. Riley, P.A. Lartey, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 3; g) M. Burkart, Z. Zhang, S.-C. Hung, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11743.

¹⁷² K.C. Nicolaou, R.E. Dolle, D.P. Papahatjis, J.L. Randall, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4189.

¹⁷³ a) S. Hashimoto, M. Hayashi, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 1379; b) K.C. Nicolaou, A. Chucholowski, R.E. Dolle, J.L. Randall, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1155.

¹⁷⁴ a) T. Matsumoto, H. Maeta, K. Suzuki, G. Tsuchihashi, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 3567; b) K. Suzuki, H. Maeta, T. Matsumoto, G. Tsuchihashi, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 3571.

¹⁷⁵ a) R.R. Schmidt, J. Michel, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 763; b) J. Rademann, R.R. Schmidt, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 3650; c) A. Heckel, E. Mross, K.-J. Jung, J. Rademann, R.R. Schmidt, *Synlett* **1998**, 171; d) J. Rademann, A.

Des Weiteren findet die Acyl-Methode¹⁷⁶ Anwendung, die von den leicht zugänglichen *O*-Acylglycosyldonoren ausgeht. Auch Thioglycoside, hauptsächlich Phenylthio- und Ethylthioglycoside, dienen häufig als Glycosyldonoren.¹⁷⁷ Sie weisen den Vorteil einer einfachen Synthese, hoher Stabilität und leichter Aktivierung durch elektrophile Reagenzien oder Oxidationsmittel auf.

Mit *O*-silylierten Glycosylderivaten wurden unter TMSOTf-Katalyse Glycosylierungen durchgeführt.¹⁷⁸ Die durch Tf₂O-aktivierten Glycosylphenylsulfoxide wurden erstmals von *D. Kahne*¹⁷⁹ als milde Glycosyldonoren beschrieben. Eine Weiterentwicklung dieser Reaktion findet bei der Synthese von β-Mannosiden Anwendung.¹⁸⁰

Ein verwandtes Verfahren ist die von *D.Y. Gin* durchgeführte direkte Umwandlung von Lactolen in Glycoside.¹⁸¹

Vielseitig verwendbare Zwischenverbindungen in Glycosidsynthesen sind Glycale,¹⁸² die in Gegenwart von Elektrophilen mit Hydroxyverbindungen gekuppelt werden können und nach der reduktiven Abspaltung des C2-Substituenten 2-Desoxyglycoside liefern. *S. Danishefsky* nutzt die Epoxidierung von Glycalen mit DMDO und führt eine anschließende Epoxidringöffnung durch.¹⁸³

Bei der von *B. Fraser-Reid* beschriebenen Glycosylierung werden *n*-Pentylglycoside durch ein Elektrophil aktiviert, der anomere Substituent abgespalten und das sich bildende Oxoniumion mit einer Hydroxyverbindung abgefangen.¹⁸⁴

Glycosylphosphite¹⁸⁵ und -phosphate¹⁸⁶ sind ebenfalls erfolgreich als Glycosyldonoren verwendet worden.

Durch die MOP-Methode mit Fernaktivierung von *S. Hanessian* wird ein synthetischer Zugang zu Oligosacchariden eröffnet.¹⁸⁷ Bei der TOPCAT-Methode setzt *S. Hanessian*

Geyer, R.R. Schmidt, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1309; e) L. Knerr, R.R. Schmidt, *Synlett* **1999**, 1802; f) L. Knerr, R.R. Schmidt, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2803; g) M. Grathwohl, R.R. Schmidt, *Synthesis* **2001**, 2263; h) F. Roussel, L. Knerr, R.R. Schmidt, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2066; i) X. Wu, M. Grathwohl, R.R. Schmidt, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 747.

¹⁷⁶ B. Helferich, E. Shimitz-Hillebrecht, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1933**, *66*, 378.

¹⁷⁷ a) R. Ferrier, R. Hay, N. Vethaviasar, *Carbohydr. Res.* **1973**, *27*, 55; b) S. Hanessian, C. Bacquet, N. Lehong, *Carbohydr. Res.* **1980**, *80*, C17; c) K.C. Nicolaou, S.P. Seitz, D.P. Papahatjis, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2430; d) F. Andersson, P. Fuegedi, P. Garegg, M. Nashed, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3919; e) G.H. Veeneman, J.H. van Boom, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 275; f) G.H. Veeneman, S.H. van Leuwen, J.H. van Boom, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1331.

¹⁷⁸ L.F. Tietze, R. Fischer, J. Guder, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4661.

¹⁷⁹ D. Kahne, S. Walker, Y. Chang, D. Van Engen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6881.

¹⁸⁰ D. Crich, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 435.

¹⁸¹ B.A. Garcia, J.L. Poole, D.Y. Gin, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7597.

¹⁸² R. Lemieux, S. Levine, *Can. J. Chem.* **1964**, *42*, 1473.

¹⁸³ R. Halcomb, S. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6661.

¹⁸⁴ B. Fraser-Reid, P. Konradsson, D. Mootoo, U. Udodong, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 823.

¹⁸⁵ a) H. Kondo, Y. Ichikawa, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8748; b) T.J. Martin, R.R. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6123.

2-Thiopyridylcarbonat-Derivate von Kohlenhydraten als Donoren in Glycosidsynthesen ein.¹⁸⁸ Zu guter Letzt seien noch die zahlreichen enzymatischen Methoden erwähnt, bei denen Glycosidasen, Glycosyltransferasen und UDP-geschützte Kohlenhydrate verwendet werden.¹⁸⁹

Die erste Synthese eines C-Disaccharids gelang P. Sinaÿ¹⁹⁰ durch Addition eines lithiierten Alkins an ein Lacton mit anschließender Desoxygenierung und Hydrolyse. Dadurch wird der zweite Kohlenhydratrest erst nach der Verknüpfung mit dem ersten generiert. Ähnliche Strategien wurden bei C-Oligosaccharidsynthesen von Y. Kishi¹⁹¹ und R.W. Armstrong¹⁹² angewandt.

Auch auf dem Gebiet der Synthesestrategien, die sich stärker an die O-Glycosylierungsmethoden anlehnen, war P. Sinaÿ mit seinen Synthesesequenzen der Vorreiter.¹⁹³ Er generierte ein anomeres Radikal aus Seleno-Glycosiden und addierte dieses an eine exocyclische Doppelbindung eines zweiten Kohlenhydrats, wodurch ein Methylenverbrücktes Disaccharid erhalten wird.

Dieses ist auch das Resultat einer von J.-M. Beau entwickelten Variante, die über eine Reduktion von Pyridylsulfonen mit Samariumdiodid verläuft.¹⁹⁴

A. Dondoni¹⁹⁵ setzte in einer Wittig-Reaktion, an die sich eine Hydrolyse anschloss, anomere Kohlenhydrataldehyde mit Phosphoniumsalzderivaten um. Auf diese Weise eröffnet sich der

¹⁸⁶ S. Hashimoto, T. Honda, S. Ikegami, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 685.

¹⁸⁷ a) B. Lou, G.V. Reddy, H. Wang, S. Hanessian in *Preparative Carbohydrate Chemistry*, S. Hanessian (Ed.), Marcel Dekker, New York, **1997**, 389; b) B. Lou, H. Huynh, S. Hanessian in *Preparative Carbohydrate Chemistry*, S. Hanessian (Ed.), Marcel Dekker, New York, **1997**, 413; c) B. Lou, E. Echhardt, S. Hanessian in *Preparative Carbohydrate Chemistry*, S. Hanessian (Ed.), Marcel Dekker, New York, **1997**, 449.

¹⁸⁸ B. Lou, H. Huynh, S. Hanessian in *Preparative Carbohydrate Chemistry*, S. Hanessian (Ed.), Marcel Dekker, New York, **1997**, 431.

¹⁸⁹ a) W. Fitz, C.-H. Wong in *Preparative Carbohydrate Chemistry*, S. Hanessian (Ed.), Marcel Dekker, New York, **1997**, 485; b) S. Takayama, G.J. McGarvey, C.-H. Wong, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 407.

¹⁹⁰ D. Rouzaud, P. Sinaÿ, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1353.

¹⁹¹ a) U.C. Dyer, Y. Kishi, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 3384; b) M. Carcano, F. Nicotra, L. Panza, G. Russo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 642; c) P.G. Goekjan, T.-C. Wu, Y. Kishi, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 6412; d) T. Haneda, P.G. Goekjan, S.H. Kim, Y. Kishi, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 490; e) Y. Wang, S.A. Babirad, Y. Kishi, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 468; f) Y. Wang, P.G. Goekjan, D.M. Rychman, W.H. Miller, S.A. Babirad, Y. Kishi, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 462; g) A. Wie, Y. Kishi, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 88; h) A. Wie, A. Haudrechy, C. Audin, H.-S. Jun, N. Haudrechy-Bretel, Y. Kishi, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2160.

¹⁹² a) R.W. Armstrong, B.R. Teegarden, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 915; b) D.P. Sutherlin, R.W. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9802; c) D.P. Sutherlin, R.W. Armstrong, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 5267.

¹⁹³ a) P. Sinaÿ, *Pure Appl. Chem.* **1997**, 69, 456; b) G. Rubinstein, J.-M. Mallet, P. Sinaÿ, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 3697.

¹⁹⁴ a) T. Skrydstrup, O. Jarreton, D. Mazéas, D. Urban, J.-M. Beau, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 655; b) D. Urban, T. Skrydstrup, J.-M. Beau, *Chem. Commun.* **1998**, 955; c) O. Jarreton, T. Skrydstrup, J.-F. Espinosa, J. Jiménez-Barbero, J.-M. Beau, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 430; d) N. Miquel, G. Doisneau, J.-M. Beau, *Chem. Commun.* **2000**, 2347; e) N. Miquel, G. Doisneau, J.-M. Beau, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4277; f) M. Carpintero, I. Nieto, A. Fernández-Mayoralas, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 1768.

¹⁹⁵ a) A. Dondoni, H.M. Zuurmond, A. Boscato, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 8114; b) A. Dondoni, A. Marra, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 2133; c) A. Dondoni, P.P. Giovanni, A. Marra, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 6195; d) A. Dondoni, M. Mizuno, A. Marra, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 6657.

Zugang zu Ethylen-verbrückten Diglycosiden. Die Synthese von Ethylenbrücken ist auch durch die Verwendung von C-Glycosylnitromethanen möglich.¹⁹⁶

Zur Modifikation des anomeren Zentrums konnten schließlich auch Übergangsmetalle wie Palladium¹⁹⁷ und Nickel¹⁹⁸ für katalytische und Titan¹⁹⁹ für radikalische Kupplungsreaktionen herangezogen werden.

4.2 Wichtige Methoden zur regioselektiven Einführung von Schutzgruppen

Hydroxylgruppen können in Mono- und Oligosacchariden auf unterschiedlichste Weise regioselektiv funktionalisiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit sollen nur die häufigsten Methoden aufgezeigt werden. So ist zunächst die Kondensation von Aldehyden und Ketonen mit Kohlenhydraten zu acyclischen und cyclischen Acetalen in Gegenwart von *Lewis*- oder *Brønsted*-Säuren zu nennen.²⁰⁰ Auch die Bildung von Acetoniden und Orthoestern wird oft – wie auch in der vorliegenden Arbeit – genutzt.²⁰⁰ Soll eine selektive Schützung durchgeführt werden, bei der zwischen äquatorialen und axialen sowie zwischen zwei äquatorialen Hydroxylgruppen mit verschiedener sterischer Umgebung unterschieden wird, so bietet sich die regioselektive Acylierung und Alkylierung von Zinnacetalen an.²⁰¹

¹⁹⁶ a) O.R. Martin, W. Lai, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5188; b) O.R. Martin, W. Lai, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 176; c) W.R. Kobertz, C.R. Bertozzi, M. Bednarski, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1894; d) Z.J. Witczak, R. Chhabra, J. Chojnacki, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2215; e) D.-P. Pham-Huu, M. Petrušová, J.N. BeMiller, L. Petruš, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 3053.

¹⁹⁷ I. Frappa, D. Sinou, *J. Carbohydr. Chem.* **1997**, *16*, 255.

¹⁹⁸ S.K. Readman, S.P. Marsden, A. Hodgson, *Synlett* **2000**, 1628.

¹⁹⁹ R.P. Spencer, J. Schwartz, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2103.

²⁰⁰ P. Calinaud, J. Gelas in *Preparative Carbohydrate Chemistry*, S. Hanessian (Ed.), Marcel Dekker, New York, **1997**, 3.

²⁰¹ a) S. David in *Preparative Carbohydrate Chemistry*, S. Hanessian (Ed.), Marcel Dekker, New York, **1997**, 69; b) T.B. Grindley, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1998**, *53*, 17.

4.3 Der chiral pool der Kohlenhydrate

4.3.1 Die Rolle der Kohlenhydrate in der Totalsynthese

Durch ihre funktionelle und stereochemische Komplexität stellen die Kohlenhydrate eine wertvolle Quelle diverser Bausteine für organische Synthesen dar. Im Folgenden werden einige Beispiele für die Verwendung von Kohlenhydraten in Totalsynthesen vorgestellt.

Von *K.C. Nicolaou* wurde 1981 die Synthese von Leucomycin A₃ und Carbomycin B beschrieben.²⁰² 1982 gelang ihm die Synthese von *O*-Mycinosyltylonolid, einem Tylosin-Derivat mit einem L-Rhamnoseresest.²⁰³ Bei allen drei Verbindungen handelt es sich um 16-gliedrige Makrolid-Antibiotika. Als Ausgangsverbindung diente jeweils die D-Glucose zur Herstellung des Aglycons (Abb. B 53).

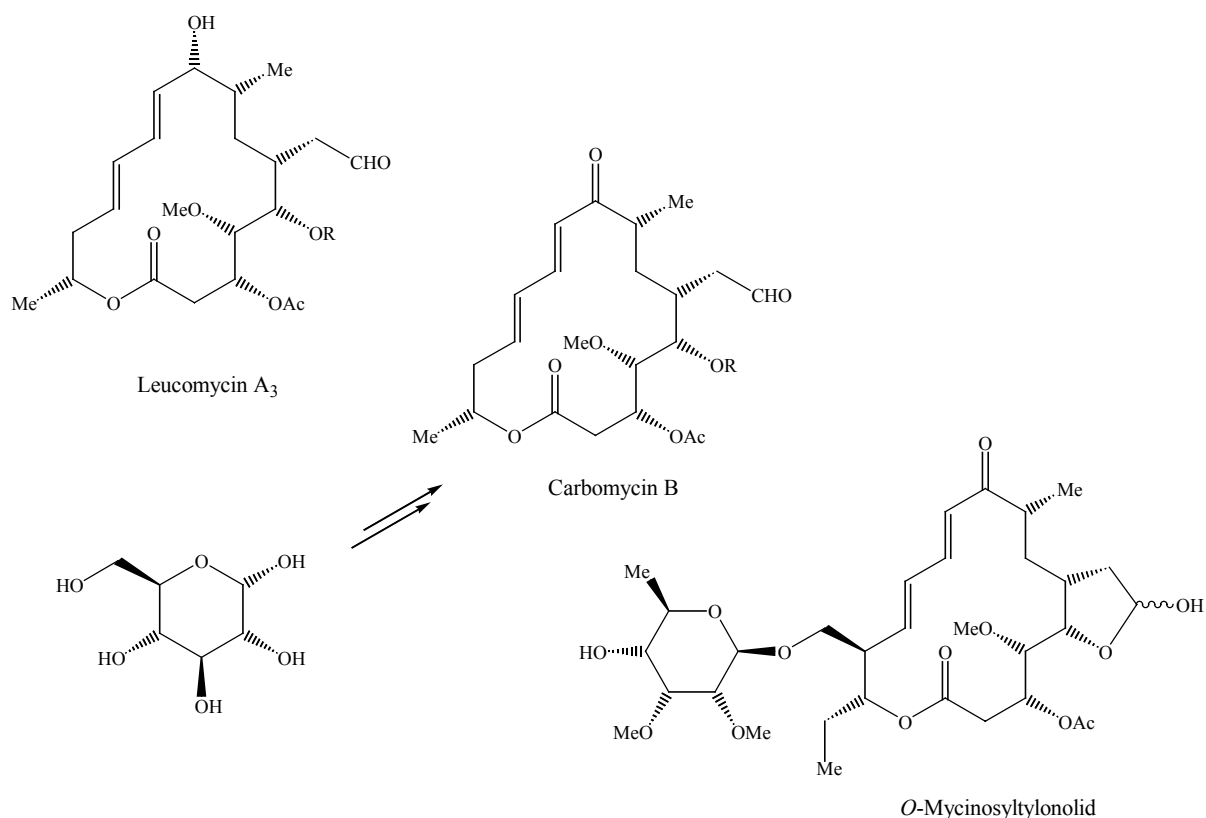


Abb. B 53: Synthese von Leucomycin A₃ und Carbomycin B ausgehend von D-Glucose

²⁰² a) K.C. Nicolaou, S.P. Seitz, M.R. Pavia, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1222; b) K.C. Nicolaou, M.R. Pavia, S.P. Seitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1224; c) K.C. Nicolaou, M.R. Pavia, S.P. Seitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2027.

²⁰³ K.C. Nicolaou, S.P. Seitz, M.R. Pavia, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2030.

Ausgehend von den D- und L-Enantiomeren der Xylose ist die Synthese des Antimykotikums Amphotericin B und seines Aglycons Amphoteronolid B möglich, die der Klasse der Polyen-Makrolide zuzuordnen sind (Abb. B 54).²⁰⁴

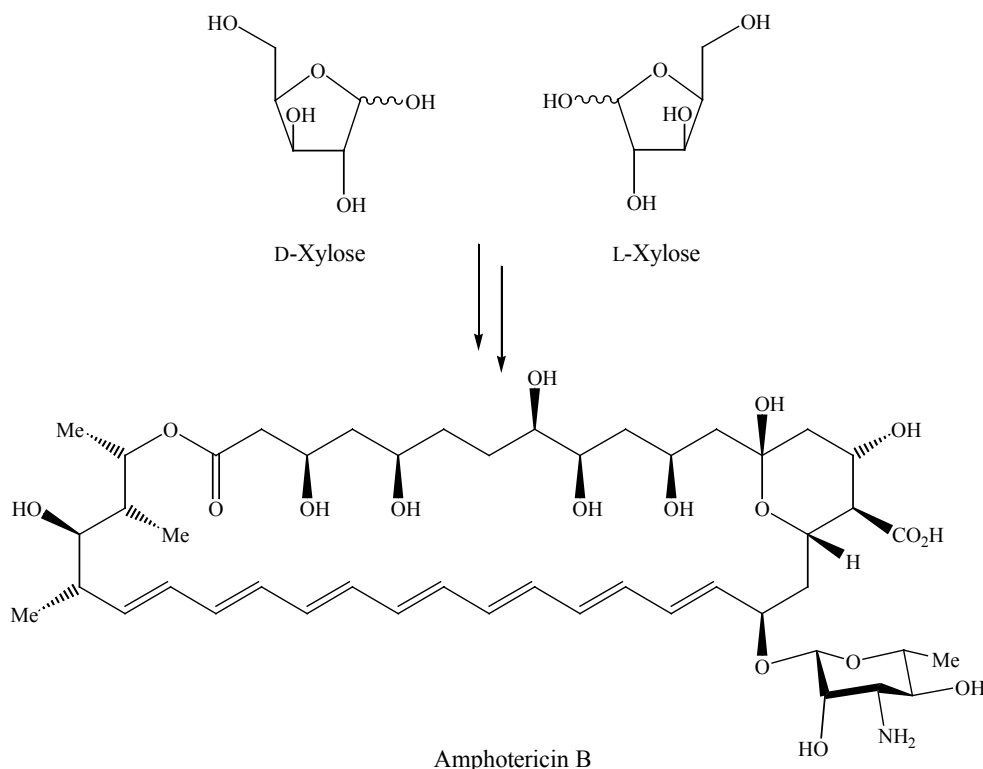


Abb. B 54: Synthese von Amphotericin B aus D- und L-Xylose

Auch auf dem Gebiet der marinen Naturstoffe wurden Totalsynthesen durchgeführt, die sich des chiral pools der Kohlenhydrate bedienen. So sind Kohlenhydrate ausgezeichnete Ausgangsverbindungen der Tetrahydropyranringe in Brevetoxinen, da mehrere richtig konfigurierte Stereozentren, besonders die den Sauerstoffatomen benachbarten, gleichzeitig eingeführt werden können. Die Brevetoxine gehören zu den bekanntesten marinen Toxinen. Sie wirken als Neurotoxine, indem sie die Natriumkanäle aktivieren und zu einer neuronalen

²⁰⁴ a) K.C. Nicolaou, T.K. Chakraborty, R.A. Daines, N.S. Simpkins, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 413; b) K.C. Nicolaou, R.A. Daines, J. Uenishi, W.S. Li, D.P. Papahatjis, T.K. Chakraborty, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2205; c) K.C. Nicolaou, R.A. Daines, T.K. Chakraborty, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2208; d) K.C. Nicolaou, R.A. Daines, T.K. Chakraborty, Y. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2821; e) K.C. Nicolaou, T.K. Chakraborty, R.A. Daines, Y. Ogawa, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1987**, 686; f) K.C. Nicolaou, T.K. Chakraborty, Y. Ogawa, R.A. Daines, N.S. Simpkins, G.T. Furst, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4660; g) K.C. Nicolaou, R.A. Daines, J. Uenishi, W.S. Li, D.P. Papahatjis, T.K. Chakraborty, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4672; h) K.C. Nicolaou, R.A. Daines, T.K. Chakraborty, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4685; i) K.C. Nicolaou, R.A. Daines, Y. Ogawa, T.K. Chakraborty, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4696; j) K.C. Nicolaou, W.W. Ogilvie, *Chemtracts: Org. Chem.* **1990**, *3*, 327; k) K.C. Nicolaou, K.R. Reddy, G. Skokotas, F. Sato, X.-Y. Xiao, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7935.

Dauerreizung führen. Das Brevetoxin B war der erste Vertreter dieser Klasse der marinen Naturstoffe, dessen Struktur aufgeklärt wurde. In der letztlich erfolgreichen linearen Synthese von Brevetoxin B wurden für den Aufbau des Tetrahydropyranrings F die 2-Desoxy-D-ribose und für den Aufbau des Tetrahydropyranrings K die D-Mannose eingesetzt (Abb. B 55).²⁰⁵

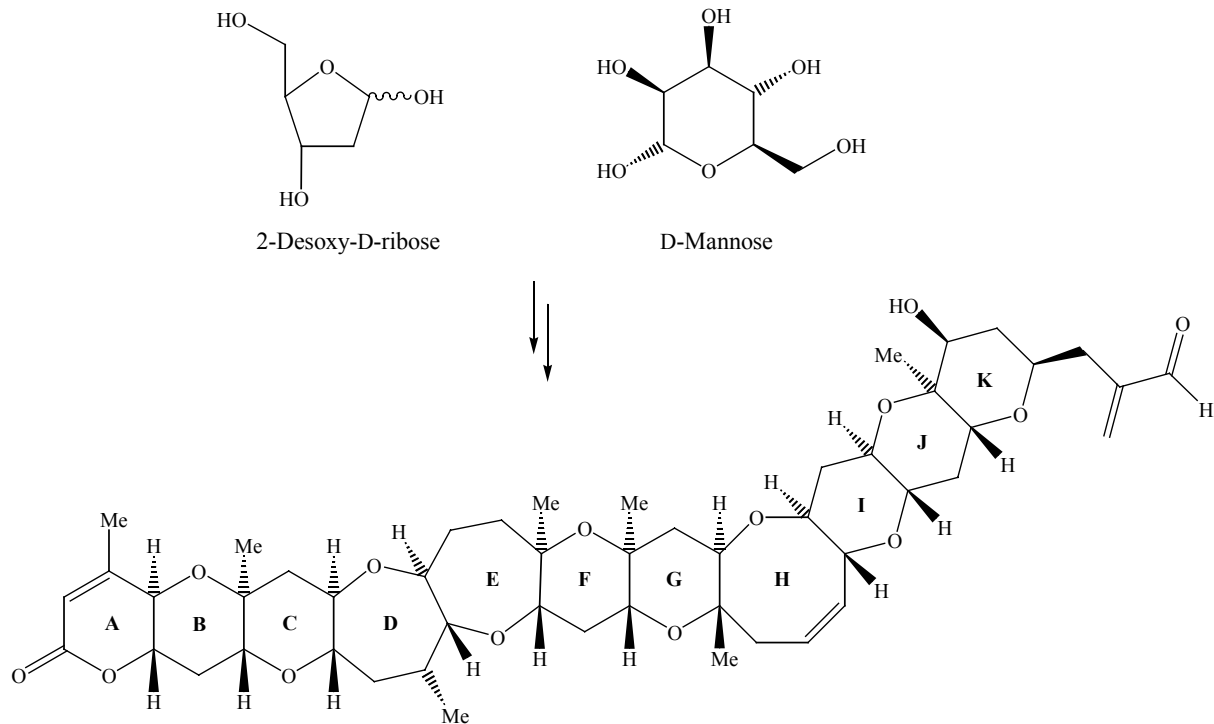


Abb. B 55: Synthese von Brevetoxin B ausgehend von 2-Desoxy-D-ribose und D-Mannose

Ein weiterer Vertreter der marinen Naturstoffe ist das Swinholid A. Es ist fungizid und cytotoxisch gegenüber einer Reihe von Tumorzellen. Seine Struktur zeichnet sich durch einen 44-gliedrigen Makrolidring aus, dessen Segmente C27-C32 aus L-Rhamnose aufgebaut werden können (Abb. B 56).²⁰⁶

²⁰⁵ a) K.C. Nicolaou, E.A. Theodorakis, F.P.J.T. Rutjes, J. Tiebes, M. Sato, E. Untersteller, X.-Y. Xiao, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1171; b) K.C. Nicolaou, F.P.J.T. Rutjes, E.A. Theodorakis, J. Tiebes, M. Sato, E. Untersteller, X.-Y. Xiao, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1173; c) K.C. Nicolaou, C.-K. Hwang, M.E. Duggan, D.A. Nugiel, Y. Abe, K. Bal Reddy, S.A. DeFrees, D.R. Reddy, R.A. Awartani, S.R. Conley, F.P.J.T. Rutjes, E.A. Theodorakis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10227; d) K.C. Nicolaou, E.A. Theodorakis, F.P.J.T. Rutjes, M. Sato, J. Tiebes, X.-Y. Xiao, C.-K. Hwang, M.E. Duggan, Z. Yang, E.A. Couladouros, F. Sato, J. Shin, H.-M. He, T. Bleckman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10239; e) K.C. Nicolaou, F.P.J.T. Rutjes, E.A. Theodorakis, J. Tiebes, M. Sato, E. Untersteller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10252.

²⁰⁶ a) A.P. Patron, P.K. Richter, M.J. Tomaszewski, R.A. Miller, K.C. Nicolaou, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1147; b) P.K. Richter, M.J. Tomaszewski, R.A. Miller, A.P. Patron, K.C. Nicolaou, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1151; c) K.C. Nicolaou, K. Ajito, A.P. Patron, H. Khatuya, P.K. Richter, P. Bertinato, *J. Am.*

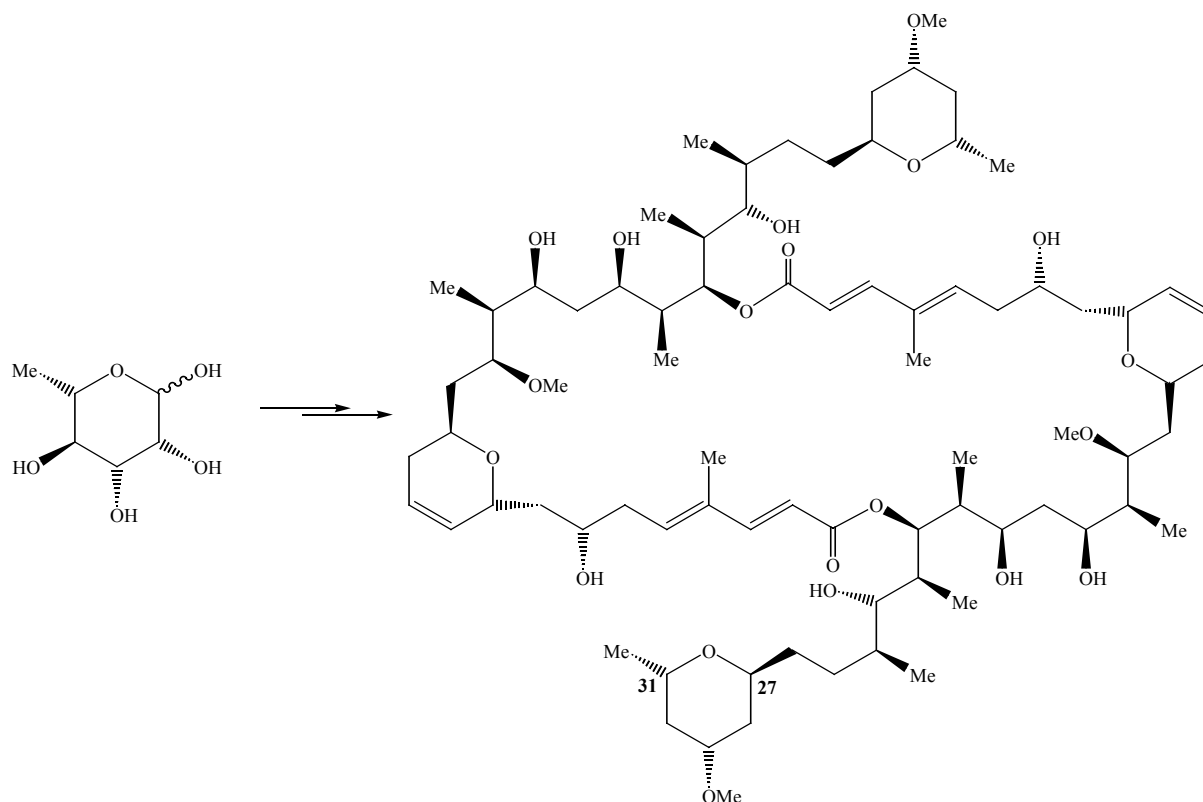


Abb. B 56: Synthese von Swinholid A ausgehend von L-Rhamnose

Bei den hier vorgestellten Beispielen weist das totalsynthetische Zielmolekül – mit Ausnahme von *O*-Mycoinosyltylonolid – keinen intakten Kohlenhydratrest mehr auf. In der Literatur sind jedoch auch Beispiele zu finden, in denen das Kohlenhydrat nicht vollständig in der Synthese aufgegangen ist. So ist das Efrotomycin zu nennen (Abb. B 57), dessen Synthese von der D-Mannose und den L-Mannose-, L-Rhamnose- und D-Allosemethylglycosiden ausgeht.²⁰⁷

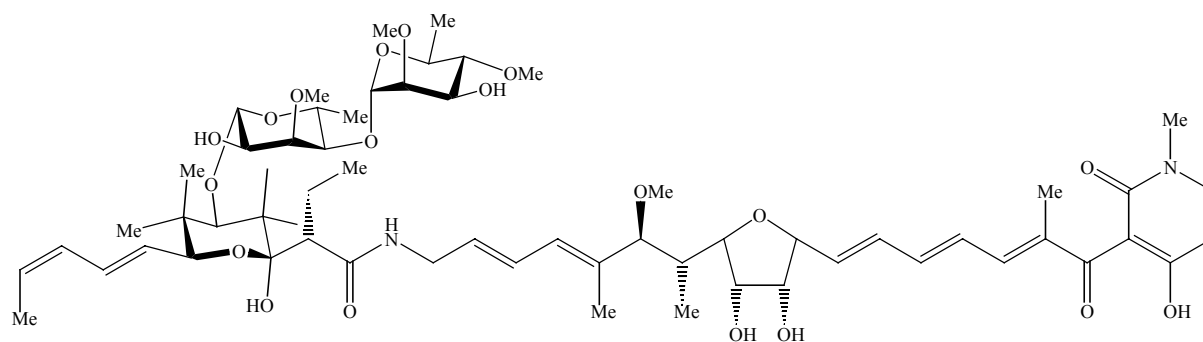


Abb. B 57: Struktur von Efrotomycin

Chem. Soc. **1996**, *118*, 3059; d) K.C. Nicolaou, A.P. Patron, K. Ajito, P.K. Richter, H. Khatuya, P. Bertinato, R.A. Miller, M.J. Tomaszewski, *Chem Eur. J.* **1996**, *2*, 847.

²⁰⁷ a) R.E. Dolle, K.C. Nicolaou, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1691; b) R.E. Dolle, K.C. Nicolaou, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1695; c) R.E. Dolle, K.C. Nicolaou, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1016; d) K.C. Nicolaou, *Chem. Ber.* **1985**, 813.

4.3.2 Die Rolle der Kohlenhydrate als Peptidmimetika

In den letzten Jahren wurde auch dem Gebiet des Designs und der Synthese von Peptidmimetika unter Verwendung von Kohlenhydrat-Templaten mehr und mehr Aufmerksamkeit gewidmet.^{208,209} Dies liegt darin begründet, dass zahlreiche Peptide von potentiell therapeutischen Interesse aufgrund ihres Abbaus durch Proteasen keine orale Verabreichungsmöglichkeit aufweisen. Da es zusätzlich keine Hinweise darauf gibt, dass das Amidrückgrad an Akzeptorbindungs- und -aktivierungsprozessen direkt beteiligt ist,²¹⁰ sprach nichts dagegen, dieses durch Kohlenhydratgerüste zu ersetzen.

Bei der Synthese des Kohlenhydratgerüsts sind prinzipiell zwei unterschiedliche Vorgehensweisen etabliert:

1. die Erweiterung einer Hydroxylgruppe um verschiedene Seitenketten oder pharmakophore Gruppen und
2. die Überführung von Monosacchariden in Aminosäuren durch Anbindung des Furanose- oder Pyranoseringes an Amino- und Carboxylgruppen.

4.3.2.1 Die Erweiterung einer Hydroxylgruppe

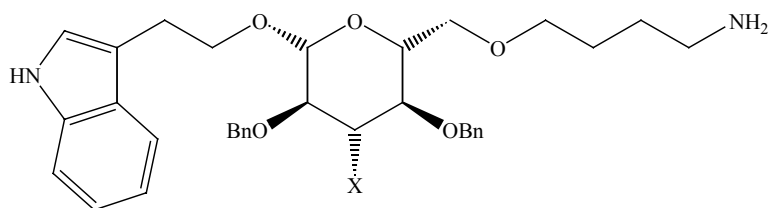
Von R. Hirschmann und K.C. Nicolaou wurden verschiedene Somatostatin-artige Peptidmimetika auf Kohlenhydratbasis entwickelt, bei denen die funktionellen Gruppen in der bioaktiven Konformation erhalten bleiben (Abb. B 58).²⁰⁸

Somatostatin ist ein Hormon, welches aus 14 Peptiden aufgebaut ist und die Freisetzung verschiedener Hormone, wie auch des Wachstumshormons (GH), inhibiert.

²⁰⁸ a) R. Hirschmann, K.C. Nicolaou, S. Pietranico, J. Salvino, E.M. Leahy, P.A. Sprengler, G. Furst, A.B. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9217; b) R. Hirschmann, K.C. Nicolaou, S. Pietranico, E.M. Leahy, B. Aryson, M.A. Cichy, P.P. Spoor, J. Salvino, W.C. Shakespeare, P.A. Sprengler, P. Hamley, G. Furst, A.B. Smith III, T. Reisine, K. Raynor, C. Donaldson, W. Vale, L. Maechler, R.M. Freidinger, C.D. Strader, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12550; c) R. Hirschmann, W. Yao, M. Cascieri, C. Strader, L. Maechler, M. Cichy-Knight, J. Hynes, R. van Rijn, P.A. Sprengler, A.B. Smith III, *J. Med. Chem. Soc.* **1996**, *39*, 2441; d) R. Hirschmann, J. Hynes, M. Cichy-Knight, R. van Rijn, P.A. Sprengler, P.P. Spoor, W.C. Shakespeare, S. Pietranico-Cole, J. Barbosa, J. Liu, W. Yao, S. Rohrer, A.B. Smith III, *J. Med. Chem. Soc.* **1998**, *41*, 1382.

²⁰⁹ Übersichten: a) F. Peri, L. Cipolla, E. Forni, B. La Ferla, F. Nicotra, *Chemtracts. Org. Chem.* **2001**, *14*, 481; b) F. Schweizer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 240.

²¹⁰ R. Walter, *Fed. Proc.* **1977**, *36*, 1872.



X = H, OBn

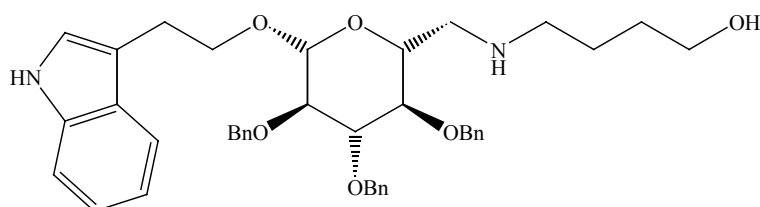


Abb. B 58: Somatostatinmimetika auf Kohlenhydratbasis

Durch die Arbeiten von *R. Hirschmann* inspiriert, wurden auf D-Glucose basierende Mimetika vom Depsipeptid Hapalosin entwickelt (Abb. B 59).²¹¹ Der Pyranosering des Benzyl-*O*- bzw. des -*C*-Glucosids ersetzt dabei den Ester-Amid-Cyclus des natürlichen Peptids.

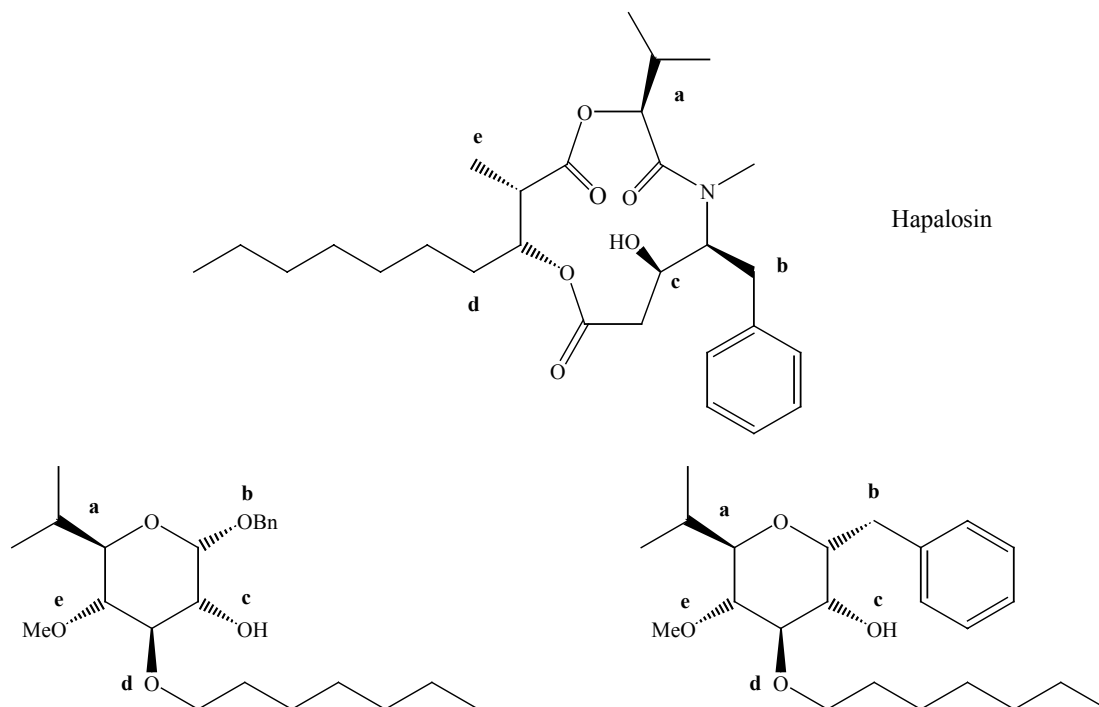


Abb. B 59: Hapalosin und seine Mimetika

²¹¹ T.Q. Dinh, C.D. Smith, X. Du, R.W. Armstrong, *J. Med. Chem.* **1998**, *41*, 981.

Letztendlich wurde ein Thrombininhibitor mit mikromolarer Aktivität von *H.P. Wessel* durch Erweiterung eines Glucopyranosegerüsts um eine Guanidinogruppe am Kohlenstoffatom C-6 synthetisiert (Abb. B 60).²¹²

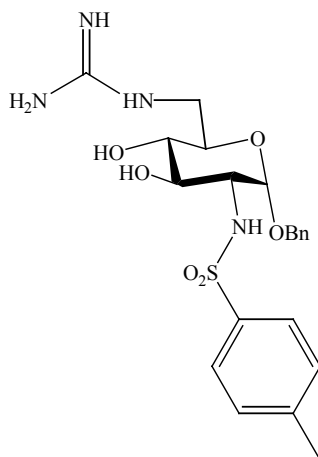


Abb. B 60: Thrombininhibitor auf Glucopyranosebasis

4.3.2.2 Die Überführung von Monosacchariden in Aminosäuren

Kohlenhydratfunktionalisierte Aminosäuren sind eine interessante Verbindungsklasse, die die Möglichkeit eröffnet, eine konformativ festgelegte Aminosäure in ein Peptid zu insertieren, mit dem Ziel, eine bioaktive Konformation nachzuahmen. Alternativ können die Carboxy- und die Aminofunktion leicht für eine Oligomerisierung mit anschließender Festphasen-Peptidsynthese genutzt werden. Auf diese Weise können die Probleme der traditionellen Oligosaccharidsynthese umgangen und Oligosaccharidmimetika gebildet werden.

Natürlich vorkommende kohlenhydratfunktionalisierte Aminosäuren sind die Sialylsäuren, wie z.B. die *N*-Acetylneuraminsäuren. Einige synthetische Beispiele sind in Abb. B 61 dargestellt. Sie wurden über unterschiedliche Strategien von *H. Kessler* (**1** und **2**),²¹³ *P.T. Lansbury* (**3**)²¹⁴, *A. Dondoni* (**4**)²¹⁵ sowie *G.W.J. Fleet*²¹⁶ und *A.C. Kunwar* (**5**)²¹⁷ entwickelt.

²¹² H.P. Wessel, D. Banner, K. Gubernator, K. Hilpert, K. Muller, T. Tschopp, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 791.

²¹³ F. Burkhart, M. Hoffmann, H. Kessler, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1240.

²¹⁴ J.P. McDevitt, Jr., P.T. Lansbury, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3818.

²¹⁵ a) A. Dondoni, A. Marra, . Massi, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 2827; b) A. Dondoni, A. Marra, . Massi, *Chem. Commun.* **1998**, 1741; c) A. Dondoni, G. Mariotti, A. Marra, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3483.

²¹⁶ a) J.W. Burton, J.C. Son, A.J. Fairbanks, S.S. Choi, H. Taylor, D.J. Watkin, B.G. Winchester, G.W.J. Fleet, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6119; b) T.W. Brandstetter, Y.-H. Kim, J.C. Son, H.M. Taylor, P.M. de Q. Lilley, D.J. Watkin, L.N. Johnson, N.G. Oikonomakos, G.W.J. Fleet, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2149; c) T.W.

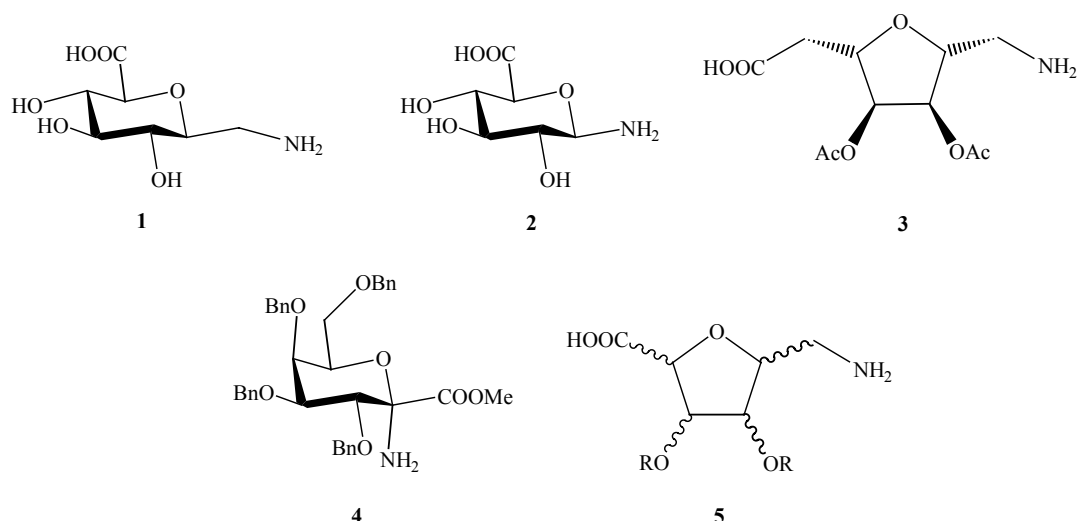


Abb. B 61: Beispiele für synthetische kohlenhydratfunktionalisierte Aminosäuren

Aufgrund der inzwischen zahlreichen Vertreter dieser Stoffklasse schlug *H. Kessler* eine Klassifizierung der verschiedenen Typen abhängig von der gegenseitigen Orientierung der Amino- und der Carboxylgruppe vor (Abb. B 62).

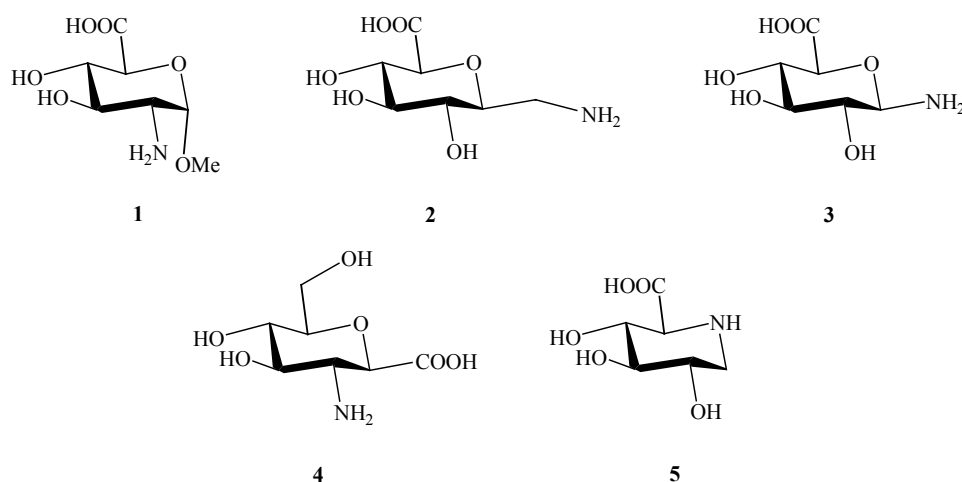


Abb. B 62: Übersicht über die unterschiedlichen Typen von kohlenhydratfunktionalisierten Aminosäuren

Brandstetter, C. de la Fuente, Y.-H. Kim, L.N. Johnson, S. Crook, P.M. de Q. Lilley, D.J. Watkin, K.E. Tsitanou, S.E. Zographos, E.D. Chrysinia, N.G. Oikonomakos, G.W.J. Fleet, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 52, 10721; d) D.E.A. Brittain, M.P. Watterson, T.D.W. Claridge, M.S. Smith, G.W.J. Fleet, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 3655.

²¹⁷ a) E. Graf von Roedern, H. Kessler, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 684; b) E. Graf von Roedern, E. Lohof, G. Hessler, M. Hoffmann, H. Kessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10156; c) T.K. Chakraborty, S. Jayapraksha, P.V. Diwan, R. Nagaraj, S.R.B. Jampani, A.C. Kunwar, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12962; d) E. Lohof, E. Planker, C. Mang, F. Burkhart, M.A. Dechantsreiter, R. Haubner, H.-J. Wester, M. Schwaiger, G. Hölzemann, S.L. Goddman, H. Kessler, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2868.

Typ **1** und **2** sind Dipeptidisostere mit einer linearen Konformation bzw. mit einer flexiblen β -Turn-Konformation. Typ **3** ist ein γ -Aminosäureisoster mit β -Turn-Konformation. Mit Typ **4** folgt ein β -Aminosäureisoster mit γ -Turn-Konformation, und bei Typ **5** handelt es sich um ein hydroxyliertes Homoprolin.

4.4 Festphasenchemie mit Kohlenhydraten

Mit dem Aufkommen und dem Erfolg der kombinatorischen Chemie in der Arzneimittelforschung hat die Festphasenchemie große Bedeutung für die organische Synthese erlangt. Unter diesem Aspekt erschien die Entwicklung neuer Linker und Strategien für Festphasensynthesen von Oligosacchariden sehr reizvoll.

Anders als bei Oligopeptiden²¹⁸ und Oligonucleotiden,²¹⁹ die routinemäßig mithilfe standardisierter Bausteine an polymeren Trägern durch automatisierte Synthese hergestellt werden, gibt es bis jetzt noch keine generell anwendbare Methode für die Festphasensynthese komplexer Oligosaccharide.²²⁰ Ein Erfolg bei dieser Aufgabe würde mehrere Vorteile gegenüber Verfahren in Lösung mit sich bringen:

- die erforderlichen standardisierten Bausteine könnten kommerziell zugänglich gemacht werden,
- ein Überschuss an Bausteinen und/oder Reagenzien könnte eingesetzt werden, um hohe Ausbeuten zu erzielen,
- die Synthese könnte sehr viel schneller durchgeführt werden und
- die Aufarbeitung würde vereinfacht.

Eine wichtige Voraussetzung für die erfolgreiche Festphasensynthese von Oligosacchariden ist die Verfügbarkeit einer effizienten und hoch stereoselektiven Glykosylierungsmethode. Von den verschiedenen für diesen Zweck eingesetzten Glycosyldonoren²²¹ (siehe auch

²¹⁸ M. Bodzansky in *Peptide Chemistry: A Practical Textbook*, 2. Aufl., Springer Verlag, Berlin, **1993**.

²¹⁹ G. Jung, A.G. Beck-Sickinger, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 375.

²²⁰ *Übersicht über Festphasen-Oligosaccharidsynthesen*: a) P.H. Seeberger, W.-C. Haase, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4349; b) O.J. Plante, E.R. Palmacci, P.H. Seeberger, *Science* **2001**, *291*, 1523; c) E.R. Palmacci, O.J. Plante, P.H. Seeberger, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 595.

²²¹ a) S.J. Danishefsky, K.F. McClure, J.T. Randolph, R.B. Ruggeri, *Science* **1993**, *260*, 1307; b) R. Liang, L. Yan, J. Loebach, M. Ge, Y. Uozumi, K. Sekanina, N. Horan, J. Gildersleeve, A. Smith, K. Biswas, D.E. Kahne, *Science* **1996**, *274*, 1520; c) Y. Ito, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5562; d) R. Rodebaugh, S. Joahi, B. Fraser-Reid, M.H. Geysen, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1811; e) O. Seitz, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8766; f) R.B. Andrade, O.J. Plante, L.G. Melean, P.H. Seeberger, *Org. Lett.* **1999**, 1811; g) T. Zhu, G.-J.

Kapitel 4.1) sind *O*-Glycosyltrichloracetimide¹⁷⁵ wegen ihrer guten Glycosyldonoreigenschaften in Anwesenheit von nur katalytischen Mengen einer (*Lewis*-)Säure geeignet.

Zusätzlich muss eine Festphasen-Oligosaccharidsynthese den Anspruch erfüllen, den Einbau von Verzweigungen zu ermöglichen, die man bei vielen Oligosacchariden und Glykokonjugaten, aber nicht bei Peptiden und Oligonucleotiden findet.

Exemplarisch sind die Arbeiten von *K.C. Nicolaou* zu nennen. Dieser entwickelte 1997²²² und 1998²²³ photolabile Linker für die Oligosaccharid-Synthese, bei denen die Anbindung des β -Glycosids an das Polystyrolharz über phenolische Hydroxylgruppen erfolgte (Abb. B 63).

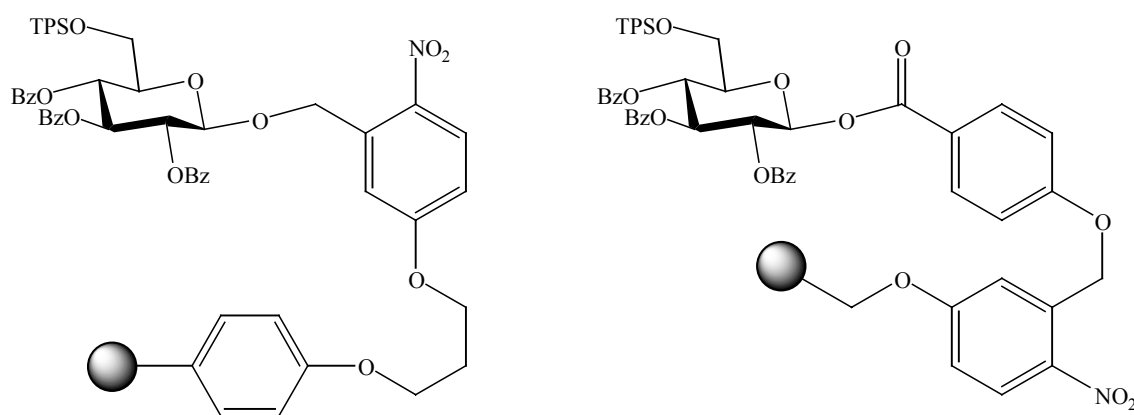


Abb. B 63: Photolabile Linker der ersten und zweiten Generation

Die photolabilen Linker der ersten Generation brachten das Problem mit sich, dass bei jeder Abspaltung vom Harz anomere Gemische entstanden und das Abspaltungsprodukt vor dem Einbau in die Oligosaccharidkette aktiviert werden musste. Dieses Problem konnte gelöst werden, indem bei der zweiten Generation zwischen dem photolabilen Linker und dem anomeren Kohlenstoffatom des direkt gebundenen Glycosids ein Spacer eingeführt wurde.

Auch die Synthese von 2-Desoxy- und 2-Phenylselenanylglycosiden sowie von 2-Desoxy- und 2,3-Allylorthoestern ist über eine Festphasenreaktion möglich. Verwendung findet hierbei Polystyrol-gebundenes Selenbromid oder Selenphthalimid (Abb. B 64).²²⁴

Boons, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10222; h) M.C. Hewitt, P.H. Seeberger, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4233; i) T. Zhu, G.-J. Boons, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2382.

²²² K.C. Nicolaou, N. Winssinger, J. Pastor, F. DeRoose, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 449.

²²³ K.C. Nicolaou, N. Watanabe, J. Li, J. Pastor, N. Winssinger, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1636.

²²⁴ a) K.C. Nicolaou, J. Pastor, S. Barluenga, N. Winssinger, *Chem. Commun.* **1998**, 1947; b) K.C. Nicolaou, H.J. Mitchell, K.C. Fylaktakidou, H. Suzuki, R.M. Rodriguez, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1134.

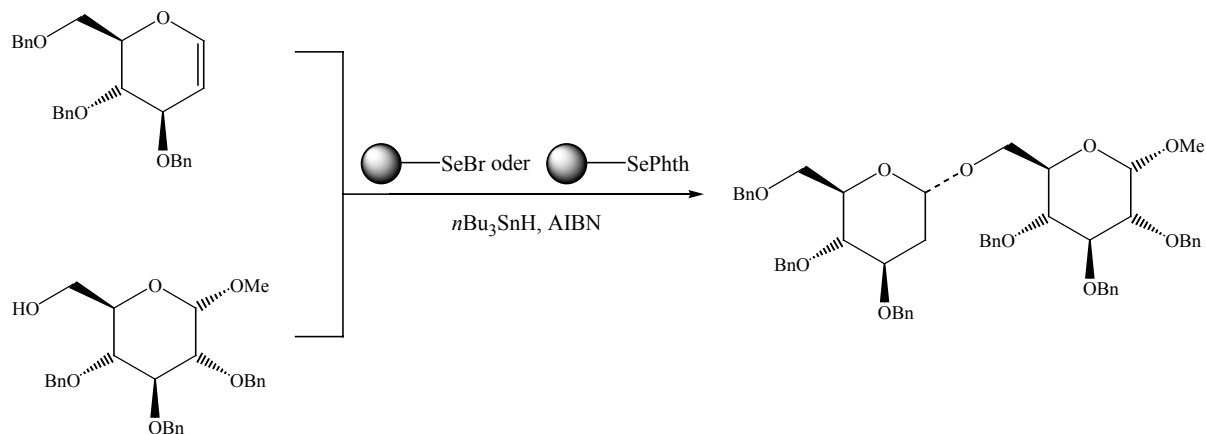


Abb. B 64: Synthese von 2-Desoxyglycosiden mittels Festphasenchemie

R.R. Schmidt entwickelte eine Festphasensynthese, die auf einem Benzoatester-Linker mit 1,4-Bis(hydroxymethyl)benzol als bifunktionellem Spacer beruht (Abb. B 65).²²⁵

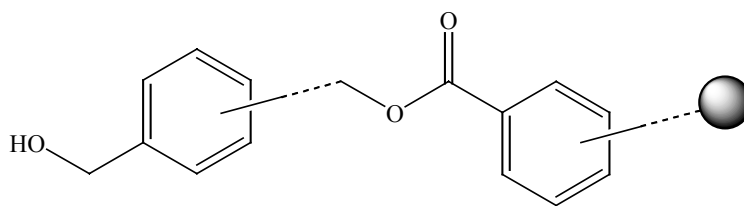


Abb. B 65: Benzoatester-Linker mit 1,4-Bis(hydroxymethyl)benzol-Spacer

Der Linker bietet die gewünschte Stabilität gegenüber Säuren und Basen und erlaubt die Abspaltung reaktiver Ester unter sehr milden Alkoholysebedingungen. Der Benzylspacer vermittelt die Bindung zum anomeren Zentrum des Kohlenhydratrestes am reduzierenden Ende. Nach Produktabspaltung führt dies zu einem strukturell definierten Zielmolekül, welches unter Standard-Hydrolysebedingungen entschützt werden kann.

5. Zielsetzung der Arbeit

Die Tatsache, dass sich nach 2002 (Paris) in diesem Jahr (Zürich) zum zweiten Mal ein internationales Symposium (ISBOMC) mit dem Forschungsgebiet der biometalorganischen Chemie befasste, zeigt das große aktuelle Interesse an diesem Thema. Schwerpunkte im Jahr

2004 waren hierbei die Kombination von organometallischen Komplexen und DNA bzw. Proteinen, der Einsatz von organometallischen Komplexen als Pharmazeutika und organometallische Enzyme.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, das Verständnis für die biometallorganische Chemie der Kohlenhydrate zu vertiefen. Das spezielle Augenmerk wird hierbei auf die Kombination von Kohlenhydrat- und Carbenkomplexchemie gelegt.

Zunächst steht die Synthese von *Fischer*-Methylcarbenkomplexen mit chiral-modifizierten Kohlenhydrat-Alkoxyfunktionen im Vordergrund. Über eine Variation im Kohlenhydratrest durch Verwendung von Furanosen und Pyranosen soll ein Unterschied in der Reaktivität zwischen primären und sekundären Alkoholen ermittelt werden. Vorarbeiten wurden auf diesem Gebiet bereits mit di-*O*-isopropylidengeschützten Hexosen geleistet, die leicht aus den ungeschützten Zuckern zugänglich sind.²²⁶

Von besonderem Interesse ist des Weiteren, ob der Kohlenhydratrest als chirales Auxiliar bei Folgereaktionen des Carbenkomplexes, speziell bei *Michael*-Additionen, fungieren kann. Dabei spielt auch eine Rolle, inwieweit die Wahl geeigneter Schutzgruppen eine Beeinflussung der Seitendifferenzierung bei der 1,4-Addition ermöglicht.

Grundlage für die spätere Umsetzung kohlenhydratfunktionalisierter *Fischer*-Carbenkomplexe in einer *Michael*-Addition ist ihre Überführung in einen Alkenylcarbenkomplex mittels Aldolkondensation. Durch die Verwendung sehr reaktiver Aldehyde kann diese mit geringen Ausbeuteverlusten durchgeführt werden. Die Aldolkondensation verläuft unter den gewählten Reaktionsbedingungen *trans*-selektiv, so dass eine Diastereomerentrennung entfällt. Neben dem Standardreagenz Benzaldehyd sollen hierbei auch Aldehyde von Heteroaromaten Verwendung finden, um eine mögliche Prä-Koordination des *Michael*-Donors untersuchen zu können.

Auch sollen durch Addition unterschiedlicher potentieller *Michael*-Donoren neue Erkenntnisse über das Synthesepotential kohlenhydratfunktionalisierter α,β -ungesättigter Carbenkomplexe gewonnen werden. Dies beinhaltet auch den Einsatz von Alkoxy-carbenkomplexen als Donorsysteme, der in der Synthese von kohlenhydratfunktionalisierten Biscarbenkomplexen mündet.

²²⁵ X. Wu, M. Grathwohl, R.R. Schmidt, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4664.

²²⁶ a) C. Stinner, *Dissertation*, Universität Bonn, **1996**; b) E. Janes, *Dissertation*, Universität Bonn, **2002**.

C. Spezieller Teil

1. Synthese der kohlenhydratfunktionalisierten Methylcarbenkomplexe

1.1 Vorbemerkungen

In der Literatur sind einige optisch aktive Alkoxy(methyl)carbenkomplexe bekannt. So wurde z.B. der (–)-Menthyloxy(methyl)chromcarbenkomplex in einer stereoselektiven Cyclobutenonsynthese photochemisch mit Alkinen umgesetzt.²²⁷ Der (–)-8-Phenylmenthyloxy(methyl)chromcarbenkomplex wurde von *J. Barluenga* in einer Aldolkondensation mit verschiedenen Aldehyden umgesetzt, um so zu chiralen α,β -ungesättigten Carbenkomplexen zu gelangen, die er anschließend in asymmetrischen *Michael*-Additionen einsetzte.^{47b,55a}

Die effektivste Synthese chiral modifizierter Alkoxy(methyl)carbenkomplexe beruht auf der von *B.C. Söderberg* und *L.S. Hegedus*^{56b,227} entwickelten Route (Abb. C 1).

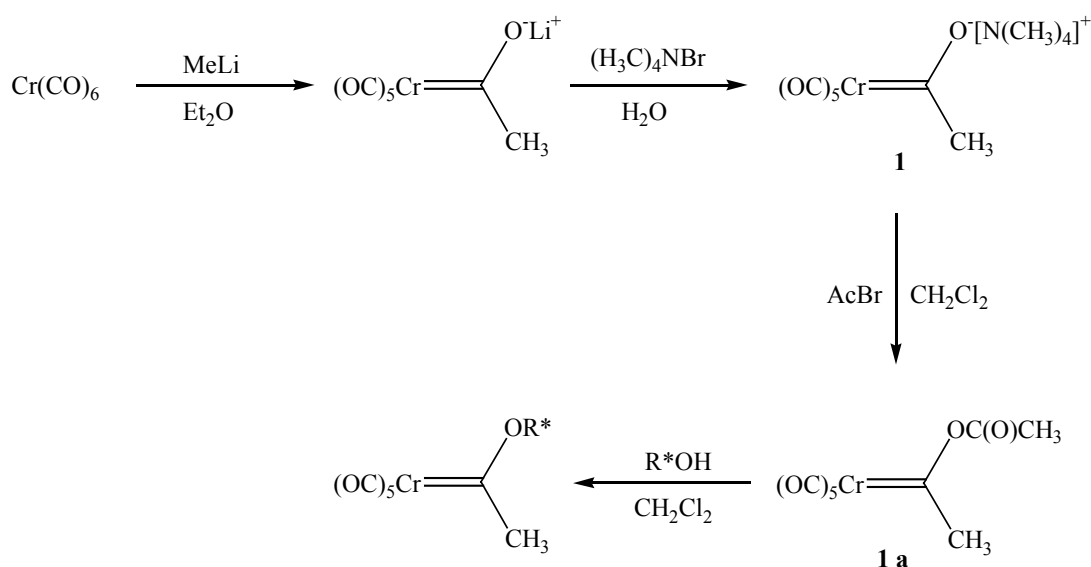


Abb. C 1: Synthese optisch aktiver Methylcarbenkomplexe nach der modifizierten *Fischer*-Route

²²⁷ B.C. Söderberg, L.S. Hegedus, M.A. Sierra, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4364.

Im ersten Schritt wird bei dieser – auch als modifizierte *Fischer*-Route bekannten – Methode ein Tetramethylammonium(acyl)chromat gebildet. Dieses weist einerseits den Vorteil der guten Haltbarkeit und relativen Luftstabilität auf und besitzt andererseits – verglichen mit dem entsprechenden Lithiumacylchromat – eine höhere Nucleophilie. Die folgenden Schritte stellen eine Acylierungs-Alkoholysesequenz dar. Durch Zugabe von Acetylbromid oder Pivaloylchlorid erfolgt die Bildung des intermediären, reaktiven und thermolabilen Acetoxy- bzw. Pivaloyloxycarbenkomplexes. Anschließende Umsetzung mit dem optisch aktiven Alkohol führt zum chiral modifizierten Alkoxy-carbenkomplex. Bei den Kohlenhydraten verwendet man die einfach entschützten Furanosen und Pyranosen als „Zuckeralkohole“.

H. Matsuyama entwickelte eine Syntheseroute, bei der die Alkylierung des Tetramethylammonium(acyl)chromats mit Alkyldiphenylsulfoniumsalzen erfolgt.²²⁸ Obwohl diese Methode bei einigen Alkoholen bessere Resultate liefert, ist sie für höher funktionalisierte Alkohole, wie zum Beispiel den „Zuckeralkoholen“, nicht geeignet.

1.2 Präparative Ergebnisse

Auch die Synthese der *O*-glycosidischen Methylcarbenkomplexe beruht auf der von *B.C. Söderberg* und *L.S. Hegedus* entwickelten Route zur Darstellung chiral modifizierter Alkoxy-carbenkomplexe.^{56b,227}

Bevor die Kohlenhydrate bei der Synthese eingesetzt werden können, müssen sie zunächst bis auf eine verbleibende Hydroxylgruppe geschützt werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden dafür entweder Isopropyliden- oder Benzylgruppen verwendet. Die Einführung der Schutzgruppen erfolgt nach Literaturvorschrift durch Umsetzung mit Aceton bzw. Benzylchlorid. Auf diese Weise werden drei unterschiedliche Vertreter der Kohlenhydrate erhalten: die 1,2:3,4-Di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranose **2**,²²⁹ die 2,3:5,6-Di-*O*-isopropyliden- α/β -D-mannofuranose **3**²³⁰ und die 2,3,4,6-Tetra-*O*-benzyl- α -D-glucopyranose **4**²³¹ (Tabelle C 1).

²²⁸ H. Matsuyama, T. Nakamura, M. Iyoda, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4796.

²²⁹ a) H. Ohle, G. Berend, *Chem. Ber.* **1925**, *58*, 2585; b) K.P. Link, H.M. Sell, *Biochem. Preparations* **1953**, *3*, 75; c) O.T. Schmidt in *Methods in Carbohydrate Chemistry, Vol. II*, R.L. Whistler, M.L. Wolfram (Ed.), Academic Press Inc., New York, **1963**, 324; d) R.S. Tipson in *Methods in Carbohydrate Chemistry, Vol. II*, R.L. Whistler, M.L. Wolfram (Ed.), Academic Press Inc., New York, **1963**, 247; e) D. Horton, M. Nakadate, J.M.J. Trochnet, *Carbohydr. Res.* **1968**, *7*, 56.

²³⁰ a) K. Freudenberg, R.M. Hixon, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1923**, *56*, 2119; b) K. Freudenberg, A. Wolf, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1925**, *58*, 300; c) K. Freudenberg, A. Wolf, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1927**, *60*, 232; d) O.T. Schmidt in

Die Synthese der Methylcarbenkomplexe **5** bis **7** gestaltet sich folgendermaßen (Abb. C 2): Die gelbe Suspension des Tetramethylammonium(acyl)chromats **1** in Methylenchlorid wird auf $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und mit einer äquimolaren Menge an Acetylbromid versetzt. Nach vollständiger Abreaktion zum intermediären Acyloxy(methyl)carbenkomplex **1a** versetzt man die Lösung mit 1.5 Äquivalenten des in Methylenchlorid gelösten „Zuckeralkohols“ und rührt das Gemisch zwölf Stunden bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, wobei sich die Lösung von dunkelrot nach orange-rot verfärbt. Nach chromatographischer Aufarbeitung erhält man in allen Fällen ein oranges Öl als Produkt. Carbenkomplex **5** kristallisiert aus Cyclohexan in Form oranger orthorhombischer Kristalle aus.

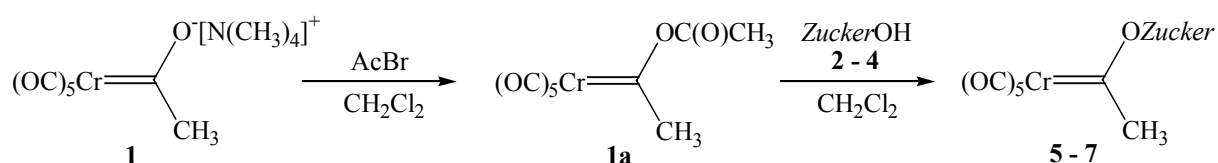


Abb. C 2: Synthese der kohlenhydratfunktionalisierten Methylcarbenkomplexe

Während die Reaktion mit der isopropylidengeschützten Galactopyranose eine zufriedenstellende Ausbeute liefert, erhält man bei den Umsetzungen mit der isopropylidengeschützten Mannofuranose und der benzylgeschützten Glucopyranose nur sehr unbefriedigende Ergebnisse (Tabelle C 1). Beide weisen als sekundäre Alkohole eine wesentlich geringere Reaktivität auf, als dies bei primären der Fall ist. Eine somit erforderliche Aktivierung wurde mittels Natriumhydrid versucht, was jedoch zu zahlreichen Nebenreaktionen führte, da das entstehende Natriumalkoholat auch den Acylkohlenstoff oder die acyclische Methylgruppe am Carben angriff.^{226a} Auch die Verwendung der *Hünig*-Base²³² oder des Protonenschwamms²³³ führte nicht zum erwünschten Erfolg.^{226b}

Methods in Carbohydrate Chemistry, Vol. II, R.L. Whistler, M.L. Wolfram (Ed.), Academic Press Inc., New York, **1963**, 319.

²³¹ a) O.T. Schmidt, T. Auer, H. Schmadel, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 556; b) M.E. Tate, C.T. Bishop, *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 1801.

²³² S. Hünig, M. Kiessel, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 380.

²³³ A) W. Alder, P.S. Bowman, W.R.S. Steele, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1968**, 723; b) R. L. Benoit, D. Lefebvre, M. Fréchette, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 996.

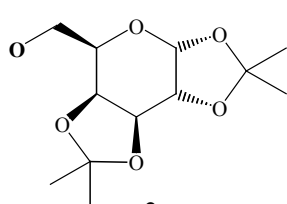
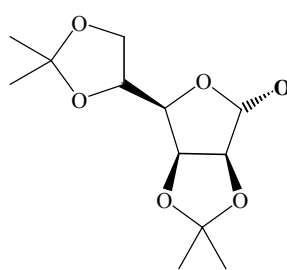
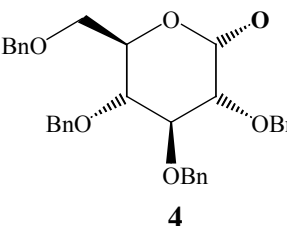
Verbindung	OZucker	Ausbeute [%]
5	 2	88
6	 3	26
7	 4	24

Tabelle C 1: Übersicht über die synthetisierten kohlenhydratfunktionalisierten Methylcarbenkomplexe

1.3 Spektroskopische Untersuchungen

1.3.1 IR-Spektroskopie

Verbindung	A_1^1 (m)	B (sh)	E (vs)	A_1^2 (vs)
5	2065	1986	1962	1944
6	2065	1986	1962	1946
7	2065	1986	1963	1946

Tabelle C 2: $\bar{\nu}_{(C=O)}$ -Absorptionsbanden [cm^{-1}] der kohlenhydratfunktionalisierten Methylcarbenkomplexe 5 – 7, gemessen in PE

Die IR-Spektren der drei *O*-glycosidischen Methylcarbenkomplexe (**5** bis **7**) wurden jeweils in PE aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle C 2 aufgeführt. Aufgrund der ähnlichen elektronischen Eigenschaften der Carbenkomplexe sind in den IR-Spektren keine signifikanten Unterschiede festzustellen.

1.3.2 NMR-Spektroskopie

1.3.2.1 *Pentacarbonyl[(1,2:3,4-di-O-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)(methyl)-carben]chrom(0) 5*

Der glykosidische Bereich erstreckt sich im ^1H -NMR-Spektrum von $\delta = 1.14$ bis $\delta = 5.50$, wobei das Proton am anomeren Zentrum durch die Anbindung an das Chromcarbenfragment den stärksten Tieffeldshift aufweist. Die Methylenwasserstoffatome des Kohlenstoffatoms C-6 bei $\delta = 4.82$ weisen eine auffällige Signalbreite auf (Abb. C 3). Dieses Phänomen lässt sich auf eine eingeschränkte Rotation um die Carben-Sauerstoff-Achse zurückführen. Die Kopplungskonstanten der glykosidischen Protonen deuten darauf hin, dass die isopropylidengeschützte Galactopyranose nicht in der idealisierten Sessel-Konformation vorliegt. In Tabelle C 3 werden sie mit den eigentlich zu erwartenden vicinalen Kopplungen verglichen. Aufgrund der gespannten Fünfringacetale wird demnach die energetisch günstigere Wannen-Konformation eingenommen.

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum lässt sich eine deutliche Signalverbreiterung für das C-6 bei $\delta = 78.5$ und für die Methylgruppe bei $\delta = 47.5$ feststellen (Abb. C 3). Die größte Tieffeldverschiebung weist das Carben-Kohlenstoffatom mit $\delta = 359.5$ auf, gefolgt von den Carbonylliganden mit $\delta = 224.0$ und $\delta = 216.8$. Der glykosidische Bereich erstreckt sich von $\delta = 109.9$ bis $\delta = 24.3$, beginnend mit den quartären Kohlenstoffatomen der Isopropylidenschutzgruppen und endend mit den Methylgruppen. Die glykosidischen Ringkohlenstoffatome erscheinen bei $\delta = 96.6$, $\delta = 71.1$, $\delta = 71.1$, $\delta = 70.7$ und $\delta = 66.7$, wobei das anomere Kohlenstoffatom die höchste chemische Verschiebung aufweist.

	Experimentelle Kopplungskonstanten [Hz]	Kopplungskonstanten der Sessel-Konformation ²³⁴ [Hz]
H-1	${}^3J_{\text{H-1}/\text{H-2}} = 4.8$	${}^3J_{\text{ea}} = 2 - 5$
H-2	${}^3J_{\text{H-2}/\text{H-1}} = 4.8$ ${}^3J_{\text{H-2}/\text{H-3}} = 2.2$	${}^3J_{\text{ea}} = 2 - 5$ ${}^3J_{\text{aa}} = 7 - 12$
H-3	${}^3J_{\text{H-3}/\text{H-2}} = 2.2$ ${}^3J_{\text{H-3}/\text{H-4}} = 7.7$	${}^3J_{\text{aa}} = 7 - 12$ ${}^3J_{\text{ae}} = 2 - 5$
H-4	${}^3J_{\text{H-4}/\text{H-3}} = 7.7$	${}^3J_{\text{ae}} = 2 - 5$

Tabelle C 3: Vergleich der experimentellen und der für die Sessel-Konformation zu erwartenden ${}^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten im glykosidischen Bereich

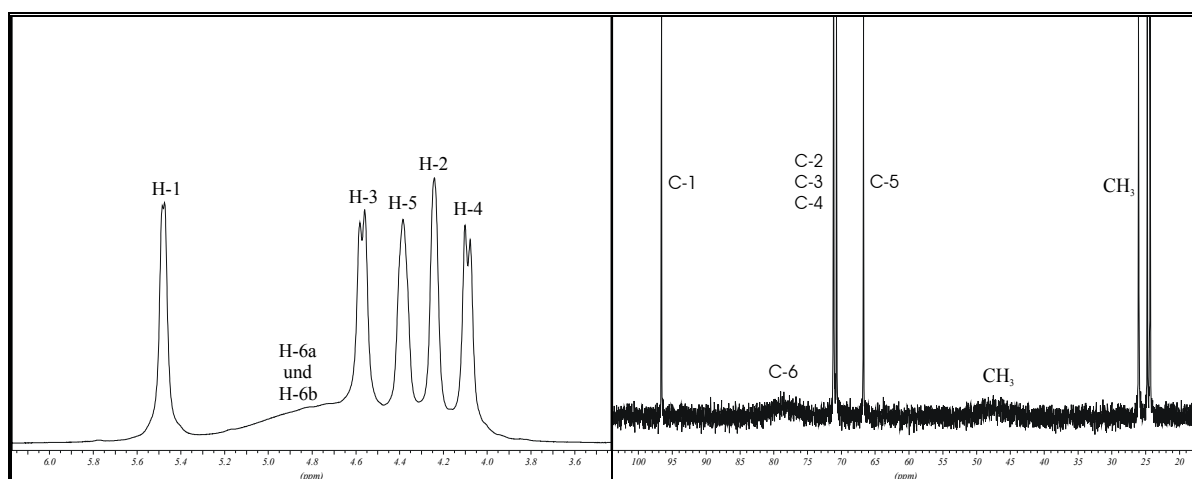


Abb. C 3: Signalverbreiterungen im ${}^1\text{H}$ - und ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei Komplex 5, gemessen in C_6D_6

²³⁴ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1991.

1.3.2.2 *Pentacarbonyl[(2,3:5,6-di-O-isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)(methyl)carben]chrom(0) 6*

Im ^1H -NMR-Spektrum erstreckt sich der glykosidische Bereich von $\delta = 1.18$ bis $\delta = 6.09$. Auch hier ist dem anomeren Proton durch die Anbindung an das Chromcarbenfragment das Signal mit dem stärksten Tieffeldshift zuzuordnen. Es handelt sich dabei um ein bei Mannofuranosen für die α -Konfiguration am anomeren Zentrum charakteristisches Singulett, da die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von < 0.2 Hz selten aufgelöst wird. Die Ausbildung der β -Konfiguration am anomeren Zentrum hätte zu einem Dublett mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten von 3.5 Hz geführt. Obwohl bei der Synthese der isopropylidengeschützten α -Mannofuranose als Nebenprodukt auch die β -Mannose gebildet wird, hat also in der Alkoholyse nur das sterisch leichter zugängliche α -Anomer abreagiert. Die Methylenwasserstoffatome des Kohlenstoffatoms C-6 führen – im Gegensatz zum Galactose-funktionalisierten Komplex **5** – zu einem Dublett bei $\delta = 4.05$.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erstreckt sich der glykosidische Bereich von $\delta = 24.5$ bis $\delta = 113.4$, beginnend mit den Methylgruppen und endend mit den quartären Kohlenstoffatomen der Isopropylidenschutzgruppen. Sowohl für das Kohlenstoffatom C-6 als auch für die Methylgruppe erhält man bei $\delta = 66.8$ bzw. 46.9 ein scharfes Signal. Im Falle der Mannofuranose besteht somit eine freie Drehbarkeit um die Carben-Sauerstoff-Achse. Die übrigen glykosidischen Kohlenstoffatome erscheinen bei $\delta = 72.9$, $\delta = 79.6$, $\delta = 84.1$, $\delta = 85.4$ und $\delta = 110.3$, wobei auch hier das anomere Kohlenstoffatom den stärksten Tieffeldshift aufweist. Daran schließen sich die Carbonylliganden mit $\delta = 216.5$ und $\delta = 224.2$ an, gefolgt von dem Carben-Kohlenstoffatom mit $\delta = 363.4$.

1.3.2.3 *Pentacarbonyl[(2,3,4,6-tetra-O-benzyl- α -D-glucopyranosyloxy)(methyl)carben]chrom(0) 7*

Im ^1H -NMR-Spektrum erfahren die aromatischen Wasserstoffatome der Benzylschutzgruppen den stärksten Tieffeldshift zu $\delta = 7.14$ bis $\delta = 7.42$. Der glykosidische Bereich erstreckt sich von $\delta = 3.63$, einem Dublett von Dubletts für das H-2, bis $\delta = 5.96$, einem Singulett für das H-1. Aufgrund der Signalbreite des Singuletts kann kein Rückschluss

auf die Konfiguration am anomeren Zentrum gezogen werden. Jedoch weist das H-2 eine $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 1.4 Hz mit dem anomeren Proton auf. Diese ist charakteristisch für eine $^3J_{\text{ae}}$ -Kopplung, die entsprechende $^3J_{\text{aa}}$ -Kopplung würde eine Kopplungskonstante zwischen 7 und 12 Hz liefern. Es ist somit indirekt der Beweis erbracht, dass eine α -Konfiguration am anomeren Zentrum vorliegt. Dies entspricht den Erwartungen, da die Synthese der 2,3,4,6-Tetra-*O*-benzyl- α -D-glucopyranose, ausgehend von der 1-Methyl- α -D-glucopyranose, aufgrund des anomeren Effektes nur die reine α -Form liefert. Ein Wechsel in die β -Form während der Acylierungs-Alkoholysesequenz ist unwahrscheinlich.

Den diastereotopen Methylenwasserstoffatomen des Kohlenstoffatoms C-6 sind zwei getrennte Resonanzen zuzuordnen. Sie spalten zu je einem Dublett bei $\delta = 5.01$ und $\delta = 5.05$ auf. Die beobachteten Kopplungskonstanten im glykosidischen Bereich weisen insgesamt darauf hin, dass die benzylgeschützte Glucopyranose in der erwarteten Sessel-Konformation vorliegt.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum weist das Carben-Kohlenstoffatom mit $\delta = 363.6$ den stärksten Tieffeldshift auf, gefolgt von den Carbonylliganden mit $\delta = 224.3$ und $\delta = 216.7$. Von $\delta = 139.1$ bis $\delta = 127.7$ erscheinen die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome der Benzylschutzgruppen. Der glykosidische Bereich erstreckt sich von $\delta = 101.3$ bis $\delta = 68.4$. Auch für die Glucopyranose lässt sich für zwei Signale eine deutliche Signalverbreiterung beobachten (Abb. C 4). Hierbei handelt es sich um das Kohlenstoffatom C-1 bei $\delta = 101.3$ und um die Methylgruppe bei $\delta = 46.4$, was erneut auf eine eingeschränkte Rotation um die Carben-Sauerstoff-Achse hinweist.

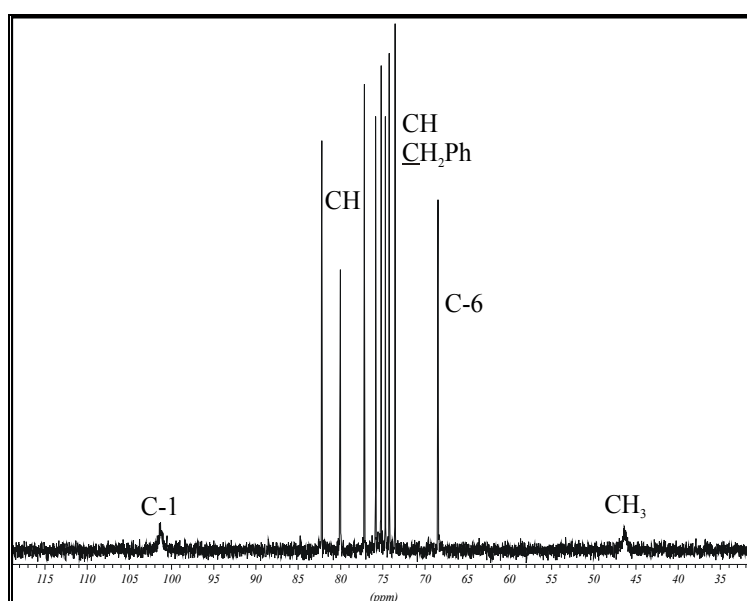


Abb. C 4: Signalverbreiterung im ^{13}C -NMR-Spektrum von Komplex 7, gemessen in C_6D_6

1.3.3 Massenspektrometrie und Elementaranalyse

Von den beiden isopropylidengeschützten Komplexen **5** und **6** wurde jeweils ein EI-Massenspektrum aufgenommen. Die Spektren zeigen neben dem Molekülionenpeak die für Carbonylkomplexe typischen Fragmentierungsverläufe. Hierbei sind zunächst der sukzessive Verlust der Carbonylliganden und die Abspaltung des Pentacarbonylchromfragments zu nennen. Des Weiteren werden typische Fragmente der isopropylidengeschützten Kohlenhydrate gefunden. So treten Massendifferenzen von 15 für Methylgruppen, von 18 für Wasser, von 43 für Isopropylgruppen, von 58 für Aceton, von 60 für Essigsäure, von 74 für das Acetalfragment $C_3H_6O_2$ und von 100 für das Cycloacetalfragment $C_5H_8O_2$ auf.²³⁵

Vom schwereren Komplex **7** konnte nur ein FAB-Massenspektrum erhalten werden, in welchem der Molekülionenpeak mit einer Intensität von 0.5 % auftritt. Neben der sequentiellen Abspaltung der Carbonylliganden treten die für benzylgeschützte Zucker typischen Fragmente mit Massendifferenzen von 26 ($C_2H_2^+$) und 107 ($C_7H_7O^+$) auf.²³⁴

Durch hochauflösende Massenspektrometrie wurde die Zusammensetzung der Komplexe **5** und **6** zu $C_{19}H_{22}CrO_{11}$ bestimmt. Von Komplex **5** konnten aus Cyclohexan Kristalle erhalten werden, so dass seine Stöchiometrie zusätzlich durch eine Elementaranalyse bestätigt werden konnte. Da es sich bei den Komplexen **6** und **7** um viskose Öle handelt, war es – wahrscheinlich durch Lösungsmittelspuren – nicht möglich, eine korrekte Elementaranalyse zu erhalten.

1.3.4 Röntgenstrukturanalyse von Komplex 5

Durch langsames Entweichen von Diethylether aus einer Diethylether/Cyclohexan-Lösung des Chromcarbenkomplexes **5** wurden bei -25 °C orange, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Raumgruppe $P2_12_12$ (Nr. 18) erhalten. Die röntgenographischen Untersuchungen des orthorhombischen Kristalls bestätigen die durch das 1H -NMR-Spektrum gewonnenen Erkenntnisse über die Molekülstruktur. Die isopropylidengeschützte Galactopyranose ist über die primäre Hydroxylgruppe an das Carbenkohlenstoffatom gebunden. Die Methylengruppe des Zuckers ist so ausgerichtet, dass sie von der Methylgruppe des Carbenkohlenstoffatoms den größtmöglichen Abstand einnimmt. Dadurch

²³⁵ a) D.C. De Jongh, K. Biemann, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 67; b) D. Horton, J.D. Wander, R.L. Foltz, *Carbohydr. Res.* **1974**, *36*, 75.

bedingt wird der Abstand zwischen chiralem Auxiliar und der Methylgruppe sehr groß, so dass bei Folgereaktionen nur eine geringe Auswirkung auf die Selektivität zu erwarten ist. Durch die gespannten Fünfringacetale der Schutzgruppen nimmt der Pyranosering die prognostizierte Wannen-Konformation ein, wie deutlich in der unteren Molekülstruktur der Abb. C 5 zu erkennen ist.

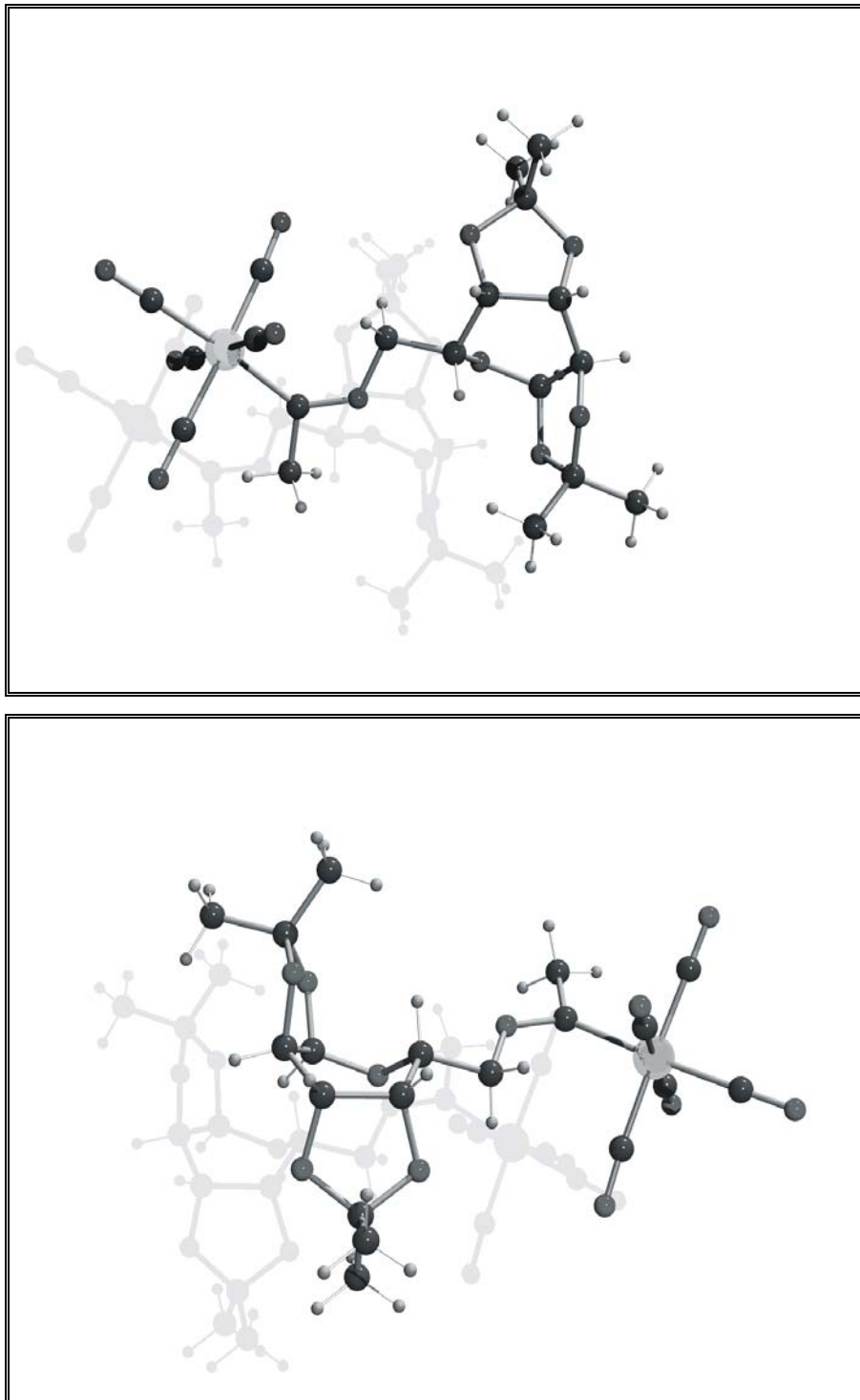


Abb. C 5: Molekülstruktur von Komplex 5

1.4 Diskussion

Es ist gelungen, Kohlenhydrate über eine Acylierungs-Alkoholysesequenz als optisch aktive Alkoxyfunktionalität in Methylchromcarbenkomplexe einzuführen. Für die Höhe der Ausbeute ausschlaggebend ist dabei, ob ein primärer oder sekundärer Alkohol eingesetzt wird; die Art der verwendeten Schutzgruppen scheint hingegen keinen Einfluss auszuüben. In Anbetracht der Sachlage, dass diese Synthese der erste Schritt in einer Reihe von anschließenden Reaktionen ist, scheint die Verwendung von primär gebundenen Kohlenhydraten am Erfolg versprechendsten zu sein. Diese weisen jedoch den Nachteil auf, dass durch die Methylengruppe der Abstand zwischen dem Kohlenhydrat und dem Pentacarbonyl-Fragment sehr groß wird, was durch die Röntgenstruktur von Komplex **5** bestätigt wird. Die Auswirkung des chiralen Auxiliars auf die Selektivität von Folgereaktionen ist demnach als relativ gering einzustufen. Um eine bessere diastereofaciale Differenzierung zu erzielen, ist es somit sinnvoll, durch die Verwendung voluminöser Schutzgruppen die Funktionalitäten zu modifizieren. Für die Folgechemie wird daher trotz der schlechten Ausbeuten bei der Alkoholyse auch Komplex **7** eingesetzt. Dieser weist zudem, wie auch Komplex **6**, eventuell den Vorteil auf, dass die Anbindung über ein sekundäres Kohlenstoffatom erfolgt und somit der Abstand zwischen chiralem Auxiliar und Pentacarbonylchrom-Einheit verringert wird.

2. Synthese der kohlenhydratfunktionalisierten α,β -ungesättigten Carbenkomplexe mittels Aldolkondensation

2.1 Vorbemerkungen

Die α -CH-aciden Methylchromcarbenkomplexe können mit reaktiven Aldehyden in einer Aldolkondensation zu α,β -ungesättigten Carbenkomplexen umgesetzt werden.^{35b} Der erste Vertreter dieser Verbindungsklasse wurde 1968 durch radikalinduzierte Umlagerung eines C-Methylketenimin-Chromkomplexes erhalten.²³⁶ Mittlerweile kennt man mehrere allgemein anwendbare Darstellungsverfahren,^{32a,k} von denen vor allem die Carbonyl-Olefinierung mit

Alkoxy(alkyl)carbenkomplexen wichtig ist. Da deren konjugierte Basen nur mit besonders aktiven Elektrophilen reagieren,^{35e} sind die Aldolkondensationen zunächst nur zweistufig durchgeführt worden^{46a,c,d,130,151b,237}. Im ersten Schritt werden zur Erhöhung der Reaktivität der enolisierbaren Carbonylverbindung *Lewis*-Säuren zugesetzt. Das erhaltene Aldolprodukt wird dann im zweiten Schritt mit verschiedenen Kombinationen von Basen und Oxophilen zum α,β -ungesättigten Carbenkomplex eliminiert. Der Versuch, diese Reaktion in einem Schritt mit reaktiven, nicht enolisierbaren Aldehyden durchzuführen, gelang erstmals *R. Aumann* und *H. Heinen*.^{46b}

Zur Durchführung der Kondensation werden Triethylamin und Trimethylsilylchlorid bei Raumtemperatur direkt zum Reaktionsgemisch, bestehend aus den in *tert.*-Butylmethylether gelösten Methylcarbenkomplex und Aldehyd, gegeben. Dieser sehr einfache Zugang zu α,β -ungesättigten Carbenkomplexen hat den Vorteil der vollständigen *trans*-Selektivität, so dass kein Problem der Isomerentrennung auftritt. Diese Selektivität wird darauf zurückgeführt, dass unter dem Einfluss von Triethylamin eine *cis/trans*-Isomerisierung an der C=C-Doppelbindung auftritt (Abb. C 6).

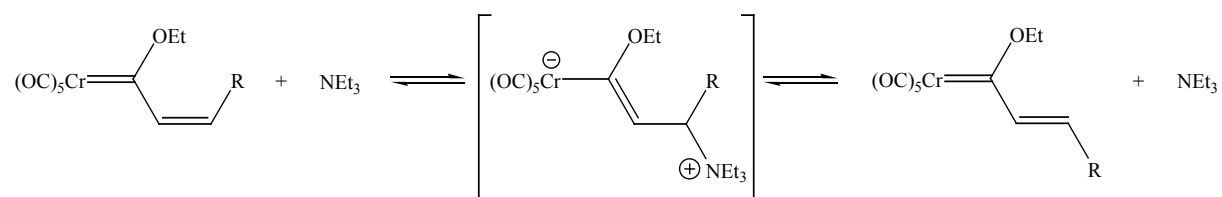


Abb. C 6: *cis/trans*-Isomerisierung bei α,β -ungesättigten *Fischer*-Carbenkomplexen unter Einfluss von Triethylamin

2.2 Präparative Ergebnisse

Die oben beschriebene Aldolkondensation wurde bereits von *C. Stinner*^{226a} und *E. Janes*^{226b} zur Synthese kohlenhydratfunktionalisierter Styrylcarbenkomplexe erfolgreich angewendet. Allerdings wurden die Reaktionsbedingungen im Rahmen dieser Arbeit etwas abgeändert und das Synthesepotential der Reaktion durch Verwendung zusätzlicher Aldehyde erweitert.

²³⁶ R. Aumann, E.O. Fischer, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 954.

²³⁷ a) T.S. Powers, Y. Shi, K.J. Wilson, W.D. Wulff, A.L. Rheingold, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6882.

Der kohlenhydratfunktionalisierte Methylcarbenkomplex (**5** bis **7**) wird in einem Schlenkrohr in *tert.*-Butylmethylether gelöst und mit 1.4 Äquivalenten Aldehyd versetzt. Anschließend werden unter Rühren drei Äquivalente Trimethylsilylchlorid und vier Äquivalente Triethylamin hinzugegeben, wodurch sich die zuvor orange Lösung binnen weniger Minuten dunkelrot verfärbt. Nach zwölfstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung liefert ein rotes bis violettes Öl als Produkt (Abb. C 7).

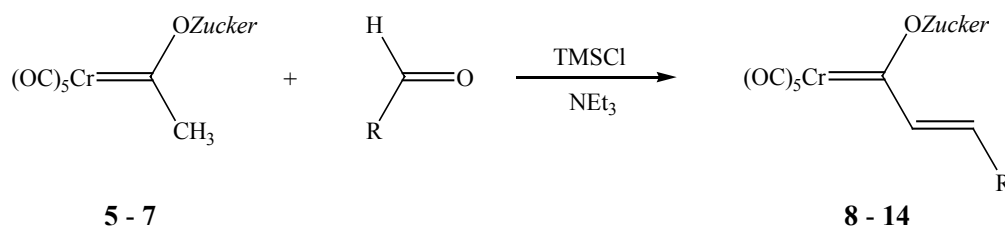


Abb. C 7: Synthese der kohlenhydratfunktionalisierten α,β -ungesättigten Carbenkomplexe

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen sind zusammen mit den daraus resultierenden Ausbeuten in Tabelle C 4 zusammengefasst.

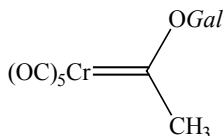
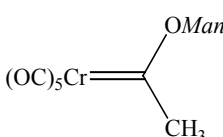
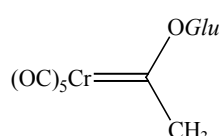
Verbindung	Benzaldehyd	2-Furaldehyd	Thiophen-2-carbaldehyd
 5	95 % 8	91 % 9	89 % 10
 6	84 % 11	69 % 12	—
 7	—	65 % 13	60 % 14

Tabelle C 4: Übersicht über die synthetisierten kohlenhydratfunktionalisierten α,β -ungesättigten Carbenkomplexe **8 - 14**

Die Synthese des Komplexes **8** verläuft nahezu quantitativ. Während auch die Synthese der Komplexe **9**, **10** und **11** zufriedenstellende Resultate liefert, werden die übrigen drei α,β -ungesättigten Carbenkomplexe (**12** bis **14**) nur mit Ausbeuten zwischen 60 % und 69 % erhalten. Dies beruht vorwiegend auf der geringeren Stabilität der Komplexe. Deutlich wird dies einerseits durch die verstärkt auftretende Zersetzung zu Hexacarbonylchrom(0) während der Reaktion, andererseits gestaltet sich auch die massenspektroskopische Untersuchung der dargestellten Verbindungen als recht schwierig. Carbenkomplex **8** hingegen kristallisiert sogar aus Diethylether in Form roter orthorhombischer Kristalle aus. Bei den Derivaten der benzylgeschützten Glucopyranose scheint zusätzlich der Angriff des Aldehyds aufgrund der sterischen Größe der Schutzgruppen des Kohlenhydrats erschwert zu werden. Die Reaktion verläuft wesentlich langsamer und nicht vollständig.

2.3 Spektroskopische Untersuchungen

2.3.1 IR-Spektroskopie

Verbindung	A ₁ ¹ (m)	B (sh)	E (vs)	A ₁ ² (vs)
8	2058	1984	1959	1946
9	2058	1984	1959	1945
10	2058	1984	1959	1945
11	2060	1988	1963	1955
12	2060	1981	1959	1952
13	2058	1984	1959	1943
14	2058	1984	1961	1941

Tabelle C 5: $\bar{\nu}_{(C=O)}$ -Absorptionsbanden [cm⁻¹] der kohlenhydratfunktionalisierten α,β -ungesättigten Carbenkomplexe **8** – **14**, gemessen in PE

Die IR-Spektren der sieben kohlenhydratfunktionalisierten α,β -ungesättigten Carbenkomplexe (**8** bis **14**) wurden jeweils in PE aufgenommen. Auffällig ist die bathochrome Verschiebung der A_1^1 -Bande zu Wellenzahlen von 2058 bis 2060 cm^{-1} im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Methylchromcarbenkomplexen. Dies entspricht den Erwartungen, da durch den elektronischen Einfluss der konjugierten vinyliischen Doppelbindung die Elektronendichte der Carbonylgruppen erhöht und die CO-Bindung geschwächt wird.

Die Ergebnisse sind in Tabelle C 5 zusammengefasst. Aufgrund der ähnlichen elektronischen Eigenschaften der Carbenkomplexe sind auch in diesen IR-Spektren keine signifikanten Unterschiede zu bemerken.

2.3.2 NMR-Spektroskopie

2.3.2.1 *Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-O-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-(E)-3'-phenyl-2'-propenyliden]chrom(0) 8*

Der glykosidische Bereich erstreckt sich im ^1H -NMR-Spektrum von $\delta = 1.36$ bis $\delta = 5.62$, wobei das Proton am anomeren Zentrum, wie auch im Methylcarbenkomplex **5**, den stärksten Tieffeldshift aufweist. Allerdings liegen nun jedoch scharfe Signale vor (Abb. C 8).

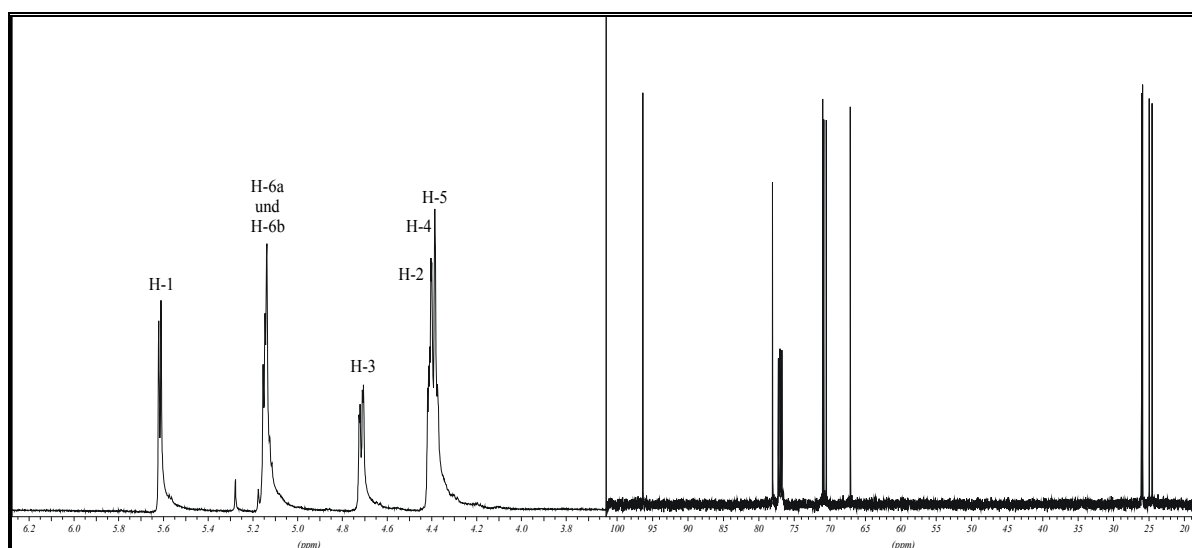


Abb. C 8: Glykosidischer Bereich von Komplex **8** im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum, gemessen in CDCl_3

Die gehinderte Rotation um die Carben-Sauerstoff-Achse scheint somit aufgehoben zu sein. Dies kann darauf beruhen, dass der carbengebundene Substituent durch die *trans*-Stellung der Doppelbindung räumlich stärker von den Protonen der Galactopyranose getrennt wird. Auch könnte die unterschiedliche Hybridisierung des α -ständigen Kohlenstoffatoms als mögliche Erklärung herangezogen werden. Statt einer sp^3 - liegt nun eine sp^2 -Hybridisierung vor, was einen größeren freien Raumwinkel (von ungefähr 180°) bedingt.

Wiederum weisen die Kopplungskonstanten der glykosidischen Protonen auf die Ausbildung einer Wannen-Konformation hin. Die olefinischen Protonen werden bei $\delta = 7.00$ und $\delta = 7.92$ beobachtet. Ihre Dublett-Feinstruktur wird durch eine für *trans*-ständige Protonen typische Kopplungskonstante von 15.3 Hz charakterisiert. Die aromatischen Wasserstoffatome liegen im Bereich von $\delta = 7.35$ bis $\delta = 7.59$.

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum sind keine Signalverbreiterungen mehr zu beobachten (Abb. C 8). So wird nun für das Kohlenstoffatom C-6 bei $\delta = 77.6$ ein scharfes Signal detektiert. Das Resonanzsignal des Carbenkohlenstoffatoms ist aufgrund des +M-Effekts des Styrylsubstituenten im Vergleich zum Methylcarbenkomplex **5** um ca. 28 ppm zu höherem Feld verschoben. Es folgen die Carbonylliganden mit $\delta = 224.5$ und $\delta = 216.3$ vor den olefinischen Kohlenstoffatomen bei $\delta = 143.4$ und 139.1 . Die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome werden zwischen $\delta = 134.1$ und $\delta = 129.0$ detektiert. Der glykosidische Bereich erstreckt sich von $\delta = 109.9$ bis $\delta = 24.4$, beginnend mit den quartären Kohlenstoffatomen und endend mit den Methylgruppen der Isopropylidenschutzgruppen. Die glykosidischen Ringkohlenstoffatome erscheinen bei $\delta = 96.1$, $\delta = 70.6$, $\delta = 70.4$, $\delta = 70.0$ und $\delta = 66.7$, wobei das anomere Kohlenstoffatom die höchste chemische Verschiebung aufweist.

2.3.2.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-O-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-(E)-3'-(2''-furyl)-2'-propenyliden]chrom(0) 9 und Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-O-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-(E)-3'-(2''-thienyl)-2'-propenyliden]chrom(0) 10

Die ^1H -NMR-Spektren der α,β -ungesättigten Carbenkomplexe **9** und **10** sind im glykosidischen Bereich nahezu identisch und stimmen mit dem des Methylcarbenkomplexes **5** überein. Die olefinischen Protonen weisen den stärksten Tieffeldshift auf und werden bei $\delta = 7.04$ und $\delta = 8.06$ für Komplex **9** bzw. bei $\delta = 7.44$ und $\delta = 7.91$ für Komplex **10** jeweils mit

einer Dublett-Feinstruktur von 15.0 Hz beobachtet. Die Wasserstoffatome des Furylrestes liegen im Bereich von $\delta = 5.92$ bis $\delta = 6.88$, die des Thienylrestes im Bereich von $\delta = 6.61$ bis $\delta = 7.00$.

Auch die ^{13}C -NMR-Spektren sind nahezu identisch und entsprechen dem des Styrylcarbenkomplexes **8**. Die Kohlenstoffatome des Furylrestes führen zu Signalen bei $\delta = 113.1$, $\delta = 118.9$, $\delta = 119.3$ und $\delta = 151.4$, die des Thienylrestes erscheinen bei $\delta = 127.8$, $\delta = 128.8$, $\delta = 130.8$ und $\delta = 140.3$, wobei dem quartären Kohlenstoffatom jeweils das Signal mit dem stärksten Tieffeldshift zuzuordnen ist.

2.3.2.3 *Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-O-isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-(E)-3'-phenyl-2'-propenyliden]chrom(0) 11 und Pentacarbonyl[1'-(2,3:5,6-di-O-isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-(E)-3'-(2''-furyl)-2'-propenyliden]chrom(0) 12*

Der glykosidische Bereich im ^1H -NMR-Spektrum ist bei den α,β -ungesättigten Carbenkomplexen **11** und **12** nahezu identisch. Er erstreckt sich von $\delta = 1.19$ bis $\delta = 5.64$ bzw. $\delta = 6.66$, wobei das anomere Proton wie üblich den stärksten Tieffeldshift aufweist. Wie auch im Methylcarbenkomplex **6** wird es durch ein bei Mannofuranosen für die α -Konfiguration am anomeren Zentrum typisches Singulett charakterisiert. Die diastereotopen Methylenwasserstoffatome führen zu Dubletts bei $\delta = 4.14$ und $\delta = 4.19$. Auch die olefinischen Protonen werden mit einer Dublett-Feinstruktur, die die für die *trans*-Stellung der Protonen typische Kopplungskonstante von 15.3 bzw. 15.0 aufweist, bei $\delta = 7.29$ und $\delta = 7.96$ bzw. $\delta = 7.05$ und $\delta = 7.99$ beobachtet. Die aromatischen Wasserstoffatome erstrecken sich über einen Bereich von $\delta = 7.06$ bis $\delta = 7.40$, die des Furylrestes, entsprechend Komplex **9**, über einen Bereich von $\delta = 5.96$ bis $\delta = 6.91$.

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum werden die beiden α,β -ungesättigten Carbenkomplexe **11** und **12** durch nahezu identische Signallagen charakterisiert. Der glykosidische Bereich erstreckt sich von den quartären Kohlenstoffatomen bei $\delta = 113.5$ bzw. $\delta = 113.4$ bis zu den Methylgruppen der Isopropylidenschutzgruppen bei $\delta = 24.6$. Für das Kohlenstoffatom C-6 erhält man ein Signal bei $\delta = 67.0$. Die übrigen glykosidischen Ringkohlenstoffatome erscheinen bei $\delta = 109.3$ bzw. $\delta = 110.9$, $\delta = 85.7$, $\delta = 84.1$ bzw. $\delta = 84.0$, $\delta = 80.0$, und $\delta = 73.2$, wobei auch hier das anomere Kohlenstoffatom den stärksten Tieffeldshift aufweist. Die

Carbenkohlenstoffatome weisen analog zu den Galactose-funktionalisierten α,β -ungesättigten Carbenkomplexen einen Tieffeldshift um ca. 28 ppm auf, gefolgt von den Carbonylliganden mit $\delta = 225.3$ bzw. $\delta = 225.4$ und $\delta = 217.0$ bzw. $\delta = 217.2$. Die aromatischen Kohlenstoffatome schließen sich in einem Bereich zwischen $\delta = 134.7$ und $\delta = 129.4$ an. Von $\delta = 151.4$ bis $\delta = 113.4$ erscheinen die Signale der Kohlenstoffatome des Furylrestes, wobei das quartäre Kohlenstoffatom die höchste chemische Verschiebung aufweist.

2.3.2.4 *Pentacarbonyl[1'-(2,3,4,6-tetra-O-benzyl- α -D-glucopyranosyloxy)-(E)-3'-(2''-furyl)-2'-propenyliden]chrom(0) 13 und Pentacarbonyl[1'-(2,3,4,6-tetra-O-benzyl- α -D-glucopyranosyloxy)-(E)-3'-(2''-thienyl)-2'-propenyliden]chrom(0) 14*

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weichen die Signale des glykosidischen Bereiches der α,β -ungesättigten Carbenkomplexe **13** und **14** nur geringfügig voneinander ab und entsprechen dem des Methylcarbenkomplexes **7**. Die höchste chemische Verschiebung weist das anomere Wasserstoffatom auf, welches erneut durch ein breites Singulett charakterisiert ist. Da das Wasserstoffatom H-2 eine $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 1.5 Hz bzw. 1.7 Hz mit dem anomeren Proton aufweist, ist erneut der indirekte Beweis einer α -Konfiguration am anomeren Zentrum erbracht. Den diastereotopen Methylenwasserstoffatomen des Kohlenstoffatoms C-6 sind auch hier zwei getrennte Resonanzen zuzuordnen. Sie spalten zu je einem Dublett bei $\delta = 5.05$ und $\delta = 5.08$ bzw. $\delta = 5.07$ auf. Insgesamt weisen die Kopplungskonstanten der glykosidischen Protonen erwartungsgemäß darauf hin, dass die benzylgeschützte Glucopyranose in der Sessel-Konformation vorliegt. Die aromatischen Wasserstoffatome der Benzylschutzgruppen erfahren analog zum Methylcarbenkomplex **7** einen starken Tieffeldshift zu $\delta = 7.18$ bzw. $\delta = 7.17$ bis $\delta = 7.46$, endend mit den für die *ortho*-ständigen Wasserstoffatome typischen Dubletts. Auch die Signale der olefinischen Wasserstoffatome bei $\delta = 7.11$ und $\delta = 8.00$ bzw. $\delta = 7.64$ und $\delta = 8.02$ spalten wieder mit einer Kopplungskonstanten von ~ 15 Hz in die charakteristischen Dubletts auf. Die Signallagen der Wasserstoffatome des Furylrestes entsprechen denen des Komplexes **9**. Das Wasserstoffatom H-5'' im Thienylrest weist im Vergleich zum Galactoseanalogon **10** einen leichten Hochfeldshift zu $\delta = 6.44$ auf.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erstreckt sich der glykosidische Bereich analog zu Carbenkomplex **7** von $\delta = 67.8$ bzw. $\delta = 68.5$ bis $\delta = 101.2$ bzw. $\delta = 101.6$, beginnend mit dem Kohlenstoffatom

C-6 und endend mit dem anomeren Kohlenstoffatom, für das nun ein scharfes Signal erhalten wird (Abb. C 9). Auch hier scheint demnach die Rotation um die Carben-Sauerstoff-Achse nicht mehr eingeschränkt zu sein. Von $\delta = 127.7$ bzw. $\delta = 127.8$ bis $\delta = 138.4$ bzw. $\delta = 139.2$ erscheinen die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome, endend mit den *ipso*-Kohlenstoffatomen. Die Signallage der Kohlenstoffatome des Furyl- bzw. Thienylrestes entspricht der der Galactoseanaloge **9** und **10**. Das Carbenkohlenstoffatom weist bei beiden Verbindungen im Vergleich zum Methylcarbenkomplex **7** einen Tieffeldshift von ~ 31 ppm auf.

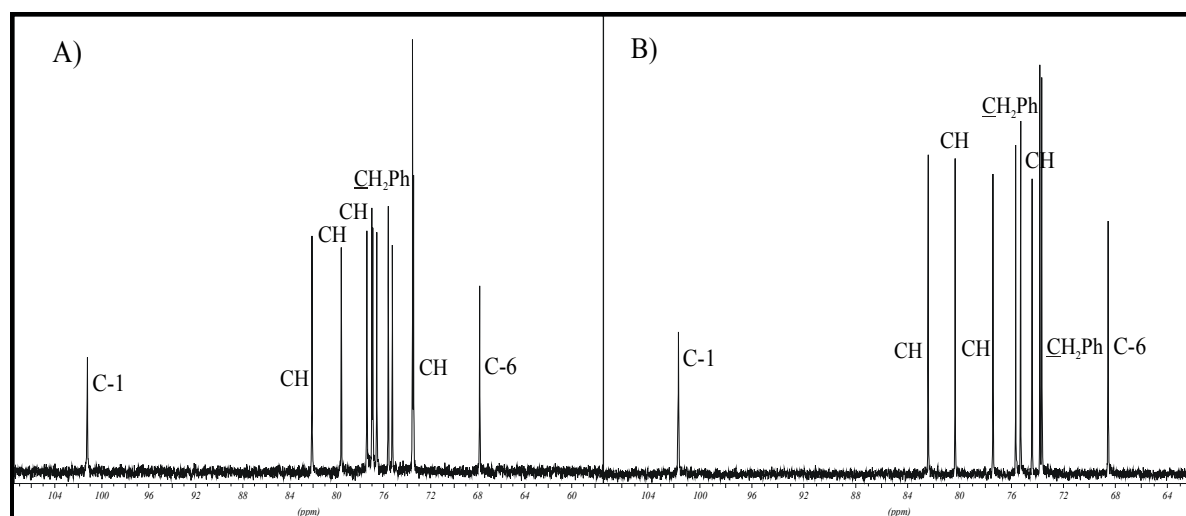


Abb. C 9: Glykosidischer Bereich im ^{13}C -NMR-Spektrum; A) Komplex **13**, gemessen in CDCl_3 , B) Komplex **14**, gemessen in C_6D_6

2.3.3 Massenspektrometrie und Elementaranalyse

Von allen drei isopropylidengeschützten 6-Galactosederivaten **8**, **9** und **10** und dem isopropylidengeschützten 1-Mannosederivat **11** konnte ein EI-Massenspektrum erhalten werden. Die Spektren zeigen neben dem Molekülionenpeak den für Carbonylkomplexe typischen sukzessiven Verlust des Carbonylliganden mit anschließender Abspaltung des Pentacarbonylchromfragments. Von den schwereren benzylgeschützten 1-Glucosederivaten **13** und **14** wurde zur Identifizierung des Molekülionenpeaks ein FAB-Massenspektrum aufgenommen. Die massenspektroskopische Untersuchung des 1-Mannosederivats **12**

gestaltete sich aufgrund seiner Instabilität als recht schwierig. So konnte weder im EI- noch im FAB-Massenspektrum ein Molekülionenpeak detektiert werden. Während im EI-Massenspektrum nur der Verlust des Pentacarbonylchromfragments angezeigt wird, werden im FAB-Massenspektrum auch Fragmentationen entsprechend dem Verlust von vier und fünf Carbonylliganden detektiert. Des Weiteren treten die für isopropylidengeschützte Kohlenhydrate typischen Massendifferenzen auf.

Die Fragmentierung aller Verbindungen erfolgt ähnlich den entsprechenden Alkoxy(methyl)carbenkomplexen. Hinzu kommen die für die Phenyl-, Furyl- und Thienylreste charakteristischen Abspaltungen.

Durch hochauflösende Massenspektrometrie wurde die Zusammensetzung des Komplexes **8** zu $C_{26}H_{26}CrO_{11}$, die des Komplexes **9** zu $C_{24}H_{24}CrO_{12}$ und die des Komplexes **10** zu $C_{24}H_{24}CrO_{11}S$ bestimmt. Da von Komplex **8** aus Diethylether Kristalle erhalten wurden, konnte seine Stöchiometrie zusätzlich durch eine Elementaranalyse bestätigt werden.

Bei den übrigen Komplexen handelt es sich um viskose Öle, so dass es – wahrscheinlich durch Lösungsmittelspuren – nicht möglich war, eine korrekte Elementaranalyse zu erhalten.

2.3.4 Röntgenstrukturanalyse von Komplex **8**

Von Chromcarbenkomplex **8** konnten bei -32 °C durch langsames Entweichen von Diethylether rote Einkristalle erhalten werden. Die röntgenographischen Untersuchungen ergeben eine orthorhombische Kristallstruktur der Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19) und bestätigen erneut die durch die NMR-Analytik gewonnenen Erkenntnisse über die Molekülstruktur. Der Pyranosering nimmt, bedingt durch die gespannten Fünfringacetale der Schutzgruppen, eine Wannen-Konformation ein (Abb. C 10). Da die Methylengruppe den größtmöglichen Abstand zum α -Kohlenstoffatom des Carbenliganden sucht, ist keine Abschirmung der Doppelbindung durch den Kohlenhydratrest gegeben. Die spezielle Topographie, die der (–)-8-Phenylmenthyloxyrest in Bezug auf die Doppelbindung aufweist und die in Kapitel (B. 3.2.1.2.2) vorgestellt wurde, kann also bei dieser Verbindung nicht beobachtet werden. Es ist daher zu erwarten, dass der Kohlenhydratrest nur eine geringe Stereoinduktion bei Folgereaktionen bewirken wird.

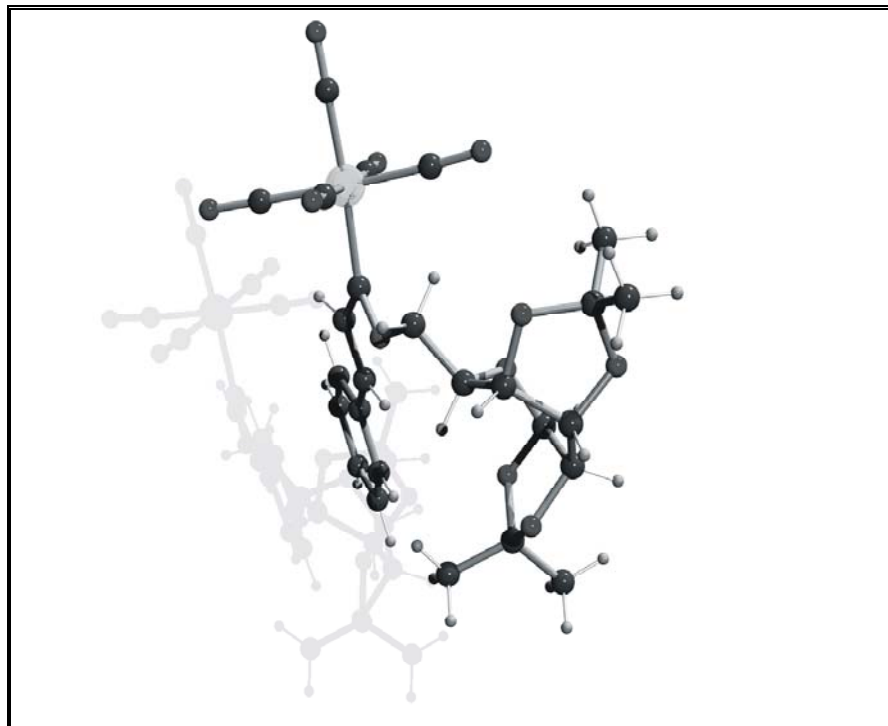
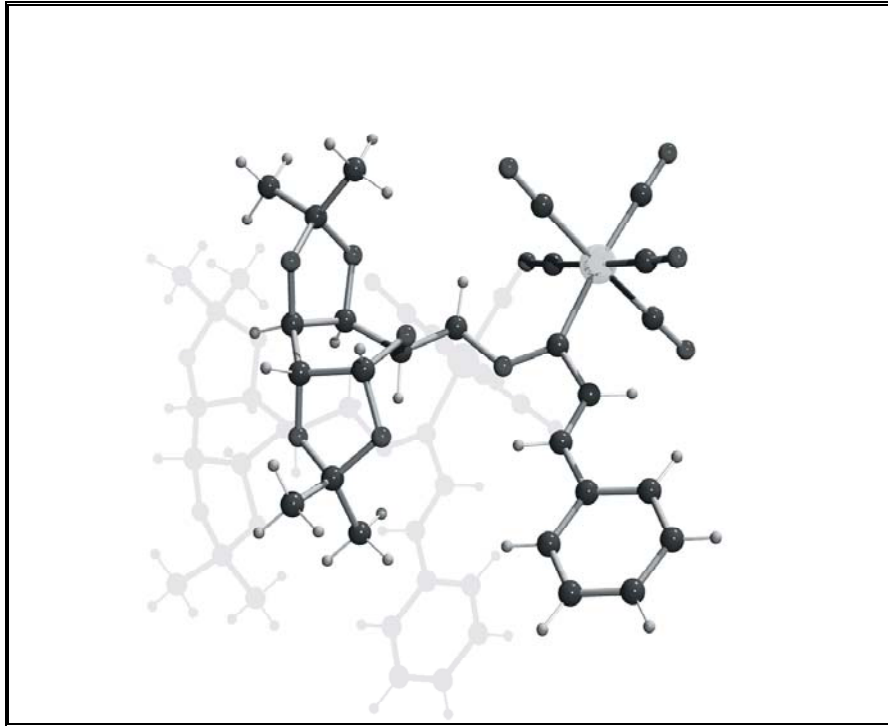


Abb. C 10: Molekülstruktur von Komplex 8

2.4 Diskussion

Die Überführung der kohlenhydratfunktionalisierten Methylchromcarbenkomplexe **5** bis **7** in die entsprechenden α,β -ungesättigten Carbenkomplexe **8** bis **14** ist mittels einer einfachen und schonenden Methode zur Erzeugung *trans*-selektiver Doppelbindungen gelungen. Anhand der Aldolkondensationen der isopropylidengeschützten 6-Galactosederivate wird ersichtlich, dass mit allen drei eingesetzten Aldehyden die Reaktion mit quantitativen Ausbeuten durchgeführt werden kann. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von *R. Aumann*, der die analogen Reaktionen mit dem Ethoxy(methyl)chromcarbenkomplex durchgeführt hat. In allen drei Fällen erhielt er Ausbeuten um die 80 %.^{46b}

Die Varianz in den Ausbeuten bei Verwendung der unterschiedlichen Kohlenhydrate erklärt sich einerseits durch die Stabilität des resultierenden Alkenylchromcarbenkomplexes, andererseits haben auch die sterische Größe und die Flexibilität der Schutzgruppen einen Einfluss. Eine mögliche die Ausbeute mindernde Zersetzungsreaktion ist der Zerfall des intermediären Enolats in Keten und Kohlenhydratalkoholat. Diese Eliminierung wird häufig bei Aldolreaktionen an Kohlenhydrat-Esterenolaten beobachtet.²³⁸ Sie beruht auf der intramolekularen Komplexbildungsfähigkeit des Kohlenhydrats, die seine Neigung, als Abgangsgruppe zu fungieren, erhöht.^{22f}

Die aufgrund der Röntgenstruktur von Komplex **5** geäußerte Befürchtung, dass die Auswirkung des chiralen Auxiliars auf die Selektivitätserzeugung bei Folgereaktionen als gering einzustufen ist, scheint sich durch die Röntgenstruktur von Komplex **8** zu bestätigen.

Da von den sekundär gebundenen Kohlenhydratderivaten keine Röntgenstruktur erhalten werden konnte, besteht weiterhin die Hoffnung, dass durch den verringerten Abstand zwischen chiralem Auxiliar und der Pentacarbonylchrom-Einheit ein höherer sterischer Einfluss erzielt werden kann. Die Möglichkeit, dass die Benzylschutzgruppen ähnlich dem (-)-8-Phenylmenthyloxyrest ein π -stacking mit der gebildeten Doppelbindung eingehen können, erscheint jedoch aufgrund der ¹H-NMR-Daten als recht unwahrscheinlich. So weisen die Signalverschiebungen der olefinischen Wasserstoffatome H-2' und H-3' der Komplexe **9**, **10**, **12**, **13** und **14** keine signifikanten Unterschiede auf (Abb. C 11).

²³⁸ Eine Übersicht über Struktur und Eigenschaften von Lithiumenolaten findet man bei: D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1685.

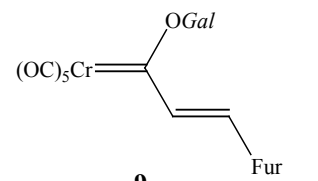
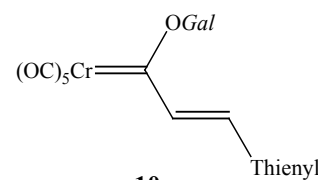
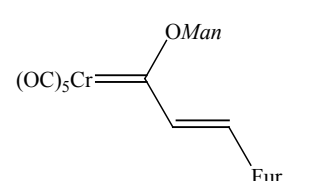
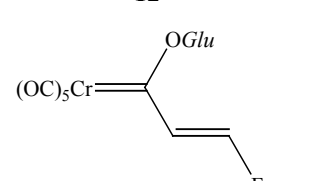
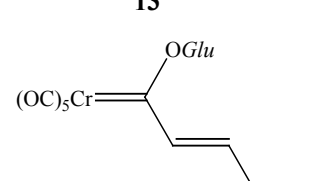
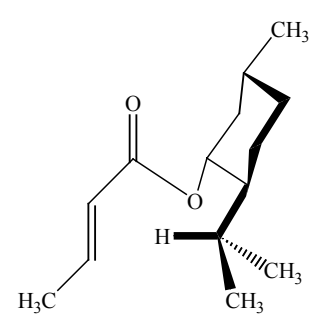
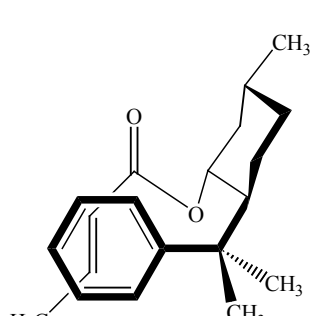
	H-2'	H-3'
 <p>9</p>	7.04	8.06
 <p>10</p>	7.44	7.91
 <p>12</p>	7.05	7.99
 <p>13</p>	7.11	8.00
 <p>14</p>	7.64	8.02
	5.83	6.96
	5.32	6.44

Abb. C 11: Gegenüberstellung der Signalverschiebungen der olefinischen Wasserstoffatome H-2' und H3'

Vergleicht man jedoch die $^1\text{H-NMR}$ -Daten einer Reihe von (-)-Menthyloxy-funktionalisierten Crotonsäureester, so wird die Tieffeldverschiebung der vinylischen Protonen bedingt durch das π -stacking deutlich (Abb. C 11).

Dennoch weisen zumindest die Benzylschutzgruppen so viel Flexibilität auf, dass sie den Angriff des Aldehyds erschweren. Dieser Nachteil bei der Aldolkondensation könnte sich als Vorteil bei der asymmetrischen *Michael*-Addition herausstellen.

3. Synthese des Methoxy-5-arabinosylpropenylidenkomplexes 18

3.1 Vorbemerkungen

Motiviert durch die guten Ergebnisse bei den Umsetzungen mit Benzaldehyd, Furfural und 2-Thiophencarbaldehyd sollte nun versucht werden, die leicht zugängliche 1,2:3,4-Di-*O*-isopropyliden- α -D-galactoheptadialdo-1,5-pyranose **16** mit dem Methoxy(methyl)chromcarbenkomplex **15** in einer einstufigen Aldolkondensation umzusetzen. Das daraus resultierende Aldolprodukt weist statt eines *O*-gebundenen Kohlenhydrats einen *C*-glykosidischen Zucker auf, der erfahrungsgemäß stabiler und unempfindlicher gegenüber Hydrolyse ist.

E. Janes^{55c} hat diese Reaktion in Anlehnung an die Arbeiten von *W.D. Wulff*^{46a,c,d,151b,237} in Form eines Zweistufenprozesses durchgeführt. Zur Aktivierung des Aldehyds setzte er Titan-tetrachlorid ein, für die anschließende Kondensation erwies sich als Base/Oxophil-System die Kombination der *Hünig*-Base mit Trimethylsilylchlorid als geeignet.

3.2 Präparative Ergebnisse

Für die Synthese des 5-Arabinosylpropenylidenkomplexes **18** wurden zunächst die gleichen Reaktionsbedingungen gewählt, die bei der Umsetzung mit aktiven, nicht enolisierbaren Aldehyden zum Erfolg führten. Da bei der Umsetzung jedoch nur das metallorganische Aldoladditionsprodukt **17** erhalten werden konnte, wurde dies nach chromatographischer

Aufarbeitung erneut einem Kondensationsschritt unterworfen. Die exakten Synthesebedingungen gestalteten sich daher folgendermaßen:

Der Methoxy(methyl)chromcarbenkomplex **15** wird in einem Schlenkrohr in *tert.*-Butylmethylether gelöst und mit 1.4 Äquivalenten Galactosealdehyd **16** versetzt. Unter Rühren werden anschließend drei Äquivalente Trimethylsilylchlorid und vier Äquivalente Triethylamin hinzugegeben, wobei keinerlei Farbveränderung zu beobachten ist. Nach zwölfstündigem Rühren bei Raumtemperatur und Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum verbleibt ein orange-brauner Rückstand im Schlenkrohr. Die säulenchromatographische Aufarbeitung bei -5 °C liefert als Produkt zwei orange Öle. Bei der ersten Fraktion handelt es sich um das Aldoladditionsprodukt **17**, bei der zweiten um ein metallfreies Aldolkondensationsprodukt **19** (Abb. C 12).

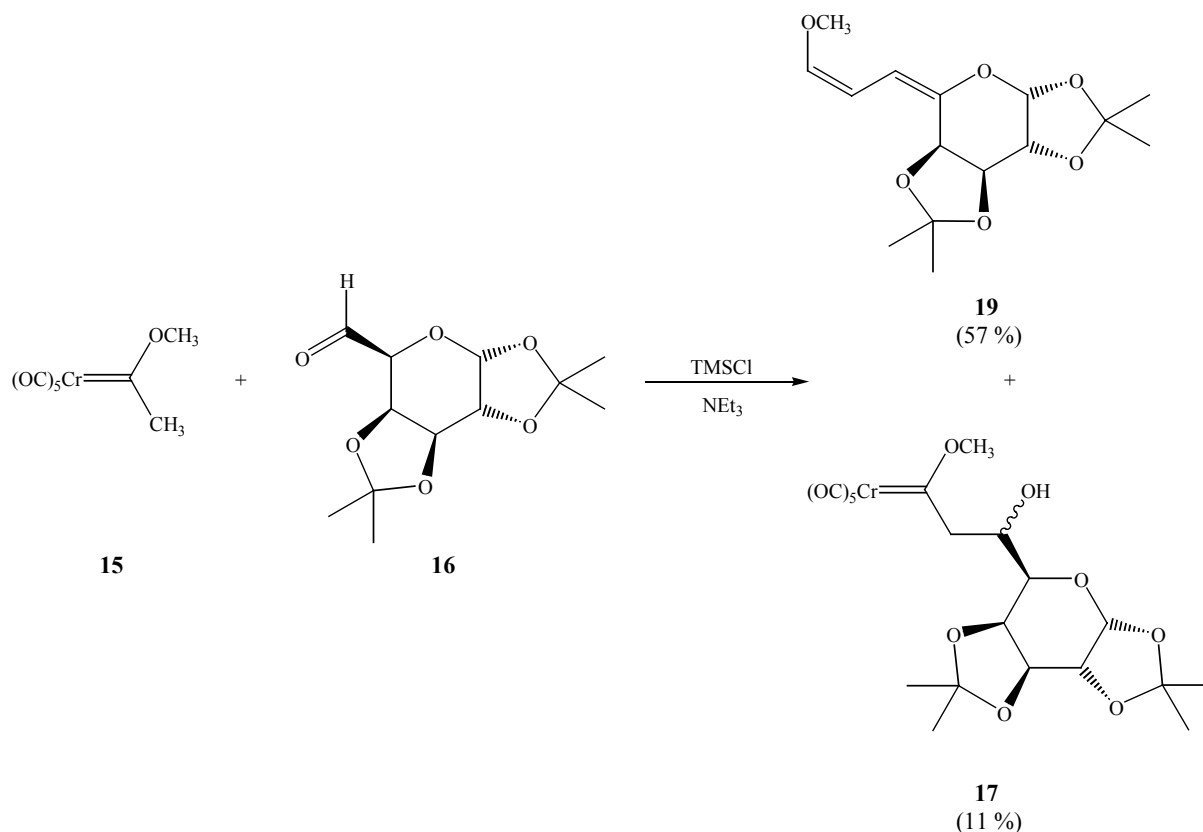


Abb. C 12: Bildung des metallorganischen Aldoladditions- und eines metallfreien Aldolkondensationsproduktes

Das Aldoladditionsprodukt **17** wird erneut in *tert.*-Butylmethylether gelöst und mit drei Äquivalenten Trimethylsilylchlorid und vier Äquivalenten *Hünig*-Base versetzt. Nach zwölfstündigem Rühren bei Raumtemperatur hat sich die Lösung von orange nach dunkelrot

verfärbt. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt und der rot-braune Rückstand bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ säulenchromatographisch gereinigt. Das metallorganische Aldolkondensationsprodukt **18** wird als dunkelrotes Öl erhalten (Abb. C 13). Da das Kohlenstoffatom C-6 des Galactosealdehyds in die neu ausgebildete Doppelbindung integriert wird, handelt es sich bei dem Kohlenhydratrest im Aldolkondensationsprodukt um eine Arabinopyranose der L-Reihe der Pentosen.

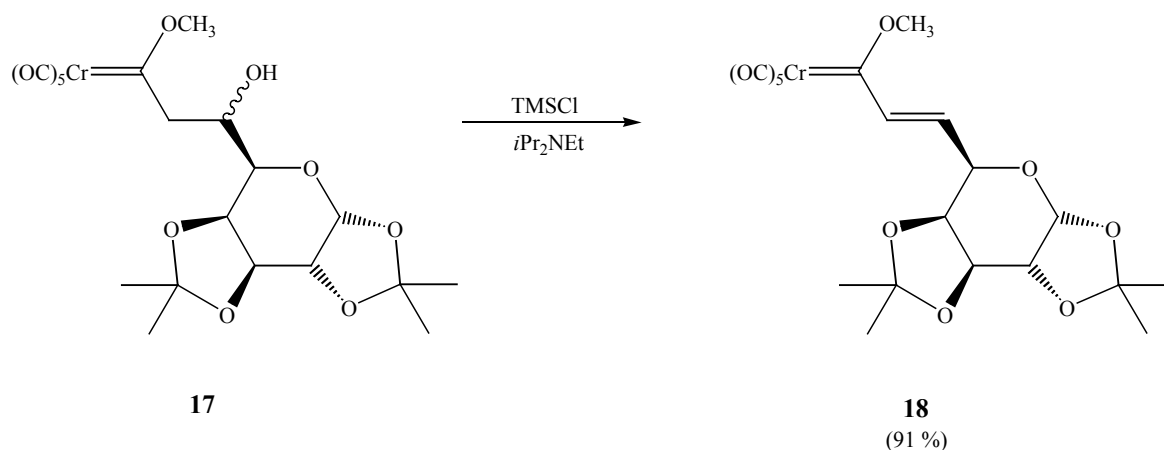


Abb. C 13: Eliminierung zum 5-Arabinosylpropenylidenkomplex **18**

3.3 Spektroskopische Untersuchungen

3.3.1 IR-Spektroskopie

Verbindung	A_1^1 (m)	B (sh)	E (vs)	A_1^2 (vs)
17	2064	1986	1961	1948
18	2062	1984	1944	1944

Tabelle C 6: $\bar{\nu}_{(\text{C}=\text{O})}$ -Absorptionsbanden [cm^{-1}] des Aldoladditions- und des Aldolkondensationsproduktes **17**, gemessen in PE, und **18**, gemessen in CH_2Cl_2

Das IR-Spektrum des Aldoladditionsproduktes **17** wurde in PE, das des Aldolkondensationsproduktes **18** in Dichlormethan aufgenommen. Die Ergebnisse sind in

Tabelle C 6 aufgeführt. Während die Bandenlagen des Additionsproduktes **17** wie erwartet in dem Bereich der kohlenhydratfunktionalisierten Methylcarbenkomplexe liegen, weist das Kondensationsprodukt **18** überraschenderweise eine weniger ausgeprägte bathochrome Verschiebung der A_1^1 -Bande auf, als dies bei der Bildung der kohlenhydratfunktionalisierten α,β -ungesättigten Carbenkomplexe **8** bis **14** zu beobachten war. Dies kann nicht darauf zurückgeführt werden, dass das IR-Spektrum in Dichlormethan aufgenommen wurde, da für das 1,4-Addukt **36** eine identische A_1^1 -Bande detektiert wird (siehe Tabelle C 18). Das eher unspezifische Bild der IR-Bandenlagen kann somit nur schlecht zur Reaktionskontrolle herangezogen werden.

3.3.2 NMR-Spektroskopie

3.3.2.1 *Pentacarbonyl[1'-methoxy-3'-(1,2:3,4-di-O-isopropyliden- α -L-arabinopyranosyl)-3'-hydroxy-propyliden]chrom(0) 17*

Der glykosidische Bereich erstreckt sich im ^1H -NMR-Spektrum von $\delta = 1.11$ bis $\delta = 5.43$, beginnend mit den Methylsignalen der Isopropylidenschutzgruppen und endend mit dem anomeren Proton, welches wie gewohnt den stärksten Tieffeldshift aufweist. Auch die isopropylidengeschützte Arabinopyranose nimmt aufgrund der gespannten Fünfringacetale die energetisch günstigere Wannen-Konformation ein. Die diastereotopen α -Methylenwasserstoffatome spalten mit einer Dublett von Dublett-Feinstruktur bei $\delta = 3.76$ und $\delta = 4.19$ auf. Auch die Protonen des Kohlenstoffatoms C-3' sind zu hohem Feld in den aliphatischen Bereich verschoben. Die Hydroxylgruppe wird durch ein scharfes Singulett bei $\delta = 4.48$ angezeigt.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erstreckt sich der glykosidische Bereich von $\delta = 24.2$ bis $\delta = 109.0$, beginnend mit den Methylgruppen und endend mit den quartären Kohlenstoffatomen der Isopropylidenschutzgruppen. Auffälligstes Merkmal des Spektrums sind die hochfeldverschobenen Signale von C-2' und C-3', die auf das gesättigte Aldoladditionsprodukt schließen lassen. Dies wird durch die Tieffeldverschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms bestätigt, welches mit $\delta = 361.9$ im Bereich des Eduktes liegt.

Da sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum nur ein einfacher, gut aufgelöster Signalsatz erhalten wird, erfolgt bei der Aldoladdition die Bildung nur eines der zwei

möglichen Stereoisomere. Um dieses identifizieren zu können, hätte ein NOE-Differenzspektrum oder eine NOESY-Aufnahme von der Probe gemacht werden müssen. Da es sich bei dem Aldoladditionsprodukt aber nicht um das eigentlich angestrebte Zielmolekül handelte, wurde auf die exakte Zuordnung verzichtet.

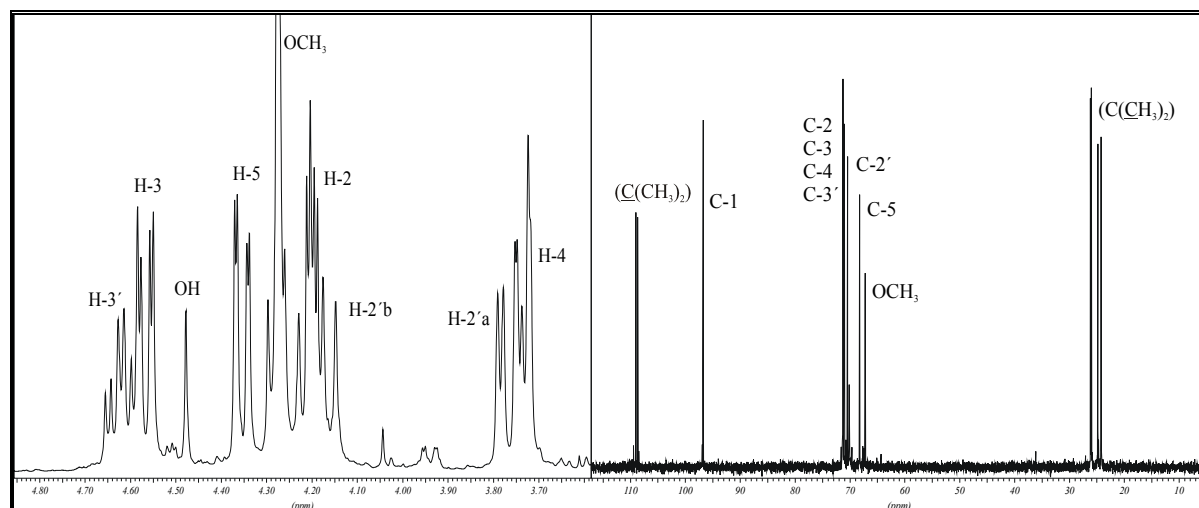


Abb. C 14: Der glykosidische Bereich im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum des Aldoladditionsproduktes **17**

3.3.2.2 *Pentacarbonyl[1'-methoxy-(E)-3'-(1,2:3,4-di-O-isopropyliden- α -L-arabinopyranosyl)-2'-propenyliden]-chrom(0) 18 und (1,5-Anhydro-3'-desoxy-1,2:3,4-di-O-isopropyliden- α -L-arabino)-1'-methoxy-octa-1'-(Z)-3'-(E)-dienitol 19*

Im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man bei Komplex **18** für die Protonensignale der neu generierten Doppelbindung die typische *trans*-Kopplung von 15.2 Hz. Dabei ist das Signal am β -Kohlenstoffatom der Doppelbindung (H-3') im Vergleich zu den zuvor beschriebenen α,β -ungesättigten Carbenkomplexen zu hohem Feld verschoben. Die Zuordnung der Signale zu den unterschiedlichen olefinischen Protonen ist durch die zusätzliche Kopplung mit dem Wasserstoffatom H-5 des L-Arabinopyranosylrestes eindeutig.

Bei Komplex **19** handelt es sich um ein Butadienderivat. Die olefinische Protonen weisen Verschiebungen zu $\delta = 5.50$, $\delta = 6.17$ und $\delta = 6.63$ auf. Dem Signal mit dem stärksten Tieffeldshift ist das H-1' zuzuordnen. Die beobachtete Kopplungskonstante von 13.0 Hz mit H-2' spricht für die Ausbildung einer *cis*-Doppelbindung. H-2' wird durch eine Dublett-Feinstruktur charakterisiert und weist eine Kopplungskonstante von 10.7 Hz mit H-3' auf.

Durch die fehlende Nachbarschaft eines weiteren olefinischen Protons kann keine Aussage über die Konfiguration der zweiten Doppelbindung getroffen werden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Kondensation *trans*-selektiv abgelaufen ist.^{46b,226}

Die Kopplungskonstanten der glykosidischen Wasserstoffatome beider Komplexe zeigen, dass der L-Arabinopyranosylrest erneut in der Wannenkongformation vorliegt. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Signale der glykosidischen Protonen mit ihrer chemischen Verschiebung und den zugehörigen Kopplungskonstanten in Tabelle C 7 aufgeführt.

	Komplex 18 δ [ppm] ^{a)}	Kopplungskonstante [Hz]	Komplex 19 δ [ppm] ^{b)}	Kopplungskonstante [Hz]
H-1	5.59	${}^3J_{\text{H-1}/\text{H-2}} = 4.9$	5.73	${}^3J_{\text{H-1}/\text{H-2}} = 4.0$
H-2	4.34	${}^3J_{\text{H-2}/\text{H-1}} = 4.9$ ${}^3J_{\text{H-2}/\text{H-3}} = 2.5$	4.28	${}^3J_{\text{H-2}/\text{H-1}} = 4.0$ ${}^3J_{\text{H-2}/\text{H-3}} = 2.3$
H-3	4.64	${}^3J_{\text{H-3}/\text{H-2}} = 2.5$ ${}^3J_{\text{H-3}/\text{H-4}} = 7.8$	4.60	${}^3J_{\text{H-3}/\text{H-2}} = 2.3$ ${}^3J_{\text{H-3}/\text{H-4}} = 7.4$
H-4	4.27	${}^3J_{\text{H-4}/\text{H-3}} = 7.8$ ${}^3J_{\text{H-4}/\text{H-5}} = 1.6$	4.49	${}^3J_{\text{H-4}/\text{H-3}} = 7.4$
H-5	4.40	${}^3J_{\text{H-5}/\text{H-4}} = 1.6$ ${}^3J_{\text{H-5}/\text{H-2}'} = 1.4$ ${}^3J_{\text{H-5}/\text{H-3}'} = 4.9$	—	—
H-1'	—	—	6.63	${}^3J_{\text{H-1}'/\text{H-2}'} = 13.0$
H-2'	7.55	${}^3J_{\text{H-2}'/\text{H-5}} = 1.4$ ${}^3J_{\text{H-2}'/\text{H-3}'} = 15.2$	6.17	${}^3J_{\text{H-2}'/\text{H-1}'} = 13.0$ ${}^3J_{\text{H-2}'/\text{H-3}'} = 10.7$
H-3'	6.08	${}^3J_{\text{H-3}'/\text{H-2}'} = 15.2$ ${}^3J_{\text{H-3}'/\text{H-5}} = 4.9$	5.50	${}^3J_{\text{H-3}'/\text{H-2}'} = 10.7$

Tabelle C 7: Übersicht über die glykosidischen und olefinischen Protonensignale der Komplexe 18 und 19

¹H-NMR a) gemessen in CDCl₃, b) gemessen in C₆D₆

Der L-Arabinopyranosylrest lässt sich leicht durch charakteristische Signale in den ^{13}C -NMR-Spektren identifizieren. Neben dem C-1-Signal, welches bei tieferem Feld als die restlichen glykosidischen Kohlenstoffatomsignale zu beobachten ist, können die Isopropylidenschutzgruppen aufgrund der zwei Signale der quartären Kohlenstoffe im Bereich zwischen $\delta = 108.8$ und $\delta = 110.1$ nachgewiesen werden. Die Signale der Doppelbindungskohlenstoffatome werden bei $\delta = 127.3$ und $\delta = 143.3$ bzw. $\delta = 99.8$, $\delta = 113.3$, $\delta = 142.3$ und $\delta = 151.1$ detektiert. Dabei bestätigt sich die schon im ^1H -NMR-Spektrum bemerkte Hochfeldverschiebung des β -Kohlenstoffatoms in Komplex **18** im Vergleich mit den zuvor beschriebenen α,β -ungesättigten Carbenkomplexen. Das Carbenkohlenstoffatom weist mit $\delta = 337.0$ eine für α,β -ungesättigte Carbenkomplexe typische Verschiebung auf.

3.3.3 Massenspektrometrie

Von Komplex **18** und Komplex **19** wurden EI-Massenspektren aufgenommen.

Das Spektrum von Komplex **18** zeigt keinen Molekülionenpeak, jedoch den für Carbonylkomplexe typischen sukzessiven Verlust der Carbonylliganden mit anschließender Abspaltung des Pentacarbonylchromfragments. Des Weiteren werden wie gewohnt typische Fragmente des isopropylidengeschützten Kohlenhydrats gefunden.

Von Komplex **19** wird der Molekülionenpeak mit einer Intensität von 25 % detektiert. Durch hochauflösende Massenspektrometrie wurde seine Zusammensetzung zu $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_6$ bestimmt. Da es sich bei beiden Komplexen um viskose Öle handelt, war es wegen eingeschlossener Lösungsmittelsuren nicht möglich, eine korrekte Elementaranalyse zu erhalten.

3.4 Diskussion

Die Anwendung der Reaktionsbedingungen von *R. Aumann* und *H. Heinen* auf die Aldolkondensation mit der 1,2:3,4-Di-*O*-isopropyliden- α -D-galactohexadialdo-1,5-pyranose hat gezeigt, dass der Aldehyd nicht reaktiv genug für diese einstufige Reaktionsführung ist. Als unerwartetes Hauptprodukt wurde bei der Reaktion ein metallfreies Aldolkondensationsprodukt erhalten. Seine Bildung ist möglicherweise wie folgt zu erklären:

Nach der Bildung des metallorganischen Aldolkondensationsproduktes **17** erfolgt die Abspaltung des Pentacarbonylchromframents unter basischen Bedingungen. Aus dieser resultiert die Bildung eines *Z*-konfigurierten Enolethers.^{47b} Bei der den Kondensationsschritt einleitenden Deprotonierung wird nun das Wasserstoffatom H-5 des Galactopyranoserestes abgespalten, da dort eine eindeutig höhere CH-Acidität vorliegt als am benachbarten Kohlenstoffatom C-2'. Als Kondensationsprodukt wird somit Komplex **19** erhalten (Abb. C 15).

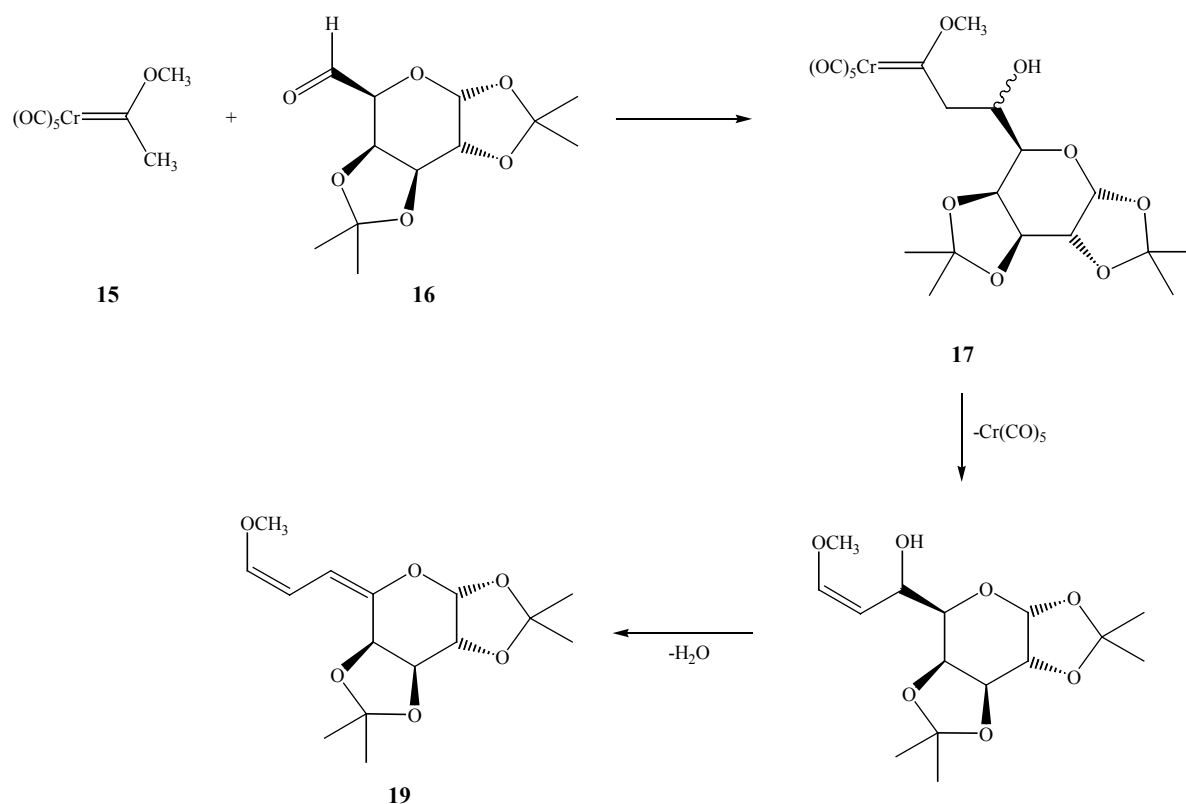


Abb. C 15: Mögliche Erklärung für die Bildung des organischen Aldolkondensationsproduktes **19**

4. Michael-Additionen mit Fischer-Carbenkomplexen

4.1 Fischer-Carbenkomplexe als Michael-Akzeptoren

4.1.1 Die Michael-Addition von Lithiumorganylen an Fischer-Alkenylcarbenkomplexe

4.1.1.1 Die Michael-Addition von Lithiumorganylen an kohlenhydratfunktionalisierte Fischer-Styrylcarbenkomplexe

4.1.1.1.1 Vorbemerkungen

Es ist allgemein bekannt, dass sich Fischer-Alkenylcarbenkomplexe wie reaktive Michael-Akzeptoren verhalten. Analog zur 1,4-Addition in der organischen Chemie bieten sich Lithiumorganyle, Enolate und Cuprate als Michael-Donoren an.

Bei der Addition von Lithiumorganylen an Styrylcarbenkomplexe kann ein deutlicher Anteil an konkurrierender 1,2-Addition beobachtet werden. So konnte *C.P. Casey* bei der Umsetzung von Phenyllithium mit dem Pentacarbonyl[styryl(methoxy)carben]chrom(0)-Komplex bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Diethylether das 1,4-Addukt mit nur 9 % Ausbeute isolieren, während der aus der 1,2-Addition resultierende Vinylether zu 17 % gebildet wurde und somit das Hauptprodukt darstellte¹³⁰ (siehe Kapitel B. 3.2.1.2). *J. Barluenga* führte asymmetrische Michael-Additionen mit verschiedenen Alkylolithiumverbindungen unter Verwendung des chiralen (–)-8-Phenylmenthol-funktionalisierten Styrylcarbenkomplexes durch (Abb. C 16).^{47b}

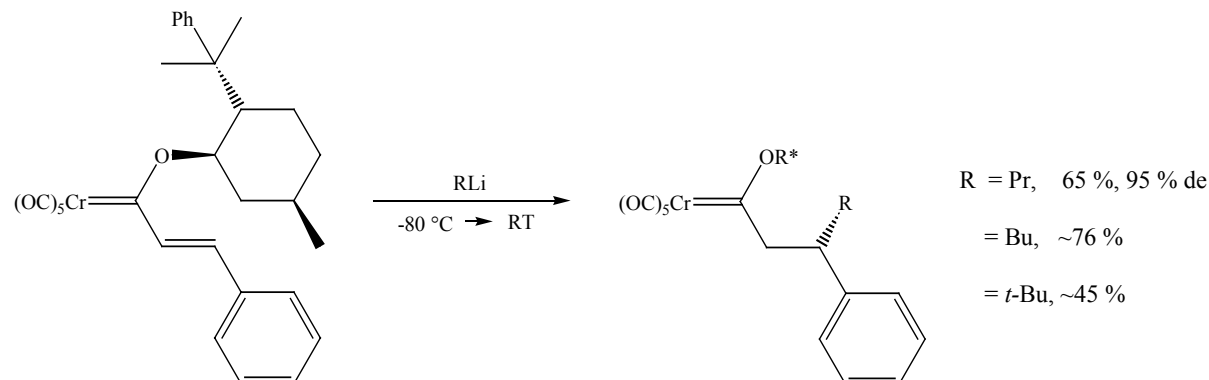


Abb. C 16: Asymmetrische Michael-Additionen von Alkylolithiumverbindungen an einen chiralen Styrylcarbenkomplex

Die Bildung der 1,4-Addukte erfolgt dabei mit einer vollständigen Diastereoselektivität. Diese hohe asymmetrische Induktion wird mit dem Modell des „ π -stackings“ erklärt (siehe Abb. B 37). Als Folge der sterischen Effekte und der π,π -Wechselwirkungen zwischen Phenyleinheit und Doppelbindung blockiert die Phenylgruppe eine Seite der Doppelbindung, so dass bei der *Michael*-Addition eine stark ausgeprägte Seitendifferenzierung vorliegt.

Diese Stereodiskriminierung wurde auch bei der *Michael*-Addition von Cupraten an kohlenhydratfunktionalisierte Crotonsäureester beobachtet (Abb. C 17).^{31a}

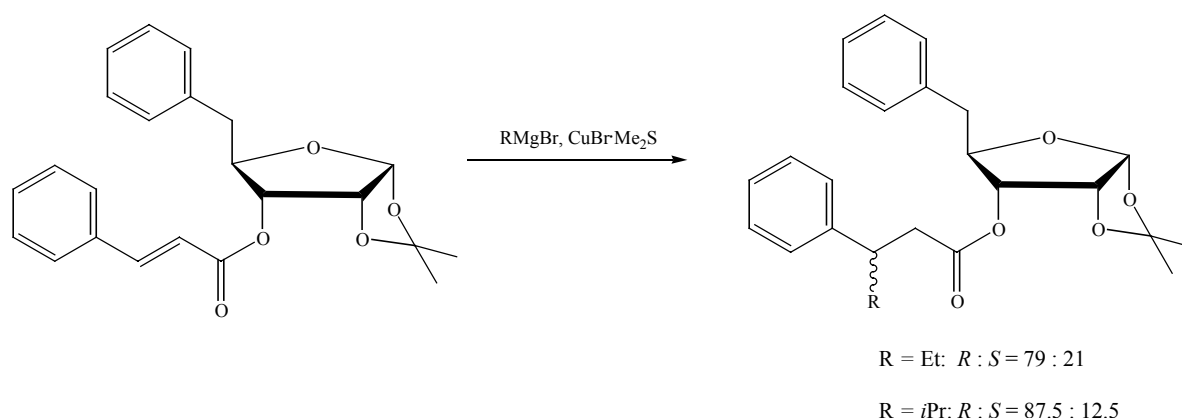


Abb. C 17: Stereodiskriminierender Einfluss der Benzylgruppe bei der 1,4-Addition von Organocupraten an Kohlenhydrat-gebundene *Michael*-Akzeptoren

4.1.1.1.2 Präparative Ergebnisse

Zunächst bestand die Schwierigkeit darin, geeignete Reaktionsbedingungen zu finden, bei denen die konkurrierende 1,2-Addition weitestgehend zurückgedrängt, der Kohlenhydratrest nicht angegriffen wird und die aus der 1,4-Addition resultierende konjugierte Base des Reaktionsproduktes in eine stabile neutrale Form überführt werden kann.

Bei der Wahl des Lösungsmittels boten sich, ausgehend von der Literatur, THF und Diethylether an. Bei den eigenen Experimenten stellte sich heraus, dass bei der Verwendung von THF generell bessere Ausbeuten als mit Diethylether erreicht werden können. Letztendlich erfolgte jedoch der Wechsel zu *tert.*-Butylmethylether, welcher sehr ähnliche Lösungsmiteigenschaften wie THF besitzt, jedoch nicht den Nachteil des stark hygroskopischen Verhaltens aufweist.

Die Wahl der geeigneten Reaktionstemperatur erwies sich als sehr viel schwieriger. So ist es allgemein üblich, die Reaktionspartner bei -80 °C zusammenzugeben, das Reaktionsgemisch eine Stunde bei dieser Temperatur zu rühren und dann langsam über Nacht oder schnell innerhalb einer halben Stunde auf Raumtemperatur zu erwärmen. Beide Reaktionsbedingungen wurden mit vier verschiedenen Lithiumorganylen jeweils in THF, Diethylether und *tert.*-Butylmethylether getestet. In allen Fällen konnte nach Erwärmung auf Raumtemperatur mittels Dünnschichtchromatographie und IR-Spektroskopie nach kurzer Zeit nur noch Zersetzung festgestellt werden. Daraufhin wurde eine Reihe von Experimenten durchgeführt, um die Zersetzungstemperatur zu bestimmen. Je nach Lithiumorganyl und Lösungsmittel konnte sie auf einen Bereich zwischen -60 °C und -40 °C eingegrenzt werden. Analog zu *C.P. Casey* bot es sich daher an, die Edukte bei -78 °C zusammenzugeben und das Reaktionsgemisch so lange bei dieser Temperatur zu rühren, bis der *Fischer*-Alkenylcarbenkomplex nicht mehr detektiert werden kann. Es stellte sich dabei heraus, dass die Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie eine deutlich höhere Zuverlässigkeit aufwies als mittels IR-Spektroskopie.

Auch die Wahl des geeigneten Protonenspenders erwies sich zunächst als problematisch. Die Verwendung von Methanol führte sowohl bei Raumtemperatur als auch bei -78 °C zur sofortigen Zersetzung des Carbenkomplexes durch Abspaltung des Kohlenhydratrestes. Wurde Kieselgel eingesetzt, so konnte das 1,4-Addukt zwar isoliert werden, jedoch in nur sehr geringen Ausbeuten. Keinen Unterschied machte es dabei, ob das Kieselgel unter Kühlung zum Reaktionsgemisch gegeben und das Lösungsmittel anschließend entfernt wurde oder ob die konjugierte Base ohne Entfernung des Lösungsmittels unter Kühlung direkt auf die Säule aufgetragen wurde. Als erfolgreicher Protonenspender erwies sich schließlich eine 2.0 M Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether.

Aus diesen sehr aufwendigen Vorarbeiten ergab sich folgende Vorgehensweise für die *Michael*-Addition von Lithiumorganylen an den Galactose-funktionalisierten Styrylcarbenkomplex **8**:

Der Galactose-funktionalisierte Styrylcarbenkomplex **8** wird in *tert.*-Butylmethylether gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Nach dem Zutropfen des Lithiumorganyls hellt sich die zuvor dunkelrote Lösung innerhalb von wenigen Minuten auf, und nach einer Stunde kann das Edukt weder mittels IR-Spektroskopie noch mittels Dünnschichtchromatographie detektiert werden. Nachdem die Lösung tropfenweise mit Chlorwasserstoff (2.0 M Lösung in Diethylether) versetzt worden ist, wird nach weiteren 30 Minuten das Lösungsmittel bei

Raumtemperatur entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung des orange-braunen Rückstands erhält man ein oranges Öl als Produkt.

Dieses enthält – abhängig von den verwendeten Lithiumorganyle – eine unterschiedliche Anzahl von Stereoisomeren, welche weder über die Säulenchromatographie noch über die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie präparativ getrennt werden können. Die aufgeführte Analytik bezieht sich daher, außer es wird eigens darauf hingewiesen, jeweils auf das Stereoisomergemisch.

Abb. C 18 gibt eine Übersicht über die erfolgreich durchgeführten *Michael*-Additionen von Lithiumorganyle an den Galactose-funktionalisierten Styrylchromcarbenkomplex **8**.

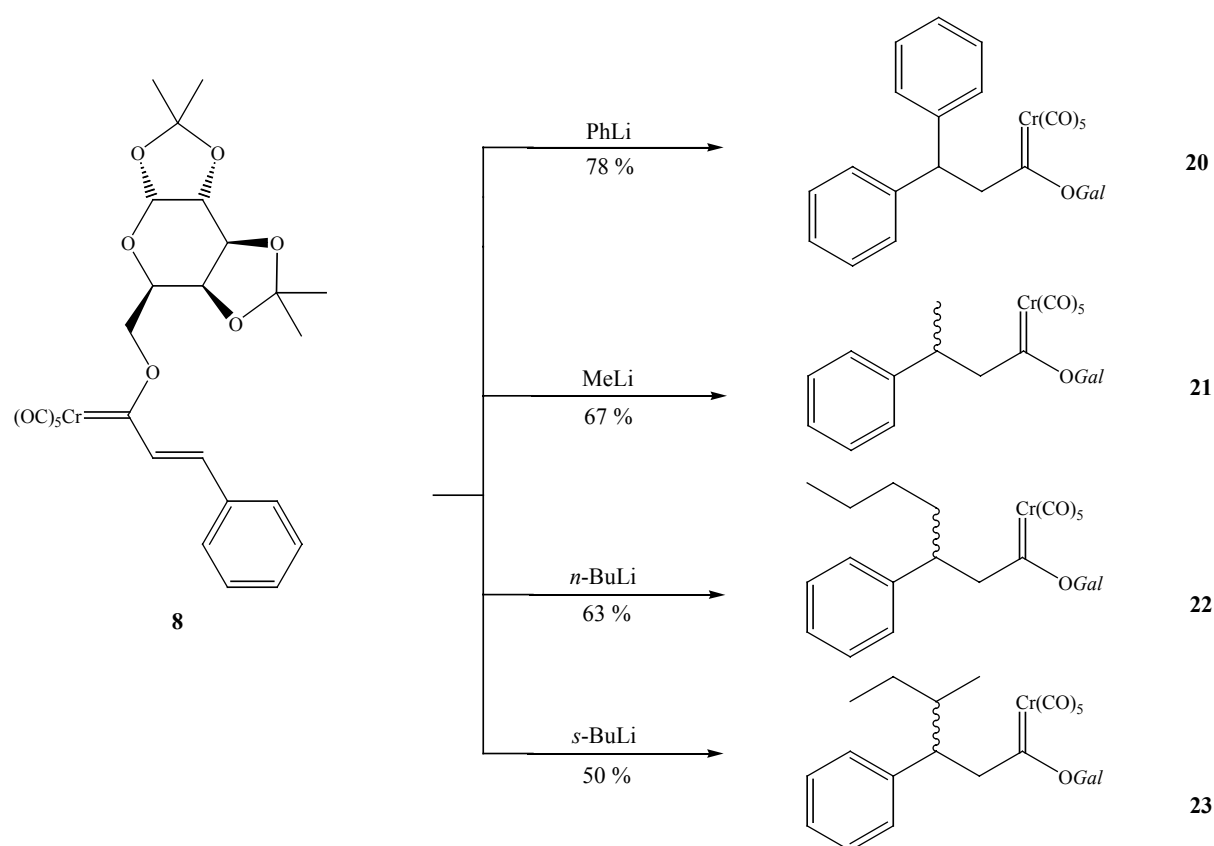


Abb. C 18: Übersicht über die 1,4-Additionen von Lithiumorganyle an Komplex **8**

Durch die Optimierung der Reaktionsbedingungen konnten bei allen vier Umsetzungen sehr gute Ausbeuten erzielt werden. Die geringere Ausbeute bei der Umsetzung mit *sek.*-Butyllithium beruht auf seiner höheren Basizität. Durch diese reagiert das *sek.*-Butyllithium nicht nur als C-Nucleophil in Form der 1,4-Addition, sondern es greift darüber hinaus als Base die Isopropylidenschutzgruppen der Galactopyranose an, woraus die Zersetzung des Carbenkomplexes resultiert.

Tabelle C 8²³⁹ ermöglicht es, die Basizität der stärksten Lithium-haltigen Basen miteinander zu vergleichen. Ein Maß für diese ist die Wärmetönung, mit der die Base eine Referenzsäure, in diesem Falle Isopropanol, deprotoniert. Aus ihr geht hervor, dass die Basizität der Lithiumorganyle von Phenyllithium bis *tert.*-Butyllithium deutlich zunimmt; auf die Umsetzung mit *tert.*-Butyllithium wurde daher verzichtet.

<i>tert.</i> -BuLi	<i>sek.</i> -BuLi	<i>n</i> -BuLi	PhLi
-56.2	-52.8	-50.0	-42.3

Tabelle C 8: Molare Deprotonierungsenergie [kcal/mol]

4.1.1.1.3 Spektroskopische Untersuchungen

4.1.1.1.3.1 IR-Spektroskopie

Verbindung	A ₁ ¹ (m)	B (sh)	E (vs)	A ₁ ² (vs)
20	2064	1983	1958	1943
21	2064	1984	1954	1942
22	2064	1986	1958	1941
23	2062	1983	1942	1930

Tabelle C 9: $\bar{\nu}_{(C=O)}$ -Absorptionsbanden [cm⁻¹] der kohlenhydratfunktionalisierten 1,4-Addukte 20 – 23, gemessen in PE

Die IR-Spektren der vier *O*-glycosidischen *Michael*-Addukte wurden in PE aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle C 9 aufgeführt. Die Bandenlagen sind typisch für gesättigte, kohlenhydratfunktionalisierte *Fischer*-Chromcarbenkomplexe. So ist die A₁¹-Bande im Vergleich zu dem zuvor beschriebenen α,β -ungesättigten Styrylcarbenkomplex **8** hypsochrom

²³⁹ R. Brückner (Ed.) in *Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, 1996.

zu Wellenzahlen von 2062 bis 2064 cm^{-1} in den Bereich der Methylcarbenkomplexe **5** bis **7** verschoben.

4.1.1.1.3.2 NMR-Spektroskopie und HPLC

4.1.1.1.3.2.1 *Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-O-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3',3'-diphenylpropyliden]chrom(0) **20***

Im ^1H -NMR-Spektrum erstreckt sich der glykosidische Bereich von $\delta = 1.16$ bis $\delta = 5.55$, wobei das anomere Proton wie gewohnt den stärksten Tieffeldshift aufweist. Die Zuordnung im glykosidischen Bereich erfolgt analog zum Galaktose-funktionalisierten Methylcarbenkomplex **5**. Sie gestaltet sich recht einfach, da – wie schon beim kohlenhydratfunktionalisierten Styrylcarbenkomplex **8** – scharfe Signale erhalten werden und bei dieser *Michael*-Addition nur ein Reaktionsprodukt gebildet wird. Die aromatischen Wasserstoffatome liegen, entsprechend zu Carbenkomplex **8**, in einem Bereich von $\delta = 7.17$ bis $\delta = 7.31$. Die diastereotopen Methylenwasserstoffatome des Kohlenstoffatoms C-2' werden durch eine Dublett von Dublett-Feinstruktur bei $\delta = 4.16$ und $\delta = 4.29$ charakterisiert. Dabei weisen sie eine $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 16.7 Hz auf. Mit dem Wasserstoffatom H-3' bei $\delta = 4.78$ koppeln sie mit ungefähr 8 Hz.

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum erstreckt sich der glykosidische Bereich analog zum Methylcarbenkomplex **5** von $\delta = 24.5$ bis $\delta = 110.0$. Daran schließen sich die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome von $\delta = 126.7$ bis $\delta = 144.1$ an, wobei die *ipso*-Kohlenstoffe den stärksten Tieffeldshift aufweisen. Das Resonanzsignal des Carbenkohlenstoffatoms ist nun wieder – im Vergleich zum Styrylcarbenkomplex **8** – um ca. 28 ppm zu tieferem Feld verschoben, gefolgt von den Carbonylsignalen bei $\delta = 216.5$ und $\delta = 223.3$. Die Kohlenstoffatome C-3' und C-2' liegen mit $\delta = 48.3$ und $\delta = 69.1$ im typischen Verschiebungsbereich für Phenyl-substituierte aliphatische Kohlenstoffatome.

4.1.1.1.3.2.2 *Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-O-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'-(R,S)-phenylbutyliden]chrom(0) 21*

Vom Galactopyranose-funktionalisierten 1,4-Addukt **21** kann in allen aufgenommenen ^1H -NMR-Rohspektren nur ein breiter Signalsatz erhalten werden. Um die recht unwahrscheinliche Möglichkeit auszuschließen, dass beide Stereoisomere den exakt identischen Signalsatz aufweisen, wurde zusätzlich von einer Probe eine HPLC-Aufnahme gemacht (Abb. C 19). Aus dieser wird deutlich, dass das zweite Stereoisomer nur in Spuren in der Probe vorhanden ist.

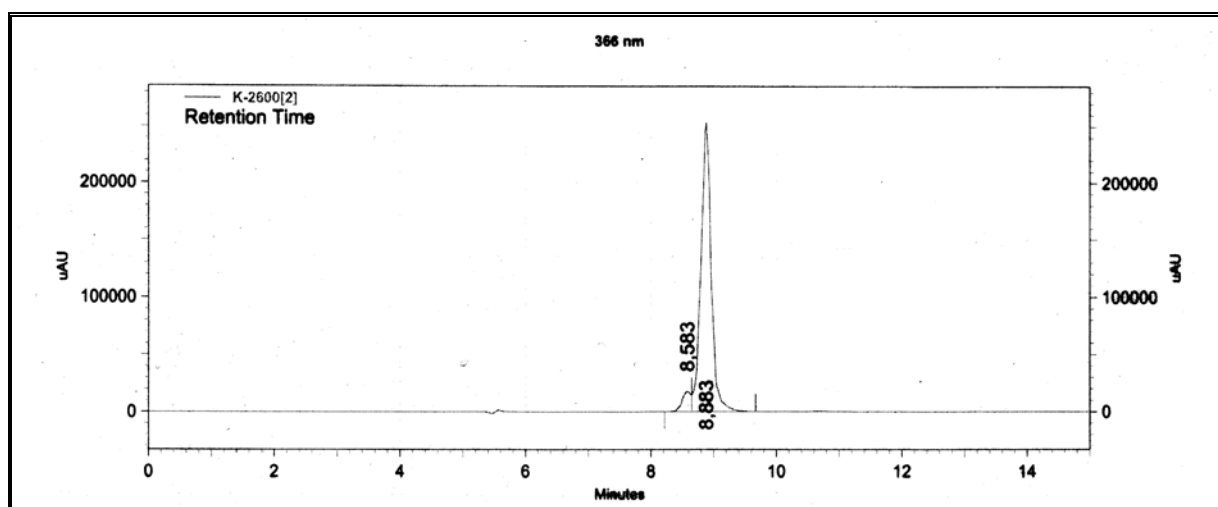


Abb. C 19: Aufnahme einer analytischen HPLC von Verbindung 21

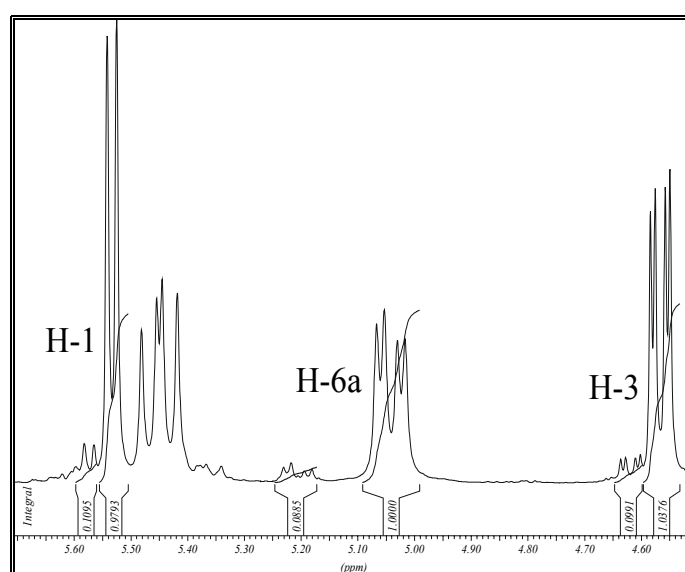


Abb. C 20: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 21

Nach chromatographischer Aufarbeitung der Probe können dem zweiten Stereoisomer im ^1H -NMR-Spektrum einzelne Signale zugeordnet werden (Abb. C 20). Nach erfolgter Integration kann die Aussage getroffen werden, dass die durchgeführte asymmetrische *Michael*-Addition mit einem Diastereomerenüberschuss $>90\%$ abläuft.

Das ^1H -NMR-Spektrum von Komplex **21** ist im glykosidischen Bereich nahezu identisch mit dem des Komplexes **20**. Das Signal der zusätzlichen Methylgruppe weist mit $\delta = 1.26$ eine für sein Substitutionsmuster typische Verschiebung auf. Die diastereotopen Methylenprotonen am Kohlenstoffatom C-2' sind im Vergleich zu Komplex **20** leicht zu $\delta = 3.41$ und $\delta = 3.55$ hochfeldverschoben. Neben der $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 14.0 Hz werden sie durch eine $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von ungefähr 7 Hz zum Wasserstoffatom H-3' bei $\delta = 3.69$ charakterisiert. Den Abschluss bilden die aromatischen Wasserstoffatome mit einem Verschiebungsbereich von $\delta = 7.17$ bis $\delta = 7.33$.

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum entsprechen die Komplexe **21** und **20** einander. Nur das Kohlenstoffatom C-3' ist im Vergleich zu Komplex **20** leicht hochfeldverschoben zu $\delta = 38.1$. Die Methylgruppe am Kohlenstoffatom C-3' weist eine typische Verschiebung von $\delta = 22.0$ auf.

4.1.1.1.3.2.3 *Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-O-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'-(R,S)-phenylheptyliden]chrom(0)* **22** und *Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-O-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-4'-(R,S)-methyl-3'-(R,S)-phenylhexyliden]chrom(0)* **23**

Die ^1H -NMR-Rohspektren beider Komplexe zeigen deutlich, dass die *Michael*-Additionen mit *n*-Butyllithium und *sek.*-Butyllithium ohne Stereoselektivität ablaufen. So werden bei Komplex **22** die beiden Stereoisomere in einem Verhältnis von 1:1 und bei Komplex **23** die vier Stereoisomere mit einem Verhältnis von 1:1:1:1 detektiert. Vor allem bei Verbindung **23** wird die Auswertung des ^1H -NMR-Spektrums dadurch deutlich erschwert. Für einzelne Signale können nur Verschiebungsbereiche angegeben werden, da sich die Feinstrukturen der Stereoisomere überlagern oder zusammenfallen. Prinzipiell ist jedoch bei beiden 1,4-Addukten eine Zuordnung der Signale analog Komplex **21** möglich.

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum fallen einzelne Signale zusammen, so dass nicht für jedes Kohlenstoffatom ein doppelter bzw. vierfacher Signalsatz erhalten wird. Unter Berücksichtigung der leicht unterschiedlichen Strukturelemente im Alkylrest werden die

Kohlenstoffatome beider Komplexe durch sehr ähnliche Verschiebungsbereiche charakterisiert, die denen des Komplexes **21** entsprechen.

Eine präparative Trennung der Stereoisomere mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie war aufgrund der Überlagerung der Peaks weder bei Komplex **22** noch bei Komplex **23** möglich (Abb. C 21 und Abb. C 22).

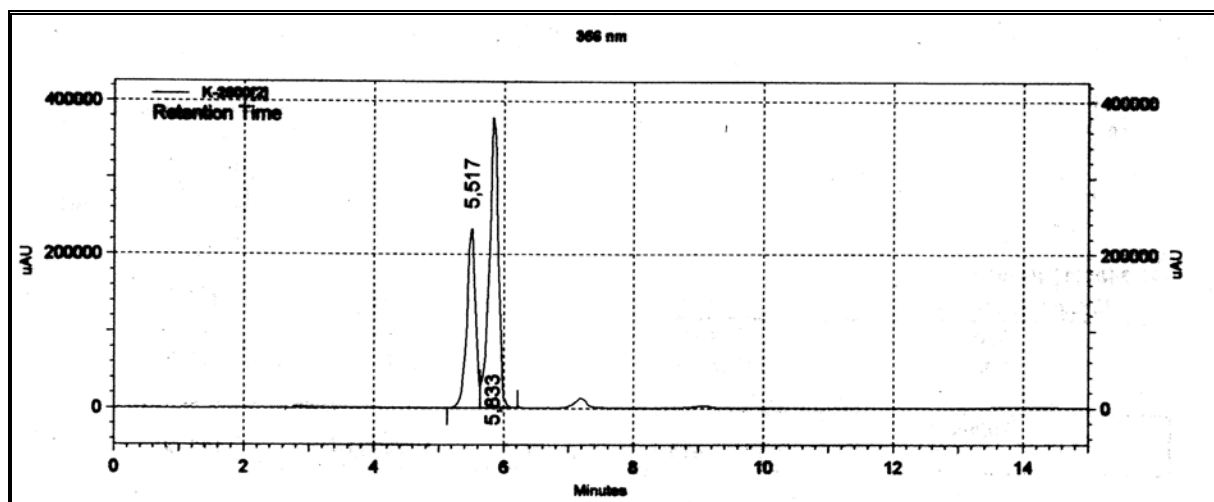


Abb. C 21: Aufnahmen einer analytischen HPLC von Komplex 22

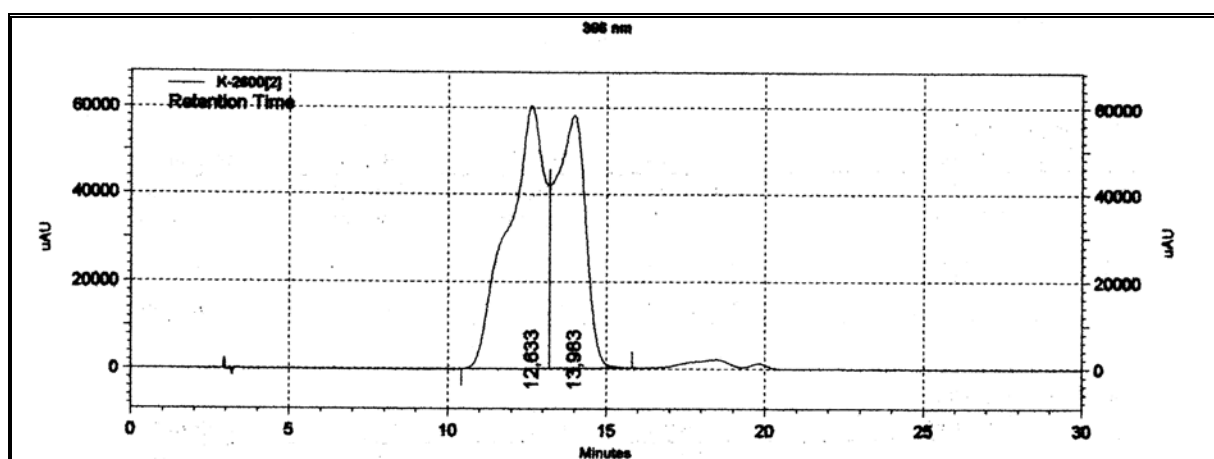


Abb. C 22: Aufnahmen einer analytischen HPLC von Komplex 23

4.1.1.1.3.3 Massenspektrometrie

Von Komplex **20**, **22** und **23** wurden EI-Massenspektren aufgenommen. Neben dem Molekülion werden die für Carbenkomplexe charakteristische sequentielle Abspaltung der Carbonylliganden und der Verlust des Pentacarbonylchromfragments detektiert. Zusätzlich werden mit Massendifferenzen von 15 und 43 typische Fragmente der isopropylidengeschützten Galactopyranose gefunden.

Durch hochauflösende Massenspektrometrie wurde die Zusammensetzung von Komplex **20** zu $C_{27}H_{32}CrO_6$, die des Komplexes **23** zu $C_{25}H_{36}CrO_6$ bestimmt, jeweils bezogen auf den Molekülionenpeak nach Abspaltung von fünf Carbonylliganden. Bei Komplex **22** bestätigt die Hochauflösung die Zusammensetzung $C_{30}H_{36}CrO_{11}$ für das Molekülion.

Von Komplex **21** kann weder im EI- noch im FAB-Massenspektrum das Molekülion detektiert werden. Während aus dem EI-Massenspektrum nur Rückschlüsse auf die Existenz des Galactopyranoserestes gezogen werden können, führt im FAB-Massenspektrum die vollständige Decarbonylierung zu einem Fragment der Masse 442.1, das den Basispeak des Spektrums darstellt. Weitere Fragmentierungen werden durch Dekomplexierung des Chromfragments und Abspaltung des Phenylrestes und einer Methylgruppe ausgemacht.

4.1.1.1.4 Diskussion

Es ist gelungen, in Anlehnung an die Arbeiten von *C.P. Casey*, Reaktionsbedingungen zu ermitteln, bei denen die konkurrierende 1,2-Addition weitestgehend zurückgedrängt wird. Unter der Berücksichtigung, dass durch die Einführung eines Kohlenhydratrestes in Carbenkomplexe diese im Allgemeinen eine höhere Baseempfindlichkeit aufweisen, konnten bei allen vier Umsetzungen zufriedenstellende Ausbeuten erhalten werden, die dem Vergleich mit der Literatur standhalten. Die höhere Empfindlichkeit des Styrylchromcarbenkomplexes **8** gegen Basen zeigt sich deutlich bei der Umsetzung mit *sek.*-Butyllithium.

Wie schon bei der Interpretation der Röntgenstruktur von Komplex **8** befürchtet, scheint der isopropylidengeschützte Galactopyranoserest nur einen geringen stereodiskriminierenden Einfluss auf die asymmetrischen *Michael*-Additionen auszuüben. So weisen die Umsetzungen mit *n*- und *sek.*-Butyllithium keine Stereoselektivität auf. Erstaunlicherweise wird jedoch bei der 1,4-Addition von Methyllithium nur ein Stereoisomer mit einem Diastereomerenüberschuss >90 % gebildet. Da das Minderstereoisomer nach chromatographischer Aufarbeitung im 1H -NMR-Spektrum detektiert werden kann und bei der Umsetzung eine Ausbeute von über 50 % erhalten wird, kann davon ausgegangen werden,

dass die geringe Bildung des zweiten Stereoisomers nicht auf einer Instabilität und daraus resultierender Zersetzung während der Reaktion beruht.

Ein Grund für die hohe Stereoselektivität der Umsetzung kann darin liegen, dass Methyllithium in *tert.*-Butylmethylether tetramere Assoziate in Form eines Heterocubans ausbildet.²⁴⁰ Wie eine Betrachtung der Li-Kohlenstoff-Abstände zeigt, wechselwirken die Methylgruppen einer $[\text{LiCH}_3]_4$ -Einheit auch mit Lithiumatomen des jeweils benachbarten Li_4 -Tetraeders. Die geringe sterische Abschirmung der Doppelbindung im Styrylchromcarbenkomplex **8** durch den Galactopyranoserest könnte im Falle des Methyllithiums somit ausreichen, die 1,4-Addition von einer Seite zu erschweren. Die *Michael*-Addition würde dann bevorzugt von der dem Galactopyranoserest abgewandten Seite der Doppelbindung erfolgen. Da es nicht gelungen ist, eine Röntgenstruktur von Komplex **21** zu erhalten, kann die Konfiguration am Kohlenstoffatom C-3' nicht bestimmt werden, um diese Annahme zu verifizieren. Eine Überprüfung der Theorie wäre jedoch möglich, indem die 1,4-Addition in Gegenwart von Additiven wie TMEDA durchgeführt wird. Da der Chelatligand Koordinationsstellen am Lithium einnehmen kann, würde das Methyllithium monomer in Lösung vorliegen, so dass keine Stereoselektivität mehr beobachtet werden sollte.

4.1.1.2 Die Michael-Addition von Lithiumorganyle an kohlenhydratfunktionalisierte Fischer-Alkenylcarbenkomplexe

4.1.1.2.1 Vorbemerkungen

Es stellte sich nun die Frage, ob durch das Einbringen eines Heteroatoms in den α,β -ungesättigten Liganden eine Art Templat-Effekt durch Prä-Koordination des Lithiumatoms genutzt werden kann, um eine höhere Stereoselektivität zu erreichen. Während es vereinzelte Beispiele gibt,^{47b} bei denen 2-Furyl-substituierte *Fischer*-Alkenylcarbenkomplexe bei 1,4-Additionen eingesetzt wurden, fand sich kein Literaturnachweis für einen 2-Thienyl-

²⁴⁰ Vergleiche: a) T.L. Brown, *The Structures of Organolithium Compounds*, *Adv. Organometal. Chem.* **1965**, *3*, 365; b) M. Schlosser, *Struktur und Reaktivität polarer Organometalle*, Springer, Berlin, **1973**; c) J.P. Oliver, *Structures of Main Group Organometallic Compounds Containing Electron-Deficient Bridge Bonds*, *Adv. Organometal. Chem.* **1977**, *15*, 235.

substituierten *Michael*-Akzeptor. Auch fand im Rahmen der literaturbekannten Versuche keine Diskussion einer möglichen Lithium-Heteroatom-Wechselwirkung statt.

4.1.1.2.2 Präparative Ergebnisse

Für die Umsetzung der 2-Furyl- und 2-Thienyl-substituierten kohlenhydratfunktionalisierten *Fischer*-Alkenylcarbenkomplexe **9**, **10**, **12** und **13** wurden die identischen Reaktionsbedingungen gewählt, die sich bei den *Michael*-Additionen an den Galactopyranose-funktionalisierten Styrylcarbenkomplex **8** bewährt hatten.

Die folgenden Abbildungen (Abb. C 23 bis Abb. C 25) geben eine Übersicht über die durchgeführten *Michael*-Additionen.

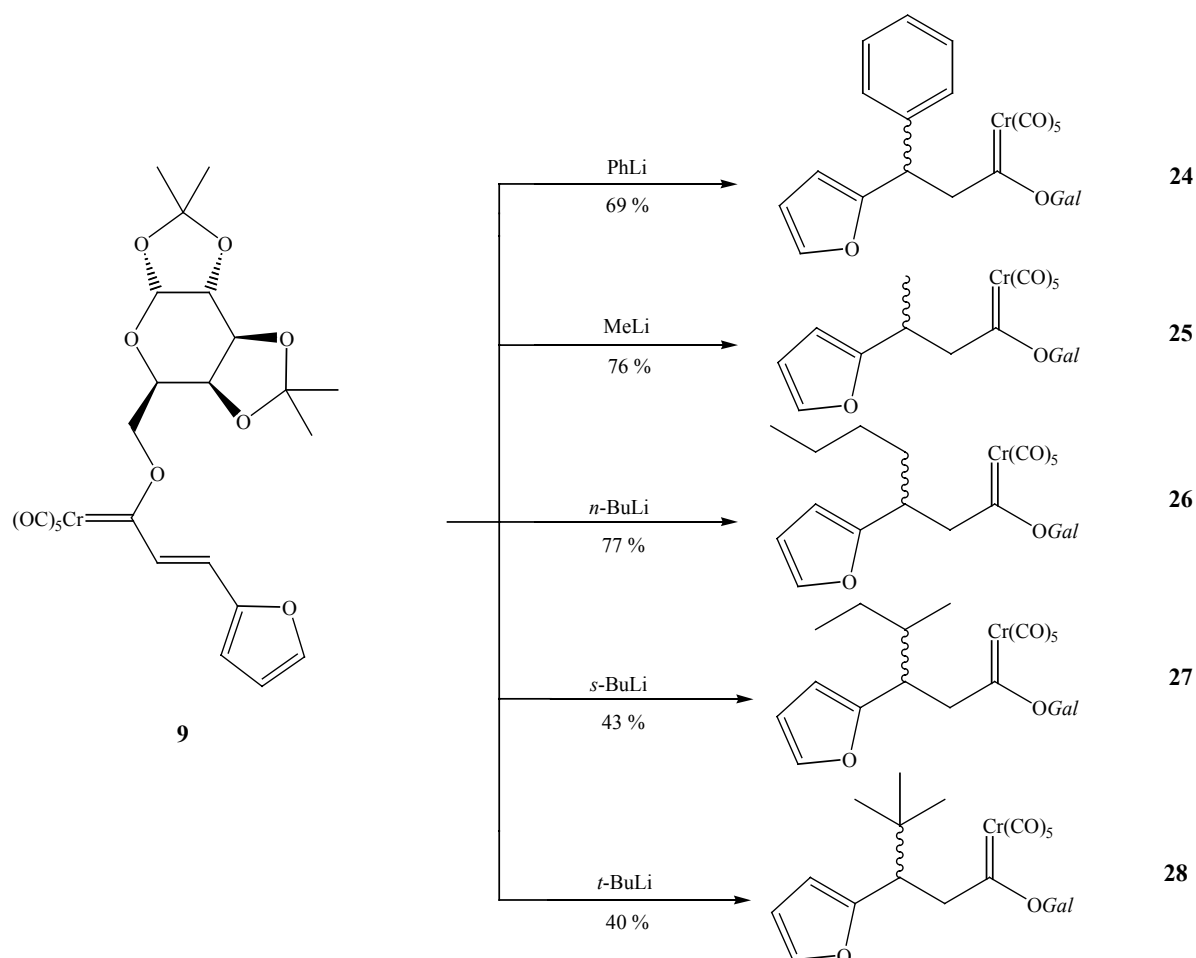


Abb. C 23: Übersicht über die 1,4-Addition von Lithiumorganylanen an Komplex **9**

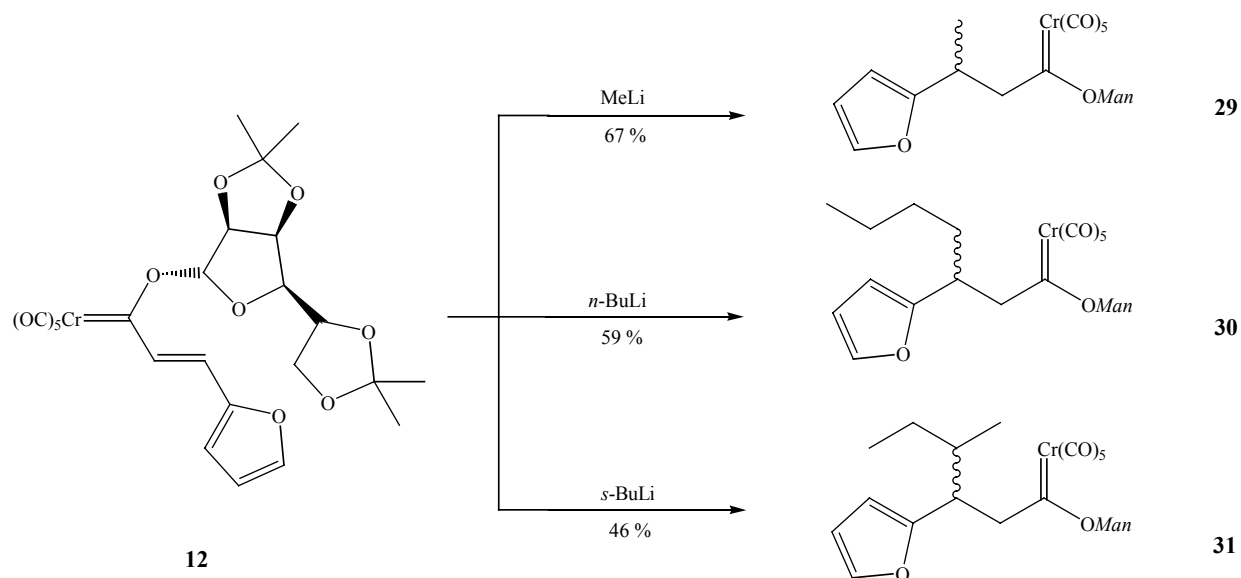


Abb. C 24: Übersicht über die 1,4-Addition von Lithiumorganylen an Komplex 12

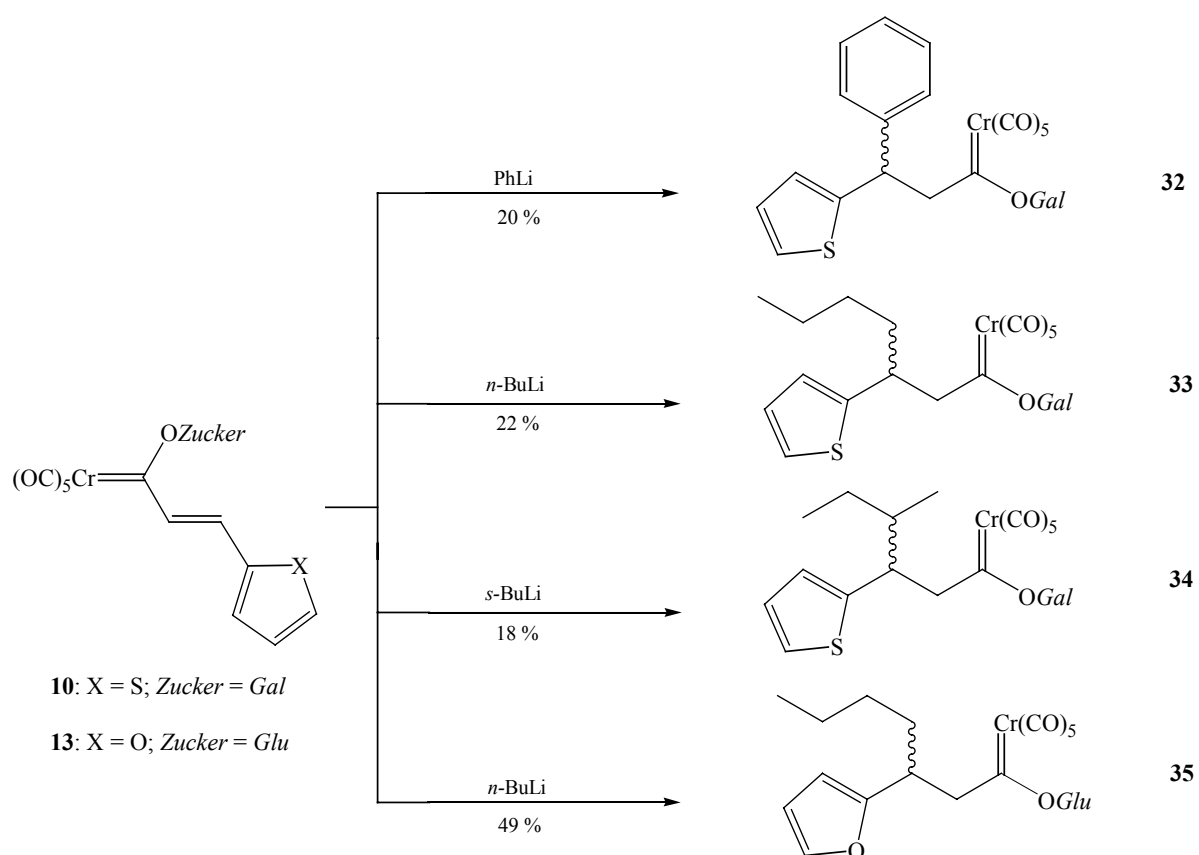


Abb. C 25: Übersicht über die 1,4-Addition von Lithiumorganylen an die Komplexe 10 und 13

Wiederum fällt der auf ihrer höheren Basizität beruhende deutlich geringere Umsatz bei den 1,4-Additionen von *sek.*- und nun auch *tert.*-Butyllithium auf. Insgesamt gesehen können jedoch die für die Umsetzungen des Styrylcarbenkomplexes **8** optimierten Reaktionsbedingungen erfolgreich auf die 1,4-Additionen der Lithiumorganyle an die *Fischer*-Alkenylcarbenkomplexe **9**, **10**, **12** und **13** angewendet werden.

4.1.1.2.3 Spektroskopische Untersuchungen

4.1.1.2.3.1 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren der *O*-glycosidischen *Michael*-Addukte **24** bis **35** wurden in PE aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle C 10 zusammengefasst.

Verbindung	A ₁ ¹ (m)	B (sh)	E (vs)	A ₁ ² (vs)
24	2064	1986	1961	1941
25	2064	1986	1960	1944
26	2064	1984	1962	1936
27	2064	1984	1959	1942
28	2064	1986	1959	1941
29	2065	1988	1959	1949
30	2065	1986	1962	1949
31	2065	1986	1961	1949
32	2064	—	1959	1950
33	2064	1986	1961	1940
34	2064	—	1959	1939
35	2064	1984	1960	1933

Tabelle C 10: $\bar{\nu}_{(C=O)}$ -Absorptionsbanden [cm⁻¹] der kohlenhydratfunktionalisierten 1,4-Addukte **24** – **35**

Aufgrund der ähnlichen elektronischen Eigenschaften sind in den IR-Spektren keine signifikanten Unterschiede zu bemerken. Charakteristisch für die pyranosefunktionalisierten 1,4-Addukte ist die A_1^1 -Bande bei 2064 cm^{-1} , bei den furanosefunktionalisierten *Michael*-Addukten liegt sie bei 2065 cm^{-1} .

4.1.1.2.3.2 NMR-Spektroskopie und HPLC

4.1.1.2.3.2.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -*D*-galactopyranosyloxy)-3'(R,S)-(2''-furyl)-3'-aryl/alkylpropyliden]chrom(0)-Komplexe **24**, **25**, **26**, **27** und **28**

Wie schon bei der 1,4-Addition von Methyllithium an den Styrylcarbenkomplex **8** wird auch bei der Addition an den furylsubstituierten Komplex **9** das zweite Stereoisomer nur in Spuren gebildet. Während für Komplex **25** somit nur ein Signalsatz detektiert werden kann, ist die Auswertung der ^1H -NMR-Spektren der Komplexe **24**, **26**, **27** und **28** erschwert, da sich die Feinstrukturen der Stereoisomere teilweise überlagern oder zusammenfallen. Eine Bestimmung des Verhältnisses der vier Stereoisomere ist daher bei der 1,4-Addition von *sek.*-Butyllithium, aus der die Bildung des 1,4-Addukts **27** resultiert, nicht möglich, da keine Integration separater Signale durchgeführt werden kann. Aus den ^1H -NMR-Rohspektren der Komplexe **24**, **26** und **28** wird jedoch ersichtlich, dass auch die *Michael*-Additionen von Phenyllithium und *n*- und *tert.*-Butyllithium an Komplex **9** mit einer deutlichen Stereoselektivität ablaufen. So kann für die 1,4-Addukte ein Diastereomerenüberschuss zwischen 20 % und 70 % bestimmt werden.

Da auch bei diesen Verbindungen keine Trennung mittels HPLC möglich war (Beispiel siehe Abb. C 26), konnte jeweils nur das Spektrum der Isomerenmische interpretiert werden.

Tabelle C 11 gibt eine Übersicht über die chemische Verschiebung ausgewählter ^1H -NMR-Signale der Komplexe **24** bis **28**.

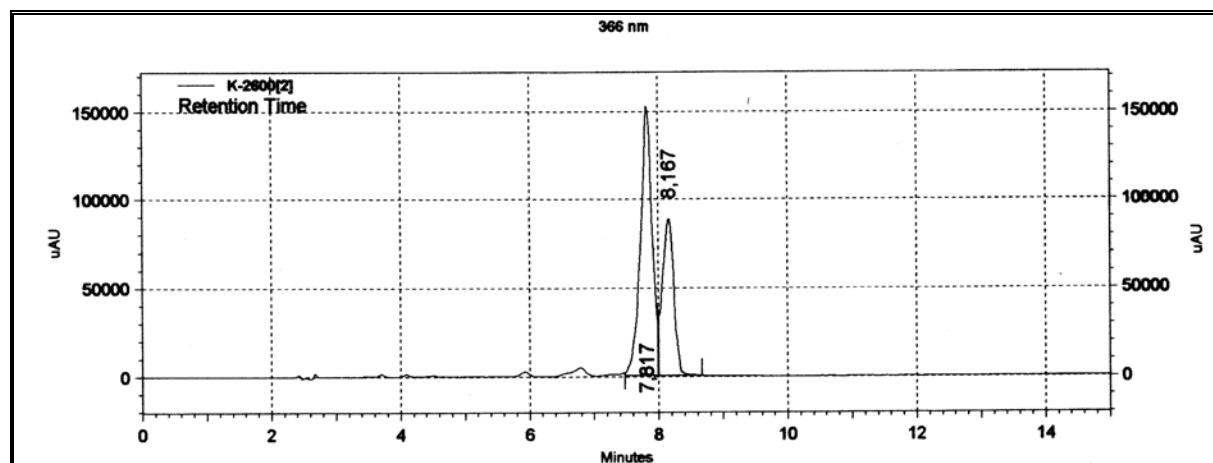


Abb. C 26: HPLC-Aufnahme von Komplex 26

Verbindung	de [%]	H-2'a / H-2'b [ppm]	H-3' [ppm]	Aryl-/Alkylrest [ppm]
24 ^{a)}	70	3.88 / 3.95 3.88 / 3.98	4.57 4.57	7.21 – 7.29 (ArH)
25 ^{a)}	>90	3.45 / 3.66	3.34	1.22 (CH ₃)
26 ^{a)}	34	3.53 / 3.72 3.53 / 3.73	3.19 – 3.32	0.83 (CH ₃) 1.10 – 1.75 (CH ₂)
27 ^{b)}	n.b.	3.35 – 3.57 (H-2'a) 4.11 – 4.19 (H-2'b)	3.35 – 3.57	0.88, 0.91, 0.95, 0.96, 0.96 (CH ₃) 1.01 – 1.82 (C-4' und C-5')
28 ^{b)}	20	3.40, 3.71 / 4.29, 4.37	3.31	0.98, 1.02 (CH ₃)

Tabelle C 11: Ausgewählte ¹H-NMR-Signale der Komplexe 24 bis 28, aufgenommen in a) CDCl₃, b) C₆D₆

Die Signalzuordnung im glykosidischen Bereich, der sich von $\delta = 1.14$ bis $\delta = 5.60$ erstreckt, kann analog zum Galaktose-funktionalisierten Methylcarbenkomplex **5** erfolgen. Daran schließen sich die Signale des Furylrestes an. Sie weisen ähnliche Verschiebungen wie im

Edukt **9** auf. Die Methylenwasserstoffatome des Kohlenstoffatoms C-2' weisen eine charakteristische $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 15.0 Hz bis 16.6 Hz auf. Mit dem H-3' koppeln sie mit 3.6 Hz bis 8.7 Hz. Die Signale des Phenylrestes und der Alkylreste weisen eine für ihr Substitutionsmuster typische Verschiebung auf.

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum kann nicht für alle Kohlenstoffatome ein doppelter bzw. vierfacher Signalsatz erhalten werden.

Der glykosidische Bereich erstreckt sich analog zum Methylcarbenkomplex **5** von $\delta = 24.5$ bis $\delta = 110.2$. C-2' und C-3' sind im Vergleich zu den Styrylcarbenkomplexen **20** bis **23** leicht hochfeldverschoben. Dies beruht auf der Anbindung des Furylrestes, dessen Signale im Vergleich zum Edukt **9** einen Tieffeldshift aufweisen. Auch die Resonanzsignale der Carbenkohlenstoffatome sind um ca. 29 ppm zu tieferem Feld verschoben. In Tabelle C 12 sind einige charakteristische Signale der 1,4-Addukte **24** bis **28** aufgeführt.

Verbindung	Carben-C	C-2'	C-3'	Aryl-/Alkylrest
24^{a)}	358.2	67.0 / 67.3	42.1	126.9 – 128.7 (ArCH) 141.2 / 141.5 <i>ipso</i> -ArC
25^{a)}	360.5	68.4	31.2	18.7 (CH ₃)
26^{a)}	360.9 / 361.4	67.4	36.7 / 36.8	13.9 (CH ₃) 22.5, 29.4 / 29.5, 33.4 / 33.6 (CH ₂)
27^{b)}	360.2 / 360.4 / 361.9 / 362.2	64.3 / 64.7 / 65.2	38.3 - 42.2	11.5, 11.5, 11.7, 11.8 / 15.9, 16.2, 16.7, 17.0 (CH ₃) 38.3 - 42.2 (C-4') 26.8, 26.9 (C-5')
28^{b)}	360.0 / 362.5	63.0 / 63.3	46.4 / 47.0	24.5 - 28.1 (C(<u>C</u> H ₃) ₂) 34.2 / 34.2 (C-4')

Tabelle C 12: Ausgewählte ^{13}C -NMR-Signale der Komplexe **24** bis **28**, aufgenommen in a) CDCl_3 , b) C_6D_6

4.1.1.2.3.2.2 *Pentacarbonyl[1'-(2,3:5,6-di-O-isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-3'(R,S)-(2''-furyl)-3'-alkylpropyliden]chrom(0) 29, 30 und 31*

Die *Michael*-Additionen an Komplex **12** zeigen generell eine schlechtere Stereoselektivität, als dies bei den Umsetzungen mit Komplex **9** der Fall ist. So resultiert aus der 1,4-Addition von Methylithium nur ein Isomerenverhältnis von 2:1, die 1,4-Addukte mit *n*- und *sek.*-Butyllithium werden sogar in stöchiometrischen Verhältnissen gebildet.

Der glykosidische Bereich erstreckt sich von $\delta = 1.20$ bis $\delta = 6.94$, wobei dem anomeren Proton wie gewohnt das Signal mit dem stärksten Tieffeldshift zuzuordnen ist. Die Signalzuordnung der übrigen glykosidischen Protonen kann analog zum Mannose-funktionalisierten Methylcarbenkomplex **6** erfolgen. Wie auch im Edukt – Komplex **12** – schließen sich an diese die Signale des Furylrestes an. Eine Übersicht über die chemische Verschiebung ausgewählter $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Komplexe **29** bis **31** gibt Tabelle C 13.

Verbindung	de [%]	H-2'a / H-2'b [ppm]	H-3' [ppm]	Alkylrest [ppm]
29	34	3.54 / 3.81 3.55 / 3.75	3.26 – 3.38	1.22 / 1.23 (CH ₃)
30	0	3.50 / 3.82 3.57 / 3.78	3.09 – 3.21	0.90 / 0.91 (CH ₃) 1.18 – 1.61 (CH ₂)
31	0	3.52 / 3.58 3.52 / 3.60	3.04 – 3.24	0.77 / 0.81, 0.84 / 0.85 (CH ₃) 0.89 – 1.90 (H-4' und H-5')

Tabelle C 13: Ausgewählte $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Komplexe **29** bis **31**, aufgenommen in CDCl_3

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erstreckt sich der glykosidische Bereich analog zum Methylcarbenkomplex **6** und zum Edukt **12** von $\delta = 24.5$ bis $\delta = 114.6$. Die Verschiebungen der Resonanzsignale der Carbenkohlenstoffatome, des Furylrestes, der Aryl- bzw. der Alkylseitenketten und der C-2'- und C-3'-Atome entsprechen denen der Galactose-

funktionalisierten 1,4-Addukte **24** bis **27**. Eine Übersicht über die genauen Verschiebungen vermittelt Tabelle C 14.

Ver- bindung	Carben-C [ppm]	C-2' [ppm]	C-3' [ppm]	Alkylrest [ppm]
29	362.2 / 362.6	68.5 / 68.9	31.5	19.1 / 19.4 (CH ₃)
30	361.6 / 362.4	67.5 / 67.9	37.3 / 37.4	14.0 (CH ₃) 22.8 / 22.8, 29.7 / 29.7, 33.6 / 33.6 (CH ₂)
31	362.1 / 362.7	64.2 / 64.7 / 65.3 / 65.6	39.5 – 42.0	11.8 / 11.8 / 15.5 / 15.8 / 16.6 / 16.6 (CH ₃) 39.5 – 42.0 (C-4') 26.7 / 27.0 / 27.8 / 27.9 (C-5')

Tabelle C 14: Ausgewählte ¹³C-NMR-Signale der Komplexe **29** bis **31**, aufgenommen in CDCl₃

4.1.1.2.3.2.3 *Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-O-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(R,S)-(2''-thienyl)-3'-aryl/alkylpropyliden]chrom(0)-Komplexe **32**, **33** und **34***

Die *Michael*-Addition von Phenyllithium an den thienylfunktionalisierten Carbenkomplex **10** weist mit einem de von 60 % eine etwas schlechtere Diastereoselektivität auf als die entsprechende Addition an den furylfunktionalisierten Carbenkomplex **9**. Bei der 1,4-Addition von *n*-Butyllithium, die das *Michael*-Addukt **33** liefert, wird aus den ¹H-NMR-Rohspektren derselbe Diastereomerenüberschuss bestimmt. Im letztgenannten Fall ist dies jedoch gleichbedeutend mit einer Selektivitätsverbesserung. Wie gewohnt weist die Umsetzung mit *sek.*-Butyllithium keine Stereoselektivität auf. Alle vier Isomere des Komplexes **34** werden in stöchiometrischen Verhältnissen gebildet. Da sich die Feinstrukturen der Stereoisomere teilweise überlagern oder sogar zusammenfallen, können für einige Signale nur Verschiebungsbereiche angegeben werden.

Die Zuordnung der Signale im glykosidischen Bereich, der sich bei den 1,4-Addukten **32**, **33** und **34** von $\delta = 1.15$ bis $\delta = 5.56$ erstreckt, erfolgt analog zum Eduktkomplex **10**. Daran schließen sich die Signale des Furylrestes an. Sie liegen in einem Bereich von $\delta = 6.74$ bis $\delta = 7.08$. Die Aryl- und Alkylreste weisen eine für ihr Substitutionsmuster typische Verschiebung auf. Zum besseren Vergleich sind diese tabellarisch zusammengefasst (Tabelle C 15).

Verbindung	de [%]	H-2'a / H-2'b [ppm]	H-3' [ppm]	Aryl-/Alkylrest [ppm]
32^{a)}	60	4.10 / 4.34 4.10 / 4.35	4.96 5.03	7.08 – 7.38 (ArH)
33^{b)}	60	3.66 / 3.72	3.44 3.50	0.82 (CH ₃) 1.10 – 1.65 (CH ₂)
34^{b)}	0	3.54 – 3.78 3.84 – 4.11	3.54 – 3.78	0.86 – 0.98 (CH ₃) 0.67 – 1.62 (H-4' und H-5')

Tabelle C 15: Ausgewählte ¹H-NMR-Signale der Komplexe **32** bis **34**, aufgenommen a) in C₆D₆, b) in CDCl₃

Verbindung	Carben-C [ppm]	C-2' [ppm]	C-3' [ppm]	Aryl-/Alkylrest [ppm]
32^{a)}	358.2	70.2	43.6	127.0 – 128.9 (ArCH) 143.6 (<i>ipso</i> -ArC)
33^{b)}	360.6 / 361.1	70.8	38.5 / 38.7	13.9 (CH ₃) 22.4, 29.5 / 29.6, 36.9 / 37.0 (CH ₂)
34^{b)}	361.2 / 361.6	68.0 / 68.1 / 68.5 / 68.5	40.0 – 43.9	15.8, 16.0, 16.8, 17.1 (CH ₃) 40.0 – 43.9 (C-4') 26.8 / 26.8 / 27.7 (C-5')

Tabelle C 16: Ausgewählte ¹³C-NMR-Signale der Komplexe **32** bis **34**, aufgenommen a) in C₆D₆, b) in CDCl₃

Der glykosidische Bereich der 1,4-Addukte **32**, **33** und **34** ist im ^{13}C -NMR-Spektrum nahezu identisch und erstreckt sich analog zum Methylcarbenkomplex **5** und zum Edukt **10** von $\delta = 24.5$ bis $\delta = 110.1$. Von $\delta = 123.9$ bis $\delta = 148.0$ schließen sich daran die Signale des Thienylrestes an. Eine Übersicht über die Verschiebungen der Resonanzsignale der Carbenkohlenstoffatome, der Aryl- bzw. der Alkylseitenketten und der C-2'- und C-3'-Atome liefert Tabelle C 16.

4.1.1.2.3.2.4 *Pentacarbonyl[1'-(2,3,4,6-tetra-O-benzyl- α -D-glucopyranosyloxy)-3'(R,S)-(2''-furyl)-heptyliden]chrom(0) **35***

Die *Michael*-Addition von *n*-Butyllithium an den Glucopyranose-funktionalisierten Carbenkomplex **13** läuft mit einer deutlich besseren Stereoselektivität ab, als dies bei den Umsetzungen mit dem Galactopyranose-funktionalisierten Komplex **9** und dem Mannofuranose-funktionalisierten Carbenkomplex **12** der Fall ist. So wird das 1,4-Addukt **35** mit einem Isomerenverhältnis von 3:1 gebildet.

Der glykosidische Bereich erstreckt sich von $\delta = 3.66$, einem Dublett von Dubletts für das H-2, bis $\delta = 6.66$, einem breiten Singulett für das anomere Proton, welches im Vergleich zum Methylcarbenkomplex **7** leicht tieffeldverschoben ist. Den stärksten Tieffeldshift weisen die aromatischen Wasserstoffatome der Benzylschutzgruppen auf. Dem Furylrest sind Resonanzsignale bei $\delta = 5.98$, $\delta = 6.07$ und $\delta = 7.12$ bzw. $\delta = 7.13$ zuzuordnen. Die Verschiebungen des Butylrestes stimmen mit denen der Komplexe **26**, **30** und **33** überein.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum weist das Carben-Kohlenstoffatom mit $\delta = 363.5$ bzw. $\delta = 366.2$ den stärksten Tieffeldshift auf, gefolgt von den Carbonylliganden mit $\delta = 223.9$ bzw. $\delta = 224.1$ und $\delta = 216.3$ bzw. $\delta = 216.5$. Analog zum Methylcarbenkomplex **7** erstreckt sich der glykosidische Bereich von $\delta = 68.9$ bis $\delta = 105.4$. Im Gegensatz zum α,β -ungesättigten Eduktkomplex **13** wird nun für das C-1 und das C-6 eine deutliche Signalverbreiterung beobachtet. Dies kann – wie beim Methylcarbenkomplex **7** auch – auf einer eingeschränkten Rotation um die Carben-Sauerstoff-Achse beruhen. Die Verschiebungen der Resonanzsignale des Furylrestes und der Butylkette entsprechen denen der 1,4-Addukte **26**, **30** und **33**.

4.1.1.2.3.3 Massenspektrometrie

4.1.1.2.3.3.1 *Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-O-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(R,S)-(2''-furyl)-3'-aryl/alkylpropyliden]chrom(0)-Komplexe **24**, **25**, **26**, **27** und **28***

Von den fünf Galactopyranose-funktionalisierten 1,4-Addukten **24**, **25**, **26**, **27** und **28** wurde jeweils ein EI-Massenspektrum aufgenommen. Neben dem Molekülionenpeak zeigen die Spektren den für Carbonylkomplexe typischen sukzessiven Verlust der Carbonylliganden mit anschließender Abspaltung des Pentacarbonylchromfragments. Die für isopropylidengeschützte Kohlenhydrate charakteristische Abspaltung einer Methylgruppe führt jeweils zum ersten Fragmention. Auch die für diese Stoffklasse typische Massendifferenz von 43 für die Isopropylgruppen kann detektiert werden.

Durch hochauflösende Massenspektrometrie wurde die Zusammensetzung des Komplexes **24** zu $C_{25}H_{30}CrO_7$, die des Komplexes **25** zu $C_{20}H_{28}CrO_7$ und die des Komplexes **26** zu $C_{23}H_{34}CrO_7$ jeweils nach Abspaltung von fünf Carbonylliganden bestimmt. Auch die Zusammensetzung der Komplexe **27** und **28** zu $C_{28}H_{34}CrO_{12}$ konnte mittels Hochauflösung bestätigt werden.

4.1.1.2.3.3.2 *Pentacarbonyl[1'-(2,3:5,6-di-O-isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-3'(R,S)-(2''-furyl)-3'-alkylpropyliden]chrom(0) **29**, **30** und **31***

Aufgrund der Instabilität der Mannofuranose-funktionalisierten 1,4-Addukte **29**, **30** und **31**, die auch schon bei dem Eduktkomplex **12** festgestellt wurde (siehe Kapitel 2.3.3), gestaltete sich die massenspektroskopische Untersuchung als recht schwierig. So war eine Identifikation von Komplex **29** weder im EI- noch im FAB-Massenspektrum möglich. Auch konnte weder für Komplex **30** noch für Komplex **31** der Molekülionenpeak detektiert werden. So entspricht das erste Fragmention jeweils der Abspaltung der fünf Carbonylliganden. Daran schließt sich der Verlust des Pentacarbonylchromfragments an. Auch treten die für isopropylidengeschützte Kohlenhydrate typischen Massendifferenzen auf.

4.1.1.2.3.3.3 *Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-O-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(R,S)-(2''-thienyl)-3'-aryl/alkylpropyliden]chrom(0)-Komplexe 32, 33 und 34*

Im EI-Massenspektrum kann von allen drei Galactopyranose-funktionalisierten 1,4-Addukten **32**, **33** und **34** der Molekülionenpeak detektiert werden. Die zu beobachtenden Fragmentierungen entsprechen denen der furylfunktionalisierten 1,4-Addukte **24** bis **28**. Daneben treten die für Thienylreste typischen Abspaltungen auf.

Durch hochauflösende Massenspektrometrie wurden die Zusammensetzung des Komplexes **32** zu $C_{25}H_{30}CrO_6S$ und die des Komplexes **34** zu $C_{23}H_{34}CrO_6S$ – jeweils nach Abspaltung von fünf Carbonylliganden – und die des Komplexes **33** zu $C_{28}H_{34}CrO_{11}S$ bestimmt.

4.1.1.2.3.3.4 *Pentacarbonyl[1'-(2,3,4,6-tetra-O-benzyl- α -D-glucopyranosyloxy)-3'(R,S)-(2''-furyl)-heptyliden]chrom(0) 35*

Aufgrund des hohen Molekulargewichtes konnte von dem Glucopyranose-funktionalisierten Komplex **35** nur ein FAB-Massenspektrum erhalten werden. In diesem tritt der Molekülionenpeak mit einer Intensität von 0.2 % auf. Neben der sequentiellen Abspaltung der Carbonylliganden und dem Verlust des Pentacarbonylchromfragments findet sich auch die für benzylgeschützte Kohlenhydrate charakteristische Massendifferenz von 107 ($C_7H_7O^+$).

4.1.1.2.3.4 Diskussion

Beim Vergleich der 1,4-Additionen der Lithiumorganyle an die furylfunktionalisierten Carbenkomplexe **9**, **12** und **13** mit denen des phenylfunktionalisierten Carbenkomplexes **8** wird deutlich, dass sich die zuvor optimierten Reaktionsbedingungen auch bei diesen Umsetzungen bewährt haben.

Dies scheint jedoch nach Substitution des Furylrestes gegen den Thienylrest nicht mehr der Fall zu sein. Es gibt keine experimentellen und analytischen Anhaltspunkte dafür, dass die deutlich schlechteren Ausbeuten bei den *Michael*-Additionen an Carbenkomplex **10** auf eine Instabilität der 1,4-Addukte **32** bis **34** zurückgeführt werden kann. Vielmehr wird eine

deutlich höhere Tendenz zu Nebenreaktionen beobachtet, als dies bei den phenyl- und furylsubstituierten Carbenkomplexen der Fall ist.

Von weit größerem Interesse sind jedoch die bei den 1,4-Additionen erzielten Diastereomenüberschüsse.

Um einen besseren Überblick über diese zu erhalten, sind die erzielten Diastereomenüberschüsse bei der 1,4-Addition von Lithiumorganyleen an die α,β -ungesättigten Carbenkomplexe **9**, **10**, **12** und **13** in Tabelle C 17 zusammengefasst.

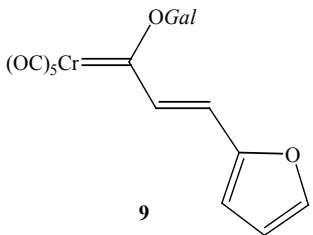
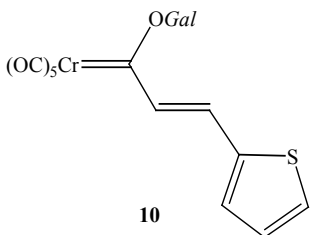
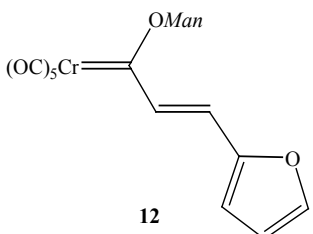
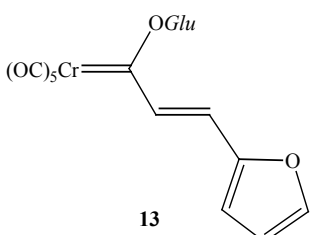
	PhLi de [%]	MeLi de [%]	<i>n</i> -BuLi de [%]	<i>sek.</i> BuLi de [%]	<i>tert.</i> -BuLi de [%]
 <p>9</p>	70	> 90	34	n.b.	20
 <p>10</p>	60	—	60	0	—
 <p>12</p>	—	34	0	0	—
 <p>13</p>	—	—	60	—	—

Tabelle C 17: Übersicht über die erzielten Diastereomenüberschüsse bei der 1,4-Addition von Lithiumorganyleen an die α,β -ungesättigten Carbenkomplexe **9**, **10**, **12** und **13**

Im Gegensatz zu den Umsetzungen mit dem phenylsubstituierten Carbenkomplex **8** kann nun auch eine Aussage über die Diastereoselektivität der 1,4-Addition von Phenyllithium getroffen werden. Diese ist mit einem Diastereomerenüberschuss von 60 % bzw. 70 % sehr gut, unabhängig davon, ob der Carbenkomplex furyl- oder thienylsubstituiert vorliegt. Eine bessere Stereodiskriminierung wird nur bei der *Michael*-Addition von Methyllithium an den Carbenkomplex **9** beobachtet. Diese ausgezeichnete Diastereoselektivität ist wohl auf eine sterische Abschirmung einer Seite der Doppelbindung zurückzuführen, da sie auch bei der Umsetzung mit dem Styrylcarbenkomplex **8** beobachtet werden konnte. Ein weiteres Indiz hierfür ist das wesentlich schlechtere Resultat, welches aus der Verwendung des entsprechenden Mannose-funktionalisierten Carbenkomplexes **12** resultiert. So ist die Mannofuranose sterisch weniger anspruchsvoll, da sie sich in der α -anomeren Form so drehen kann, dass das Cycloacetal an den Kohlenstoffatomen C-5 und C-6 einen großen Abstand zum voluminösen Metallfragment gewinnt.^{226b} Die logische Konsequenz daraus ist das vollkommene Fehlen einer Seitendifferenzierung bei der Addition von *n*- und *sek*-Butyllithium.

Im Gegensatz dazu weisen die 1,4-Additionen der Butyllithiumderivate an die Galactopyranose-funktionalisierten Carbenkomplexe **9** und **10** teilweise eine recht deutliche Stereodiskriminierung auf. Da diese bei den entsprechenden Umsetzungen mit dem phenylsubstituierten Carbenkomplex **8** nicht beobachtet wurde, muss der Grund hierfür in einer Prä-Koordination des Lithiumatoms an dem Sauerstoffatom des Furylrestes bzw. dem Schwefelatom des Thienylrestes zu suchen sein. Dies kann jedoch nicht der einzig ausschlaggebende Faktor sein, da sonst auch bei den Umsetzungen mit dem Mannofuranose-funktionalisierten Carbenkomplex **12** ähnlich hohe Diastereomerenüberschüsse auftreten müssten. Die Seitendifferenzierung scheint somit das Resultat des Zusammenspiels der Prä-Koordination durch das eingeführte Heteroatom und des sterischen Anspruchs des verwendeten Kohlenhydratrestes zu sein. Da bei der 1,4-Addition von *n*-Butyllithium an den Glucopyranose-funktionalisierten Carbenkomplex **13** auch ein Diastereomerenüberschuss von 60 % erzielt werden konnte, scheinen auch in diesem Fall beide stereodiskriminierenden Einflüsse eine Rolle zu spielen. Für die sterische Abschirmung einer Seite der Doppelbindung spricht auch die Verbreiterung einzelner Signale im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum des 1,4-Adduktes **32**, was auf eine eingeschränkte Rotation um die Carben-Sauerstoff-Achse zurückzuführen ist.

4.1.2 Die *Michael*-Addition von Lithiumenolaten an kohlenhydratfunktionalisierte *Fischer*-Alkenylchromcarbenkomplexe

4.1.2.1 Vorbemerkungen

Wie bei der Addition von Lithiumorganyleen besteht auch bei der Addition von Enolaten an *Fischer*-Alkenylchromcarbenkomplexe das Problem der Konkurrenz zwischen der 1,2- und der 1,4-Addition. *C.P. Casey* konnte einen Einfluss des sterischen Anspruchs des Enolats auf die Produktverteilung bei der Umsetzung mit Pentacarbonyl[methoxycarben]chrom(0)-Komplexen beobachten.¹³¹ Während mit dem weniger anspruchsvollen Lithium-Acetonenolat bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF nur die 1,2-Addukte mit 50 % bis 60 % Ausbeute isoliert werden konnten, erfolgte bei Verwendung des sterisch anspruchsvolleren Lithium-Cyclopentanonenolats die Addition am weniger abgeschirmten β -Kohlenstoffatom. Unter den identischen Reaktionsbedingungen wurden die 1,4-Addukte mit bis zu 79 % Ausbeute isoliert (Abb. C 27).

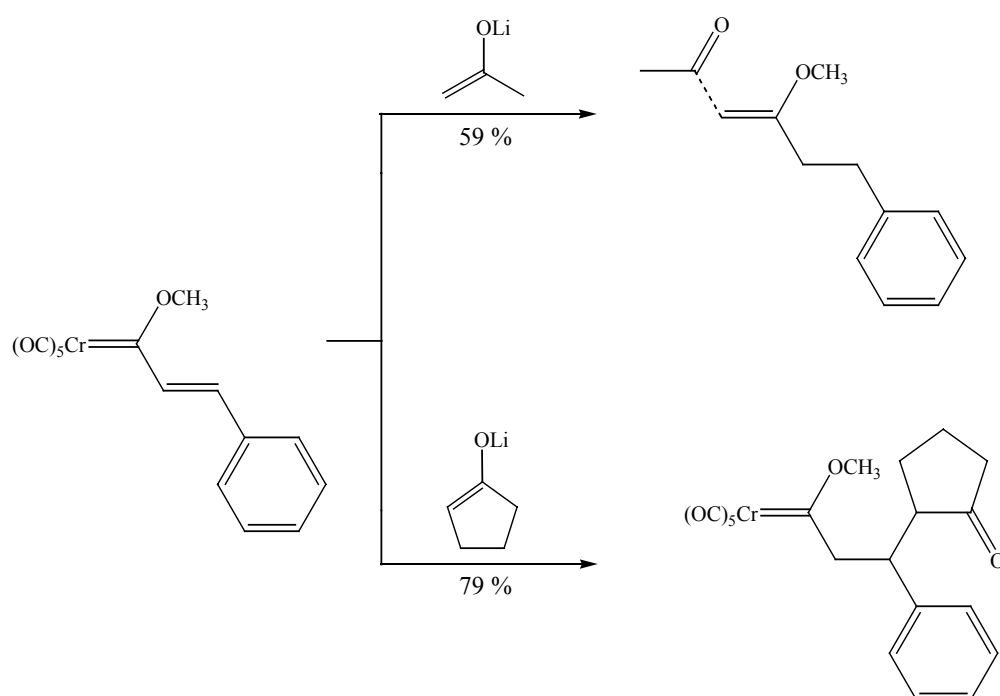


Abb. C 27: Einfluss des sterischen Anspruchs des Enolats auf die Konkurrenz zwischen 1,2- und 1,4-Addition

J. Barluenga beobachtete bei der Behandlung von Pentacarbonyl[alkenylcarben]chrom(0)-Komplexen mit Methylketoenolaten die Bildung von Cyclopentenolderivaten.²⁴¹ Diese beruht wahrscheinlich auf einer 1,2-Addition **A** des Lithiumenolats (Abb. C 28). Anschließend erfolgt eine Cyclisierung zu **B**, die durch eine 1,2-Wanderung²⁴² der Pentacarbonylchromgruppe initiiert wird. Die Eliminierung des Metallfragments und die Koordination des Metallzentrums an die C-C-Doppelbindung zu **C** liefern nach Hydrolyse und Metall-Dekomplexierung das Reaktionsprodukt **D**.

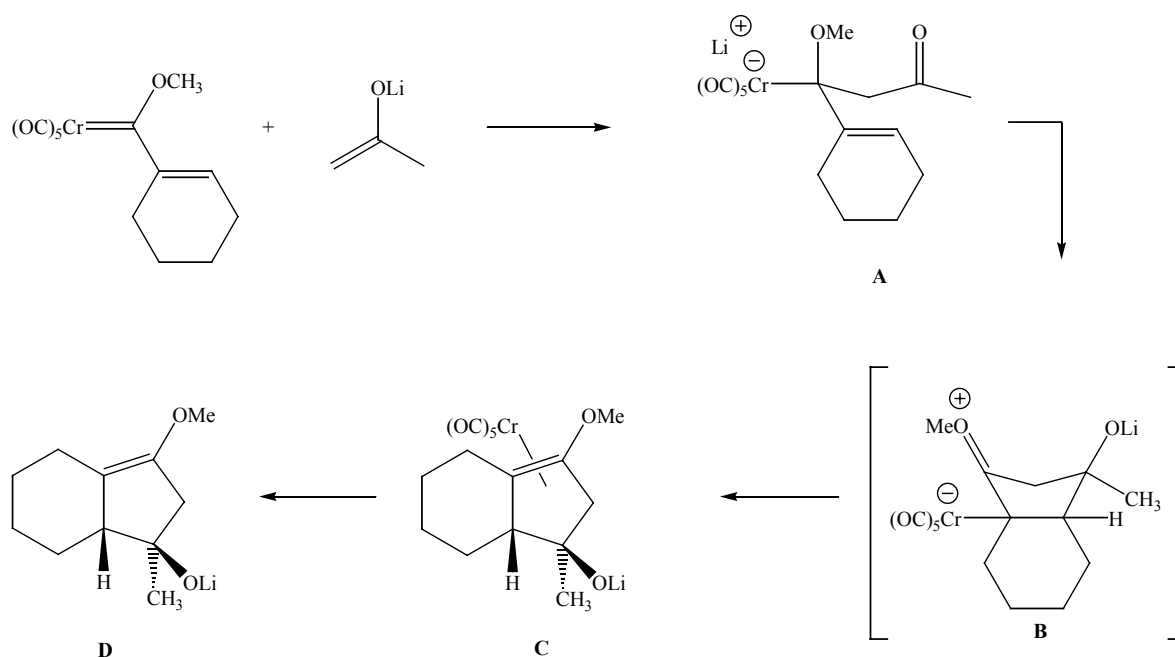
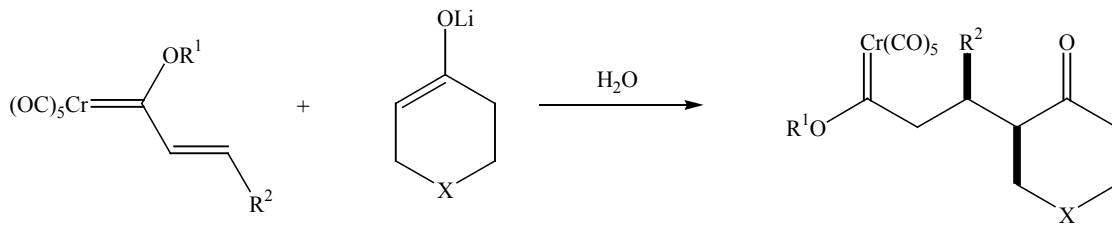


Abb. C 28: Bildung fünfgliedriger Ringe bei der Addition von Methylketoenolaten an Pentacarbonyl[alkenylcarben]chrom(0)-Komplexe

Studien von *E. Nakamura* haben gezeigt, dass die 1,4-Addition von Metallenenolaten an alkoxy-stabilisierte *Fischer*-Alkenylcarbenkomplexe häufig mit einer hohen *syn*-Diastereoselektivität ablaufen (Abb. C 29).¹³²

²⁴¹ a) *J. Barluenga, J. Alonso, F. Rodríguez, F. J. Fañanás, Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2555; b) *J. Barluenga, J. Alonso, F. J. Fañanás, J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2610.

²⁴² a) *N. Iwasawa, T. Ochiai, K. Maeyama, Organometallics* **1997**, *16*, 5137; b) *N. Iwasawa, T. Ochiai, K. Maeyama, J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3164; c) *J. Barluenga, M. Tomás, E. Rubio, J.A. López-Pelegrín. Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1163.



$R^1 = \text{Me}$	$R^2 = \text{Ph}$	$X = \text{CH}_2$	90 %	dr = 98 : 2
$R^1 = \text{Me}$	$R^2 = \text{Ph}$	$X = \text{S}$	87 %	dr = >97 : 3
$R^1 = \text{Et}$	$R^2 = 2\text{-furyl}$	$X = \text{S}$	7 %	dr = 87 : 13
$R^1 = \text{Me}$	$R^2 = n\text{-Bu}$	$X = \text{CH}_2$	95 %	dr = 85 : 15

Abb. C 29: Beispiele für *syn*-selektive *Michael*-Additionen mit cyclischen Enolaten

Erklärt wird diese stark ausgeprägte Diastereoselektivität mit den Übergangszuständen, die während der 1,4-Addition ausgebildet werden können und in denen der Carbenkomplex in einer *s-trans*-Konformation vorliegt (Abb. C 30).

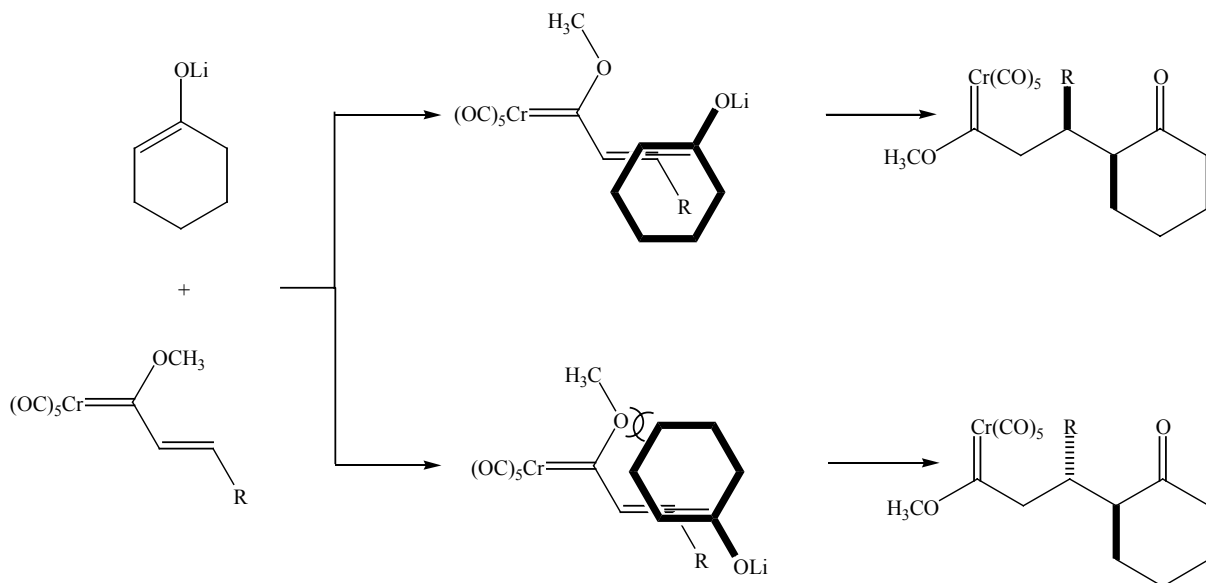


Abb. C 30: Darstellung der Übergangszustände bei der 1,4-Addition des Lithium-Cyclohexanonolats

Obwohl *W.D. Wulff* diese hohe *syn*-Selektivität mit einem *trans*-Crotylcarbenkomplex nicht reproduzieren konnte, gelang ihm dies bei der Umsetzung mit *O*-chelatisierten Imidazolidinoncarbenkomplexen (Abb. C 31),¹³³ welche im Übergangszustand vermutlich in einer *s-cis*-Konformation vorliegen.

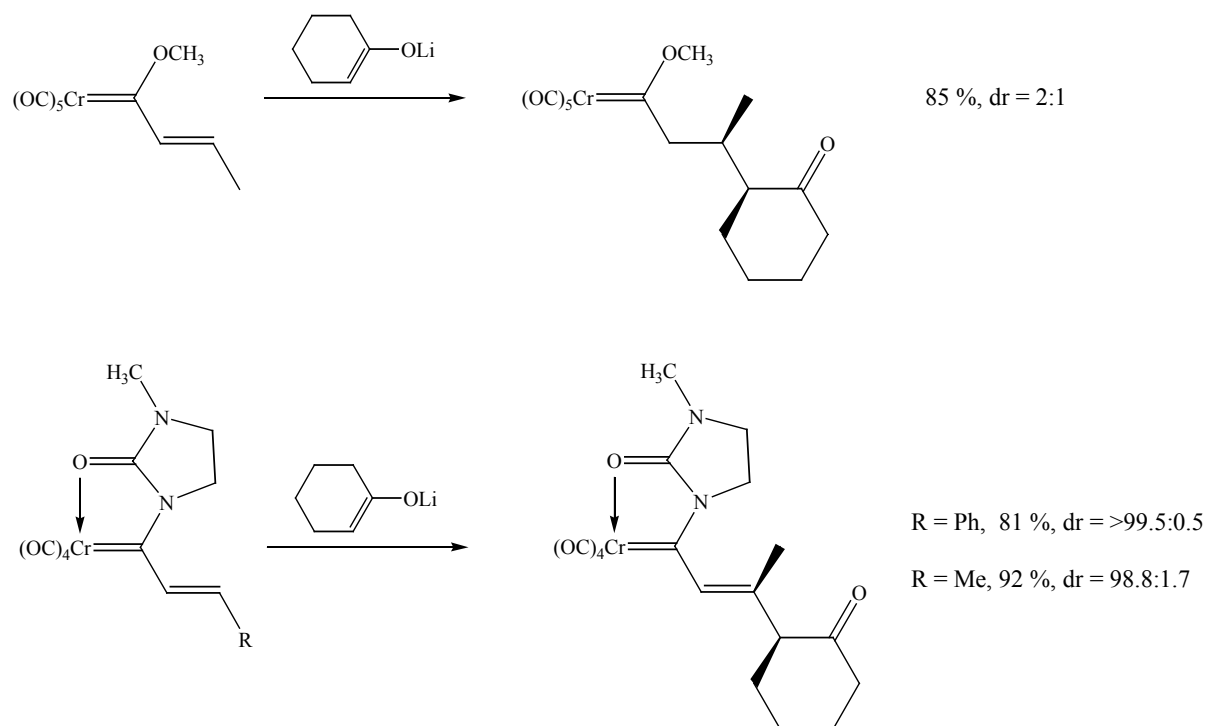


Abb. C 31: Weitere Beispiele für *syn*-selektive *Michael*-Additionen mit cyclischen Enolaten

J. Barluenga addierte Lithiumenolate in einer asymmetrischen *Michael*-Addition an chirale enantiomerenreine (–)-8-Phenylmenthyloxyvinylchromcarbenkomplexe.^{55a} Auch er konnte ein hohes Maß an asymmetrischer Induktion und eine stark ausgeprägte *syn*-Selektivität beobachten (Abb. C 32).

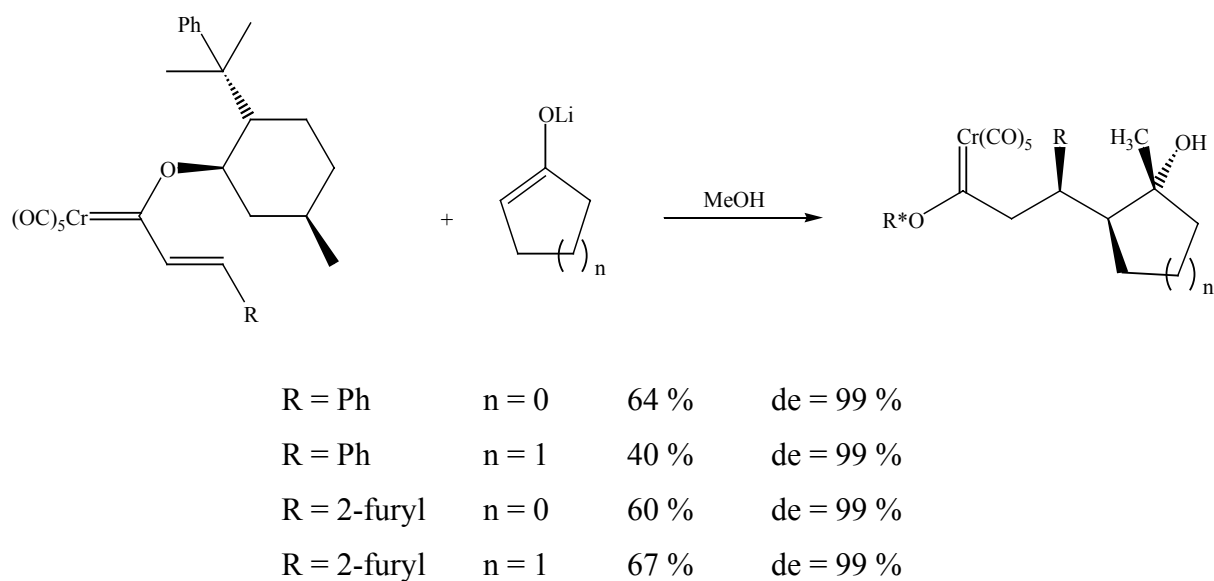


Abb. C 32: Beispiele für *syn*-selektive asymmetrische *Michael*-Additionen mit cyclischen Enolaten

D. Paetsch gelang die 1,4-Addition des Lithiumenolats des Cyclohexanons an einen α,β -ungesättigten Arabinosekomplex.^{48d} Von den theoretisch vier möglichen Stereoisomeren wurden nur zwei in einem Isomerenverhältnis von 3:1 gebildet (Abb. C 33).

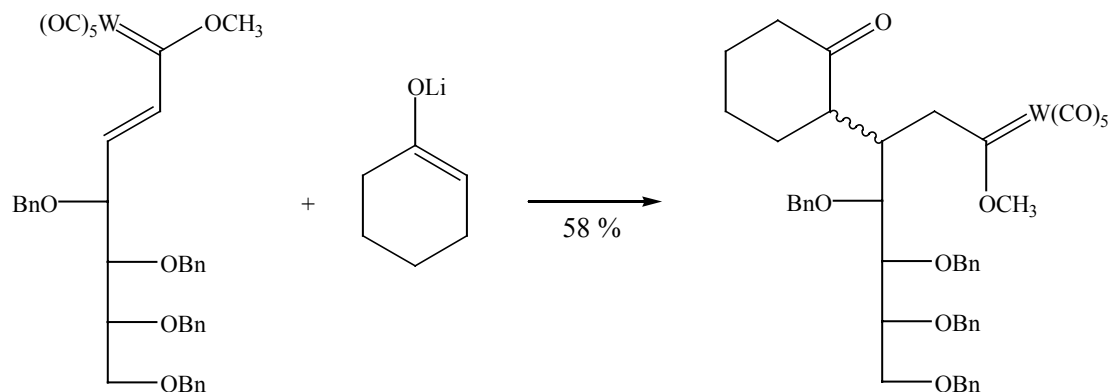


Abb. C 33: 1,4-Addition eines Cyclohexanonolats an einen Arabinosekomplex

4.1.2.2 Präparative Ergebnisse

Die präparative Schwierigkeit bestand darin, dass die bei der 1,4-Addition der Lithiumorganyle optimierten Reaktionsbedingungen nicht auf die *Michael*-Addition der Lithiumenolate übertragen werden konnten. So war zunächst ein Wechsel auf THF als Lösungsmittel notwendig, um überhaupt eine Umsetzung der beiden Reaktanden zu erzielen. Ein weiteres Problem stellte die Ermittlung der geeigneten Reaktionstemperatur dar. Während bei -78 °C auch nach mehrtägigem Rühren nur die Edukte detektiert wurden, resultierte aus dem Erwärmen auf Raumtemperatur die Bildung zahlreicher Neben- und Zersetzungsprodukte. Aus einer Reihe von Experimenten kristallisierte sich schließlich -40 °C als geeignete Reaktionstemperatur heraus. Bei dieser wurden Nebenreaktionen weitgehend zurückgedrängt und die Reaktionszeit auf ein annehmbares Maß verringert. Hierbei war es jedoch wichtig, das Reaktionsgemisch langsam zu erwärmen, um eine Zersetzung zu vermeiden.

Außerdem gestaltete sich die Reaktionskontrolle problematisch, da sie aufgrund der Instabilität der ionischen Zwischenstufe mittels IR-Spektroskopie und Dünnschichtchromatographie nahezu unmöglich war. Als Indiz für die vollständige Abreaktion des Edukts musste daher das Verblässen seiner dunkelroten Farbe herangezogen werden.

Wie bei der 1,4-Addition der Lithiumorganyle konnte das anionische Intermediat durch Zugabe von Chlorwasserstoff in die Zielverbindung überführt werden. Das Lösungsmittel musste nun aber bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ entfernt werden, da sonst eine Zersetzung des Produkts beobachtet wurde.

Letztlich resultierte aus diesen Erkenntnissen folgende Vorgehensweise für die *Michael*-Addition des Lithiumenolats des Cyclohexanons an den Galactose-funktionalisierten Carbenkomplex **9** (Abb. C 34):

Der käuflich erhältliche Trimethylsilylenolether wird durch *n*-Butyllithium bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ in das entsprechende Lithiumsalz überführt. Die zunächst farblose Lösung färbt sich innerhalb von einer Stunde hellgelb. Nachdem der in THF gelöste α,β -ungesättigte Carbenkomplex **9** bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit dem Lithiumsalz versetzt worden ist, wird das Reaktionsgemisch langsam auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt, wobei sich die zuvor dunkelrote Lösung innerhalb von 12 Stunden aufhellt. Die gebildete ionische Zwischenstufe wird durch Zugabe von Chlorwasserstoff bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in die Zielverbindung **36** überführt. Diese wird nach säulenchromatographischer Aufarbeitung als oranges Öl isoliert.

Das Reaktionsprodukt kann mit 88 % Ausbeute isoliert werden. Da die Fraktion nur zwei der vier theoretisch möglichen Stereoisomere enthält, kann unter Berücksichtigung der Höhe der Ausbeute die Aussage getroffen werden, dass die 1,4-Addition mit einer guten Diastereoselektivität abläuft.

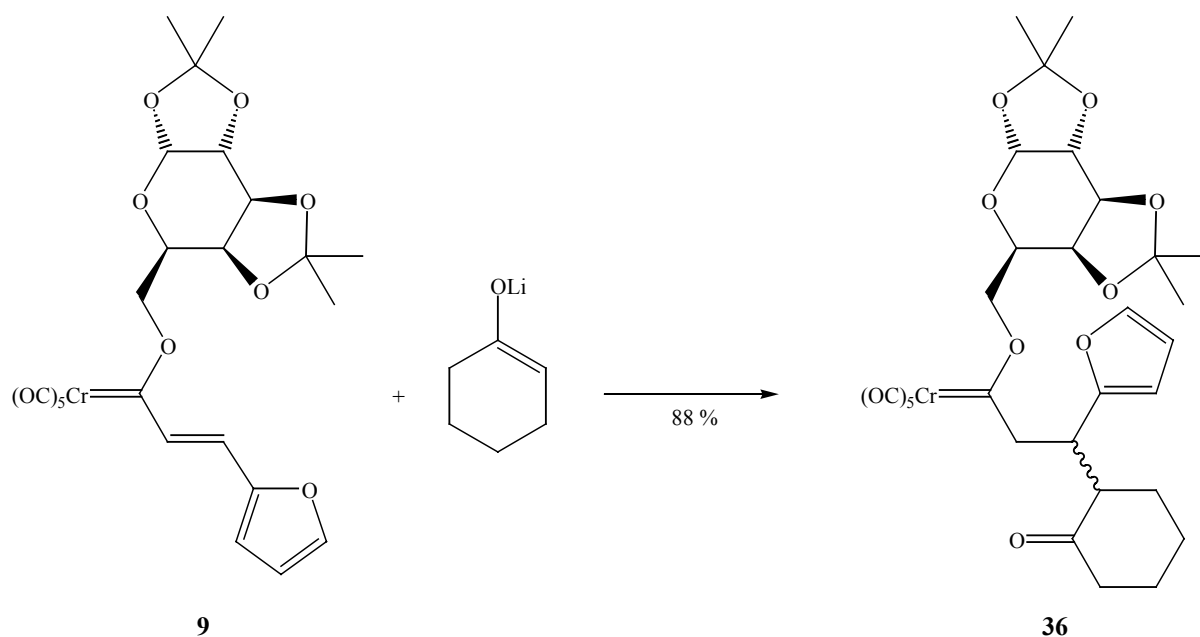


Abb. C 34: 1,4-Addition des Lithiumenolats des Cyclohexanons an den Galactose-funktionalisierten Carbenkomplex **9**

4.1.2.3 Spektroskopische Untersuchungen

4.1.2.3.1 IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum des *O*-glycosidischen *Michael*-Addukts **36** wurde in Dichlormethan aufgenommen. In Tabelle C 18 sind die Valenzschwingungen der Carbonylliganden aufgeführt. Die Bandenlage ist typisch für gesättigte kohlenhydratfunktionalisierte *Fischer*-Chromcarbenkomplexe. Die A_1^1 -Bande ist im Vergleich zum α,β -ungesättigten Edukt **9** wie erwartet hypsochrom verschoben.

Verbindung	A_1^1 (m)	E, A_1^2 (vs)
36	2062	1940

Tabelle C 18: $\bar{\nu}_{(C=O)}$ -Absorptionsbanden [cm^{-1}] des 1,4-Addukts **36**, gemessen in CH_2Cl_2

4.1.2.3.2 NMR-Spektroskopie

Aus dem ^1H -NMR-Rohspektrum kann ein Isomerenverhältnis von 2:1 bestimmt werden. Aufgrund des Isomerengemisches gestaltet sich die Interpretation des komplexen ^1H -NMR-Spektrums als recht schwierig. Eine genaue Zuordnung aller Protonensignale ist nicht möglich; teilweise können nur Verschiebungsbereiche angegeben werden. Dies trifft vor allen Dingen auf die Signale der Cyclohexanonylgruppe zu, da sich die Feinstrukturen der Stereoisomere überlagern.

Die Signalzuordnung im glykosidischen Bereich, der sich von $\delta = 5.58$ bis $\delta = 1.31$ erstreckt, kann dennoch analog zu den Furanose-funktionalisierten 1,4-Addukten **24** bis **28** erfolgen. Dies trifft auch auf die sich daran anschließenden Signale der Protonen des Furylrestes von $\delta = 7.23$ bis $\delta = 6.00$ zu.

Der Verlust der Doppelbindung zeigt sich im ^{13}C -NMR-Spektrum deutlich an dem Tieffeldshift der Carbenkohlenstoffatome zu $\delta = 360.0$ bzw. $\delta = 359.6$. Zusätzlich zu den Carbonylliganden des Carbenfragments bei $\delta = 223.2$ und $\delta = 215.7$ treten bei $\delta = 211.6$ bzw. $\delta = 211.0$ die Signale der Ketofunktion des Sechsrings auf. Die übrigen, dem

Cyclohexanonring zuzuordnenden, Kohlenstoffatome liegen im glykosidischen Bereich. Die Zuordnung der glykosidischen Signale und der des Furylrestes kann entsprechend der 1,4-Addukte **24** bis **28** erfolgen.

4.1.2.4 Diskussion

Es konnten Reaktionsbedingungen erarbeitet werden, bei denen einerseits die konkurrierende 1,2-Addition sowie Zersetzungsreaktionen weitgehend zurückgedrängt werden können und andererseits die Reaktion in einem moderaten Zeitrahmen abläuft.

Da bei der 1,4-Addition zwei neue Stereozentren ausgebildet werden, sind theoretisch vier Isomere denkbar. Nur zwei davon können jedoch mittels NMR-Spektroskopie detektiert werden. Zur Erklärung dieser Tatsache sind zwei Möglichkeiten denkbar:

1. Das Lithiumenolat greift zwar von beiden Seiten die Doppelbindung an, die *Michael*-Addition verläuft jedoch mit einer ausgezeichneten *syn*-Diastereoselektivität, und somit werden nur zwei Isomere gebildet.
2. Die *Michael*-Addition läuft nur mit einer geringen *syn/anti*-Diastereoselektivität ab, zeigt jedoch eine 100 %ige Seitendifferenzierung.

Da von den beiden Isomeren keine Röntgenstrukturen erhalten werden konnten, ist von analytischer Seite her keine der beiden Möglichkeiten auszuschließen. Die experimentellen Daten sprechen jedoch eher für erstere. So deuten die bei den 1,4-Additionen der Lithiumorganyle an Carbenkomplex **9** erzielten Stereoselektivitäten nicht auf eine vollständige Seitendifferenzierung hin.

Betrachtet man außerdem den Übergangszustand, der zur Ausbildung des *anti*-Produktes führen würde, so spricht alles dafür, dass die sterische Wechselwirkung mit dem Galactopyranoserest dafür ausreichen sollte, diesen zu diskriminieren.

Es ist daher davon auszugehen, dass die 1,4-Addition des Lithiumenolats des Cyclohexanons an den Galactopyranose-funktionalisierten Carbenkomplex **9** mit einer vollständigen *syn*-Selektivität abläuft.

4.1.3 Versuch der *Michael*-Addition von Cupraten an *Fischer*-Alkenylcarbenkomplexe

4.1.3.1 Vorbemerkungen

Das Interesse an der Chemie kupferorganischer Verbindungen beruht vor allem auf Anwendungen in der organischen Synthese. Ausgangspunkt für diese war das Studium der Reaktionen von Kupferhalogeniden mit Lithiumorganylen unter Bildung der sogenannten *Gilman*-Cuprate R_2CuLi .²⁴³

Sie finden Verwendung bei Kreuzkupplungsreaktionen mit Kohlenstoffhalogeniden²⁴⁴ und verwandten Elektrophilen²⁴⁵ sowie bei der homokonjugierten Addition an bestimmte Carbonyl-substituierte Cyclopropane.²⁴⁶ Sowohl die Homocuprate als auch die gemischten Vertreter dieser Stoffklasse eignen sich zudem vorzüglich als *Michael*-Donoren.²⁴⁷ Das Synthesepotential diastereoselektiver Additionen von Organokupferreagenzien an *Michael*-Akzeptoren wurde vor einigen Jahren zusammengefasst.^{23d} Neue Resultate auf diesem Gebiet betreffen unter anderem die Weiterentwicklungen von Methoden, die Verwendung neuartiger Substrate (z.B. chirale Metallkomplexe) und die Synthese von Natur- und Wirkstoffen.^{30b}

Bei den meisten Anwendungen wird das Cuprat-Reagenz in nicht-katalytischen Mengen eingesetzt, und nur einer der an das Kupfer gebundenen organischen Reste nimmt an der Reaktion teil. Bei der Verwendung gemischter Cuprate ist ein selektiver Gruppentransfer möglich.²⁴⁸

Lange Zeit bestand Unklarheit über den Mechanismus der konjugierten Cuprat-Addition. Ein gutes Verständnis des mechanistischen Verlaufs der Umsetzungen kupferorganischer Verbindungen ist jedoch die Voraussetzung für eine gezielte Feinabstimmung der Regio- und Stereoselektivität der Reagenzien durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen (Solvens, Stöchiometrie, Liganden, usw.). Neben indirekten Methoden, wie z.B. der Untersuchung der

²⁴³ H. Gilman, R.G. Jones, L.A. Woods, *J. Org. Chem.* **1952**, *17*, 1630.

²⁴⁴ a) E.J. Corey, G.H. Posner, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3911; b) E.J. Corey, G.H. Posner, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5615; c) G.H. Posner, C.E. Whitten, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 4647.

²⁴⁵ a) P. Rona, I. Tokes, J. Tremble, P. Crabbé, *Chem. Commun.* **1969**, 43; b) R.J. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4978; c) R.W. Herr, C.R. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4979.

²⁴⁶ a) E.J. Corey, P.L. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4014; b) G. Daviaud, Ph. Miginiac, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 997.

²⁴⁷ a) M. S. Karasch, P.O. Tawney, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2308; b) H.O. House, W.L. Respass, G.M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3128; c) E. J. Corey, J.A. Katzenellenbogen, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1851; d) E.J. Corey, C.U. Kim, R.H.K. Chen, M. Takeda, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4395; e) G.H. Posner, *Org. React.* **1972**, *19*, 1.

²⁴⁸ E.J. Corey, D.J. Beames, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7210.

Stereochemie eignen sich als direkte vor allem kinetische Messungen²⁴⁹ und die Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie²⁵⁰ zum Nachweis reaktiver Intermediate.

H.O. House postulierte die Bildung eines organischen Radikalanions und eines oxidierten Cupratclusters über einen SET (Abb. C 35), aus welchem ein σ -Allylcuprat(III) resultieren sollte.²⁵¹

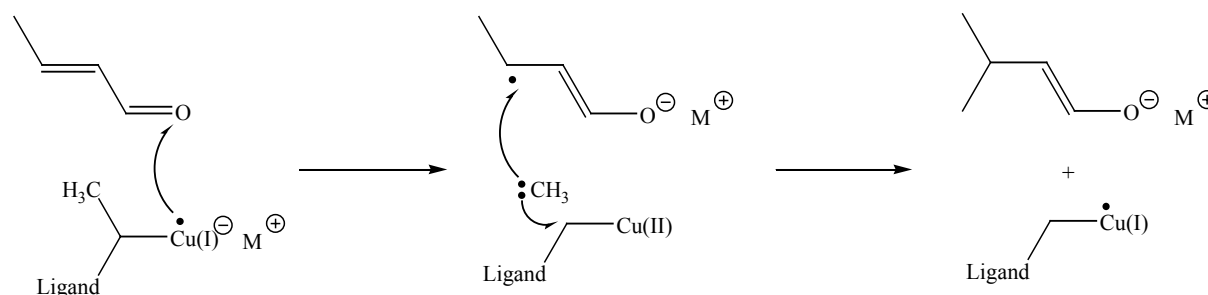


Abb. C 35: Von *H.O. House* postulierter Mechanismus über einen SET

Während er keine Hinweise auf die Existenz eines Kupfer-Olefin-Komplexes **B** fand (Abb. C 36), gelang dies *S.H. Bertz* über ¹³C-NMR-Studien.²⁵² Weitere NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden von *C. Ullenius*,²⁵³ *A.C. Oehlschlager*²⁵⁴ und *R.A.J. Smith*²⁵⁵ durchgeführt.

Y. Yamamoto führte ein neues Konzept in die Organokupferchemie ein.²⁵⁶ Er stellte fest, dass bei konjugierten Additionen aus der Zugabe von *Lewis*-Säuren wie Bortrifluorid eine Beschleunigung der Reaktion und eine Änderung der Selektivitäten resultiert. Zunächst wurde versucht, durch Strukturanalysen des Bortrifluorid-komplexierten Reagenzes eine Erklärung

²⁴⁹ a) S.R. Krauss, S.G. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 141 (*Messungen bei Raumtemperatur; unter diesen Bedingungen zersetzen sich Cuprate und Enolate*); b) S.H. Bertz, G. Miao, M. Eriksson, *Chem. Commun.* **1996**, 815 (*logarithmische Reaktivitätsskalen*); c) D.E. Frantz, D.A. Singleton, J.P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3383 (*kinetische Isotopeneffekte*); d) J. Canisius, A. Gerold, N. Kruse, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1727 (*Bestimmung der Aktivierungsparameter*).

²⁵⁰ Übersicht: N.Krause, A. Gerold, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 194.

²⁵¹ a) H.O. House, W.F. Fischer, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 949; b) H.O. House, M. Umen, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 3893; c) H.O. House, *Acc. Chem. Res.* **1976**, 9, 59.

²⁵² S.H. Bertz, R.A.J. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8276.

²⁵³ a) G. Hallnemo, T. Olsson, C. Ullenius, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 282, 133; b) E.-L. Lindstedt, M. Nilsson, T. Olsson, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 334, 255; c) C. Ullenius, B. Christenson, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 57; d) B. Christenson, T. Olsson, C. Ullenius, *Tetrahedron* **1989**, 45, 523; e) K. Nilsson, C. Ullenius, N. Krause, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4194; f) K. Nilsson, T. Andersson, C. Ullenius, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 545-546, 591; g) K. Nilsson, T. Andersson, C. Ullenius, A. Gerold, N. Krause, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2051.

²⁵⁴ S. Sharma, A.C. Oehlschlager, *Tetrahedron* **1991**, 47, 1177.

²⁵⁵ A.S. Vellekoop, R.A.J. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2902.

²⁵⁶ a) K. Maruyama, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 8068; b) A.B. Smith III., P.J. Jerris, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 194; c) S. Matsuzawa, Y. Horiguchi, E. Nakamura, I. Kuwijami, *Tetrahedron* **1989**, 45, 349.

für die erhöhte Reaktivität zu finden.²⁵⁷ Die *Lewis*-Säure-Aktivierung des Carbonylsubstrats **A** (Abb. C 36) wurde als Grund für die Beschleunigung herangezogen.

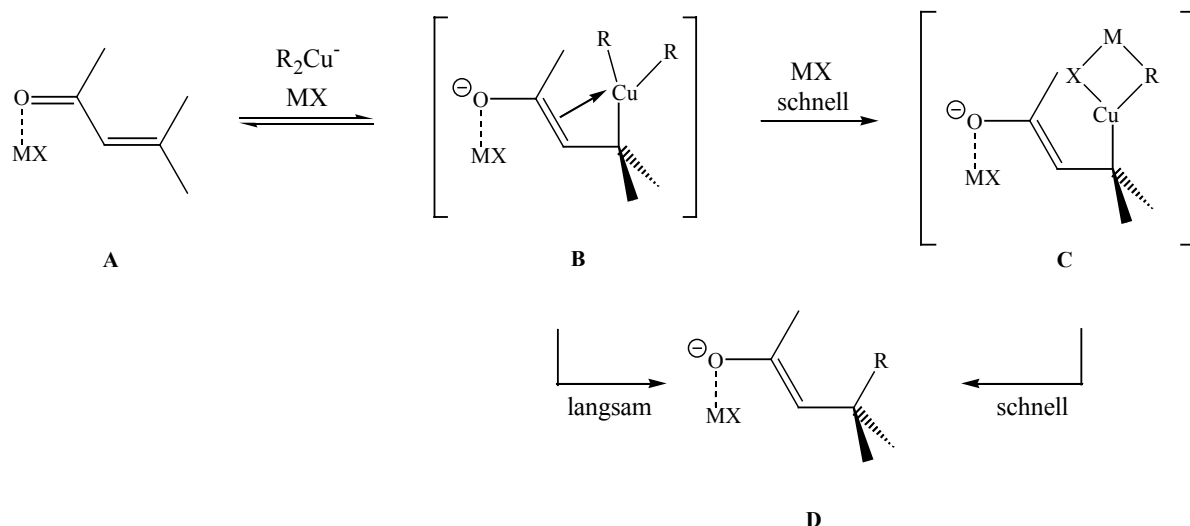


Abb. C 36: Mechanismus der *Lewis*-Säure-vermittelten 1,4-Addition von Cupraten

Auf der anderen Seite haben neuere experimentelle²⁵⁸ und theoretische²⁵⁹ Studien gezeigt, dass es sich bei dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt um die letzte Stufe der konjugierten Addition handelt,²⁶⁰ also um die C-C-Bindungsknüpfung über eine reduktive Eliminierung des β-Kupfer(III)-enolats.^{259b} In diesem Übergangszustand **B** ist das Kupfer(III)-Zentrum durch den Enolatrest stabilisiert, welcher als starker interner Donorligand fungiert.

E. Nakamura stellte fest, dass die *Lewis*-Säure einen festen Komplex **C** mit der Kupfer(III)-Spezies ausbildet.²⁶¹ Auf diese Weise erfolgt eine thermodynamische Stabilisierung, während die kinetische Labilität erhalten bleibt. Elektrostatische Effekte der M^+ -Gruppe erniedrigen die kinetische Barriere und begünstigen so die reduktive Eliminierung.

²⁵⁷ B.H. Lipshutz, E.L. Ellsworth, S.H. Dimock, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5869.

²⁵⁸ D.E. Frantz, D.A. Singleton, J.P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3383.

²⁵⁹ a) J.P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11025; b) *E. Nakamura*, S. Mori, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4900; c) S. Mori, E. Nakamura, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1534; d) *E. Nakamura*, M. Yamanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8941; e) M. Yamanaka, E. Nakamura, *Organometallics* **2001**, *20*, 5675.

²⁶⁰ S.R. Krauss, S.G. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 141.

²⁶¹ *E. Nakamura*, M. Yamanaka, S. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1826.

Obwohl die Existenz einer Kupfer(III)-Spezies lange Zeit in Frage gestellt wurde, sind inzwischen Kupfer(III)-Intermediate in biologischen Systemen auch experimentell nachgewiesen.²⁶²

Da Cuprate in der organischen Chemie als typische *Michael*-Donoren zahlreich eingesetzt wurden, bot es sich an, auch ihre 1,4-Addition an *Fischer*-Alkenylcarbenkomplexe zu versuchen.

Erstaunlicherweise sind nur wenige 1,4-Additionen von Cupraten an Carbenkomplexe literaturbekannt. Eine Ausnahme stellt die Arbeit von *C.P. Casey* aus dem Jahre 1974 dar (siehe Abb. B 28).¹³⁰ Während das 1,4-Addukt mit 30 % Ausbeute gebildet wurde, konnten mit 6 % und 8 % Ausbeute auch zwei organische Nebenprodukte isoliert werden, von denen eines das Resultat einer 1,2-Addition des Cuprats ist. Von *M. Uemura* wurde 1992 die diastereoselektive 1,4-Addition von Organokupferreagenzien an ortho-substituierte Tricarbonyl(phenyl-(*E*)-enon)chromkomplexe untersucht (Abb. C 37).²⁶³

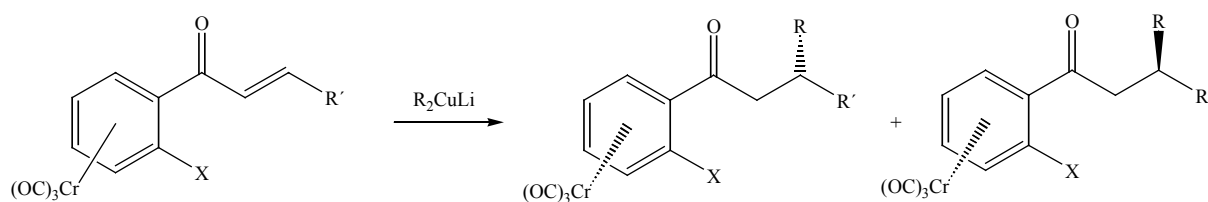


Abb. C 37: 1,4-Addition von Organokupferreagenzien an (*E*)-Enon-Komplexe

D. Paetsch versuchte die *Michael*-Addition von $n\text{-Bu}_3\text{Cu}_2\text{Li}$ an einen Glucosylidenkomplex, konnte jedoch keinen Hinweis auf die Bildung eines 1,4-Adduktes finden (Abb. C 38).²⁶⁴

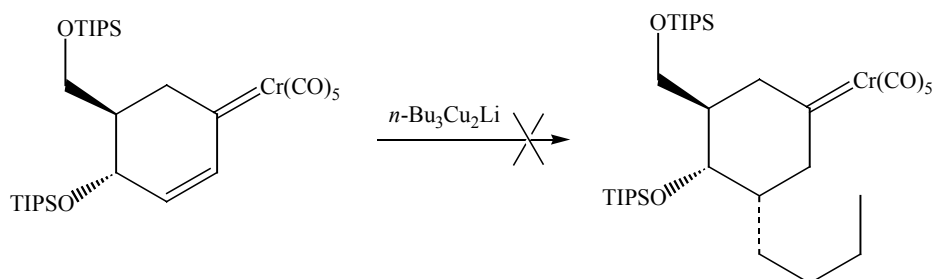


Abb. C 38: Versuch einer 1,4-Addition mit einem Cuprat an einem Glucosylidenkomplex

²⁶² a) A.P. Cole, D.E. Root, P. Mukherjee, E.I. Solomon, T.D.P. Stack, *Science* **1996**, 273, 1848; b) W.B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 227.

²⁶³ M. Uemura, H. Oda, T. Minami, M. Shiro, Y. Hayashi. *Organometallics* **1992**, 11, 3705.

²⁶⁴ D. Paetsch, *Dissertation*, Universität Bonn, **1998**.

Bei der Umsetzung eines (-)-Menthyloxycarbonylchromcarbenkomplex mit 50 mol-% $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{PF}_6]$ beobachtete *J. Barluenga* im Rahmen einer kupferkatalysierten Kreuzkupplung einen Chrom-Kupfer-Austausch.²⁶⁵ Zunächst erfolgte die Bildung eines Kupfer-Biscarbonylkomplexes zusammen mit Acetonitril(pentacarbonyl)chrom. Die einfache Übertragung eines Carbenliganden von einem Metallcarbenkomplex auf ein anderes Metallzentrum tritt sonst eher selten auf.²⁶⁶ Wurde zum Lösungsmittel Diethylether zugegeben, so trat ein Farbumschlag auf, und es wurden Kristalle eines Cu(I)-Alkoxy-carbenkomplexes erhalten (Abb. C 39).

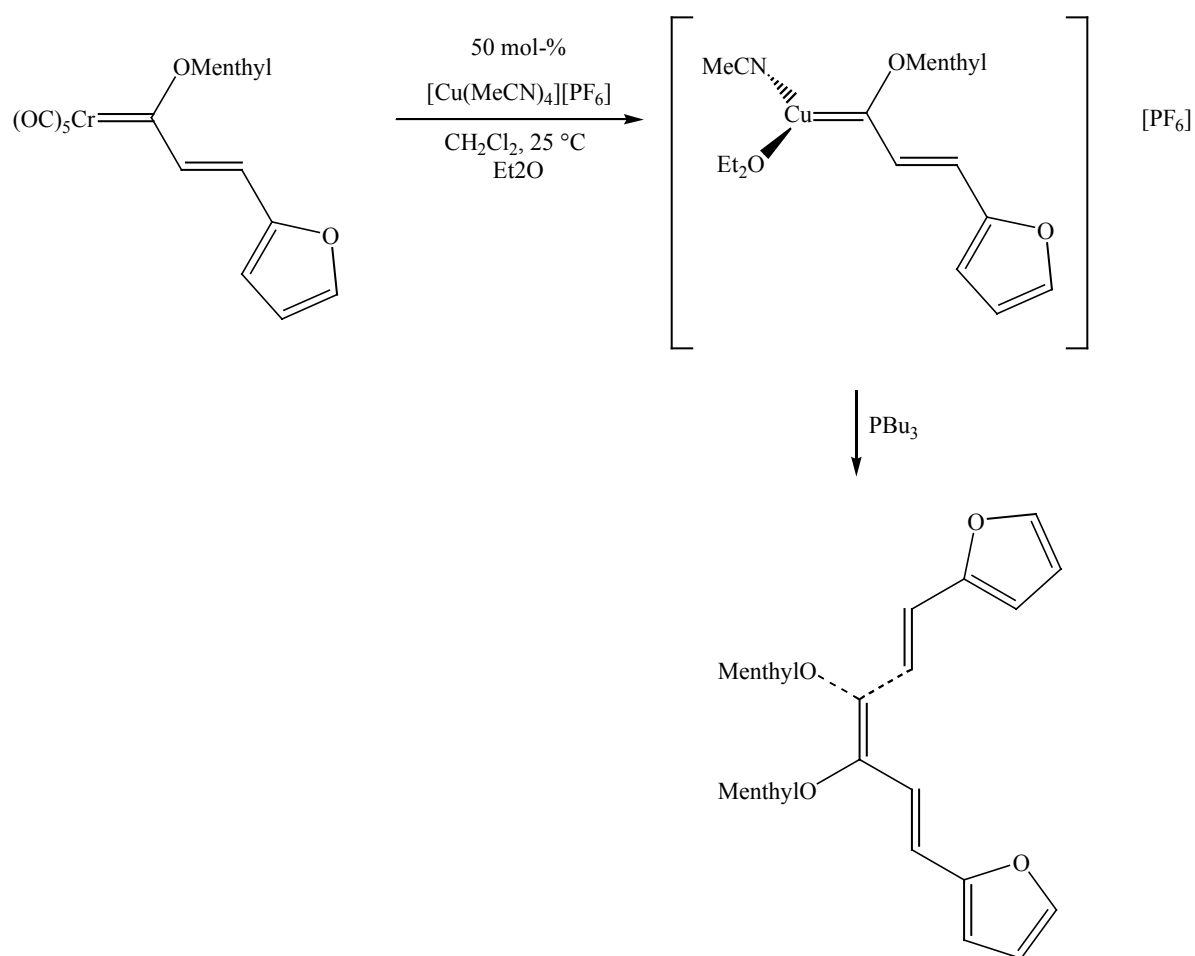


Abb. C 39: Bildung des Cu(I)-Alkoxy-carbenkomplexes

Unter Kristallisationsbedingungen scheint somit ein Carbenligand auf das Chrom zurücktransferiert zu werden, während die freie Koordinationsstelle am Kupfer von

²⁶⁵ J. Barluenga, L.A. López, O. Löber, M. Tomás, S. García-Granda, C. Alvarez-Rúa, J. Borge, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3495.

²⁶⁶ Übersicht: S.-T. Liu, K.R. Reddy, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 315.

Diethylether eingenommen wird. Beide kupferhaltigen Spezies durchlaufen in der Anwesenheit von Tributylphosphin eine Carbendimerisierung, aus der (1*E*, 3*E*, 5*E*)-1,3,5-Triene resultieren.

4.1.3.2 Präparative Ergebnisse

Abb. C 40 gibt einen Überblick über die durchgeführten Versuche einer 1,4-Addition eines *Gilman*-Cuprats an einen *Fischer*-Alkenylcarbenkomplex.

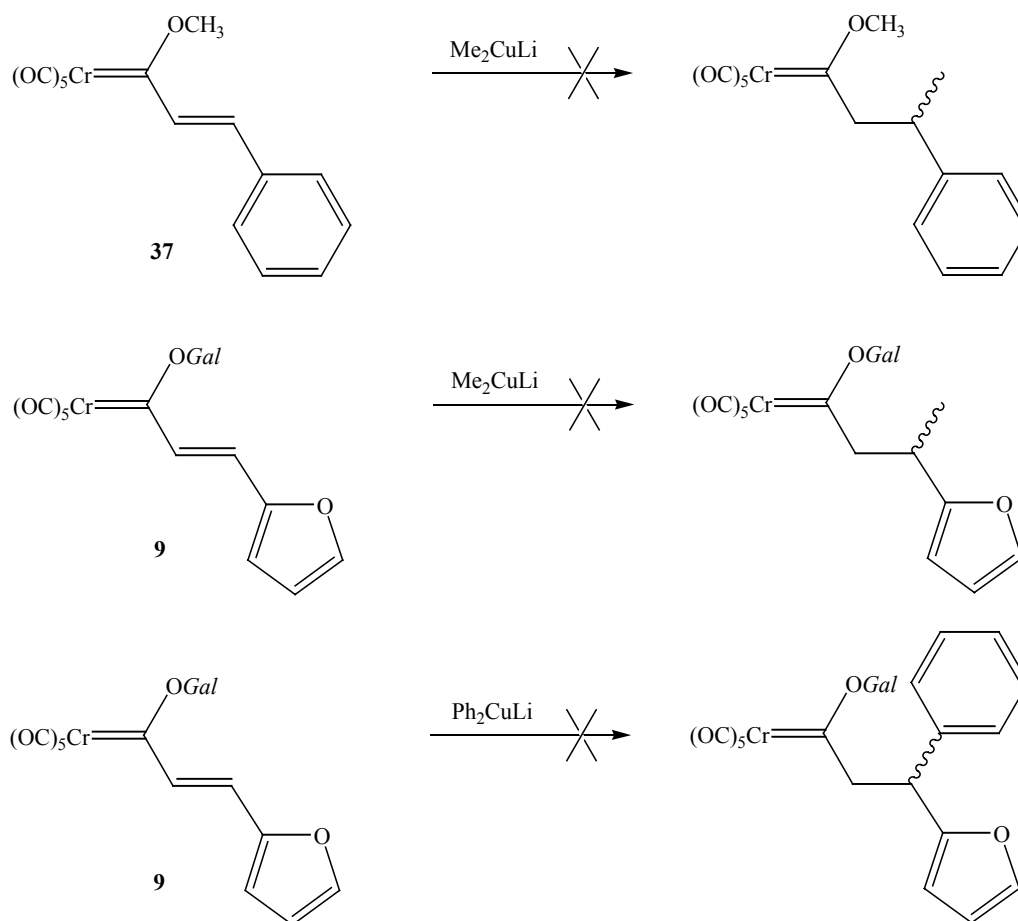


Abb. C 40: Versuche zur 1,4-Addition von Cupraten an *Fischer*-Alkenylcarbenkomplexe

Die Synthese des Lithiumdiorganocuprats erfolgt jeweils nach Literaturvorschrift.^{243,267} Anschließend wird das Cuprat bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ einer etherischen Lösung des *Fischer*-Alkenylcarbenkomplexes hinzugegeben. Nachdem die Lösung langsam auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt worden ist, kann das Edukt mittels IR-Spektroskopie nicht mehr detektiert werden, und die Lösung hat sich von dunkelrot nach orange verfärbt. Sie wird erneut auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und mit Chlorwasserstoff als Protonendonator versetzt. Zwar können mittels Dünnschichtchromatographie zahlreiche Produkte detektiert werden, jedoch kann aus den NMR-Rohspektren kein Hinweis auf die Entstehung eines 1,4-Adduktes gefunden werden. Neben Chromhexacarbonyl liegen stattdessen zahlreiche organische Zersetzungsprodukte vor, die möglicherweise auf eine 1,2-Addition zurückzuführen sind.

4.1.4 Die Addition von Aminen und Lithiumamiden an *Fischer*-Alkenylcarbenkomplexe

4.1.4.1 Die Addition von Aminen an *Fischer*-Alkenylcarbenkomplexe

4.1.4.1.1 Vorbemerkungen

Um einen tieferen Einblick in das Synthesepotential kohlenhydratfunktionalisierter α,β -ungesättigter Chromcarbenkomplexe zu erhalten, soll nun die Addition von Aminen untersucht werden.

Versuche haben gezeigt, dass Alkoxy-carbenkomplexe des *Fischer*-Typs mit Ammoniak und primären Aminen bereitwillig Aminolysereaktionen unter Bildung des thermodynamisch günstigeren Aminocarbenkomplexes eingehen.^{32g,43a,57b,268} Dabei rührt die höhere thermodynamische Stabilität der *Fischer*-Aminocarbenkomplexe von der besseren Stabilisierung des elektrophilen Carbenkohlenstoffatoms durch das freie Elektronenpaar des

²⁶⁷ *Me*₂*CuLi*: a) J.E. McMurry, W.J. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 4313; b) H.M. Sirat, E.J. Thomas, J.D. Wallis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1982**, 2885; c) A.B. Smith, P.J. Jerris, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 1845; d) G. Hallnemo; C. Ullenius, *Tetrahedron*, **1983**, 39, 1621;

*Ph*₂*CuLi*: a) R.K. Hill, T.F. Bradberg, *Experientia* **1982**, 38, 70; b) M.J. Eis, B. Ganem, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 1153.

²⁶⁸ a) E. Moser, E.O. Fischer, *Naturwissenschaften* **1967**, 54, 615; b) E. Moser, E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 16, 275; c) E.O. Fischer, H. Werner, B. Heckl, C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 28, 367; d) E.O. Fischer, M. Leupold, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 599.

Stickstoffs her. Die Verwendung sterisch anspruchsvoller Amine wirkt sich allerdings in reduzierten Ausbeuten und verlängerten Reaktionszeiten aus.

Durch Aminolysereaktionen mit cyclischen Alkoxy-carbenkomplexen lassen sich auf diese Weise ω -Hydroxyaminocarbenkomplexe darstellen.²⁶⁹

Während die *Michael*-Addition von Aminen an *Fischer*-Alkynylcarbenkomplexe seit 1972^{72a} intensiv untersucht worden ist (siehe Kapitel 3.2), existieren deutlich weniger Veröffentlichungen, die das Thema der 1,4-Aminaddition an *Fischer*-Alkenylcarbenkomplexe behandeln.

Es ist bekannt, dass aus der Umsetzung von Oxacyclohexenyliden- und Oxacycloheptenylidenkomplexen mit Ammoniak ω -Hydroxyaminocarbenkomplexe resultieren (Abb. C 41).²⁷⁰



Abb. C 41: Bildung eines ω -Hydroxyaminocarbenkomplexes durch Ammonolyse

Auch α,β -ungesättigte Pyranosylidenkomplexe reagieren mit Ammoniak bevorzugt in Form einer Ammonolyse ab, und es wird keine *Michael*-Addition beobachtet (Abb. C 42).²⁷¹

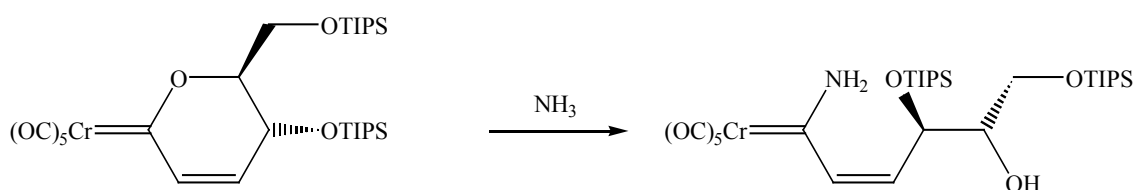


Abb. C 42: Umsetzung eines α,β -ungesättigten Pyranosylidenkomplexes mit Ammoniak

²⁶⁹ W.-C. Haase, K.H. Dötz, M. Nieger, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2014.

²⁷⁰ J. Sültemeyer, *Dissertation*, Universität Bonn, **2000**

²⁷¹ K.H. Dötz, R. Ehlenz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1751.

J. Sültemeyer setzte einen in 2'-Position funktionalisierten Styrylchromcarbenkomplex mit Allylamin um. Auch diese Umsetzung lieferte nur die Bildung des 1,2-Adduktes (Abb. C 43).²⁷⁰

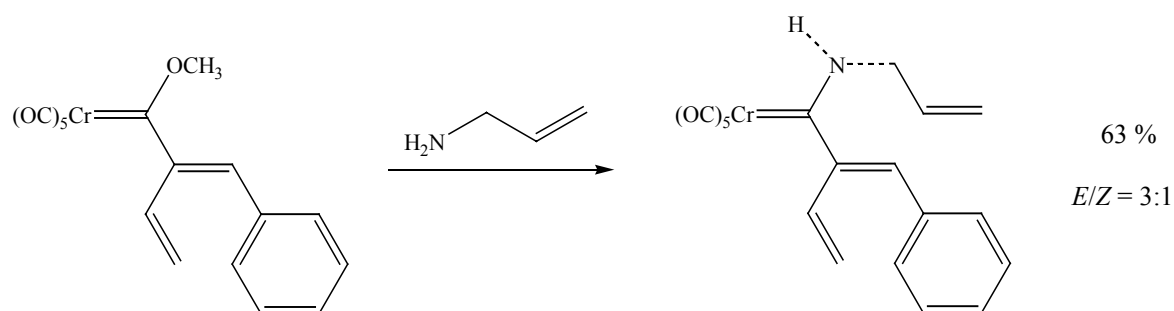


Abb. C 43: Umsetzung eines Styrylchromcarbenkomplexes mit Allylamin

Ähnliche Ergebnisse erbrachte die Addition von Pyrroliminen an *Fischer*-Alkenylcarbenkomplexe. Aus dieser resultiert die Bildung von Indoazolindin-Cycloaddukten, die auf eine 1,2-Addition der NH-Funktion zurückzuführen sind. An diese schließt sich eine Cyclisierung an, die durch eine [1,2]-Wanderung der Wolframpentacarbonyleinheit induziert wird (Abb. C 44).²⁷²

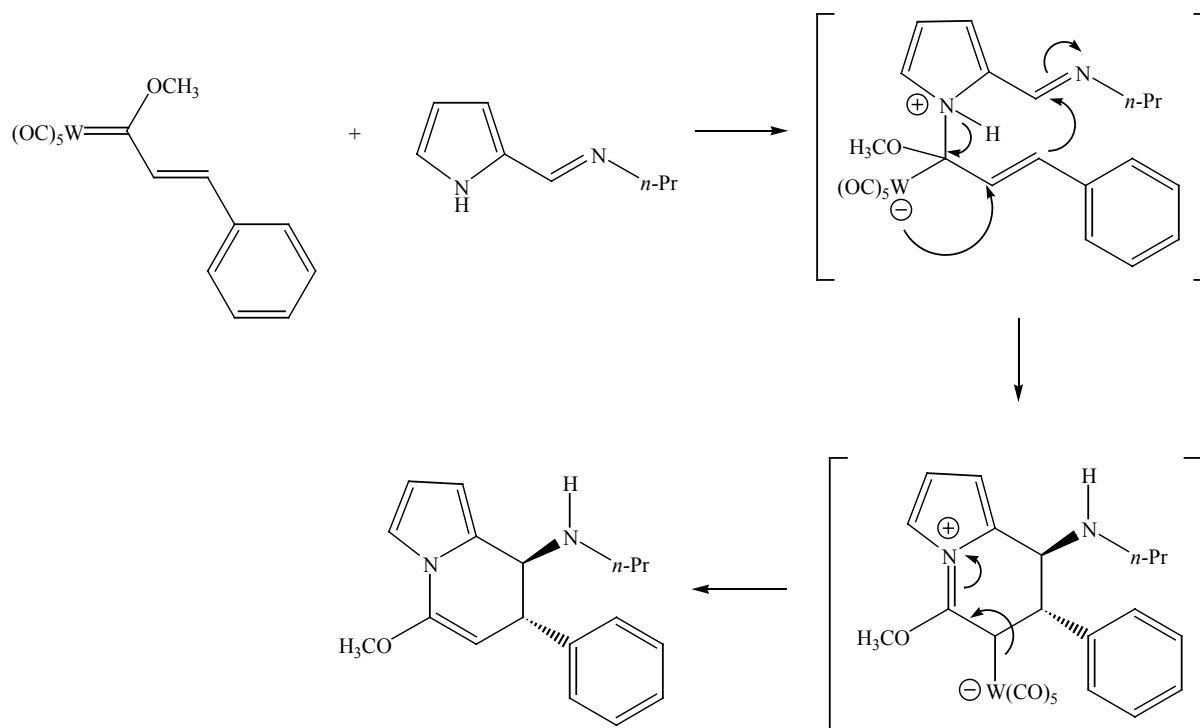


Abb. C 44: Addition eines Pyrrolimins an einen *Fischer*-Alkenylcarbenkomplex

²⁷² J. Barluenga, M. Tomás, E. Rubio, J. A. López-Pelegri, S. García-Granda, M. Pérez Priede, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3065.

4.1.4.1.2 Präparative Ergebnisse

Um bei der Addition von Aminen an *Fischer*-Alkenylcarbenkomplexe eine mögliche Temperaturabhängigkeit der Produktbildung feststellen zu können, wurden für die Umsetzungen eine thermodynamisch und eine kinetisch kontrollierte Methode gewählt.

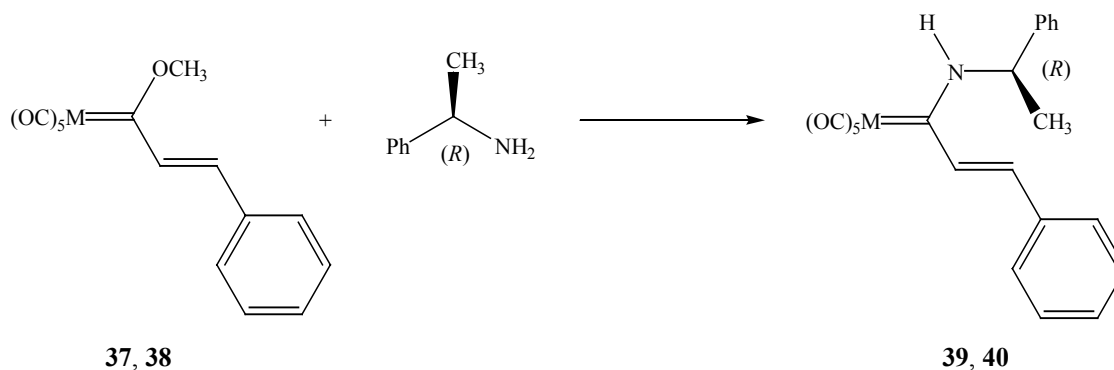
Methode A:

Der α,β -ungesättigte Carbenkomplex wird in einem Schlenkrohr in *tert.*-Butylmethylether gelöst und bei Raumtemperatur mit einem Äquivalent Amin versetzt. Nach 30 Minuten wird das Lösungsmittel entfernt und der orange Rückstand säulenchromatographisch gereinigt.

Methode B:

Der α,β -ungesättigte Carbenkomplex wird in einem Schlenkrohr in *tert.*-Butylmethylether gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Die dunkelrote Lösung wird mit einem Äquivalent Amin versetzt. Nach 30 Minuten wird das Lösungsmittel entfernt und der orange Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet.

Bei beiden Reaktionsbedingungen resultiert aus der Umsetzung der Pentacarbonyl[methoxy(styryl)carben]komplexe **37** und **38** mit (*R*)-(+)-1-Phenylethylamin die Bildung des Substitutionsproduktes (Abb. C 45).



M = Cr: Methode A: 51 %; Methode B: 92 %

M = W: Methode A: 60 %; Methode B: 89 %

Abb. C 45: Addition von (*R*)-(+)-1-Phenylethylamin an die Methoxy(styryl)carbenkomplexe **37** und **38**

Da die geringere Ausbeute bei Methode A auf einer teilweisen Zersetzung des Carbenkomplexes beruht, wurde für die Umsetzung des Galactopyranose-funktionalisierten Styrylcarbenkomplexes **8** nur Vorgehensweise B gewählt. Auch bei dieser kann nur der aus der 1,2-Addition resultierende Aminocarbenkomplex **39** isoliert werden (Abb. C 46).

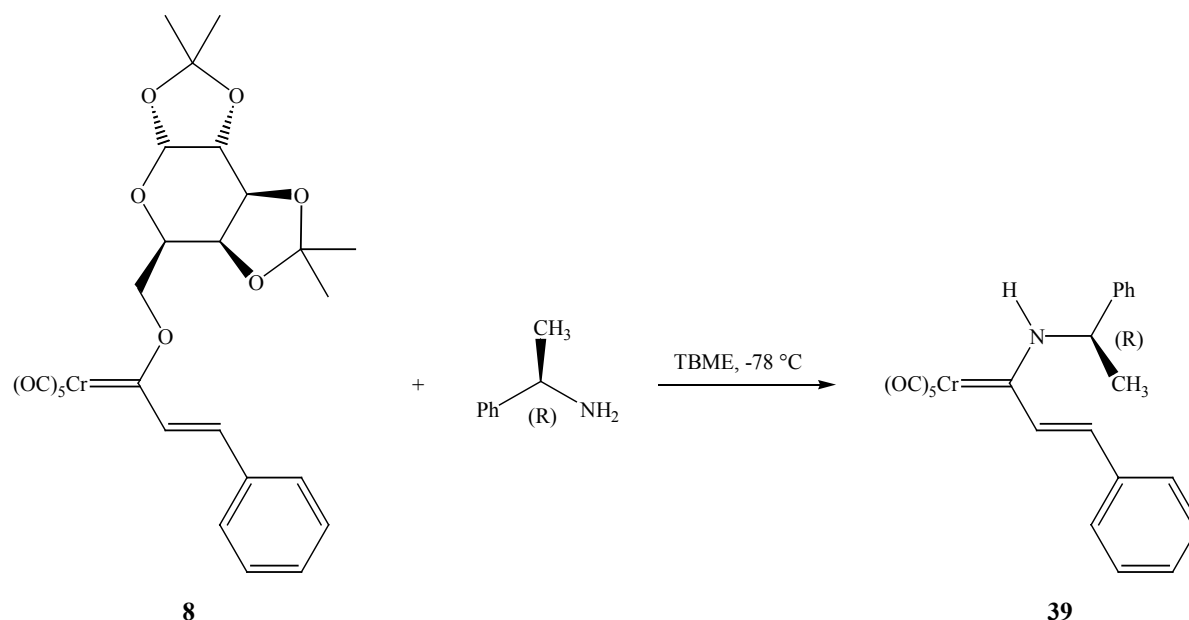


Abb. C 46: Addition von (R)-(+)-1-Phenylethylamin an den Galactopyranose-funktionalisierten Styrylcarbenkomplex **8**

4.1.4.1.3 Spektroskopische Untersuchungen

4.1.4.1.3.1 IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum der Aminostyrylcarbenkomplexe **39** und **40** wurde in PE aufgenommen. Die Banden sind in Tabelle C 19 aufgeführt.

Die größere Donorfähigkeit des Stickstoffs bewirkt durch eine stärkere π -Rückbindung des Übergangsmetalls in die π^* -Orbitale des transständigen Kohlenmonoxidliganden eine Schwächung der C-O-Bindung, was mit einer deutlichen bathochromen Verschiebung der A_1^1 -Carbonyl-Valenzschwingung im IR-Spektrum einhergeht.

Verbindung	A ₁ ¹ (m)	B (sh)	E (vs)	A ₁ ² (vs)
39	2054	1975	1940	1917
40	2062	—	1936	1917

Tabelle C 19: $\bar{\nu}_{(C=O)}$ -Absorptionsbanden [cm^{-1}] der Aminostyrylcarbenkomplexes **39** und **40**, gemessen in PE

4.1.4.1.3.2 NMR-Spektroskopie

4.1.4.1.3.2.1 Pentacarbonyl[1'-((R)-1-phenylethylamino)-(E)-3'-phenyl-2'-propenyliden]-chrom(0) **39**

Durch den partiellen Doppelbindungscharakter der Carbenkohlenstoff-Stickstoff-Bindung kann bei primären Aminocarbenkomplexen *E/Z*-Isomerie auftreten, wobei im Allgemeinen die *E*-Konfiguration bevorzugt wird (Abb. C 47).^{119b,268c,271,273}

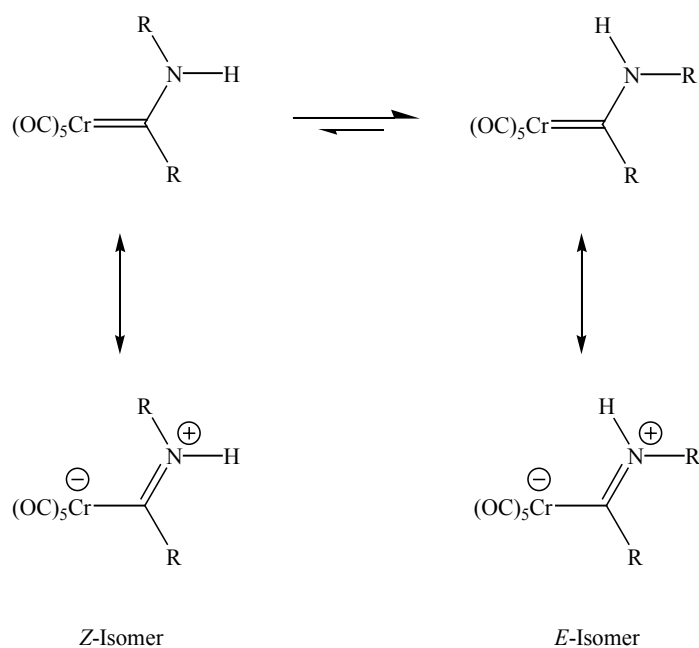


Abb. C 47: Stabilisierung des Carbenkohlenstoffatoms und *E/Z*-Isomerie in Fischer-Aminocarbenkomplexen

Bei der Reaktion des Methoxystyrylcarbenkomplexes **37** und des Galactopyranose-funktionslierten Styrylcarbenkomplexes **8** mit (*R*)-(+)-1-Phenylethylamin werden das *E*- und das *Z*-Isomer in einem Verhältnis von 25:1 gebildet (Abb. C 48).

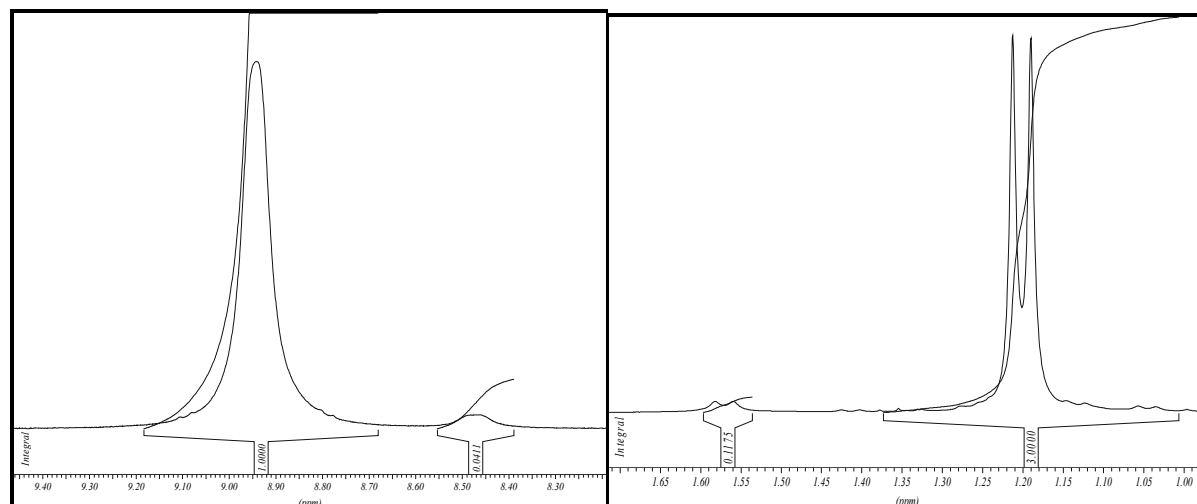


Abb. C 48: Bestimmung des *E/Z*-Isomerenverhältnisses bei Komplex 39 an zwei ausgewählten Signalen im ^1H -NMR-Spektrum

Da das Minderisomer somit in Spuren detektiert werden kann, ist nur eine eindeutige Charakterisierung des *E*-Isomers möglich.

Im ^1H -NMR-Spektrum weist das Proton am Stickstoff mit einem breiten Singulett bei $\delta = 8.94$ den stärksten Tieffeldshift auf. Daran schließen sich die olefinischen Protonen mit einer Dublett-Feinstruktur bei $\delta = 7.06$ und $\delta = 7.21$ an. Die aromatischen Wasserstoffatome werden im Bereich von $\delta = 7.10$ bis $\delta = 7.41$ beobachtet. Die Methin-Gruppe bei $\delta = 4.70$ spaltet zu einem Pseudoquintett auf. Neben der 6.8 Hz-Kopplung mit der Methylgruppe bei $\delta = 1.20$ weist somit auch die vicinale Kopplung mit dem Proton am Stickstoff eine ähnliche Kopplungskonstante auf. Sie liegt damit im Bereich vicinaler CH-NH-Kopplungen von Amiden mit freier Drehbarkeit. Typisch ist auch, dass die Aufspaltung nur am CH-Signal auftritt, während das NH-Proton eine breite Absorptionsbande zeigt.²³⁴ *E.O. Fischer* findet beim Pentacarbonyl[(methylamino)(methyl)carben]chrom(0)-Komplex eine vicinale CH-NH-Kopplung von ungefähr 5 Hz.^{268c}

²⁷³ E. Moser, E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *15*, 147.

Prinzipiell ist es möglich, eine *E/Z*-Zuordnung auf der Grundlage lösungsmittelabhängiger Verschiebungsunterschiede in den ^1H -NMR-Spektren durchzuführen.²⁷⁴ Da jedoch die Identifizierung der Signale beim *Z*-Isomer aufgrund seiner geringen Konzentration nicht eindeutig möglich ist, wurde stattdessen die Zuordnung über einen Vergleich der NMR-Signale mit früher publizierten Daten von Aminocarbenkomplexen getroffen. Des Weiteren ist zu berücksichtigen, dass die Umsetzung mit dem Styrylcarbenkomplex **8** nur nach Methode B erfolgte, bei der es sich um die üblicherweise verwendeten Reaktionsbedingungen einer kinetisch kontrollierten Aminolyse handelt, die meistens *E*-selektiv abläuft. Da zusätzlich ein sterisch sehr anspruchsvolles Amin eingesetzt wurde, ist die Annahme begründet, dass es sich bei dem Produkt um das *E*-Isomer handelt.

Die bessere Stabilisierung des elektrophilen Carbenkohlenstoffatoms durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffs macht sich im ^{13}C -NMR-Spektrum in einer deutlichen Hochfeldverschiebung des Carbensignals um ca. 60 ppm im Vergleich zu den Alkoxy-carbenkomplexen bemerkbar. Es folgen die Carbonylliganden mit $\delta = 223.4$ und $\delta = 218.5$ vor den olefinischen Kohlenstoffen mit $\delta = 138.0$ und $\delta = 133.4$. Die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome werden zwischen $\delta = 141.4$ und $\delta = 125.6$ detektiert. Den Abschluss bilden die CH-Gruppe bei $\delta = 59.3$ und die Methylgruppe bei $\delta = 22.4$.

4.1.4.1.3.2.2 Pentacarbonyl[1'-(*R*)-1-phenylethylamino)-(E)-3'-phenyl-2'-propenyliden]-wolfram(0) **40**

Bei der Reaktion des [(Methoxy)styryl]pentacarbonylwolfram(0)-Komplexes **38** mit (*R*)-(+)-1-Phenylethylamin werden das *E*- und das *Z*-Isomer in einem Verhältnis von 3:1 gebildet (Abb. C 49).

Das ^1H -NMR-Spektrum des *E*-Isomers von Komplex **40** ist nahezu identisch mit dem des Komplexes **39**.

Sowohl die Methyl- als auch die Methingruppe weisen mit $\delta = 1.52$ und $\delta = 5.79$ im *Z*-Isomer einen deutlichen Tieffeldshift auf. Letztere wird durch eine komplizierteres Multiplett charakterisiert. Das Auftreten des Multipletts lässt sich mit der Annahme deuten, dass zusätzlich eine Homoallylkopplung (H-C-N=C-C-H) eine Rolle spielt. So wurde auch bei den Pentacarbonyl[(methylamino)(methyl)carben]komplexen des Chroms und Wolframs bei den

²⁷⁴ a) E. Moser, E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *13*, 387; b) C.G. Kreiter, *Habilitationsschrift*,

Z-Isomeren eine deutlich grössere CH₃-CH₃-Kopplung als bei den *E*-Isomeren beobachtet.^{268b} Die olefinischen Protonen und das Proton am Stickstoff weisen im Vergleich zum *E*-Isomer einen deutlichen Hochfeldshift um bis zu 0.6 ppm auf.

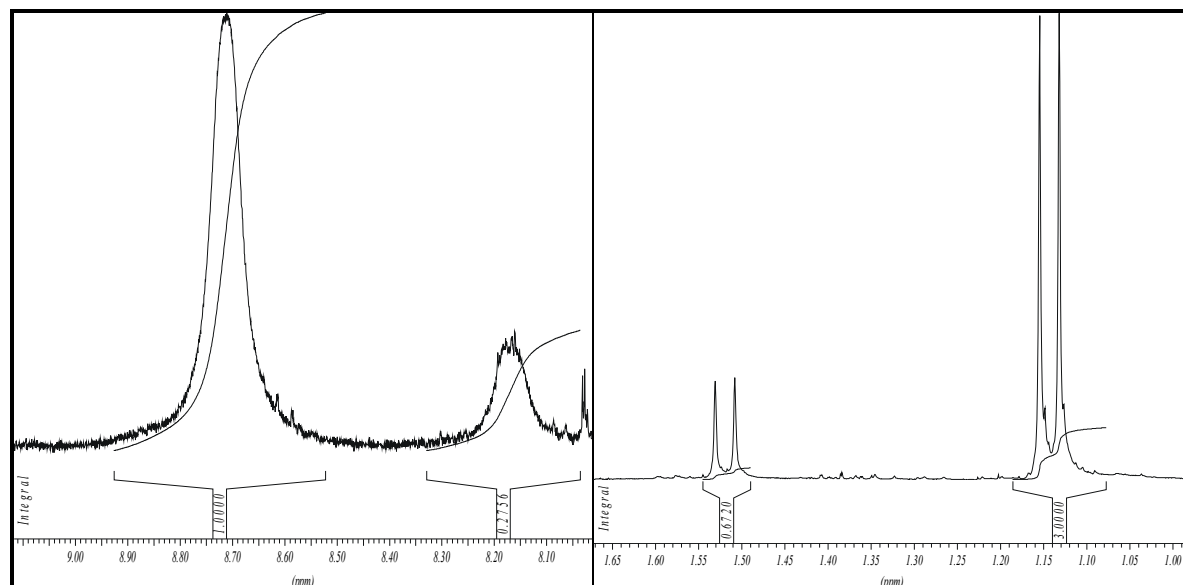


Abb. C 49: Bestimmung des *E/Z*-Isomerenverhältnisses bei Komplex 40 an zwei ausgewählten Signalen im ¹H-NMR-Spektrum

4.1.4.1.3.3 Massenspektrometrie

Von den beiden Aminostyrylcarbenkomplexen **39** und **40** wurde jeweils ein EI-Massenspektrum aufgenommen. Die Spektren zeigen neben dem Molekülionenpeak den für Carbonylkomplexe typischen sukzessiven Verlust der Carbonylliganden mit anschließender Abspaltung des Pentacarbonylchrom- bzw. -wolframfragments. Außerdem werden typische Abspaltungen von Aromatenresten aus dem Styrolliganden beobachtet.

Durch hochauflösende Massenspektrometrie wurde die Zusammensetzung des Komplexes **39** zu C₂₂H₁₇CrNO₅ und die des Komplexes **40** zu C₂₂H₁₇WNO₅ bestätigt.

4.1.4.2 Die Addition von Lithiumamiden an Fischer-Alkenylcarbenkomplexe

4.1.4.2.1 Vorbemerkungen

Die *Michael*-Addition von homochiralen Lithiumamiden an α,β -ungesättigte Ester wird von *S.G. Davies* seit 1991 zur Synthese von β -Aminosäuren genutzt.²⁷⁵

Die Addition des Lithiumamids von (*R*)-1-Phenylethylamin mit dem *E*-Crotonsäuremethylester lieferte in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 28 % Ausbeute und 0 % de nur schlechte Resultate. Grund für die geringe Ausbeute war die konkurrierende 1,2-Addition, aus der die Bildung des *N*-Phenylethylcrotonsäureamids (35 %) resultierte.

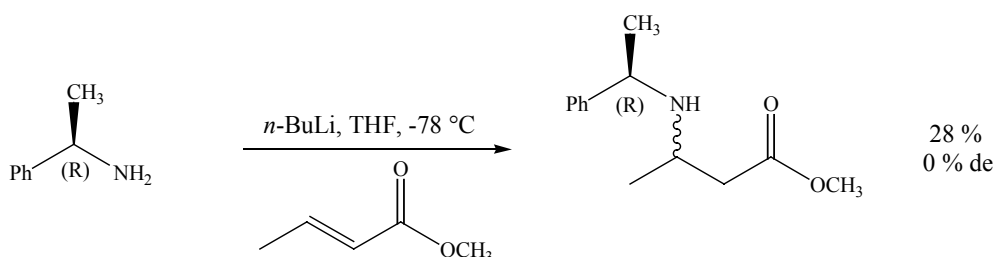


Abb. C 50: Umsetzung des *E*-Crotonsäuremethylesters mit dem Lithium-1-Phenylethylamid

Wurden die Umsetzungen jedoch mit den entsprechenden Lithiumamiden der in Abb. C 51 aufgeführten sekundären Amine durchgeführt, so erfolgte die Bildung des 1,4-Adduktes in sehr guten Ausbeuten und mit hoher Diastereoselektivität.

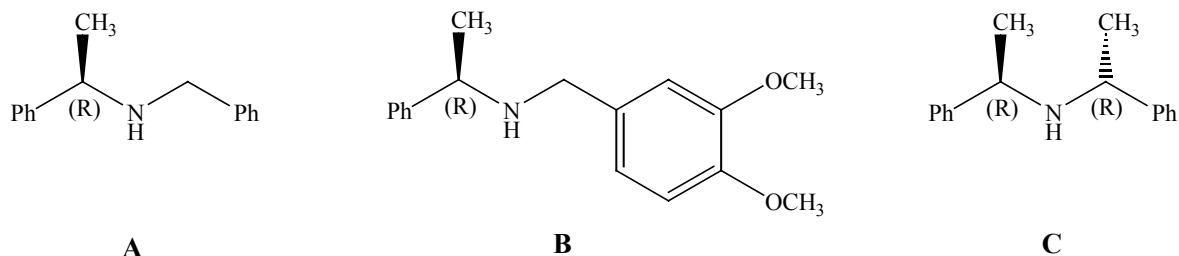


Abb. C 51: Übersicht über die verwendeten homochiralen sekundären Amine

²⁷⁵ a) S.G. Davies, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 183; b) M.E. Bunnage, S.G. Davies, C.J. Goodwin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, 1375; c) M.E. Bunnage, S.G. Davies, C.J. Goodwin, *Synlett* **1993**, 731; d) S.G. Davies, N.M. Garrido, O. Ichihara, I.A.S. Walters, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1153; e) S.G. Davies, O. Ichihara, I.A.S. Walters, *Synlett* **1993**, 361; f) S.D. Bull, S.G. Davies, G. Fenton, A.W. Mulvaney, R.S. Prasad, A.D. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **2000**, 3765.

Die erzielten Ausbeuten und Diastereoselektivitäten sind zusammen mit den eingesetzten *E*-Crotonsäureestern in Tabelle C 20 zusammengefasst.

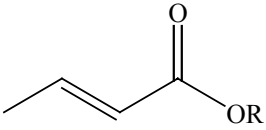
	A	B	C
R = Me	85 %, 95 % de	68 %, 95 % de	57 %, >99 % de
Bn	88 %, 95 % de	74 %, 96 % de	23 %, 98 % de ^{a)}
<i>t</i> -Bu	82 %, >99 % de	83 %, >99 % de	27 %, >99 % de
<i>p</i> -(BnO)Ph	78 %, >95 % de		

Tabelle C 20: Übersicht über die erzielten Diastereomerenüberschüsse und Ausbeuten in [%]; a) bei 0 °C

K. Tomioka nutzte 2003 eine chirale Liganden-kontrollierte, asymmetrische konjugierte Addition von Lithiumamiden an Enoate zur Synthese von β -Aminosäureestern.²⁷⁶ Unter Verwendung von *N*-Benzyltrimethylsilylamid gelang die Synthese mit hohen Ausbeuten und einem Enantiomerenüberschuss bis zu 99 %.

Obwohl die Addition von Lithiumamiden an α,β -ungesättigte Ester demnach nichts Ungewöhnliches darstellt, ist sie in der Chemie der *Fischer*-Carbenkomplexe auf wenige Beispiele beschränkt (siehe Kapitel 3.2).

Trotzdem sollte versucht werden, ob eine 1,4-Addition von Lithiumamiden an *Fischer*-Alkenylcarbenkomplexe möglich ist.

4.1.4.2.2 Präparative Ergebnisse

(*R*)-1-Phenylethylamin wird in *tert.*-Butylmethylether bei -78 °C gelöst und mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium versetzt. Nach 30 Minuten wird zum gebildeten Lithiumamid langsam eine auf -78 °C vorgekühlte Lösung des Carbenkomplexes in *tert.*-Butylmethylether getropft und das Reaktionsgemisch zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Zugabe

²⁷⁶ H. Doi, T. Sakai, M. Iguchi, K.-i. Yamada, K. Tomioka, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2886.

des Protonenspenders Chlorwasserstoff (2.0 M Lösung in Diethylether) schließen sich das Entfernen des Lösungsmittels und die chromatographische Aufarbeitung des Rückstandes an. Bei der Umsetzung des Styrylmethoxycarbenwolfram(0)-Komplexes **38** und des Galactose-funktionalisierten 2-Furylcarbenchrom(0)-Komplexes **9** kann weder das 1,4- noch das 1,2-Addukt isoliert werden, es ist jedoch eine Wiedergewinnung der Edukte möglich (Abb. C 52).

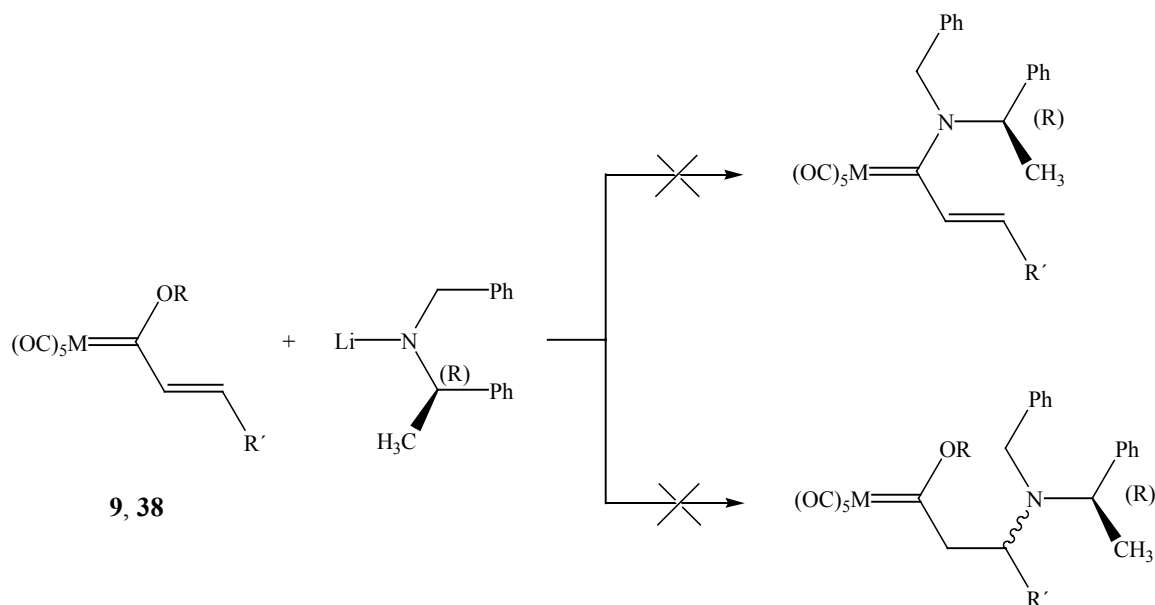


Abb. C 52: Umsetzungen der Komplexe **9** und **38** mit Lithium-(R)-(+)-N-benzyl-1-phenylethylamid

Auch eine zwischenzeitliche Erwärmung des Reaktionsgemisches auf 0 °C führt nicht zum Erfolg. Obwohl eine Rückgewinnung der Edukte möglich ist, werden unter diesen Reaktionsbedingungen verstärkt Zersetzungsprodukte gebildet. Auf eine Umsetzung bei Raumtemperatur wurde daher verzichtet.

Bei der Durchführung der Reaktion mit THF als Lösungsmittel, wurde zwar die Bildung von Zersetzungsprodukten zurückgedrängt, eine Addition des Lithiumamids an die Fischer-Alkenylcarbenkomplexe konnte trotzdem nicht beobachtet werden.

4.1.4.3 Diskussion der Addition von Aminen und Lithiumamiden an Fischer-Alkenylcarbenkomplexe

Sowohl bei der thermodynamisch als auch bei der kinetisch kontrollierten Methode erfolgt die 1,2-Addition des primären Amins, und es wird keine Bildung eines 1,4-Adduktes festgestellt.

Unter kinetisch kontrollierten Bedingungen verläuft die Reaktion nahezu quantitativ. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den literaturbekannten Erkenntnissen.

Bei den Umsetzungen mit den Styrylchromcarbenkomplexen **8** und **37** erfolgt die 1,2-Adduktbildung mit einer deutlichen Bevorzugung der *E*-Konformation. So wird ein *E/Z*-Isomerenverhältnis von 25:1 bestimmt. Diese Tendenz ist bei der 1,2-Addition an den Wolframstyrylcarbenkomplex **38** weniger stark ausgeprägt – mit einem *E/Z*-Isomerenverhältnis von 3:1 wird ein deutlicher Anteil an *Z*-Isomer detektiert –, was möglicherweise auf elektronische und/oder sterische Gründe zurückgeführt werden kann. Eine Isomerisierung des *E*- in das *Z*-Isomer kann ausgeschlossen werden, da die Isomerisierungsbarriere größer als 25 kcal/mol ist. So gelingt ein Überführen der Isomere ineinander in der Regel erst bei Temperaturen von 80 °C bis 120 °C.^{48a}

Die Versuche einer Lithiumamid-Addition an die Komplexe **9** und **38** sind nicht erfolgreich. Unabhängig von den verwendeten Carbenliganden und den gewählten Reaktionsbedingungen erfolgt weder eine 1,2- noch eine 1,4-Addition. Stattdessen können die Edukte zurückgewonnen bzw. Zersetzungsprodukte detektiert werden.

Bei den *Fischer*-Alkenylcarbenkomplexen scheint es sich somit um ungeeignete Reaktionspartner für Lithiumamid-Additionen zu handeln, da auch in der Literatur keine erfolgreichen Beispiele für diese gefunden werden konnten.

4.1.5 Die Synthese von kohlenhydratfunktionalisierten *Fischer*-Biscarbenkomplexen via *Michael*-Addition

4.1.5.1 Vorbemerkungen

Bei den bisher durchgeführten Synthesen wurden an die kohlenhydratfunktionalisierten α,β -ungesättigten Carbenkomplexe nur *Michael*-Donoren addiert, welche vor allem in der organischen Chemie häufig Anwendung finden. Um das Synthesepotential der *Fischer*-Carbenkomplexe weiter auszuschöpfen, sollen nun auch Alkoxy(methyl)carbenkomplexe addiert werden. Diese können als *Michael*-Donoren eingesetzt werden, da sie bekanntlich eine durch die Elektrophilie des Carbenkohlenstoffs begründete α -CH-Acidität aufweisen (siehe Kap. B. 2.3). Erst bei zunehmender Substitution in α -Position des Carbanions kann eine Abnahme der Donorreaktivität beobachtet werden.

Die 1,4-Addition, bei der die Verknüpfung der beiden Metallzentren über eine Kohlenstoffkette erfolgt (siehe Abb. B 41), eröffnet den Zugang zu homo- und heterodimetallischen kohlenhydratfunktionalisierten μ -Fischer-Carbenkomplexen. Dabei bietet es sich an, den Kohlenhydratrest auch über den *Michael*-Donor einzubringen.

4.1.5.2 Präparative Ergebnisse

Für die Synthese der kohlenhydratfunktionalisierten *Fischer*-Biscarbenkomplexe wurden zunächst die gleichen Reaktionsbedingungen gewählt, die bei den Umsetzungen mit Lithiumorganylen zum Erfolg führten und den von *D.W. Macomber* gewählten Synthesebedingungen für die Darstellung von Biscarbenkomplexe mittels *Michael*-Addition stark ähneln.^{138e} Da jedoch bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ keine Umsetzung der beiden Carbenkomplexe beobachtet werden konnte, musste die Reaktionstemperatur bis auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhöht werden. Bei Erwärmung des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wurde zwar die Reaktionszeit verkürzt, jedoch zeigte sich eine verstärkte Bildung von Zersetzungsprodukten. Auch wirkte es sich negativ auf die Ausbeute aus, wenn – wie eigentlich üblich – der β -deprotonierte Alkoxy(methyl)carbenkomplex in den *Fischer*-Alkenylcarbenkomplex überführt wurde. Grund hierfür war die teilweise Zersetzung des *Michael*-Donors.

Aus diesen Erkenntnissen resultierten folgende Synthesebedingungen:

1.5 mmol des Methylcarbenkomplexes werden in *tert.*-Butylmethylether gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt und anschließend für 10 Minuten auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. In einem zweiten Schlenkrohr werden 1.0 mmol des *Fischer*-Alkenylcarbenkomplexes in *tert.*-Butylmethylether gelöst und beide Lösungen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Bei dieser Temperatur wird der α,β -ungesättigte Carbenkomplex zum gebildeten β -deprotonierten Alkoxy(methyl)carbenkomplex zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht langsam auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt, wobei sich die zuvor dunkelrote Lösung langsam aufhellt. Nach erneutem Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird die Lösung tropfenweise mit 1.5 Äquivalenten Chlorwasserstoff (2.0 M Lösung in Diethylether) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird weitere 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Ülpumpenvakuum entfernt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung des orange-braunen Rückstands liefert oranges Öl.

Dieses enthält ein Gemisch der beiden möglichen Diastereomere. Eine Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse ist aufgrund der Komplexität der $^1\text{H-NMR}$ -Rohspektren nicht möglich. Es ist jedoch in allen drei Fällen gelungen, die gebildeten Diastereomere mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie präparativ zu trennen, so dass sie getrennt analysiert werden konnten. Die per Hochleistungsflüssigkeitschromatographie grob bestimmten Isomerenverhältnisse betragen für die Biscarbenkomplexe **41**, **42** und **43** jeweils 1:1.

Die folgenden Abbildungen (Abb. C 53 bis Abb. C 55) geben eine Übersicht über die synthetisierten kohlenhydratfunktionalisierten *Fischer*-Biscarbenkomplexe.

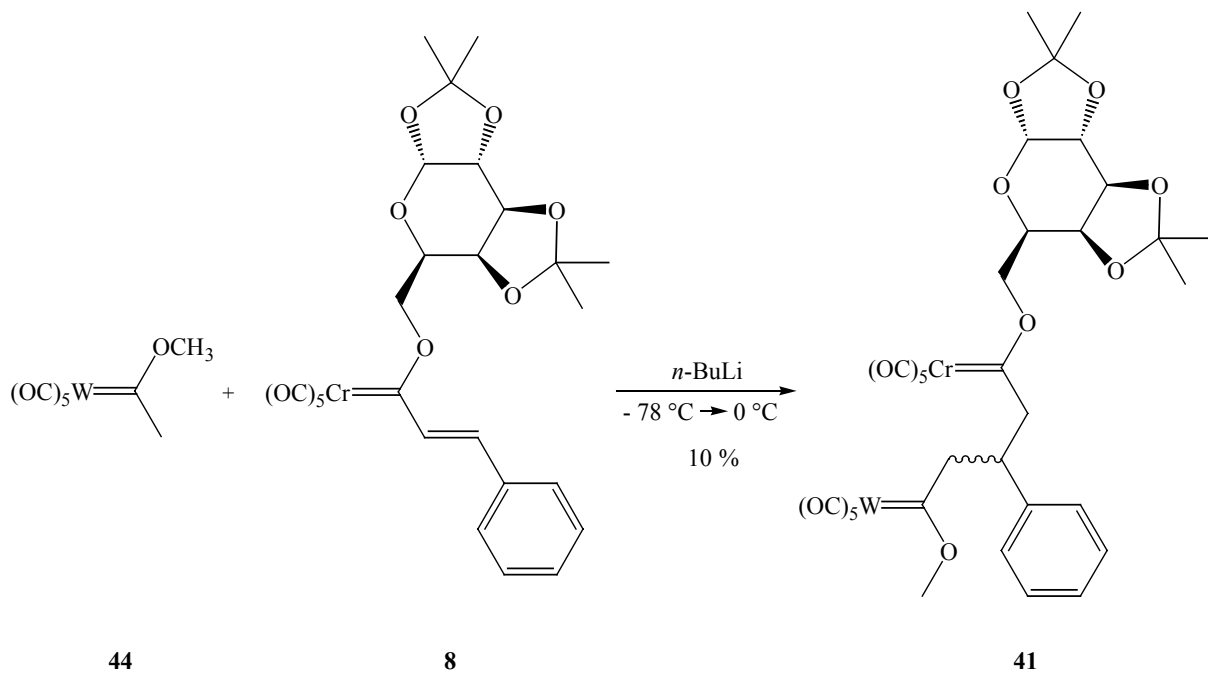


Abb. C 53: Synthese des kohlenhydratfunktionalisierten Biscarbenkomplexes **41**

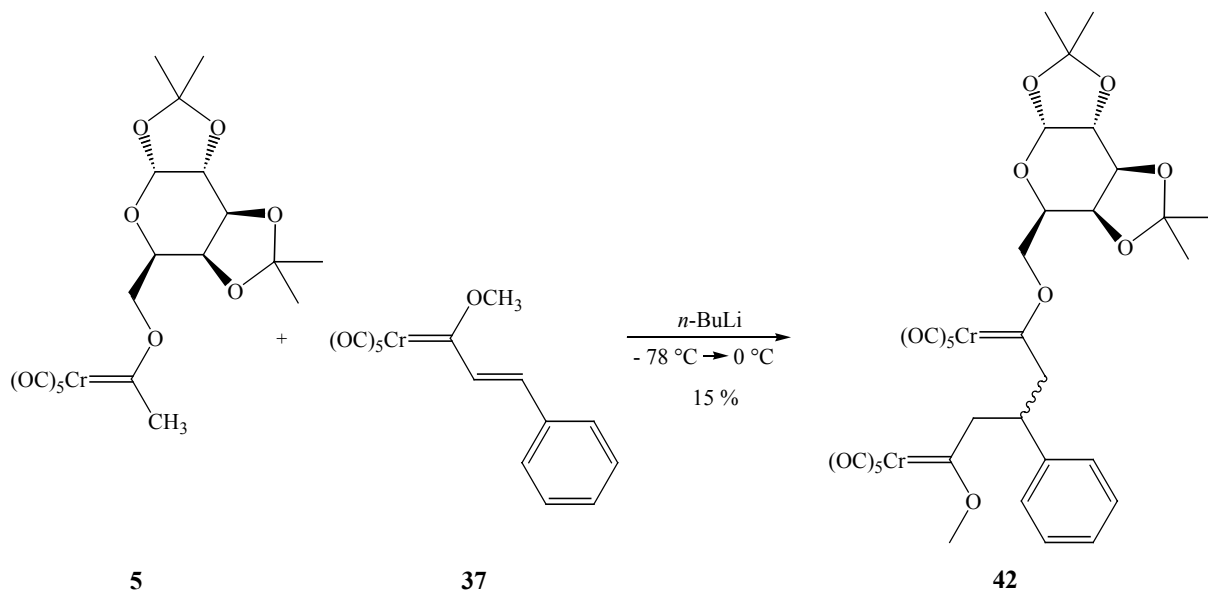


Abb. C 54: Synthese des kohlenhydratfunktionalisierten Biscarbenkomplexes **42**

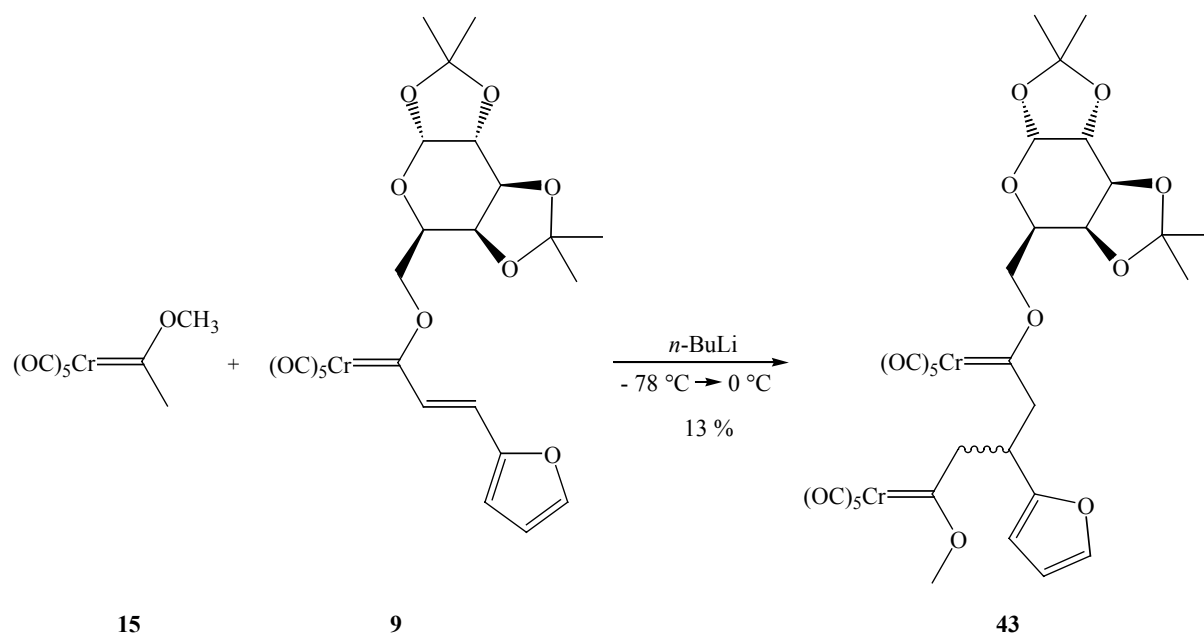


Abb. C 55: Synthese des kohlenhydratfunktionalisierten Biscarbenkomplexes 43

Die Ausbeuten sind mit 10 bis 15 % nicht sehr hoch, liegen jedoch im Rahmen derjenigen, die für die Synthese kohlenhydratverbrückter Biscarbenkomplexe erzielt werden konnten.^{57b}

4.1.5.3 Spektroskopische Untersuchungen

4.1.5.3.1 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren der drei kohlenhydratfunktionalisierten Biscarbenkomplexe wurden in PE aufgenommen. Da jeweils eine präparative Trennung der beiden Stereoisomere der bei der 1,4-Addition gebildeten Biscarbenkomplexe mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie möglich war, sind für jedes 1,4-Addukt zwei Datensätze aufgeführt (Tabelle C 21).

Für den Komplex 41 werden zwei verschiedene A_1^1 -Banden detektiert, da es sich um einen heterodimetallischen Biscarbenkomplex handelt. Die hypsochrome Bande wird durch die Valenzschwingungen der Wolfram-gebundenen Carbonylliganden hervorgerufen.

Aufgrund der ähnlichen elektronischen Eigenschaften der Carbenkomplexe sind in den IR-Spektren ansonsten keine signifikanten Unterschiede zu bemerken.

Die A_1^1 -Banden der Chrom-Carbonylliganden liegen in dem Wellenzahlenbereich der zuvor beschriebenen kohlenhydratfunktionalisierten Methylcarbenkomplexe.

Verbindung	A_1^1 (m)	A_1^1 (m)	E (vs)	A_1^2 (vs)	A_1^2 (vs)
41 a	2071	2064	1959	1942	1933
41 b	2071	2064	1955	1948	1934
42 a		2064	1961	1944	1936
42 b		2064	1958	1950	1935
43 a		2064	1988	1963	1941
43 b		2064	1986	1961	1949

Tabelle C 21: $\bar{\nu}_{(C=O)}$ -Absorptionsbanden [cm^{-1}] der Biscarbenkomplexe **41** bis **43**, gemessen in PE

4.1.5.3.2 NMR-Spektroskopie

Die Spektren der beiden Stereoisomere der Biscarbenkomplexe **41**, **42** und **43** sind jeweils nahezu identisch.

Dies trifft auch auf den glykosidischen Bereich der ^1H -NMR-Spektren zu. Er erstreckt sich von $\delta = 1.25$ bis $\delta = 5.61$, beginnend mit den Methylgruppen der Isopropylidenschutzgruppen und endend mit dem Proton am anomeren Zentrum. Die Zuordnung erfolgt im glykosidischen Bereich analog zum Galaktose-funktionalisierten Methylcarbenkomplex **5**.

An diesen schließen sich im Falle der Komplexe **41** und **42** die aromatischen Wasserstoffatome an. Sie liegen entsprechend zu Carbenkomplex **8** in einem Bereich von $\delta = 7.08$ bis $\delta = 7.36$.

Beim Biscarbenkomplex **43** schließen sich die Wasserstoffatome des Furylrestes an den glykosidischen Bereich an. Sie erstrecken sich entsprechend Carbenkomplex **9** über einen Bereich von $\delta = 5.85$ bis $\delta = 7.22$.

Die Methylenwasserstoffatome der Kohlenstoffatome C-2' und C-4' werden durch eine Dublett von Dublett-Feinstruktur mit $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten zwischen 14 Hz und 16 Hz charakterisiert. Sie entsprechen somit denjenigen, die für die 1,4-Addukte **20** bis **23** bzw. **24** bis **28** beobachtet wurden. Das Proton H-3' weist eine Verschiebung von ungefähr 4 ppm auf.

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum werden die drei Biscarbenkomplexe durch nahezu identische Signallagen im glykosidischen Bereich charakterisiert. Mit den quartären

Kohlenstoffatomen beginnend und den Methylgruppen der Isopropylidenschutzgruppen endend erstreckt er sich über einen Bereich von $\delta = 24.5$ bis $\delta = 110.1$.

Die Verschiebungen der Carbenkohlenstoffatome liegen mit Werten um 360 ppm für die Chrom-gebundenen und 335 ppm für die Wolfram-gebundenen im Bereich der entsprechenden Methylcarbenkomplexe. Die Wolfram-gebundenen Carbonylliganden weisen im Vergleich zu den Chrom-gebundenen einen Hochfeldshift um die 20 ppm auf.

An die Carbonylliganden schließen sich für die Komplexe **41** und **42** die aromatischen Kohlenstoffatome in einem Bereich zwischen $\delta = 126.7$ und $\delta = 143.3$ an. Von $\delta = 104.9$ bis $\delta = 155.6$ erscheinen die Kohlenstoffatome des Furylrestes von Komplex **43**. Die quartären Kohlenstoffatome weisen jeweils die höchsten chemischen Verschiebungen auf.

Die Kohlenstoffatome C-2', C-3' und C-4' entsprechen mit einem Verschiebungsbereich zwischen $\delta = 33.8$ und $\delta = 70.0$ denen der 1,4-Addukte **20** bis **23** bzw. **24** bis **28**.

4.1.5.3 Massenspektrometrie

Von allen drei Galactopyranose-funktionalisierten Biscarbenkomplexen **41**, **42** und **43** wurde aufgrund ihres hohen Molekulargewichtes ein FAB-Massenspektrum aufgenommen, welches jeweils den Molekülionenpeak zeigt. Da es sich um Biscarbenkomplexe handelt, wird des Weiteren der typische sukzessive Verlust von zehn Carbonylliganden beobachtet, bevor die Abspaltung eines Pentacarbonylmetallfragments erfolgt. Beim heterodimetallischen Biscarbenkomplex handelt es sich hierbei um das Pentacarbonylwolframfragment. Der Verlust beider Pentacarbonylmetallfragmente wird nur bei einem Diastereomer des Komplexes **42** beobachtet. Außerdem treten die für isopropylidengeschützte Kohlenhydrate typischen Massendifferenzen auf.

4.1.5.4 Diskussion

Es ist gelungen, durch die Addition α -CH-acider Alkoxy(methyl)carbenkomplexe an α,β -ungesättigte Carbenkomplexe einen Zugang zu kohlenhydratfunktionalisierten Biscarbenkomplexen zu eröffnen. Der Kohlenhydratrest kann hierbei sowohl über den *Michael*-Donor als auch über den *Michael*-Akzeptor eingebracht werden.

Bei den durchgeführten 1,4-Additionen scheint keine Seitendifferenzierung vorzuliegen. Eine genaue Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse ist jedoch aus den ^1H -NMR-Rohspektren aufgrund ihrer Komplexität nicht möglich. Einerseits wird nicht für alle Wasserstoffatome ein doppelter Signalsatz erhalten, andererseits erfolgt zumeist eine Überlagerung ihrer Multipletts. Es kann daher keine aussagekräftige Integration einzelner Signale durchgeführt werden.

Zudem kommt erschwerend hinzu, dass eine deutliche Zersetzung der Komplexe während der Reaktion beobachtet werden kann und sich die aus der 1,4-Addition resultierenden Biscarbenkomplexe durch eine hohe Labilität auszeichnen. Es ist daher nicht möglich, einen stereodiskriminierenden Einfluss des chiralen Auxiliars zu diskutieren.

D. Zusammenfassung und Ausblick

1. Zusammenfassung

1.1 Alkohololyse

Es ist erfolgreich gelungen, Kohlenhydrate als optisch aktive Alkoxyfunktion über eine Acylierungs-Alkohololysesequenz in Methylchromcarbenkomplexe einzuführen (Abb. D 1).

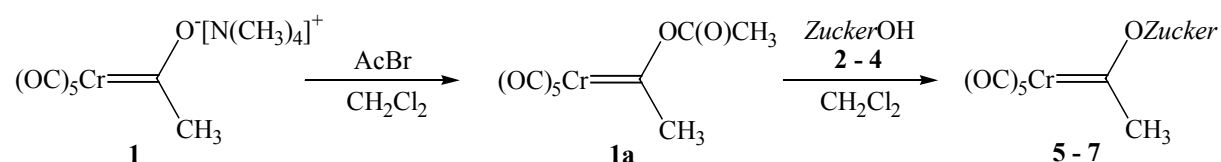


Abb. D 1: Übersicht über die durchgeführten Alkoholysen

Bei der Acylierungs-Alkohololysesequenz wurden sowohl primäre als auch sekundäre Alkohole eingesetzt, um einen Unterschied in der Reaktivität ermitteln zu können. Um einen sterischen Einfluss des chiralen Auxiliars auf die Selektivität von Folgereaktionen zu ermöglichen, wurde der Kohlenhydratrest sowohl durch Isopropyliden- als auch Benzylschutzgruppen funktionalisiert.

Die Reaktionsfolge stellte sich sehr schnell als „Nadelöhr“ der gesamten Syntheseroute heraus. Dies beruht darauf, dass ihre Ausbeute stark davon abhängt, ob ein primärer oder ein sekundärer Alkohol Verwendung findet (Tabelle D 1).

Verbindung	5	6	7
OZucker	<i>6-Gal</i>	<i>1-Man</i>	<i>1-Glu</i>
	2	3	4
Ausbeute [%]	88	26	24

Tabelle D 1: Übersicht über die erzielten Ausbeuten der Alkohololyse

Während mit der Galactopyranose als primärem Zuckeralkohol eine Ausbeute von 88 % erzielt werden kann, entstehen die Methylcarbenkomplexe mit der sekundär gebundenen Mannofuranose- bzw. Glucopyranose-Alkoxyfunktion nur mit 26 % bzw. 24 % Ausbeute.

Von Komplex **5** konnte eine Röntgenstruktur erhalten werden. Diese zeigt, dass der Pyranosering durch die gespannten Fünfringacetale der Schutzgruppen eine Wannen-Konformation einnimmt. Leider wird aus ihr auch deutlich, dass eine recht geringe sterische Abschirmung der Methylgruppe durch das chirale Auxiliar vorliegt. Es war daher zu erwarten, dass aufgrund der geringen sterischen Wechselwirkung des isopropylidengeschützten Galaktopyranoserestes keine Beeinflussung der angestrebten Seitendifferenzierung bei der 1,4-Addition beobachtet werden kann.

1.2 Aldolkondensation

Anschließend konnten die kohlenhydratfunktionalisierten Methylchromcarbenkomplexe **5** bis **7** mittels einer einfachen und schonenden Methode zur Erzeugung *trans*-selektiver Doppelbindungen in die entsprechenden α,β -ungesättigten Carbenkomplexe **8** bis **14** überführt werden. (Abb. D 2).

Neben dem Standardreagenz Benzaldehyd finden auch 2-Furaldehyd und Thiophen-2-carbaldehyd Verwendung, um eine mögliche Prä-Koordination des *Michael*-Donors durch das Heteroatom untersuchen zu können.

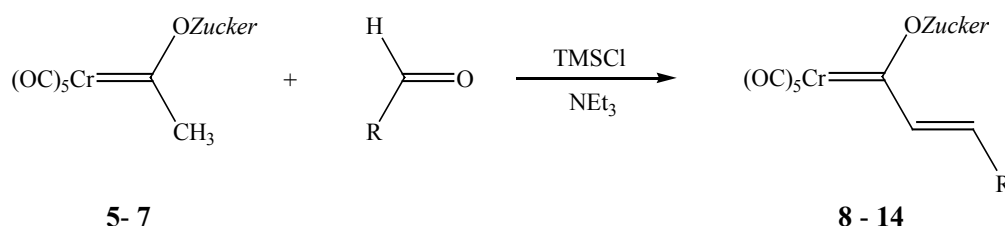


Abb. D 2: Übersicht über die durchgeführten Aldolkondensationen

Die reine *trans*-Selektivität dieser Reaktion könnte für die Darstellung von Kohlenhydratmimetika von entscheidendem Vorteil sein, da eine Isomerentrennung entfällt.

Die Aldolkondensation kann prinzipiell mit allen drei eingesetzten Aldehyden mit quantitativen Ausbeuten durchgeführt werden, wenn es die Stabilität des resultierenden

Carbenkomplexes zulässt und die Schutzgruppen keinen negativen Einfluss ausüben. Ein Beispiel hierfür sind die Umsetzungen mit dem Galactopyranose-funktionalisierten Methylcarbenkomplex **5**, aus denen die Aldolkondensationsprodukte **8** bis **10** resultieren (Tabelle D 2).

	<i>6-Gal</i>	<i>1-Man</i>	<i>1-Glu</i>
Benzaldehyd	8 95 %	11 84 %	—
2-Furaldehyd	9 91 %	12 69 %	13 65 %
Thiophen-2-carbaldehyd	10 89 %	—	14 60 %

Tabelle D 2: Übersicht über die erzielten Ausbeuten der Aldolkondensation

Während die Aldolkondensationen mit der isopropylidengeschützten Galactopyranose ausgezeichnete Resultate liefern, werden die Ausbeuten sowohl bei dem Mannofuranose- als auch bei dem Glucopyranose-funktionalisierten Methylcarbenkomplex durch Zersetzungsreaktionen verringert. Bei den Derivaten der benzylgeschützten Glucopyranose scheint zusätzlich der Angriff aufgrund der sterischen Größe und Flexibilität der Schutzgruppen des Zuckers erschwert zu werden. Die Umsetzungen weisen eine deutlich längere Reaktionszeit auf und verlaufen nicht vollständig.

Auch vom *Fischer*-Alkenylcarbenkomplex **8** konnte eine Röntgenstruktur erhalten werden. Da die Methylengruppe des Kohlenhydratrestes den größtmöglichen Abstand zum α -Kohlenstoffatom des Carbenliganden sucht, ist keine Abschirmung der Doppelbindung durch das chirale Auxiliar gegeben.

Um Zugang zu *Fischer*-Alkenylcarbenkomplexen zu erhalten, die einen C-glykosidisch gebundenen Kohlenhydratrest aufweisen, wurde der Methoxy(methyl)chromcarbenkomplex **15** in einer Aldolkondensation mit der leicht zugänglichen 1,2:3,4-Di-*O*-isopropyliden- α -D-galactohexadialdo-1,5-pyranose **16** umgesetzt (Abb. D 3).

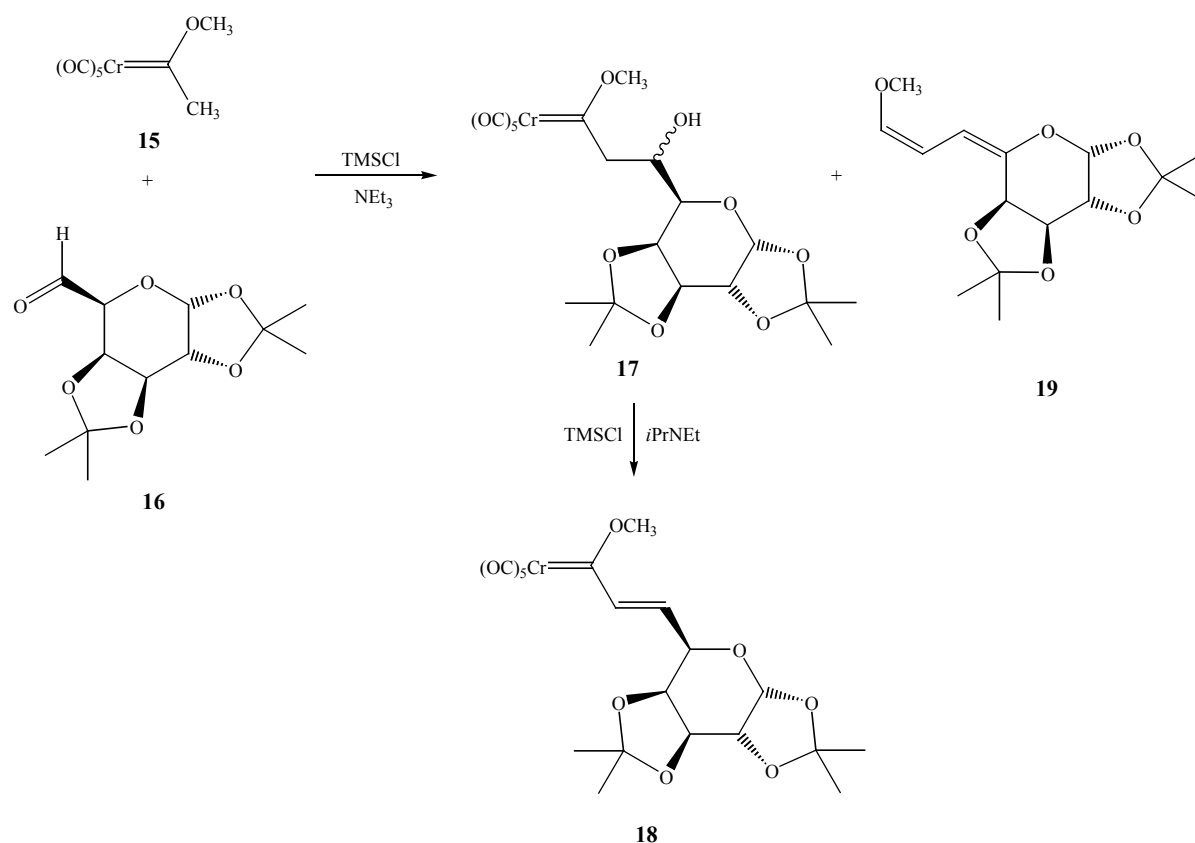


Abb. D 3: Übersicht über die zweistufige Aldolkondensation mit einem Zuckeraldehyd

Die 1,2:3,4-Di-*O*-isopropyliden- α -D-galacto-hexodialdo-1,5-pyranose **16** zeigte sich jedoch für die einstufige Reaktionsführung als zu unreaktiv. Neben einem organischen Aldolkondensationsprodukt **19**, welches mit 57 % Ausbeute als unerwartetes Hauptprodukt isoliert werden konnte, wurde nur das metallorganische Aldoladditionsprodukt **17** gebildet. Über einen weiteren Syntheseschritt konnte dieses in das Aldolkondensationsprodukt **18** überführt werden, wobei eine Gesamtausbeute von 10 % erreicht wurde. Es handelt sich hierbei um einen Carbenkomplex, der eine exocyclisch-ungesättigte Glycosideinheit als Carbenliganden trägt. Der Vorteil gegenüber der Alkininsertion ist,^{48d,264} dass auch hier eine komplizierte Isomerentrennung entfällt.

1.3 Michael-Addition

1.3.1 Michael-Addition von Lithiumorganyle

An den mittels einstufiger Aldolkondensation synthetisierten α,β -ungesättigten Carbenkomplexen **8**, **9**, **10**, **12** und **13** wurden mit verschiedenen potentiellen *Michael*-Donoren 1,4-Additionen versucht. Ziel dieser Umsetzungen war es, neue Erkenntnisse über das Synthesepotential kohlenhydratfunktionalisierter *Fischer*-Alkenylcarbenkomplexe zu gewinnen. Von besonderem Interesse war des Weiteren, ob der Kohlenhydratrest hierbei als chirales Auxiliar fungieren kann.

Zunächst wurde der Galactopyranose-funktionalisierte Styrylchromcarbenkomplex **8** mit Lithiumorganyle in einer *Michael*-Addition umgesetzt (Abb. D 4).

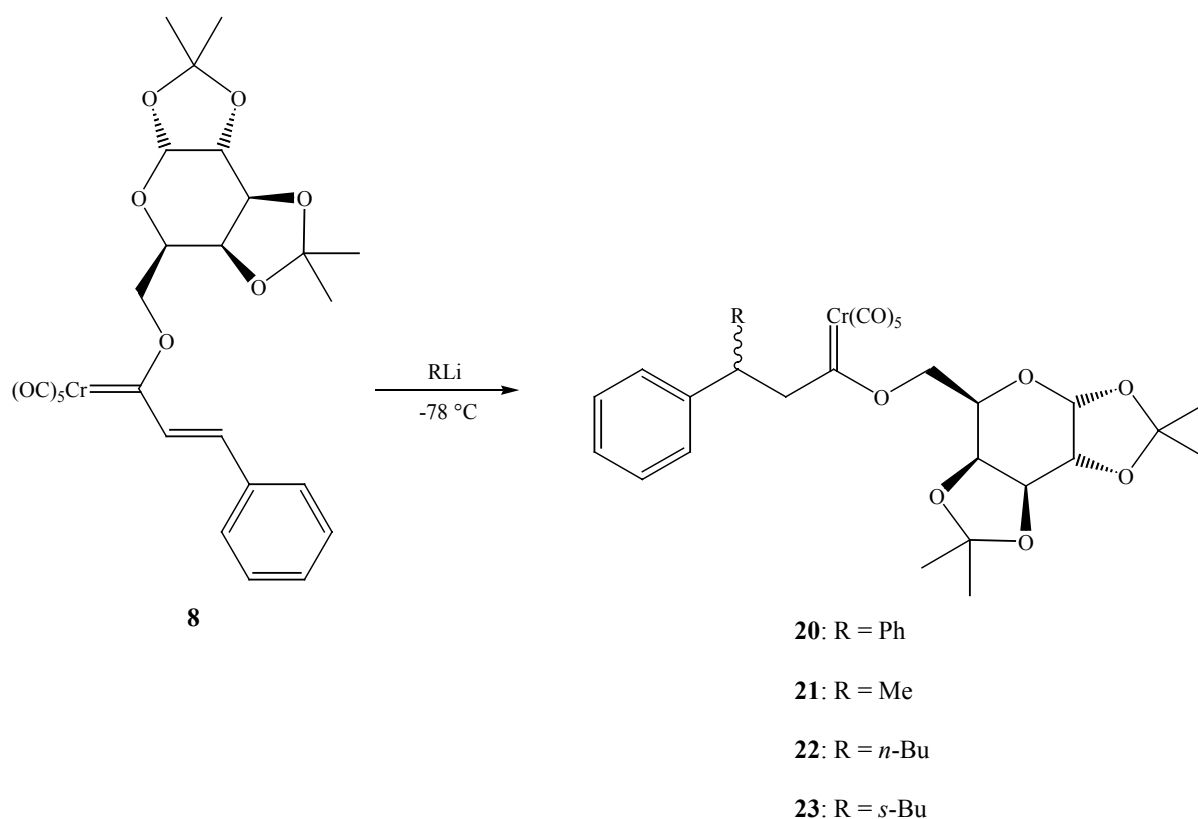


Abb. D 4: Übersicht über die 1,4-Addition von Lithiumorganyle an den Galactose-funktionalisierten Styrylcarbenkomplex **8**

Hierbei gelang es, Reaktionsbedingungen zu finden, bei denen der Kohlenhydratrest nicht angegriffen wurde, die konkurrierende 1,2-Addition weitestgehend zurückgedrängt und die aus der 1,4-Addition resultierende Base in eine stabile neutrale Form überführt werden

konnte. Auf diese Weise wurden bei allen vier Umsetzungen sehr gute Ausbeuten erzielt (Tabelle D 3).

Verbindung	20	21	22	23
Lithiumorganyl	PhLi	MeLi	<i>n</i> -BuLi	<i>s</i> -BuLi
Ausbeute [%]	78	67	60	50

Tabelle D 3: Übersicht über die erzielten Ausbeuten der 1,4-Addition von Lithiumorganylen an den Galactose-funktionalisierten Styrylcarbenkomplex 8

Eine Ausnahme stellt die Umsetzung mit *sek.*-Butyllithium dar, bei welcher die geringere Ausbeute auf der höheren Basizität des Lithiumorganyls beruht. Diese bewirkt als Nebenreaktion einen Angriff der Base an den Isopropylidenschutzgruppen der Galactopyranose, woraus die Zersetzung des Carbenkomplexes resultiert.

Das chirale Auxiliar scheint nur einen geringen stereodiskriminierenden Einfluss auf die *Michael*-Addition auszuüben. Eine stereoselektive Produktbildung kann nur bei der 1,4-Addition von Methyllithium beobachtet werden. Das daraus resultierende 1,4-Addukt Komplex **21** wird mit einem de >90 % gebildet.

Es stellte sich nun die Frage, ob durch das Einbringen eines Heteroatoms in den α,β -ungesättigten Liganden eine Art Templat-Effekt durch Prä-Koordination des Lithiumatoms genutzt werden kann, um eine Verbesserung der Stereoselektivität zu erreichen.

Für die 1,4-Additionen mit den 2-Furyl- und 2-Thienyl-substituierten kohlenhydratfunktionalisierten *Fischer*-Alkenylcarbenkomplexen **9**, **10**, **12** und **13** wurden die identischen Reaktionsbedingungen gewählt, die sich bei den Umsetzungen mit dem Galactopyranose-funktionalisierten Styrylcarbenkomplex **8** bewährt haben. Eine Übersicht über die durchgeführten *Michael*-Additionen geben die folgenden Abbildungen (Abb. D 5 bis Abb. D 8). Die bei den Umsetzungen erzielten Ausbeuten sind in Tabelle D 4 zusammengefasst.

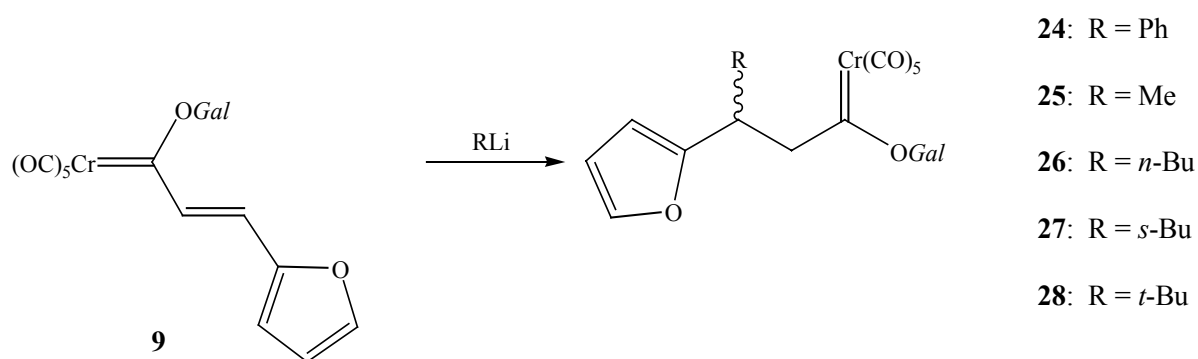


Abb. D 5: Übersicht über die 1,4-Addition von Lithiumorganylen an den 2-Furyl-substituierten Carbenkomplex 9

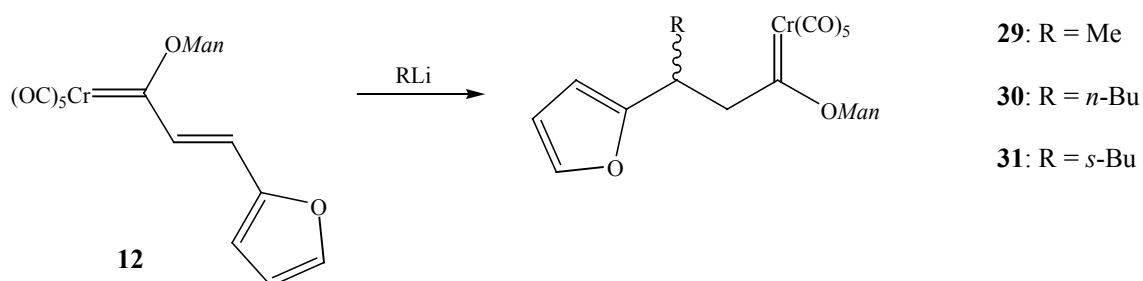


Abb. D 6: Übersicht über die 1,4-Addition von Lithiumorganylen an den 2-Furyl-substituierten Carbenkomplex 12

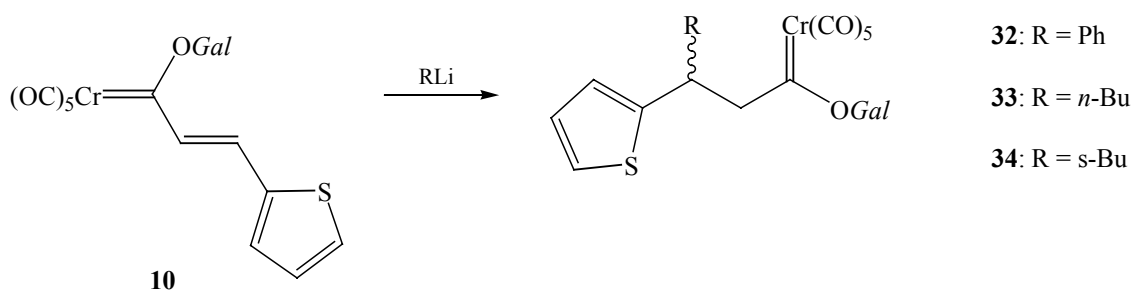


Abb. D 7: Übersicht über die 1,4-Addition von Lithiumorganylen an den 2-Thienyl-substituierten Carbenkomplex 10

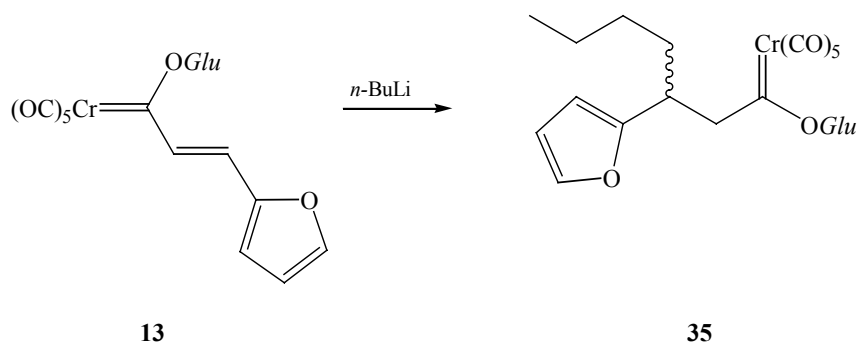


Abb. D 8: Übersicht über die 1,4-Addition von Lithiumorganylan an den 2-Furyl-substituierten Carbenkomplex 13

Verbindung	Lithiumorganyl	Ausbeute [%]
24	PhLi	69
25	MeLi	76
26	<i>n</i> -BuLi	77
27	<i>s</i> -BuLi	43
28	<i>t</i> -BuLi	40
29	MeLi	67
30	<i>n</i> -BuLi	59
31	<i>s</i> -BuLi	46
32	PhLi	20
33	<i>n</i> -BuLi	22
34	<i>s</i> -BuLi	18
35	<i>n</i> -BuLi	49

Tabelle D 4: Übersicht über die erzielten Ausbeuten der 1,4-Addition von Lithiumorganylan an die 2-Furyl- und 2-Thienyl-substituierten Carbenkomplexe 9, 10, 12 und 13

Bei diesen 1,4-Additionen stellte sich eine Abhängigkeit der Seitendifferenzierung vom Kohlenhydratrest, der Schutzgruppe und der Anwesenheit von Heteroatomen im α,β -

ungesättigten Liganden heraus. Die erzielten Diastereomenüberschüsse sind zum besseren Vergleich in Tabelle D 5 zusammengefasst.

Deutlich wird, dass die Mannofuranose sterisch zu anspruchslos ist, um eine Seitendifferenzierung bewirken zu können (1,4-Addukte **29** bis **31**). Recht deutliche Stereodiskriminierungen können bei den Umsetzungen der Galactopyranose-funktionalisierten Carbenkomplexe **9** und **10** (1,4-Addukte **24** bis **28** und **32** bis **34**) und des Glucopyranose-funktionalisierten Carbenkomplexes **13** (1,4-Addukt **35**) beobachtet werden. Die Seitendifferenzierung scheint hierbei das Resultat des Zusammenspiels der Prä-Koordination durch das eingeführte Heteroatom und des sterischen Anspruchs der verwendeten Kohlenhydratreste zu sein.

Verbindung	Lithiumorganyl	de [%]
24	PhLi	70
25	MeLi	> 90
26	<i>n</i> -BuLi	34
27	<i>s</i> -BuLi	n.b.
28	<i>t</i> -BuLi	20
29	MeLi	34
30	<i>n</i> -BuLi	0
31	<i>s</i> -BuLi	0
32	PhLi	60
33	<i>n</i> -BuLi	60
34	<i>s</i> -BuLi	0
35	<i>n</i> -BuLi	60

Tabelle D 5: Übersicht über die erzielten Diastereomenüberschüsse bei der 1,4-Addition von Lithiumorganylen an die 2-Furyl- und 2-Thienyl-substituierten Carbenkomplexe 9, 10, 12 und 13

1.3.2 Michael-Addition von Lithiumenolaten

Bei der 1,4-Addition des Lithiumenolats des Cyclohexanons an den Galactose-funktionalisierten Carbenkomplex **9** konnte das 1,4-Addukt mit 88 % Ausbeute isoliert werden. Die Produktfraktion enthielt nur zwei der vier theoretisch möglichen Stereoisomere. Unter Berücksichtigung der Höhe der Ausbeute konnte somit die Aussage getroffen werden, dass die 1,4-Addition mit einer guten Stereoselektivität abläuft.

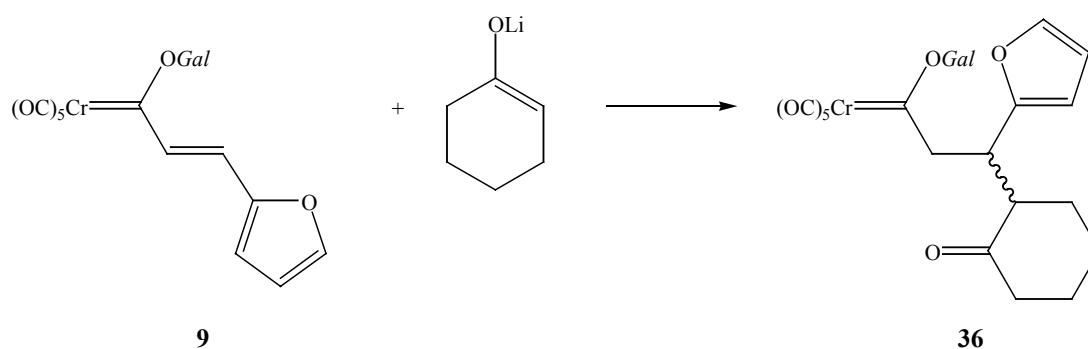


Abb. D 9: 1,4-Addition des Lithiumenolats des Cyclohexanons an den Galactose-funktionalisierten Carbenkomplex **9**

1.3.3 Michael-Addition von Cupraten, Aminen und Amiden

Die 1,4-Addition von *Gilman*-Cupraten, Aminen und Amiden an *Fischer*-Alkenylcarbenkomplexe ist nicht gelungen.

Bei der *Michael*-Addition der Cuprate wurde kein Hinweis auf die Bildung eines 1,4-Adduktes gefunden, unabhängig davon, welcher α,β -ungesättigte Carbenkomplex als *Michael*-Akzeptor eingesetzt wurde (Abb. D 10). Statt dessen wurden zahlreiche organische Zersetzungsprodukte detektiert.

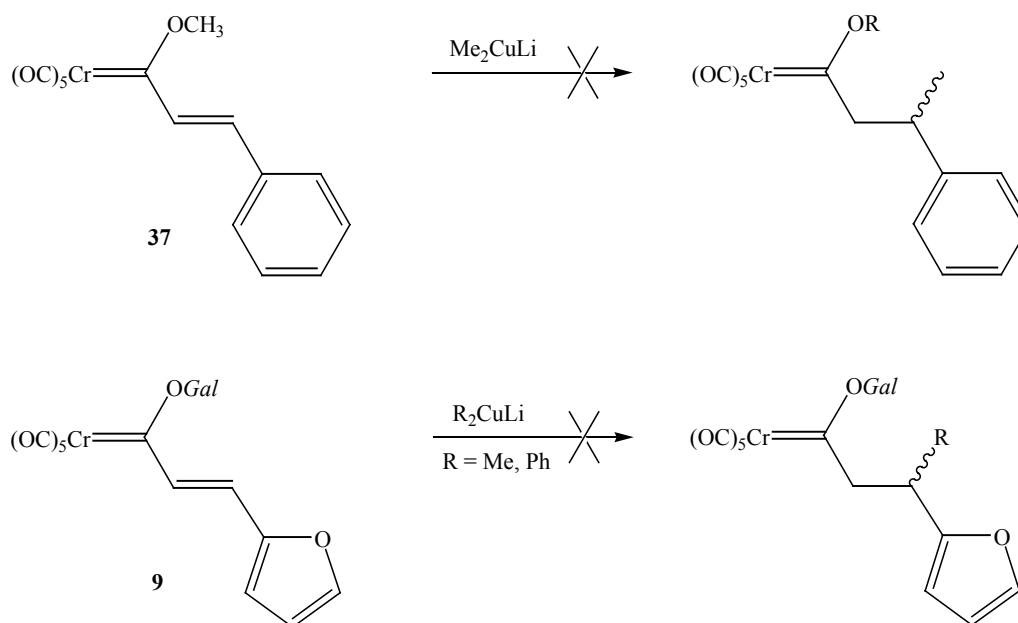
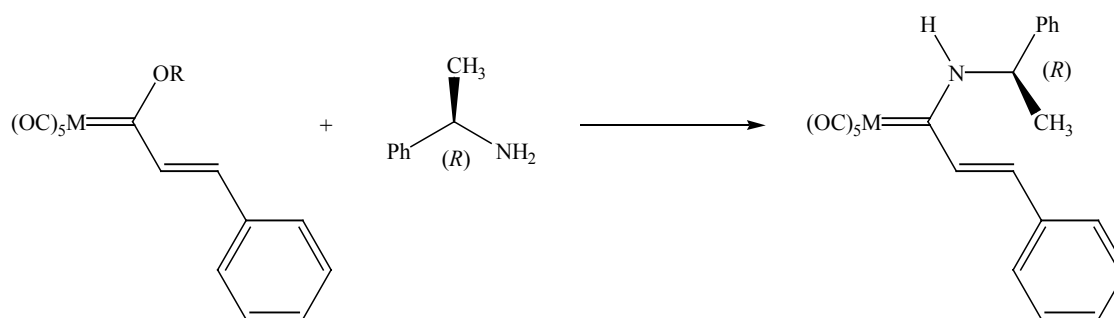


Abb. D 10: Versuche zur 1,4-Addition von Cupraten an *Fischer*-Alkenylcarbenkomplexe



37: M = Cr; R = CH₃

38: M = W; R = CH₃

8: M = Cr; R = *Gal*

39: M = Cr

40: M = W

Abb. D 11: Addition von (*R*)-(+)-1-Phenylethylamin an die Styrylcarbenkomplexe 8, 37 und 38

Für die Addition von Aminen an *Fischer*-Alkenylcarbenkomplexe wurden eine thermodynamisch und eine kinetisch kontrollierte Methode gewählt, um eine mögliche Temperaturabhängigkeit der Produktbildung feststellen zu können.

Bei beiden Reaktionsbedingungen resultiert aus der Umsetzung der Pentacarbonyl[methoxy(styryl)carben]komplexe 37 und 38 und des Galactopyranose-funktionalisierten Styrylcarbenkomplexes 8 mit (*R*)-(+)-1-Phenylethylamin die Bildung des

Substitutionsproduktes (Abb. D 11). Unter kinetisch kontrollierten Bedingungen verläuft diese 1,2-Addition nahezu quantitativ.

Bei den Umsetzungen mit den Styrylchromcarbenkomplexen **8** und **37** erfolgt die 1,2-Adduktbildung mit einer deutlichen Bevorzugung des *E*-Konformation; so wird der Aminochromcarbenkomplex **39** jeweils mit einem *E/Z*-Isomerenverhältnis von 25:1 gebildet. Da für den Aminowolframcarbenkomplex **40** ein *E/Z*-Isomerenverhältnis von 3:1 bestimmt wird, ist diese Tendenz bei der 1,2-Addition an den Styrylwolframcarbenkomplex **38** weniger stark ausgeprägt.

Bei der Umsetzung des Styrylmethoxycarbenwolfram(0)-Komplexes **38** und des Galactosefunktionalisierten 2-Furylcarbenchrom(0)-Komplexes **9** mit dem Lithiumamid des (*R*)-1-Phenylethylamins kann weder das 1,4- noch das 1,2-Addukt isoliert werden (Abb. D 12).

Bei den *Fischer*-Alkenylcarbenkomplexe scheint es sich somit um ungeeignete Reaktionspartner für Lithiumamid-Additionen zu handeln. Auch in der Literatur sind Beispiele für diese weitgehend unbekannt.

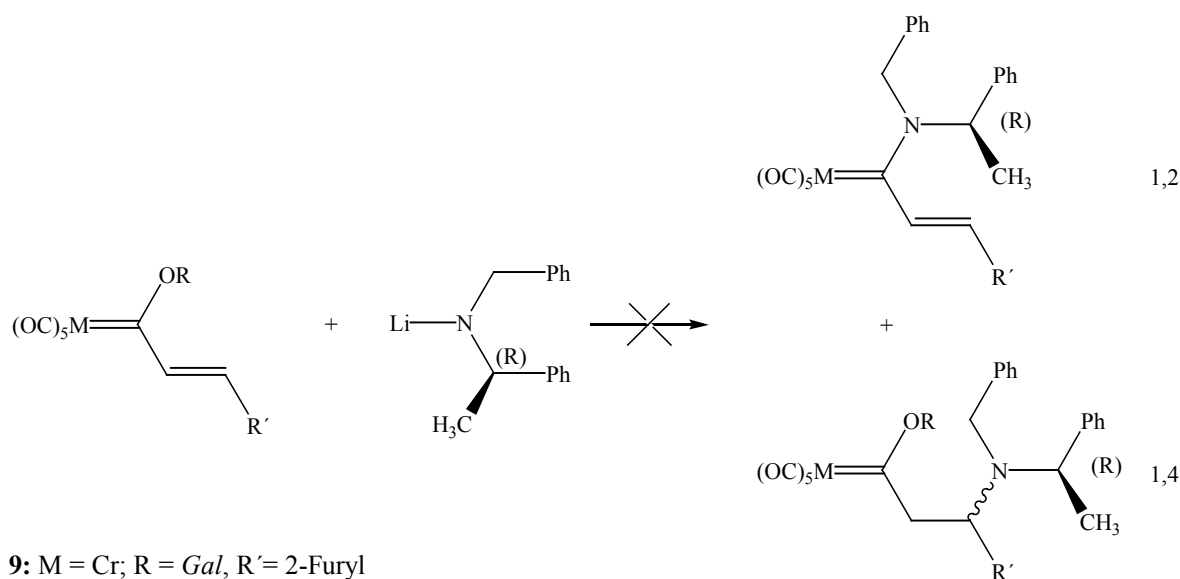


Abb. D 12: Addition des Lithiumamids des (*R*)-1-Phenylethylamins an die Komplexe **9** und **38**

1.3.4 Michael-Addition von Alkoxy(methyl)carbenkomplexen

Über die Addition α -CH-acider Methylcarbenkomplexe gelang letztendlich der erfolgreiche Zugang zu kohlenhydratfunktionalisierten Biscarbenkomplexen. Dabei konnte der Kohlenhydratrest sowohl über den *Michael*-Donor als auch über den *Michael*-Akzeptor eingebracht werden (Abb. D 13).

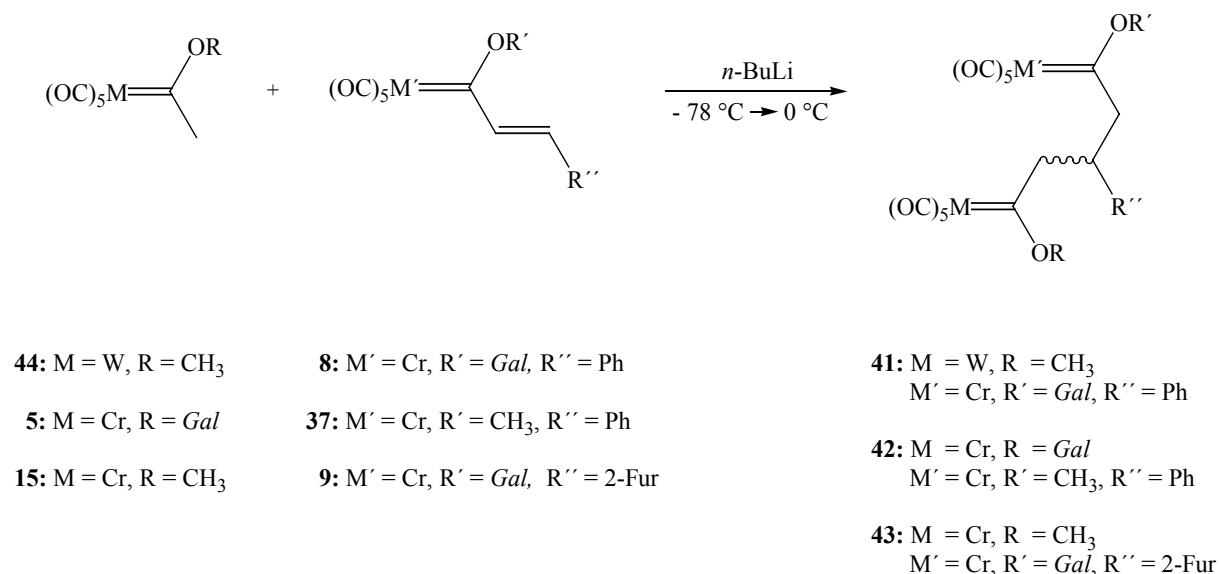


Abb. D 13: Übersicht über die synthetisierten kohlenhydratfunktionalisierten Biscarbenkomplexe via 1,4-Addition

2. Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Potential von Kohlenhydraten als chirales Auxiliar in stereoselektiven Synthesen untersucht. Dabei wiesen die eingesetzten Pyranosen einen deutlich besseren stereodiskriminierenden Einfluss auf als die verwendete Mannofuranose. Um eine Verbesserung von Stereoselektivitäten zu erzielen, sollte man sich bei zukünftigen Arbeiten somit auf die Funktionalisierung von Pyranosen mit unterschiedlichen Schutzgruppen konzentrieren. Höhere Selektivitäten wären möglicherweise durch die Nachahmung der Topographie von Terpenen möglich. Da die Kohlenhydrate zahlreiche funktionelle Gruppen besitzen, können durch Modifikation der einzelnen Positionen die Kriterien für eine sterische Abschirmung genauestens untersucht werden. Neben der *Michael*-

Addition bieten sich hier auch Cyclopropanierungen²⁷⁷ und *Diels-Alder*-Reaktionen als Forschungsgebiet an.

Über eine Untersuchung der Folgereaktion der *Michael*-Addition von Lithiumenolaten an α,β -ungesättigte Carbenkomplexe wäre eine stereoselektive Synthese von Lactonanaloga möglich (Abb. D 14). Diese könnten über den *Michael*-Akzeptor auch kohlenhydratfunktionalisiert werden.

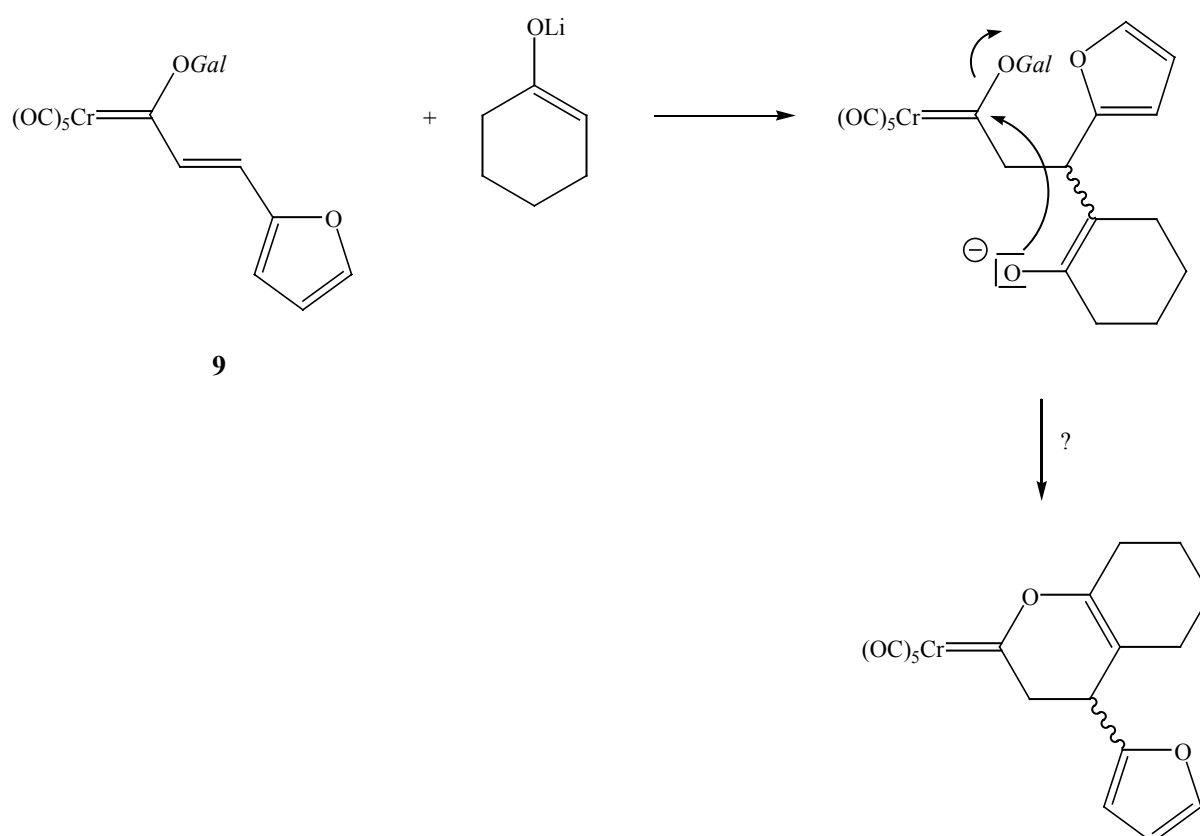


Abb. D 14: Beispiel für die Bildung eines Lactonanalogons als Folge eine 1,4-Addition eines Lithiumenolats

Auch bietet es sich an, Xylale oder Arabinale in Form von Lithiumorganyle als *Michael*-Donoren einzusetzen. Auf diese Weise würde der Zugang zu Disacchariden eröffnet, bei denen der eine Kohlenhydratrest *O*- und der andere *C*-glycosidisch gebunden wäre.

²⁷⁷ a) J. Barluenga, P.L. Bernad, Jr., J. M. Concellón, *Tetrahedron Letters* **1995**, 36, 3937; b) J. Barluenga, P.L. Bernad, Jr., J.M. Concellón, A. Piñera-Nicolás, S. García-Granda, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 6870.

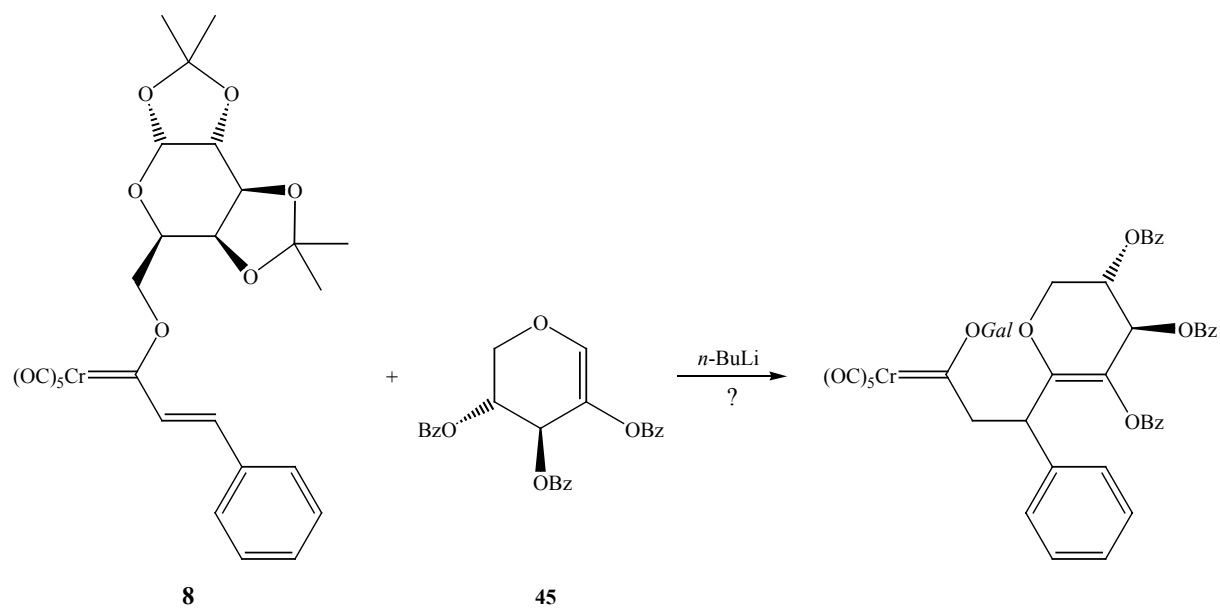


Abb. D 15: Mögliche Darstellung eines Disaccharids via 1,4-Addition

Vorarbeiten wurden auf diesem Gebiet bereits im Rahmen dieser Arbeit geleistet. So ist die Synthese der 1,5-Anhydro-2,3,4-tri-*O*-benzoyl-D- und -L-threo-pent-1-enitole bereits gelungen. Einen Überblick über die Syntheseroute gibt am Beispiel der L-Xylopyranose Abb. D 16.

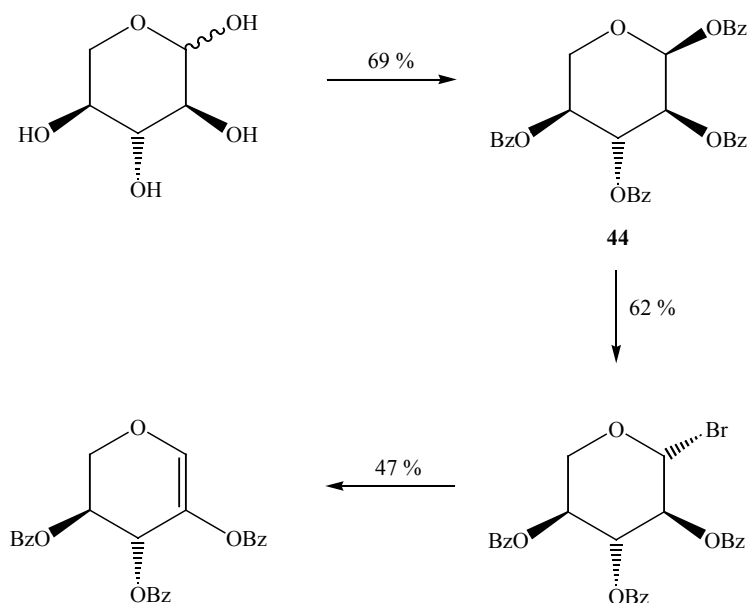


Abb. D 16: Überblick über die Syntheseroute des L-Xylals

Von der 1,2,3,4-Tetra-*O*-benzoyl- β -L-xylopyranose **44** und dem Xyloseen-(1,2)-tribenzoat **45** konnte zusätzlich eine Röntgenstruktur erhalten werden (siehe Anhang F).

Durch den erfolgreichen Einsatz von Alkoxy(methyl)carbenkomplexe als *Michael*-Donoren bietet sich ihre 1,4-Addition an α,β -ungesättigte Disaccharide an. Auf diese Weise werden disaccharidfunktionalisierte *Fischer*-Carbenkomplexe erhalten, in denen beide Kohlenhydratreste *C*-glycosidisch gebunden sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurde schon die Möglichkeit untersucht, den Pentacarbonyl[methyl(methoxy)]carbenchrom(0)-Komplex **15** mit dem disaccharidfunktionalisierten Propenon **46** in Form einer *Michael*-Addition umzusetzen (Abb. D 17).

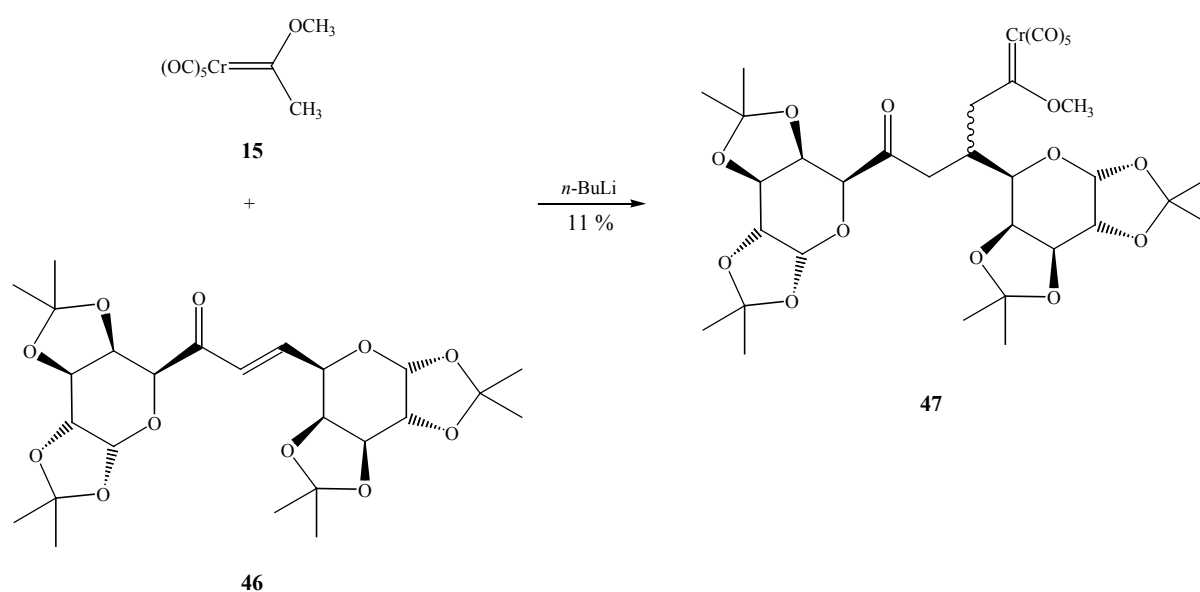


Abb. D 17: Synthese eines disaccharidfunktionalisierten *Fischer*-Carbenkomplexes via *Michael*-Addition

Zwar konnte das 1,4-Addukt **47** mit ungefähr 11 % Ausbeute isoliert werden, eine eindeutige Charakterisierung der Verbindung gelang jedoch nicht. So erwies sich die säulenchromatographische Trennung von Edukt und Produkt aufgrund der beiden Kohlenhydratreste, welche die Polarität der Verbindungen maßgeblich beeinflussen, als sehr schwierig.

Ein weiteres Forschungsgebiet, welches im Rahmen dieser Arbeit über die versuchte 1,4-Addition von Lithiumamiden nur gestreift wurde, ist die Synthese kohlenhydratfunktionalisierter Aminosäuren und Peptide. Speziell Aminosäuren auf Kohlenhydratbasis spielen beim Design neuartiger Peptidomimetika eine zunehmend wichtige Rolle.²⁰⁹ Dies beruht darauf, dass zahlreiche Peptide von potentiell therapeutischem Interesse

eine geringe orale biologische Verfügbarkeit aufgrund ihrer metabolisch labilen Amidbindungen aufweisen. Wird das Amidrückgrad durch ein Kohlenhydrat ersetzt, so wird die Resistenz gegenüber enzymatischer Hydrolyse erhöht. Das Design nicht-peptidischer Peptidomimetika wurde schon 1980 von *P.S. Farmer* vorhergesagt.²⁷⁸

Eine wichtige Rolle bei der Synthese von Aminosäuren spielen effektive asymmetrische Verfahren, da zumeist nur eins der möglichen Enantiomere von Interesse ist.

Obwohl der Zugang zu β -Aminosäuren über die 1,4-Addition von homochiralen Lithiumamiden nicht gelungen ist, könnte dies vielleicht über die *Michael*-Addition von Magnesiumamiden ermöglicht werden. Die erste asymmetrische *Michael*-Addition von homochiralen Magnesiumamiden an α,β -ungesättigte Ester wurde 1994 von *S.G. Davies* publiziert (Abb. D 18).²⁷⁹

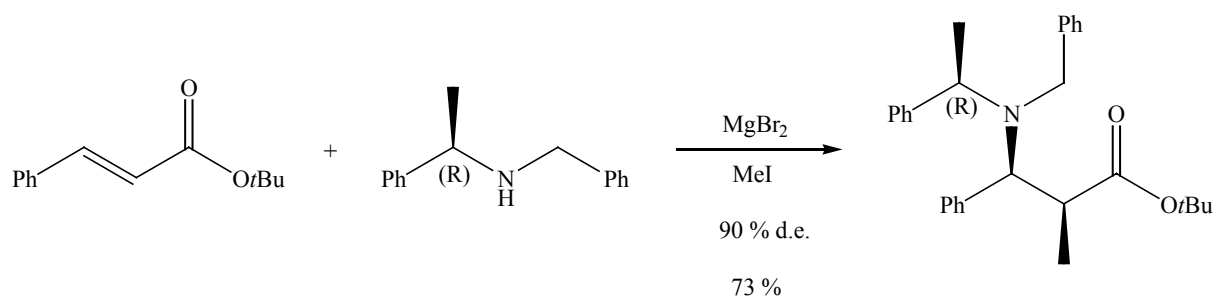


Abb. D 18: Beispiel für die 1,4-Addition eines Magnesiumamids an den *tert.*-Butylzimtsäureester

Die Synthese von kohlenhydratfunktionalisierten α -Aminosäureestern könnte sich über die *Hegedus*-Chemie²⁸⁰ eröffnen (Abb. D 19). Dabei könnte der Kohlenhydratrest sowohl über die Amino- als auch über die Alkoholfunktion eingebracht werden.

²⁷⁸ P.S. Farmer in *Drug design*, E.J. Ariens (Ed.) Academic Press, New York, **1980**, 10, 119.

²⁷⁹ M.E. Bunnage, S.G. Davies, C.J. Goodwin, I.A.S. Walters, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, 5, 35.

²⁸⁰ L.S. Hegedus, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 299.

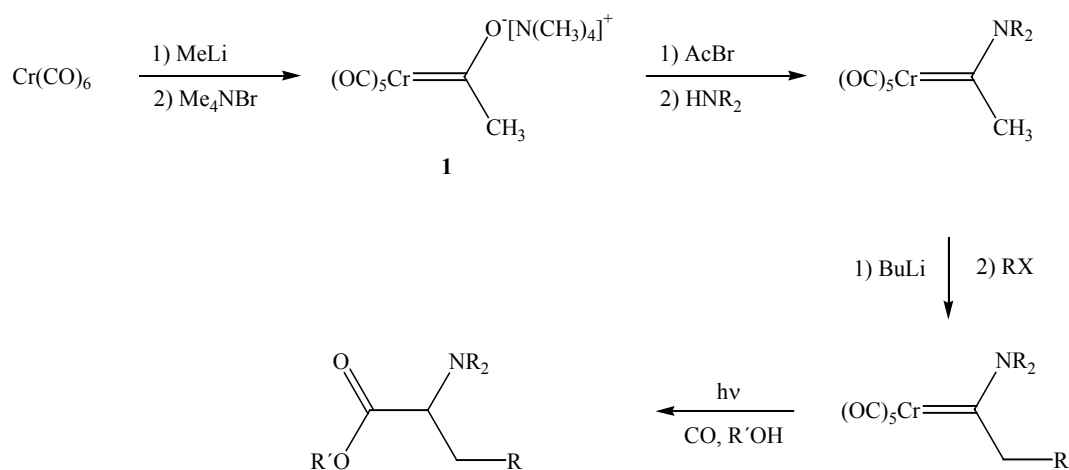


Abb. D 19: Synthese von α -Aminosäureestern mittels Chromcarbenkomplexe

Der Nachteil, dass der in dieser Arbeit verwendete Galactosealdehyd bei der einstufigen Prozessführung der Aldolreaktion nur das Additionsprodukt liefert, könnte für die Synthese von γ -Hydroxy- α -aminosäuren, den sogenannten Homoserinen genutzt werden. Durch anschließende Photolyse erhielt man daraus kohlenhydratfunktionalisierte α -Aminobutyrolactone (Abb. D 20). α -Aminobutyrolactone wurden in einer Vielzahl biologisch aktiver Peptide gefunden.

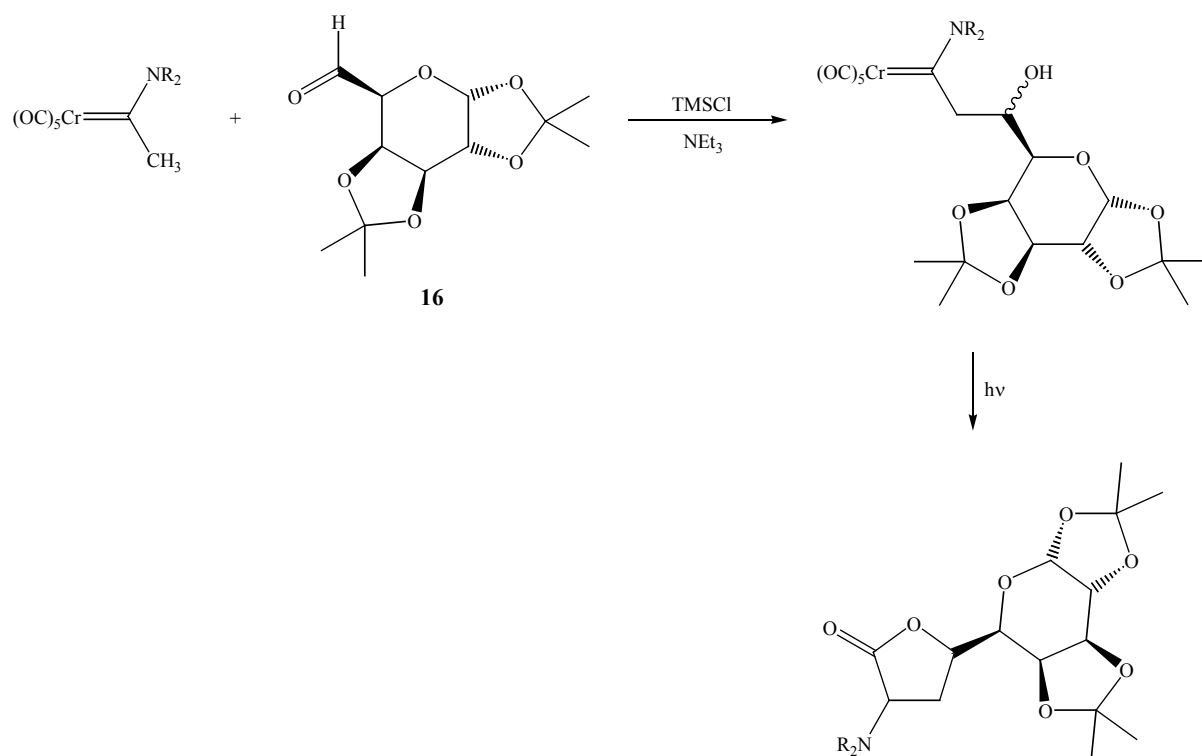


Abb. D 20: Synthese von γ -Hydroxy- α -aminosäuren und α -Aminobutyrolactonen mittels Chromcarbenkomplexe

Neben den stereochemischen Aspekten sollte jedoch nicht die Verwendung der hier synthetisierten Verbindungen in der organischen Chemie und der Naturstoffsynthese vernachlässigt werden. Die Übergangsmetallkomplexe sind isolobal zu den entsprechenden Carbonsäureestern und können deshalb als metallorganische Analoga oder Mimetika betrachtet werden. Von diesem Gesichtspunkt aus sind die kohlenhydratfunktionalisierten Methylcarbenkomplexe mit einer Acetylschätzung von Kohlenhydraten zu vergleichen. Ein Beispiel hierfür ist das Disaccharid des Antitumormittels Saponin OSW-1 (Abb. D 21).²⁸¹ Die Verbindung gehört zu einer Familie von Medikamenten, die aus der Knolle von *Ornithogalum saundersiae*, einer Lilienart, isoliert wurde und in der chinesischen Heilkunde eingesetzt wird.

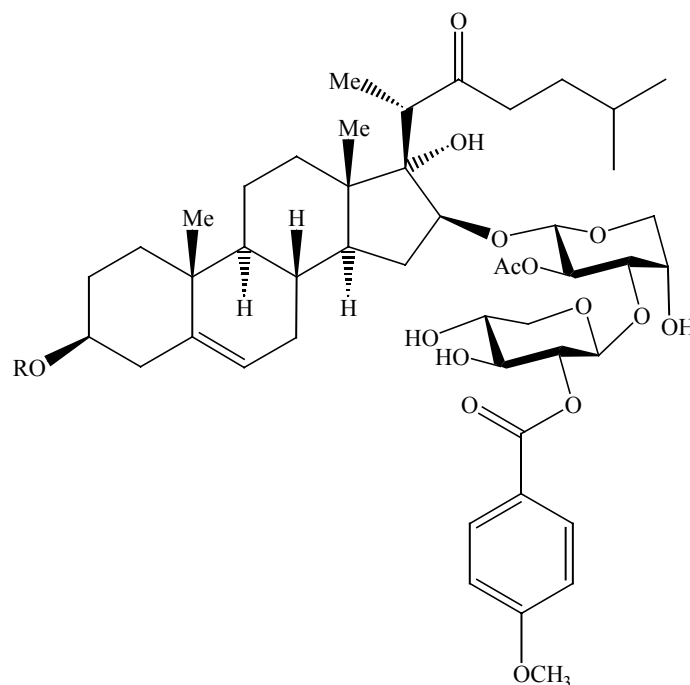


Abb. D 21: Disaccharid des Antitumormittels OSW-1

Das organische Analogon zu den kohlenhydratfunktionalisierten Styrylcarbenkomplexen sind Glycoside, die eine Zimtaldehydeinheit besitzen. In Pflanzenfarbstoffen der Gruppe der Anthocyanine ist dieses Element häufig vertreten. Ein Beispiel hierfür ist der aus der Blüte

²⁸¹ a) S. Kubo, Y. Mimaki, M. Terao, Y. Sashida, T. Nikaido, T. Ohmotot, *Phytochemistry* **1992**, 31, 3969; b) Y. Mimaki, M. Kuroda, A. Kameyama, Y. Sashida, T. Hirano, K. Oka, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1997**, 7, 633; c) S. Deng, B. Yu, Y. Lou, Y. Hui, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 202; d) X. Ma, B. Yu, Y. Hui, D. Xiao, J. Ding, *Cabohydr. Res.* **2000**, 329, 495; e) X. Ma, B. Yu, Y. Hui, Z. Miao, J. Ding, *Cabohydr. Res.* **2001**, 334, 159; f) W. Yu, Z. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3369.

der Orchidee *Sophranitis coccinea* gewonnene Naturstoff, der in der Position 6 einer Glycopyranose einen *para*-Cumarsäuresubstituenten aufweist (Abb. D 22).

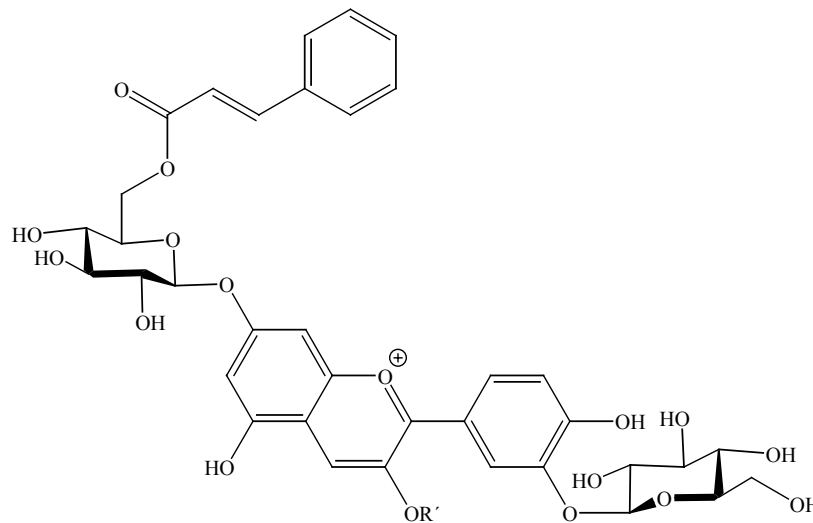


Abb. D 22: Beispiel für ein Anthocyanin

Ähnliche Glycosideinheiten an Flavonoid-Gerüsten besitzen interessante biologische Aktivität im Metabolismus.²⁸² Acetoside enthalten ebenfalls Cumarsäure-Aglycons an Disacchariden und besitzen antimikrobische und sedative Aktivität bei Beschädigungen von Bäumen.²⁸³

²⁸² E. Fattorusso, V. Lanzotti, O. Tagliatalata-Scafati, C. Ciala, *Phytochemistry* **2001**, 57, 565.

²⁸³ a) L. Birkofer, C. Kaiser, U.Z. Thomas, *Z. Naturforsch.* **1968**, 23b, 1051; b) T. Kawada, R. Asano, S. Hayashida, T. Sakuno, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 9268.

E. Experimenteller Teil

1. Allgemeine Arbeitstechniken

Alle metallorganischen Reaktionen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss mit Argon als Inertgas und im Vakuum ausgeheizten Schlenkrohren durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach einem Standardverfahren destilliert, getrocknet, mit Argon gesättigt und unter Argon-Atmosphäre über Molsieb 4 Å aufbewahrt. Dabei wurden Dichlormethan und *tert.*-Butylmethylether über Calciumhydrid, Diethylether und Petrolether (40/60) über Lithiumaluminiumhydrid getrocknet. Das über Natrium getrocknete Tetrahydrofuran wurde stets direkt in das Reaktionsgefäß destilliert. Das für die isopropylidengeschützten Kohlenhydrate verwendete Aceton wurde entgast und über Calciumchlorid gelagert, Triethylamin wurde über Kaliumhydroxid getrocknet und mit Argon gesättigt. CDCl₃ und C₆D₆ wurden durch drei Entgasungszyklen („freeze, pump and thaw“) mit Argon gesättigt.

2. Chromatographische Verfahren

2.1 Dünnschichtchromatographie

Für die Dünnschichtchromatographie wurden Karten aus Kieselgel auf Alufolie der Firma *Merck* (Typ 60 F₂₅₄) verwendet. Die Detektion der Verbindungen erfolgte durch UV-Licht und anschließende Behandlung mit einem Oxidationsreagenzien-Gemisch aus 6 % Schwefelsäure, 94 % Wasser, Molybdätosphorsäure und Cer(IV)sulfat. Zur Identifizierung von Kohlenhydraten wurde als Sprühreagens eine Mischung aus Schwefelsäure, Ethanol und Essigsäure (20:30:50) verwendet.

2.2 Säulenchromatographie

Alle metallorganischen Verbindungen wurden unter Inertgasbedingungen in kühlbaren Säulen chromatographiert. Als stationäre Phase diente einerseits Kieselgel der Firma *Merck* vom Typ 60 (Korngröße 0.063-0.200 mm), welches vor Verwendung mehrere Male im Ölpumpenvakuum entgast und unter Argon aufbewahrt wurde. Andererseits wurde Kieselgel der Firma *Macherey-Nagel* vom Typ 60 (Korngröße 0.015-0.025 mm) eingesetzt, welches jeweils vor der Chromatographie in der Säule entgast wurde.

2.3 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Die analytische Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) wurde an Systemen der Firma *Knauer* durchgeführt, welche über eine *Knauer* ChromGate Software Version 2.8 gesteuert werden und folgendermaßen aufgebaut sind:

2.3.1 Analytisches System

Firma *Knauer* „*Wellchrom-Serie*“

Pumpe K-1001 mit Solvent-Organizer K-1500

Vier-Kanal Online Degasser

Externe, dynamische Mischkammer

Manuelles Injektionsventil (6 Port) A0258

UV-Detektor K-2600

Es wurde eine Säule der Handelsbezeichnung *Knauer Eurospher 100 Si*, 250 mm x 4 mm mit integrierter Vorsäule und Säulenmaterial der Korngröße 5 µm verwendet.

2.3.2 Präparatives System

Firma *Knauer* „*Wellchrom-Serie*“

Zwei Pumpen K-501

Externe, dynamische Mischkammer

Manuelles Injektionsventil (6 Port) A0258

Variabler UV-Wavelength-Detektor

Es wurde eine Säule der Handelsbezeichnung *Knauer Eurospher 100 Si*, 250 mm x 16 mm mit einer Vorsäule, 30 mm x 16 mm, und Säulenmaterial der Korngröße 5 µm verwendet. Die verwendeten Laufmittel hatten entweder HPLC-grade- oder p.A.-Reinheit und wurden im Ultraschallbad entgast.

3. Analytik

3.1 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden in Lösung an einem *Nicolet Magna 550* FT-IR-Spektrometer in Natriumchlorid-Küvetten gemessen. Die zur Charakterisierung der Banden, deren Lage in cm^{-1} angegeben ist, verwendeten Abkürzungen sind im Folgenden aufgelistet:

m	mittel (middle)
sh	Schulter (shoulder)
vs	sehr stark (very strong)

3.2 NMR-Spektroskopie

Alle ^1H -, ^{13}C - und DEPT 135-Messungen wurden bei Raumtemperatur an Spektrometern des Typs AM 250, DPX 300, AM 400, DPX 400, AMX 500 und DRX 500 der Firma *Bruker* durchgeführt. Die HH-COSY- und CH-COSY-Experimente wurden an den DRX 500- und AMX 500-Spektrometern vorgenommen. Die Kalibrierung erfolgte anhand von undeuterten Lösungsmittelanteilen. Die chemische Verschiebung wird in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben. Zur Charakterisierung der Signalmultiplizitäten wurden die folgenden Abkürzungen verwendet:

s	Singulett
d	Dublett
dd	Dublett von Dubletts, etc.
m	Multiplett
pquin	Pseudoquintett
pt	Pseudotriplett

psex	Pseudosextett
br	breit

3.3 Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden in der Zentralanalytik der Chemischen Institute der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität* Bonn aufgenommen. Abhängig von der molaren Masse wurden Elektronenstoßionisationsspektren (EI-MS) mit einem MS 50 (70 eV) der Firma *Kratos* oder Positiv-Ionen Fast Atom Bombardement-Experimente (FAB) mit dem Gerät Concept 1H der Firma *Kratos* aufgenommen. Als Matrix wurde *meta*-Nitrobenzylalkohol (mNBA) verwendet. Bei allen Spektren wurden die relativen Intensitäten in Prozent bezugnehmend auf den Basispeak angegeben.

3.4 Elementaranalyse

Die Verbrennungsanalysen wurden in der Mikroanalytischen Abteilung der Chemischen Institute der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität* Bonn an einem Gerät des Typs *Vario EL* der Firma *Analysensysteme GmbH* durchgeführt.

3.5 Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen wurden in der Röntgenographischen Abteilung der Chemischen Institute der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität* Bonn an einem Gerät vom Typ *Kappa CCD* der Firma *Enraf-Nonius* durchgeführt. Alle näheren Angaben zum Aufnahmeverfahren sind im Zusammenhang mit den Daten im Kapitel F.2 aufgeführt.

4. Synthesevorschriften und Identifizierung der beschriebenen Verbindungen

4.1 Synthese literaturbekannter Verbindungen

Tetramethylammonium-(pentacarbonyl)[acyl]chromat(-I)²⁸⁴ **1**

1,2:3,4-Di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranose²⁸⁵ **2**

2,3:5,6-Di-*O*-isopropyliden- α/β -D-mannofuranose²⁸⁶ **3**

2,3,4,6-Tetra-*O*-benzyl- α -D-glucopyranose²⁸⁷ **4**

Pentacarbonyl[methyl(methoxy)]carbenchrom(0)²⁸⁸ **15**

1,2:3,4-Di-*O*-isopropyliden- α -D-galactohexadialdo-1,5-pyranose^{289,290} **16**

Pentacarbonyl[1'-(methoxy)-(E)-3'-phenyl-2'-propenyliden]chrom(0)^{35b} **37**

Pentacarbonyl[1'-(methoxy)-(E)-3'-phenyl-2'-propenyliden]wolfram(0)²⁹¹ **38**

6-Desoxy-6-*C*-[7-desoxy-1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galacto-heptopyranos-6-ulose-7(E)-yliden]-1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranose²⁹² **46**

²⁸⁴ In Abänderung von a) E.O. Fischer, A. Maasböl, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2445; b) E.O. Fischer, T. Selmayr, F.R. Freiö, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2574; c) B.C. Söderberg, D.C. York, E.A. Harriston, H.J. Caprara, A. H. Fury, *Organometallics* **1995**, *14*, 3712.

²⁸⁵ a) H. Ohle, G. Berend, *Chem. Ber.* **1925**, *58*, 2585; b) K.P. Link, H.M. Sell, *Biochem. Preparations* **1953**, *3*, 75; c) R.S. Tipson in: R.L. Whistler, M.L. Wolfram, *Methods in Carbohydrate Chemistry, Vol.II*, Academic Press Inc., New York, **1963**, 247; d) O.T. Schmidt in: R.L. Whistler, M.L. Wolfram, *Methods in Carbohydrate Chemistry, Vol.II*, Academic Press Inc., New York, **1963**, 324; e) D. Horton, M. Nakadate, J.M.J. Trochnet, *Carbohydr. Res.* **1968**, *7*, 56.

²⁸⁶ a) K. Freudenberg, R.M. Hixon, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1923**, *56*, 2119; b) K. Freudenberg, A. Wolf, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1925**, *58*, 300; c) K. Freudenberg, A. Wolf, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1927**, *60*, 232; d) O.T. Schmidt in: R.L. Whistler, M.L. Wolfram, *Methods in Carbohydrate Chemistry, Vol.II*, Academic Press Inc., New York, **1963**, 319.

²⁸⁷ a) O.T. Schmidt, T. Auer, H. Schmadel, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 556; b) M.E. Tate, C.T. Bishop, *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 1801.

²⁸⁸ a) E.O. Fischer, A. Maasböl, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2445; b) E. Moser, E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *13*, 209; c) B.C. Söderberg, L.S. Hegedus, M.A. Sierra, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4363.

²⁸⁹ a) D.H. Hollenberg, R.S. Klein, J.J. Fox, *Carbohydr. Res.* **1978**, *67*, 491; b) S. Hanessian, A. Ugolini, *Carbohydr. Res.* **1984**, *130*, 261.

²⁹⁰ R.E. Arrick, D.C. Baker, D. Horton, *Carbohydr. Res.* **1973**, *26*, 441.

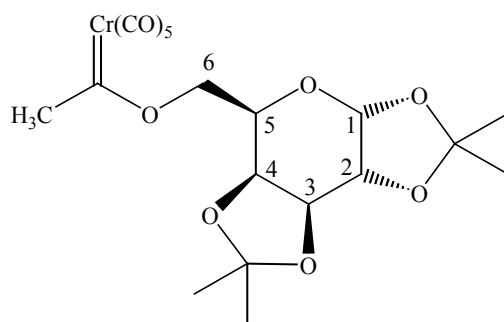
²⁹¹ J. Barluenga, M. Thomás, A. Ballesteros, J. Santamaría, F. López-Ortiz, R.J. Carbajo, S. García-Granda, P. Pertierra, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 88.

²⁹² S. Jarosz, D. Mootoo, B. Fraser-Reid, *Carbohydr. Res.* **1986**, *147*, 59.

4.2 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der kohlenhydratfunktionalisierten Methylcarbenkomplexe

In einem kühlbaren Schlenk löst man 10 mmol Tetramethylammonium(pentacarbonyl)-[acyl]chromat(-I) **1** in 100 ml Methylenchlorid und kühlt die gelbe Suspension auf $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ab. Bei dieser Temperatur tropft man äquimolare Mengen an Acetylbromid zu. Die Lösung färbt sich nach wenigen Minuten dunkelrot und nach einer halben Stunde können die IR-Banden des Tetramethylammonium(acyl)chromats **1** (2030.8 , 1949.6 und 1895.9 cm^{-1}) nicht mehr detektiert werden. Statt dessen treten die Banden des intermediären Acyloxy(methyl)carbenkomplexes **1a** (2073.1 und 1961.4 cm^{-1}) auf. Nun versetzt man die Lösung tropfenweise mit 1.5 Äquivalenten des in Methylenchlorid gelösten „Zuckeralkohols“ (**2 bis 4**) und rührt das Gemisch zwölf Stunden bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, wobei sich die Lösung von dunkelrot nach orange-rot verfärbt. Anschließend wird das Lösungsmittel bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Ölpumpenvakuum entfernt. Der orange-braune Rückstand wird bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ säulenchromatographisch mit Dichlormethan an Kieselgel gereinigt. Als Produkt erhält man ein oranges Öl. Der Galactose-funktionalisierte Methylcarbenkomplex **5** kristallisiert aus einer Diethylether/Cyclohexan-Lösung in Form oranger orthorhombischer Kristalle aus.

4.2.1 Pentacarbonyl[(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)(methyl)carben]chrom(0) **5**



Summenformel	$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{CrO}_{11}$
Molmasse	478.0567 g/mol
Ausbeute	4.22 g, 8.82 mmol, 88 %
DC	$R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.78$

IR (PE): $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (cm^{-1}) = 2065 (m, A_1^1), 1986 (sh, B), 1962 (vs, E), 1944 (vs, A_1^2).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ = 1.14 (s, 3 H, CH_3), 1.23 (s, 3 H, CH_3), 1.54 (s, 3 H, CH_3), 1.55 (s, 3 H, CH_3), 2.48 (br, s, 3 H, CH_3), 4.09 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, H-4), 4.24 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, H-2), 4.42 (t, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, H-5), 4.57 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, H-3), 4.82 (s, br, 2 H, H-6a und H-6b), 5.50 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ = 24.3, 24.8, 26.0 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 47.5 (br, CH_3), 66.7 (C-5), 70.7, 71.1, 71.1 (C-2, C-3, C-4), 78.5 (br, C-6), 96.6 (C-1), 108.9, 109.9 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), 216.8 (*cis*-CO), 224.0 (*trans*-CO), 359.5 (Cr=C).

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 478.1 (14.6) [M^+], 463.0 (18.2) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 435.1 (21.8) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 394.1 (32.7) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 366.1 (50.9) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$], 351.1 (7.3) [$\text{M}^+ - 4\text{CO} - \text{CH}_3$], 338.1 (100) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 323.1 (49.1) [$\text{M}^+ - 5\text{CO} - \text{CH}_3$], 296.1 (70.9) [$\text{M}^+ - 5\text{CO} - \text{C}_3\text{H}_7$], 287.1 (27.3) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5$], 252.0 (12.7) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - 3\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_5$], 245.1 (27.3) [$\text{Gal}^+ - \text{CH}_3$], 81.1 (50.9) [CrCO^+], 59.1 (45.5) [$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^+$].

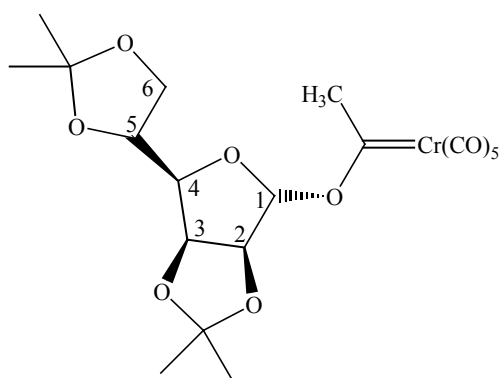
HR-MS gef.: 478.0564 für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{CrO}_{11}$ [M^+]

ber.: 478.0567

EA gef.: C 47.30, H 4.72 für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{CrO}_{11}$

ber.: C 47.71, H 4.64

4.2.2 Pentacarbonyl[(2,3:5,6-di-*O*-isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)(methyl)-carben]chrom(0) 6



Summenformel	$C_{19}H_{22}CrO_{11}$
Molmasse	478.0567 g/mol
Ausbeute	1.23 g, 2.58 mmol, 26 %
DC	$R_f(CH_2Cl_2) = 0.76$

IR (PE): $\bar{\nu}_{CO}$ (cm^{-1}) = 2065 (m, A_1^1), 1986 (sh, B), 1962 (vs, E), 1946 (vs, A_1^2).

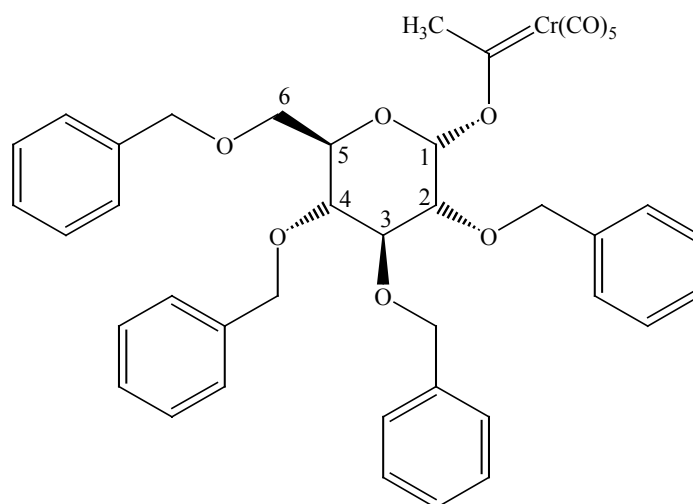
1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 1.18 (s, 3 H, CH_3), 1.36 (s, 3 H, CH_3), 1.42 (s, 3 H, CH_3), 1.47 (s, 3 H, CH_3), 2.66 (s, 3 H, CH_3), 4.05 (d, 2 H, $^3J_{HH} = 5.8$ Hz, H-6a und H-6b), 4.23 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, $^3J_{HH} = 3.3$ Hz, H-4), 4.49 (dt, 1 H, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, $^3J_{HH} = 5.8$ Hz, $^3J_{HH} = 5.8$ Hz, H-5), 4.57 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 5.7$ Hz, $^3J_{HH} = 3.3$ Hz, H-3), 4.76 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 5.7$ Hz, H-2), 6.09 (s, 1 H, H-1).

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 24.5, 25.5, 25.9, 26.8 ($C(CH_3)_2$), 46.9 (CH_3), 66.8 (C-6), 72.9 (C-5), 79.6 (C-3), 84.1 (C-4), 85.4 (C-2), 109.3 ($\underline{C}(CH_3)_2$), 110.3 (C-1), 113.4 ($\underline{C}(CH_3)_2$), 216.5 (*cis*-CO), 224.2 (*trans*-CO), 363.4 (Cr=C).

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 478.2 (1.8) [M^+], 463.1 (3.6) [$M^+ - CH_3$], 435.1 (2.7) [$M^+ - C_3H_7$], 394.2 (5.4) [$M^+ - 3CO$], 366.2 (7.3) [$M^+ - 4CO$], 351.1 (3.6) [$M^+ - 4CO - CH_3$], 338.1 (10.0) [$M^+ - 5CO$], 323.1 (4.6) [$M^+ - 5CO - CH_3$], 287.2 (76.4) [$M^+ - Cr(CO)_5$], 259.2 (3.6) [Man^+], 243.2 (10.9) [$C_{12}H_{19}O_5^+$], 220.0 (10.9) [$C_9H_{16}O_6^+$], 101.1 (100) [$C_4H_4O_3^+$], 80.0 (10.0) [$CrCO^+$], 59.2 (12.7) [$C_2H_3O_2^+$].

HR-MS gef.: 478.0578 für $C_{19}H_{22}CrO_{11}$ [M^+]
 ber.: 478.0567

4.2.3 Pentacarbonyl[(2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl- α -D-glucopyranosyloxy)(methyl)carben]-chrom(0) 7



Summenformel	C ₄₁ H ₃₈ CrO ₁₁
Molmasse	758.1819 g/mol
Ausbeute	3.21 g, 2.43 mmol, 24 %
DC	R _f (CH ₂ Cl ₂) = 0.75

IR (PE): $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (cm⁻¹) = 2065 (m, A₁¹), 1986 (sh, B), 1963 (vs, E), 1946 (vs, A₁²).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 2.69 (s, 3 H, CH₃), 3.63 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 10.9 Hz, ³J_{HH} = 1.4 Hz, H-2), 3.65 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 9.4 Hz, ³J_{HH} = 3.4 Hz, H-4), 3.75 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 10.9 Hz, ³J_{HH} = 3.4 Hz, H-3), 4.05 (d, 1 H, ²J_{HH} = 10.2 Hz, CH₂Ph), 4.10 (d, 1 H, ²J_{HH} = 10.2 Hz, CH₂Ph), 4.47 (d, 1 H, ²J_{HH} = 11.8 Hz, CH₂Ph), 4.47 (d, 1 H, ³J_{HH} = 9.4 Hz, H-5), 4.48 (d, 1 H, ²J_{HH} = 12.2 Hz, CH₂Ph), 4.50 (d, 1 H, ²J_{HH} = 12.2 Hz, CH₂Ph), 4.71 (d, 1 H, ²J_{HH} = 11.8 Hz, CH₂Ph), 4.78 (d, 1 H, ²J_{HH} = 11.3 Hz, CH₂Ph), 5.01 (d, 1 H, ²J_{HH} = 14.9 Hz, H-6a/H-6b), 5.05 (d, 1 H, ²J_{HH} = 14.9 Hz, H-6a/H-6b), 5.08 (d, 1 H, ³J_{HH} = 11.3 Hz, CH₂Ph), 5.96 (s, br, 1 H, H-1), 7.14 – 7.42 (m, 20 H, ArH).

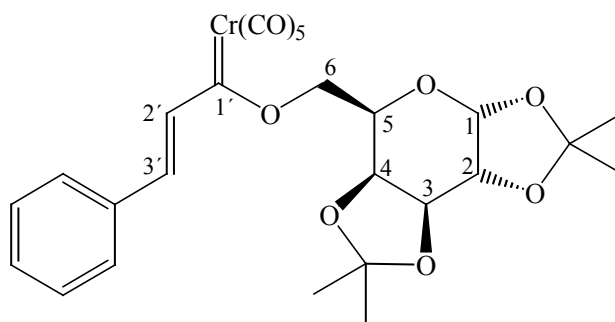
¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 46.4 (br, CH₃), 68.4 (C-6), 73.5, 74.2 (CH₂Ph), 74.7 (*Glu*CH), 75.2, 75.8 (CH₂Ph), 77.2, 80.0, 82.2 (*Glu*CH), 101.3 (br, C-1), 127.7, 127.8, 127.8, 127.8, 127.9, 127.9, 127.9, 128.1, 128.3, 128.5, 128.5, 128.6, 128.7 (ArCH), 138.3, 138.5, 138.8, 139.1 (*ipso*-ArC), 216.7 (*cis*-CO), 224.3 (*trans*-CO), 363.6 (Cr=C).

FAB-MS: m/z (%) = 771.3 (0.1) [$M_{617}^+ + mNBA$], 757.3 (0.5) [$M^+ - H$], 675.2 (1.0) [$M^+ - 3CO$], 646.3 (0.5) [$M^+ - 4CO$], 618.1 (33.3) [$M^+ - 5CO$], 591.1 (1.1) [$M^+ - 5CO - C_2H_3$], 523.2 (19.1) [$GluBn^+$], 431.2 (3.2) [$GluBnO^+ - C_7H_7O - H$], 415.1 (12.7) [$GluBn^+ - C_7H_7O - H$], 325.2 (3.2) [$M^+ - 4CO - 3C_7H_7O$], 271.2 (11.1) [$M^+ - 5CO - 3C_7H_7O - C_2H_2$], 248.0 (3.2) [$(CH_3)(OCH)CCr(CO)_5^+$], 271.0 (4.8) [$(CH)CCr(CO)_5^+$], 181.1 (100) [$C_{10}H_{13}O_3^+$].

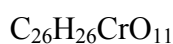
4.3 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der kohlenhydratfunktionalisierten, α,β -ungesättigten Carbenkomplexe mittels Aldolkondensation

In einem Schlenkrohr werden 5 mmol des kohlenhydratfunktionalisierten Methylcarbenkomplexes in 30 ml *tert.*-Butylmethylether gelöst und mit 1.4 Äquivalenten Aldehyd versetzt. Anschließend werden unter Rühren drei Äquivalente Trimethylsilylchlorid und vier Äquivalente Triethylamin hinzugegeben, wodurch sich die zuvor orange Lösung binnen weniger Minuten dunkelrot verfärbt. Nach zwölfstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der schwarz-rote Rückstand wird bei $-5\text{ }^\circ\text{C}$ säulenchromatographisch mit Dichlormethan an Kieselgel gereinigt. Als Produkt erhält man ein rotes Öl. Von dem Galactose-funktionalisierten Chromcarbenkomplex **8** konnten aus Diethylether rote orthorhombische Einkristalle erhalten werden.

4.3.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-(E)-3'-phenyl-2'-propenyliden]chrom(0) **8**



Summenformel



Molmasse

566.0880 g/mol

Ausbeute 2.69 g, 4.75 mmol, 95 %

DC $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.68$

IR (PE): $\bar{\nu}_{\text{CO}}(\text{cm}^{-1}) = 2058(\text{m}, \text{A}_1^1), 1984(\text{sh}, \text{B}), 1959(\text{vs}, \text{E}), 1946(\text{vs}, \text{A}_1^2)$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.36(\text{s}, 3 \text{ H}, \text{CH}_3), 1.37(\text{s}, 3 \text{ H}, \text{CH}_3), 1.48(\text{s}, 3 \text{ H}, \text{CH}_3), 1.55(\text{s}, 3 \text{ H}, \text{CH}_3), 4.39(\text{m}, 1 \text{ H}, \text{H-5}), 4.39(\text{d}, 1 \text{ H}, {}^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}, \text{H-4}), 4.41(\text{dd}, 1 \text{ H}, {}^3J_{\text{HH}} = 5.0 \text{ Hz}, {}^3J_{\text{HH}} = 2.5 \text{ Hz}, \text{H-2}), 4.71(\text{dd}, 1 \text{ H}, {}^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}, {}^3J_{\text{HH}} = 2.5 \text{ Hz}, \text{H-3}), 5.14 - 5.15(\text{m}, 2 \text{ H}, \text{H-6a und H-6b}), 5.62(\text{d}, 1 \text{ H}, {}^3J_{\text{HH}} = 5.0 \text{ Hz}, \text{H-1}), 7.00(\text{d}, 1 \text{ H}, {}^3J_{\text{HH}} = 15.3 \text{ Hz}, \text{H-2}'), 7.35 - 7.43(\text{m}, 3 \text{ H}, \text{meta-ArH und para-ArH}), 7.54 - 7.59(\text{m}, 2 \text{ H}, \text{ortho-ArH}), 7.92(\text{d}, 1 \text{ H}, {}^3J_{\text{HH}} = 15.3 \text{ Hz}, \text{H-3}')$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.4, 24.9, 25.7, 25.9(\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2), 66.7(\text{C-5}), 70.0, 70.4, 70.6(\text{C-2}, \text{C-3}, \text{C-4}), 77.6(\text{C-6}), 96.1(\text{C-1}), 108.9, 109.9(\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2), 129.0(\text{ortho-ArCH}), 129.5(\text{para-ArCH}), 130.9(\text{meta-ArCH}), 134.1(\text{ipso-ArC}), 139.1(\text{C-2}'), 143.4(\text{C-3}'), 216.3(\text{cis-CO}), 224.5(\text{trans-CO}), 331.2(\text{Cr}=\text{C})$.

EI-MS (70 eV): $m/z(\%) = 566.1(2.9) [\text{M}^+], 551.1(5.3) [\text{M}^+ - \text{CH}_3], 523.1(0.9) [\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7], 495.1(0.9) [\text{M}^+ - \text{CO} - \text{C}_3\text{H}_7], 482.1(1.6) [\text{M}^+ - 3\text{CO}], 454.1(8.4) [\text{M}^+ - 4\text{CO}], 426.1(100) [\text{M}^+ - 5\text{CO}], 411.1(7.3) [\text{M}^+ - 5\text{CO} - \text{CH}_3], 375.2(9.1) [\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5], 252.0(23.6) [\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - 3\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_5], 245.1(58.2) [\text{Gal}^+ - \text{CH}_3], 219.9(69.1) [(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{CO}^+], 107.9(46.4) [\text{Cr}(\text{CO})_2^+], 80.0(41.8) [\text{CrCO}^+], 59.1(9.1) [\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^+], 52.0(30.9) [\text{C}_4\text{H}_4^+]$.

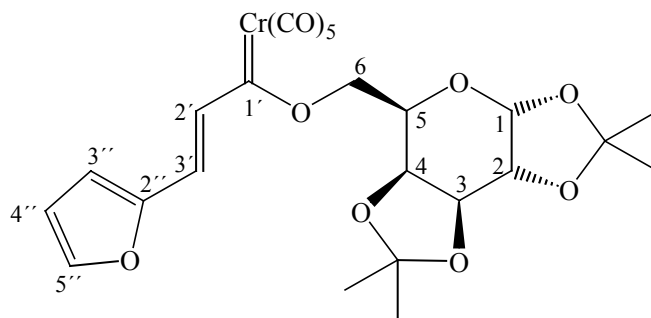
HR-MS gef.: 566.0878 für $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{CrO}_{11} [\text{M}^+]$

ber.: 566.0880

EA gef.: C 55.31, H 4.83 für $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{CrO}_{11}$

ber.: C 55.13, H 4.63

4.3.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-(E)-3'-(2''-furyl)-2'-propenyliden]chrom(0) 9



Summenformel	$C_{24}H_{24}CrO_{12}$
Molmasse	556.0673 g/mol
Ausbeute	2.53 g, 4.54 mmol, 91 %
DC	R_f (CH_2Cl_2) = 0.67

IR (PE): $\bar{\nu}_{CO}$ (cm^{-1}) = 2058 (m, A_1^1), 1984 (sh, B), 1959 (vs, E), 1945 (vs, A_1^2).

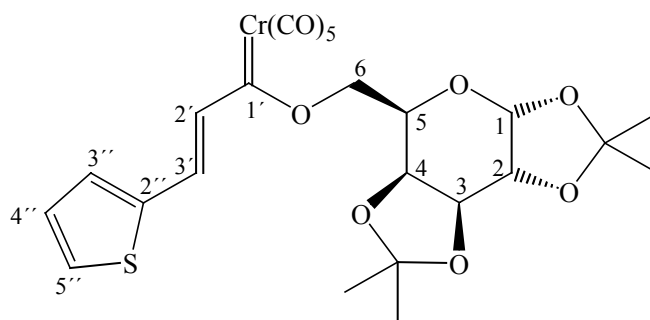
1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 1.10 (s, 3 H, CH_3), 1.22 (s, 3 H, CH_3), 1.50 (s, 3 H, CH_3), 1.56 (s, 3 H, CH_3), 4.13 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, $^3J_{HH} = 1.6$ Hz, H-4), 4.23 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 4.8$ Hz, $^3J_{HH} = 2.4$ Hz, H-2), 4.44 (ddd, 1 H, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, $^3J_{HH} = 3.7$ Hz, $^3J_{HH} = 1.6$ Hz, H-5), 4.56 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, $^3J_{HH} = 2.4$ Hz, H-3), 5.16 (dd, 1 H, $^2J_{HH} = 10.6$ Hz, $^3J_{HH} = 3.7$ Hz, H-6a), 5.34 (dd, 1 H, $^2J_{HH} = 10.6$ Hz, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, H-6b), 5.52 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 4.8$ Hz, H-1), 5.92 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 3.1$ Hz, $^3J_{HH} = 1.7$ Hz, H-4''), 6.28 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 3.1$ Hz, H-3''), 6.88 (s, 1 H, H-5''), 7.04 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 15.0$ Hz, H-2'), 8.06 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 15.0$ Hz, H-3').

^{13}C -NMR (125 MHz, C_6D_6): δ = 24.4, 24.8, 26.0, 26.1 ($C(\underline{C}H_3)_2$), 67.5 (C-5), 70.7, 71.3, 71.3 (C-2, C-3, C-4), 78.3 (C-6), 96.7 (C-1), 108.7, 110.1 ($C(\underline{C}H_3)_2$), 113.1, 118.9, 119.3 (C-3''/C-4''/C-5''), 136.7 (C-2'), 146.3 (C-3'), 151.4 (C-2''), 217.3 (*cis*-CO), 224.8 (*trans*-CO), 329.5 (Cr=C).

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 556.2 (7.3) [M^+], 541.2 (5.5) [$M^+ - CH_3$], 472.1 (3.6) [$M^+ - 3CO$], 444.1 (5.5) [$M^+ - 4CO$], 416.2 (100) [$M^+ - 5CO$], 401.1 (9.1) [$M^+ - 5CO - CH_3$], 365.2 (20.0) [$M^+ - Cr(CO)_5$], 322.2 (3.6) [$M^+ - Cr(CO)_5 - C_3H_7$], 245.1 (18.2) [$Gal^+ - CH_3$], 149.0 (9.1) [$C_9H_9O_2^+$], 121.0 (50.9) [$C_7H_5O_2^+$], 59.1 (5.5) [$C_2H_3O_2^+$].

HR-MS gef.: 556.0676 für $C_{24}H_{24}CrO_{12}$ [M^+]
 ber.: 556.0673

4.3.3 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-(*E*)-3'-(2''-thienyl)-2'-propenyliden]chrom(0) 10



Summenformel $C_{24}H_{24}CrO_{11}S$
Molmasse 572.0444 g/mol
Ausbeute 2.55 g, 4.46 mmol, 89 %
DC R_f (CH_2Cl_2) = 0.62

IR (PE): $\bar{\nu}_{CO}$ (cm^{-1}) = 2058 (m, A_1^1), 1984 (sh, B), 1959 (vs, E), 1945 (vs, A_1^2).

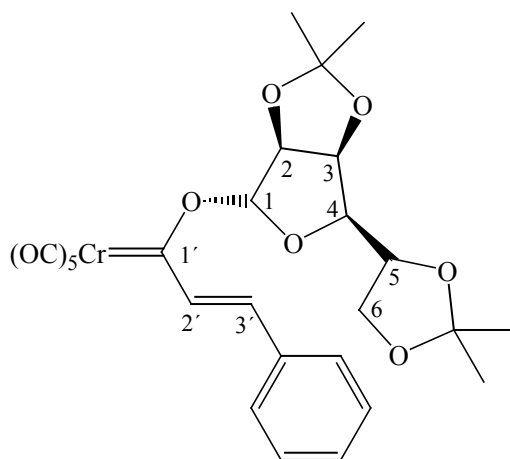
1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 1.14 (s, 3 H, CH_3), 1.25 (s, 3 H, CH_3), 1.54 (s, 3 H, CH_3), 1.59 (s, 3 H, CH_3), 4.16 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, $^3J_{HH} = 1.5$ Hz, H-4), 4.26 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 4.9$ Hz, $^3J_{HH} = 2.3$ Hz, H-2), 4.46 (ddd, 1 H, $^3J_{HH} = 8.2$ Hz, $^3J_{HH} = 3.8$, $^3J_{HH} = 1.5$ Hz, H-5), 4.59 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, $^3J_{HH} = 2.3$ Hz, H-3), 5.13 (dd, 1 H, $^2J_{HH} = 10.6$ Hz, $^3J_{HH} = 3.8$ Hz, H-6a), 5.33 (dd, 1 H, $^2J_{HH} = 10.6$ Hz, $^3J_{HH} = 8.2$ Hz, H-6b), 5.54 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 4.9$ Hz, H-1), 6.61 (pt, 1 H, $^3J_{HH} = 4.7$ Hz, $^3J_{HH} = 3.1$ Hz, H-4''), 6.86 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 4.7$ Hz, H-5''), 7.00 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 3.1$ Hz, H-3''), 7.44 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 15.0$ Hz, H-2'), 7.91 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 15.0$ Hz, H-3').

^{13}C -NMR (125 MHz, C_6D_6): δ = 24.4, 24.8, 26.1, 26.1 ($C(\underline{CH}_3)_2$), 67.4 (C-5), 70.8, 71.3, 71.3 (C-2, C-3, C-4), 78.3 (C-6), 96.7 (C-1), 108.7, 110.1 ($C(\underline{CH}_3)_2$), 127.8, 128.8, 130.8 (C-3''/C-4''/C-5''), 134.0 (C-2'), 138.2 (C-3'), 140.3 (C-2''), 217.3 (*cis*-CO), 224.7 (*trans*-CO), 329.1 (Cr=C).

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 572.3 (12.7) $[M^+]$, 557.2 (10.9) $[M^+ - CH_3]$, 488.2 (3.6) $[M^+ - 3CO]$, 460.2 (7.3) $[M^+ - 4CO]$, 432.2 (100) $[M^+ - 5CO]$, 417.2 (7.3) $[M^+ - 5CO - CH_3]$, 381.2 (11.8) $[M^+ - Cr(CO)_5]$, 245.2 (34.5) $[Gal^+ - CH_3]$, 137.1 (38.2) $[C_7H_5SO^+]$, 110.1 (12.7) $[C_6H_5S^+]$, 59.1 (7.3) $[C_2H_3O_2^+]$.

HR-MS gef.: 572.0442 für $C_{24}H_{24}CrO_{11}S$ $[M^+]$
 ber.: 572.0444

4.3.4 Pentacarbonyl[1'-(2,3:5,6-di-*O*-isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-(E)-3'-phenyl-2'-propenyliden]chrom(0) 11



Summenformel $C_{26}H_{26}CrO_{11}$
Molmasse 566.0880 g/mol
Ausbeute 2.38 g, 4.21 mmol, 84 %
DC R_f (CH_2Cl_2) = 0.72

IR (PE): $\bar{\nu}_{CO}$ (cm^{-1}) = 2060 (m, A_1^1), 1988 (sh, B), 1963 (vs, E), 1955 (vs, A_1^2).

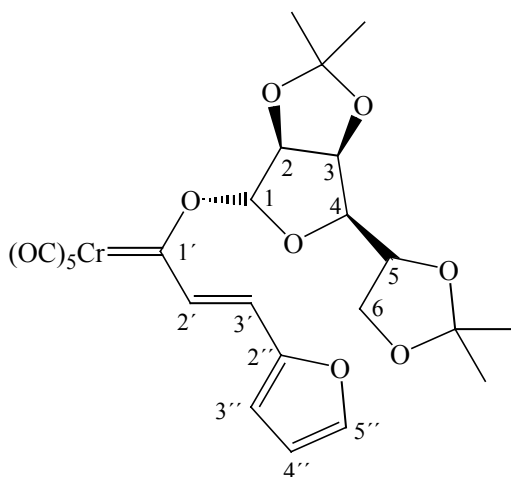
1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 1.19 (s, 3 H, CH_3), 1.39 (s, 3 H, CH_3), 1.48 (s, 3 H, CH_3), 1.51 (s, 3 H, CH_3), 4.14 (dd, 1 H, $^2J_{HH} = 8.9$ Hz, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, H-6a), 4.19 (dd, 1 H, $^2J_{HH} = 8.9$ Hz, $^3J_{HH} = 5.7$ Hz, H-6b), 4.40 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, $^3J_{HH} = 3.5$ Hz, H-4), 4.63 (ddd, 1 H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, $^3J_{HH} = 5.7$ Hz, H-5), 4.65 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 5.8$ Hz, $^3J_{HH} = 3.5$ Hz, H-3), 4.84 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 5.8$ Hz, H-2), 6.64 (s, 1 H, H-1), 7.06 – 7.12 (m, 3 H, *meta*-ArH und *para*-ArH), 7.29 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 15.3$ Hz, H-2'), 7.39 (s, 1 H, *ortho*-ArH), 7.40 (s, 1 H, *ortho*-ArH), 7.96 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 15.3$ Hz, H-3').

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.6, 25.5, 26.0, 26.8$ ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 67.0 (C-6), 73.2 (C-5), 80.0 (C-3), 84.1 (C-4), 85.7 (C-2), 109.3 (C-1), 111.1, 113.5 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), 129.4 (*ortho*-ArCH), 129.6 (*para*-ArCH), 131.3 (*meta*-ArCH), 134.7 (*ipso*-ArC), 138.2 (C-2'), 139.4 (C-3'), 217.0 (*cis*-CO), 225.3 (*trans*-CO), 335.2 (Cr=C).

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 566.2 (14.5) [M^+], 551.2 (30.9) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 523.2 (12.7) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 495.2 (20.0) [$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{C}_3\text{H}_7$], 482.2 (29.1) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 454.2 (16.4) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$], 426.2 (58.2) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 375.2 (52.7) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5$], 317.1 (40.0) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$], 259.1 (36.4) [Man^+], 245.1 (16.4) [$\text{Man}^+ - \text{CH}_3$], 219.9 (16.4) [$(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{CO}^+$], 201.1 (27.3) [$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_5^+$], 143.1 (1.8) [$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4^+$], 131.1 (100.0) [$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4^+$], 101.1 (36.4) [$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3^+$], 59.1 (5.5) [$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^+$], 52.0 (5.5) [C_4H_4^+].

FAB-MS: m/z (%) = 566.0 (3.0) [M^+], 500.1 (0.6) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{C}_4\text{H}_2$], 482.0 (4.3) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 426.1 (100) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 212.1 (9.5) [$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5^+$], 165.1 (11.1) [$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3^+$].

4.3.5 Pentacarbonyl[1'-(2,3:5,6-di-*O*-isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-(E)-3'-(2''-furyl)-2'-propenyliden]chrom(0) 12



Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{CrO}_{12}$
Molmasse	556.0673 g/mol
Ausbeute	1.92 g, 3.44 mmol, 69 %
DC	$R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.74$

IR (PE): $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (cm^{-1}) = 2060 (m, A_1^1), 1981 (sh, B), 1959 (vs, E), 1952 (vs, A_1^2).

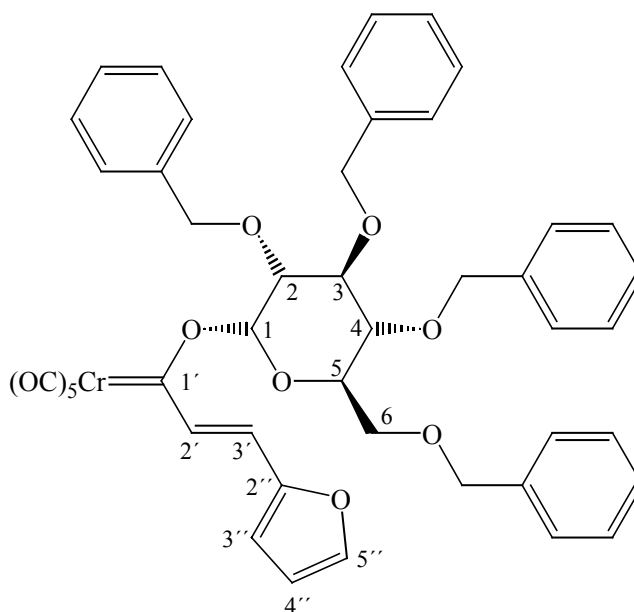
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.19$ (s, 3 H, CH_3), 1.39 (s, 3 H, CH_3), 1.47 (s, 3 H, CH_3), 1.51 (s, 3 H, CH_3), 4.14 (dd, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, H-6a), 4.19 (dd, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, H-6b), 4.35 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, H-4), 4.61 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, H-3), 4.62 (ddd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, H-5), 4.80 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, H-2), 5.96 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, H-4'), 6.32 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, H-3'), 6.66 (s, 1H, H-1), 6.91 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, H-5'), 7.05 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 15.0$ Hz, H-2'), 7.99 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 15.0$ Hz, H-3').

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.6$, 25.5, 26.0, 26.8 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 67.0 (C-6), 73.2 (C-5), 80.0 (C-3), 84.0 (C-4), 85.7 (C-2), 109.3 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), 110.9 (C-1), 113.4 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), 113.4, 119.8, 124.5 (C-3''/C-4''/C-5''), 135.4 (C-2'), 146.7 (C-3'), 151.4 (C-2''), 217.2 (*cis*-CO), 225.4 (*trans*-CO), 331.1 (Cr=C).

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 365.1 (8.1) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5$], 351.1 (9.5) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - \text{CH}_3$], 287.1 (7.5) [$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6^+$], 259.1 (8.5) [Man^+], 245.1 (14.6) [$\text{Man}^+ - \text{CH}_3$], 185.1 (64.4) [$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_6^+$], 121.1 (54.1) [$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^+$], 101.1 (100) [$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3^+$], 59.1 (40.7) [$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^+$].

FAB-MS: m/z (%) = 613.1 (1.6) [$\text{M}_{460}^+ + \text{mNBA}$], 460.0 (10.2) [$\text{M}^+ - 3\text{CH}_3 - \text{C}_4\text{H}_2$], 444.0 (1.9) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$], 416.0 (10.8) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 307.1 (100) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_3\text{H}_3$], 289.0 (52.4) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - 2\text{H}_2\text{O} - \text{C}_3\text{H}_3$], 212.1 (15.9) [$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5^+$], 180.0 (17.5) [$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3^+$], 165.1 (14.3) [$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3^+$].

4.3.6 Pentacarbonyl[1'-(2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl- α -D-glucopyranosyloxy)-(E)-3'-(2''-furyl)-2'-propenyliden]chrom(0) 13



Summenformel	$C_{46}H_{40}CrO_{12}$
Molmasse	836.1925 g/mol
Ausbeute	2.73 g, 3.27 mmol, 65 %
DC	R_f (CH_2Cl_2) = 0.90

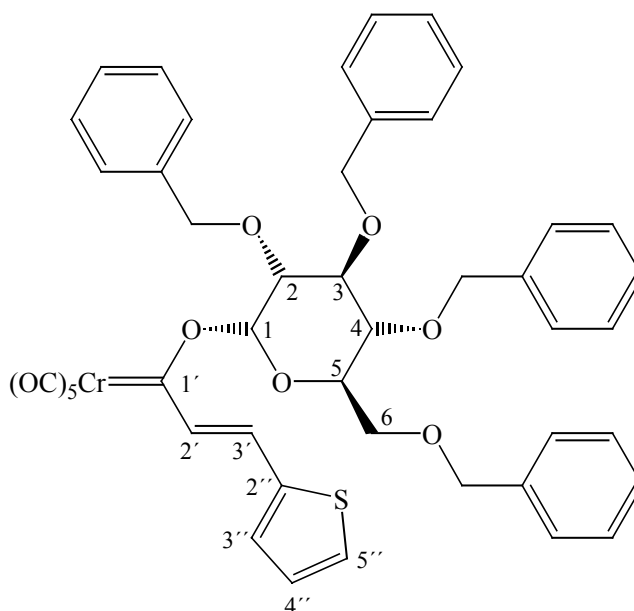
IR (PE): $\bar{\nu}_{CO}$ (cm^{-1}) = 2058 (m, A_1^1), 1984 (sh, B), 1959 (vs, E), 1943 (vs, A_1^2).

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.67 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 11.0$ Hz, $^3J_{HH} = 1.5$ Hz, H-2), 3.79 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 9.7$ Hz, $^3J_{HH} = 3.4$ Hz, H-4), 3.79 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 11.0$ Hz, $^3J_{HH} = 3.4$ Hz, H-3), 4.07 (dt, 1 H, $^3J_{HH} = 9.7$ Hz, $^3J_{HH} = 1.9$ Hz, $^3J_{HH} = 1.9$ Hz, H-5), 4.47 (d, 1 H, $^2J_{HH} = 9.3$ Hz, \underline{CH}_2Ph), 4.49 (d, 1 H, $^2J_{HH} = 9.3$ Hz, \underline{CH}_2Ph), 4.43 (d, 1 H, $^2J_{HH} = 12.1$ Hz, \underline{CH}_2Ph), 4.53 (d, 1 H, $^2J_{HH} = 12.1$ Hz, \underline{CH}_2Ph), 4.58 (d, 1 H, $^2J_{HH} = 11.6$ Hz, \underline{CH}_2Ph), 4.66 (d, 1 H, $^2J_{HH} = 11.6$ Hz, \underline{CH}_2Ph), 4.82 (d, 1 H, $^2J_{HH} = 11.4$ Hz, \underline{CH}_2Ph), 5.05 (d, 1 H, $^2J_{HH} = 15.1$ Hz, H-6a/H-6b), 5.08 (d, 1 H, $^2J_{HH} = 15.1$ Hz, H-6a/H-6b), 5.14 (d, 1 H, $^2J_{HH} = 11.4$ Hz, \underline{CH}_2Ph), 5.94 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 3.4$ Hz, $^3J_{HH} = 1.8$ Hz, H-4''), 6.24 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 3.4$ Hz, H-3''), 6.53 (s, br, 1 H, H-1), 6.92 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 1.8$ Hz, H-5''), 7.11 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 15.0$ Hz, H-2'), 7.18 – 7.31 (m, 12 H, ArH), 7.32 (d, 2 H, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, *ortho*-ArH), 7.36 (d, 2 H, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, *ortho*-ArH), 7.40 (d, 2 H, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, *ortho*-ArH), 7.46 (d, 2 H, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, *ortho*-ArH), 8.18 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 15.0$ Hz, H-3').

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 67.8$ (C-6), 73.4 (*GluCH*), 73.5, 75.3, 75.6 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph}$), 76.9, 79.6, 82.1 (*GluCH*), 101.2 (C-1), 113.4, 119.9, 120.9 (C-3''/C-4''/C-5''), 127.7, 127.8, 127.9, 127.9, 128.3, 128.4, 128.4 (ArCH), 136.1 (C-2'), 137.6, 137.8, 138.0, 138.4 (*ipso*-ArC), 146.5 (C-3'), 151.0 (C-2''), 216.5 (*cis*-CO), 225.2 (*trans*-CO), 332.8 (Cr=C).

FAB-MS: m/z (%) = 836.2 (1.7) [M^+], 696.2 (9.5) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 523.2 (1.6) [*GluBn* $^+$], 415.2 (12.7) [*GluBn* $^+$ - $\text{C}_7\text{H}_7\text{O} - \text{H}$], 212.0 (14.3) [$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5^+$], 181.1 (100) [$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3^+$].

4.3.7 Pentacarbonyl[1'-(2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl- α -D-glucopyranosyloxy)-(E)-3'-(2''-thienyl)-2'-propenyliden]chrom(0) 14



Summenformel	$\text{C}_{46}\text{H}_{40}\text{CrO}_{11}\text{S}$
Molmasse	852.1696 g/mol
Ausbeute	2.57 g, 3.01 mmol, 60 %
DC	R_f (CH_2Cl_2) = 0.90

IR (PE): $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (cm^{-1}) = 2058 (m, A_1^1), 1984 (sh, B), 1961 (vs, E), 1941 (vs, A_1^2).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.67$ (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 11.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, H-2), 3.78 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, H-4), 3.79 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 11.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, H-3), 4.06 (dt, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, H-5), 4.42 (d, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 10.1$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph}$), 4.45 (d, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 10.1$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph}$), 4.49 (d, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 11.5$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph}$), 4.51 (d,

1 H, $^2J_{\text{HH}} = 11.5$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph}$), 4.57 (d, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 11.8$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph}$), 4.67 (d, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 11.8$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph}$), 4.67 (d, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 11.2$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph}$), 5.05 (d, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 15.0$ Hz, H-6a/H-6b), 5.07 (d, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 15.0$ Hz, H-6a/H-6b), 5.15 (d, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 11.2$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph}$), 6.44 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, H-5''), 6.57 (s, br, 1 H, H-1), 6.57 (pt, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, H-4'), 6.90 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, H-3'), 7.17 – 7.28 (m, 12 H, ArH), 7.31 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, *ortho*-ArH), 7.31 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, *ortho*-ArH), 7.33 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, *ortho*-ArH), 7.33 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, *ortho*-ArH), 7.36 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, *ortho*-ArH), 7.36 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, *ortho*-ArH), 7.46 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, *ortho*-ArH), 7.46 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, *ortho*-ArH), 7.64 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 14.9$ Hz, H-2'), 8.02 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 14.9$ Hz, H-3').

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6): $\delta = 68.5$ (C-6), 73.7, 73.8 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph}$), 74.4 (*Glu*CH), 75.3, 75.7 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph}$), 77.4, 80.3, 82.4 (*Glu*CH), 101.6 (C-1), 127.8, 127.8, 127.9, 127.9, 128.0 (ArH), 128.1 (CH), 128.5, 128.6, 128.7 (ArCH), 128.9 (CH), 131.3 (CH), 135.0 (C-2'), 137.7 (C-3'), 138.3, 138.7, 139.0, 139.2 (*ipso*-ArC), 140.3 (C-2''), 217.2 (*cis*-CO), 225.5 (*trans*-CO), 333.0 (C=C).

FAB-MS: m/z (%) = 852.2 (0.3) [M^+], 712.2 (2.9) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 523.2 (1.7) [*GluBn* $^+$], 431.1 (1.9) [*GluBnO* $^+$ - $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}$ - H], 415.2 (8.7) [*GluBn* $^+$ - $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}$ - H], 181.1 (100) [$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3^+$].

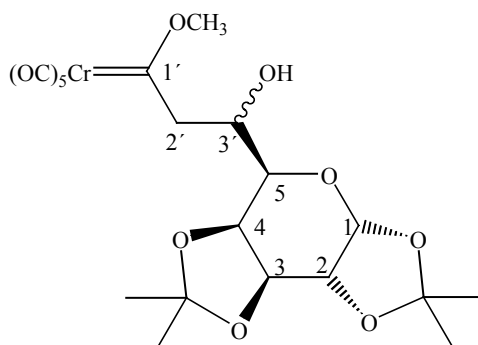
4.4 Vorschrift zur Synthese des Methoxy-5-arabinosylpropenylidenkomplexes mittels Aldolkondensation

In einem Schlenkrohr werden 5 mmol des Pentacarbonyl[methoxy(methyl)carben]chrom(0)-Komplexes **15** in 30 ml *tert.*-Butylmethylether gelöst und mit 1.4 Äquivalenten Galactosealdehyd **16** versetzt. Anschließend werden unter Rühren drei Äquivalente Trimethylsilylchlorid und vier Äquivalente Triethylamin hinzugegeben. Nach zwölfstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der orange-braune Rückstand wird bei -5 °C säulenchromatographisch mit Dichlormethan an Kieselgel gereinigt. Als Produkt erhält man zwei orange Öle. Bei der ersten Fraktion handelt es sich um das Aldoladditionsprodukt **17**, bei der zweiten um das metallfreie Aldolkondensationsprodukt **19**.

Das Aldoladditionsprodukt **17** wird erneut in 30 ml *tert.*-Butylmethylether gelöst und mit drei Äquivalenten Trimethylsilylchlorid und vier Äquivalenten *Hünig*-Base versetzt. Nach

zwölfstündigem Rühren bei Raumtemperatur hat sich die Lösung von orange nach dunkelrot verfärbt. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt und der rot-braune Rückstand bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ säulenchromatographisch mit Dichlormethan an Kieselgel gereinigt. Das metallorganische Aldolkondensationsprodukt **18** wird als dunkelrotes Öl erhalten.

4.4.1 Pentacarbonyl[1'-methoxy-3'-(1,2:3,4-di-O-isopropyliden- α -L-arabinopyranosyl)-3'-hydroxy-propyliden]chrom(0) **17**



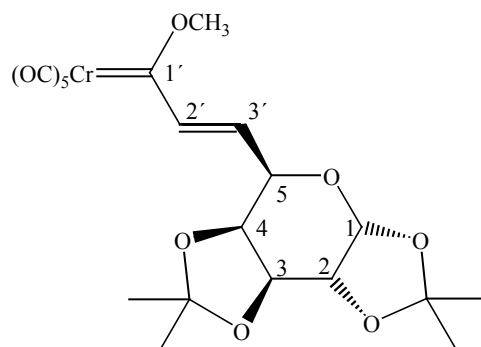
Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{CrO}_{12}$
Molmasse	508.0673 g/mol
Ausbeute	0.29 g, 0.57 mmol, 11 %
DC	$R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.46$

IR (PE): $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (cm^{-1}) = 2064 (m, A_1^1), 1986 (sh, B), 1961 (vs, E), 1948 (vs, A_1^2).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ = 1.11 (s, 3 H, CH_3), 1.25 (s, 3 H, CH_3), 1.49 (s, 3 H, CH_3), 1.52 (s, 3 H, CH_3), 3.74 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 1.5\text{ Hz}$, H-4), 3.76 (dd, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 16.1\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.9\text{ Hz}$, H-2'a), 4.19 (dd, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 16.1\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 8.4\text{ Hz}$, H-2'b), 4.20 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.2\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 2.3\text{ Hz}$, H-2), 4.28 (s, 3 H, OCH_3), 4.35 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 1.5\text{ Hz}$, H-5), 4.48 (s, 1 H, OH), 4.57 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 2.3\text{ Hz}$, H-3), 4.62 (dt, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 8.4\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.9\text{ Hz}$, H-3'), 5.43 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.2\text{ Hz}$, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ = 24.2, 24.8, 26.0, 26.1 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 67.2 (OCH_3), 68.2 (C-5), 70.1 (C-2'), 70.5, 71.0, 71.2, 71.3 (C-3', C-2, C-3, C-4), 96.7 (C-1), 108.7, 109.0 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), 216.8 (*cis*-CO), 223.7 (*trans*-CO), 361.9 (Cr=C).

4.4.2 Pentacarbonyl[1'-methoxy-(*E*)-3'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -L-arabino-pyranosyl)-2'-propenyliden]-chrom(0) 18



Summenformel	C ₂₀ H ₂₂ CrO ₁₁
Molmasse	490.0567 g/mol
Ausbeute	0.24 g, 0.49 mmol, 91 %, [10 % (Gesamtausbeute)]
DC	R _f (CH ₂ Cl ₂) = 0.71

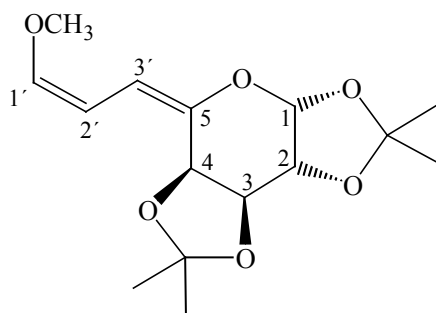
IR (CH₂Cl₂): $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (cm⁻¹) = 2062 (m, A₁¹), 1984 (sh, B), 1944 (vs, E und A₁²).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.31 (s, 3 H, CH₃), 1.32 (s, 3 H, CH₃), 1.40 (s, 3 H, CH₃), 1.50 (s, 3 H, CH₃), 4.27 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ³J_{HH} = 1.6 Hz, H-4), 4.34 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 4.9 Hz, ³J_{HH} = 2.5 Hz, H-2), 4.40 (ptd, 1 H, ³J_{HH} = 4.9 Hz, ³J_{HH} = 1.6 Hz, ³J_{HH} = 1.4 Hz, H-5), 4.64 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ³J_{HH} = 2.5 Hz, H-3), 4.74 (s, 3 H, OCH₃), 5.59 (d, 1 H, ³J_{HH} = 4.9 Hz, H-1), 6.08 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 15.2 Hz, ³J_{HH} = 4.9 Hz, H-3'), 7.55 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 15.2 Hz, ³J_{HH} = 1.4 Hz, H-2').

¹³C-NMR (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 24.5, 24.8, 25.8, 26.0 (C(CH₃)₂), 66.5 (C-5), 67.3 (OCH₃), 70.3, 70.9, 72.9 (C-2, C-3, C-4), 96.4 (C-1), 108.8, 109.8 (C(CH₃)₂), 127.3 (C-3'), 143.3 (C-2'), 216.4 (*cis*-CO), 224.2 (*trans*-CO), 337.0 (Cr=C).

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 429.2 (0.3) [M⁺ - CO - CH₃ - H₂O], 354.8 (0.5) [M⁺ - 3CO - C₂H₃O₂], 309.2 (0.7) [M⁺ - 4CO - C₄H₅O], 298.2 (4.0) [M⁺ - Cr(CO)₅], 254.0 (2.1) [(C₂H)Ara⁺], 240.1 (2.2) [(C₂H₂)Ara⁺ - CH₃], 220.0 (71.2) [(CO)₅Cr=CO⁺], 100.0 (62.7) [C₅H₈O₂⁺], 80.0 (100) [C₄H₅O₂⁺], 52.0 (84.7) [C₂H₃O₂⁺].

4.4.3 (1,5-Anhydro-3'-desoxy-1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -L-arabino)-1'-methoxy-octa-1'-(*Z*)-3'-(*E*)-dienitol 19



Summenformel	C ₁₅ H ₂₂ O ₆
Molmasse	298.1416 g/mol
Ausbeute	0.85g, 2.85mmol, 57 %
DC	R _f (CH ₂ Cl ₂) = 0.60

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 1.25 (s, 3 H, CH₃), 1.31 (s, 3 H, CH₃), 1.52 (s, 3 H, CH₃), 1.53 (s, 3 H, CH₃), 3.27 (s, 3 H, OCH₃), 4.28 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 4.0 Hz, ³J_{HH} = 2.3 Hz, H-2), 4.49 (d, 1 H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, H-4), 4.60 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ³J_{HH} = 2.3 Hz, H-3), 5.50 (d, 1 H, ³J_{HH} = 10.7 Hz, H-3'), 5.73 (d, 1 H, ³J_{HH} = 4.0 Hz, H-1), 6.17 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 13.0 Hz, ³J_{HH} = 10.7 Hz, H-2'), 6.63 (d, 1 H, ³J_{HH} = 13.0 Hz, H-1').

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 24.7, 25.8, 26.7, 27.0 (C(CH₃)₂), 55.6 (OCH₃), 71.4, 73.5, 98.0 (C-1, C-2, C-3, C-4), 99.8 (C-5), 109.3, 110.1 (C(CH₃)₂), 113.3 (C-2' / C-3'), 142.3 (C-3' / C-2'), 151.1 (C-1').

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 298.1 (25.0) [M⁺], 240.1 (100) [M⁺ - C₃H₆], 191.1 (18.3) [C₇H₁₁O₆⁺], 159.1 (23.3) [C₇H₁₁O₄⁺], 125.1 (25.0) [C₇H₉O₂⁺], 113.1 (71.7) [C₆H₉O₂⁺], 100.1 (38.3) [C₅H₈O₂⁺], 85.0 (28.3) [C₄H₅O₂⁺], 73.1 (26.7) [C₃H₅O₂⁺], 59.1 (25.0) [C₂H₃O₂⁺].

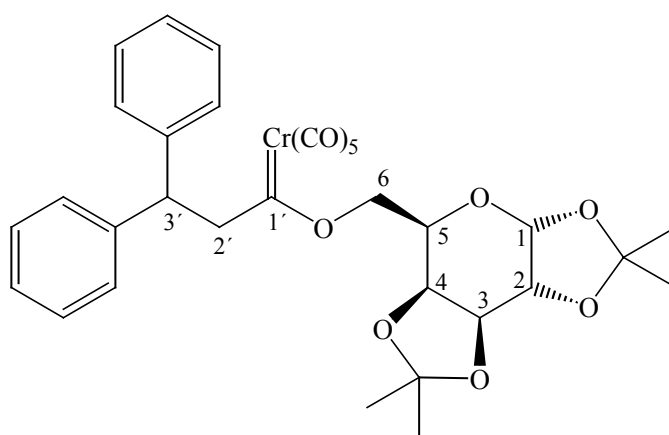
HR-MS	gef.: 298.1420	für C ₁₅ H ₂₂ O ₆ [M ⁺]
	ber.: 298.1416	

4.5 Allgemeine Vorschrift für die *Michael*-Addition von Lithiumorganylen an kohlenhydratfunktionalisierte, α,β -ungesättigte Carbenkomplexe

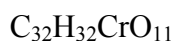
In einem Schlenkrohr werden 0.5 mmol des kohlenhydratfunktionalisierten, α,β -ungesättigten Carbenkomplexes in 10 ml *tert.*-Butylmethylether gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur tropft man 1.05 Äquivalente an Lithiumorganyl zu. Die zuvor dunkelrote Lösung hellt sich innerhalb von wenigen Minuten auf und nach einer Stunde können die IR-Banden des Edukts nicht mehr detektiert werden. Nun versetzt man die Lösung tropfenweise mit 1.05 Äquivalenten Chlorwasserstoff (2.0 M Lösung in Diethylether). Nach weiteren 30 Minuten wird das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum entfernt. Der orange-braune Rückstand wird bei -5 °C säulenchromatographisch mit Dichlormethan an Kieselgel gereinigt. Als Produkt erhält man ein oranges Öl.

Dieses enthält - abhängig von den Edukten - eine unterschiedliche Anzahl von Stereoisomeren, welche weder über die Säulenchromatographie noch über die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie präparativ getrennt werden können. Die aufgeführte Analytik bezieht sich daher, außer es wird eigens darauf hingewiesen, jeweils auf das Stereoisomerengemisch. Signale, die dem Hauptdiastereomer zugeordnet werden können, sind mit einem H, die dem Minderdiastereomer zugehörigen mit einem M gekennzeichnet.

4.5.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3',3'-diphenylpropyliden]chrom(0) 20



Summenformel



Molmasse

644.1350 g/mol

Ausbeute 0.24 g, 0.39 mmol, 78 %

DC $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.69$

IR (PE): $\bar{\nu}_{\text{CO}} (\text{cm}^{-1}) = 2064 (\text{m}, A_1^1), 1983 (\text{sh}, B), 1958 (\text{vs}, E), 1943 (\text{vs}, A_1^2).$

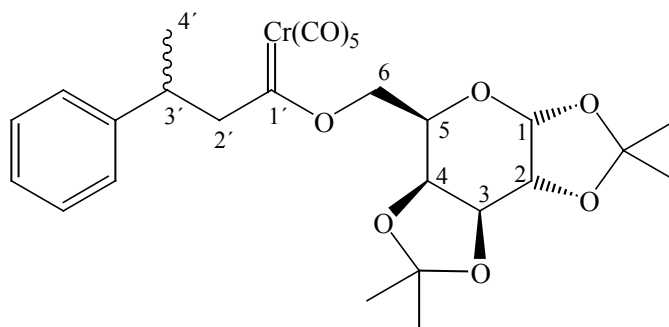
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.16 (\text{s}, 3 \text{ H}, \text{CH}_3), 1.23 (\text{s}, 3 \text{ H}, \text{CH}_3), 1.56 (\text{s}, 3 \text{ H}, \text{CH}_3), 1.58 (\text{s}, 3 \text{ H}, \text{CH}_3), 3.59 (\text{dd}, 1 \text{ H}, {}^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}, {}^3J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}, \text{H-4}), 4.16 (\text{dd}, 1 \text{ H}, {}^2J_{\text{HH}} = 16.7 \text{ Hz}, {}^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}, \text{H-2}'\text{a}), 4.25 (\text{dd}, 1 \text{ H}, {}^3J_{\text{HH}} = 5.0 \text{ Hz}, {}^3J_{\text{HH}} = 2.5 \text{ Hz}, \text{H-2}), 4.29 (\text{dd}, 1 \text{ H}, {}^2J_{\text{HH}} = 16.7 \text{ Hz}, {}^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}, \text{H-2}'\text{b}), 4.34 (\text{ddd}, 1 \text{ H}, {}^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}, {}^3J_{\text{HH}} = 4.6 \text{ Hz}, {}^3J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}, \text{H-5}), 4.50 (\text{dd}, 1 \text{ H}, {}^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}, {}^3J_{\text{HH}} = 2.5 \text{ Hz}, \text{H-3}), 4.78 (\text{pt}, 1 \text{ H}, {}^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}, {}^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}, \text{H-3}'), 5.07 (\text{dd}, 1 \text{ H}, {}^2J_{\text{HH}} = 10.8 \text{ Hz}, {}^3J_{\text{HH}} = 4.6 \text{ Hz}, \text{H-6a}), 5.34 (\text{dd}, 1 \text{ H}, {}^2J_{\text{HH}} = 10.8 \text{ Hz}, {}^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}, \text{H-6b}), 5.55 (\text{d}, 1 \text{ H}, {}^3J_{\text{HH}} = 5.0 \text{ Hz}, \text{H-1}), 7.17 – 7.31 (\text{m}, 10 \text{ H}, \text{ArH}).$

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.5, 24.7, 26.0, 26.2 (\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2), 48.3 (\text{C-3}'), 66.5 (\text{C-5}), 69.1 (\text{C-2}'), 70.7, 70.8, 71.2 (\text{C-2}, \text{C-3}, \text{C-4}), 80.7 (\text{C-6}), 96.7 (\text{C-1}), 108.7, 110.0 (\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2), 126.7, 126.7, 127.9, 128.1, 128.2, 128.9, 128.9 (\text{ArCH}), 144.0, 144.1 (\text{ipso-ArC}), 216.5 (\text{cis-CO}), 223.3 (\text{trans-CO}), 359.5 (\text{Cr=C}).$

EI-MS (70 eV): $m/z (\%) = 644.1 (12.5) [\text{M}^+], 629.1 (21.4) [\text{M}^+ - \text{CH}_3], 560.1 (80.4) [\text{M}^+ - 3\text{CO}], 532.2 (2.7) [\text{M}^+ - 4\text{CO}], 504.1 (32.2) [\text{M}^+ - 5\text{CO}], 453.2 (8.9) [\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5], 437.2 (1.7) [\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - \text{CH}_3], 410.2 (4.5) [\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - \text{C}_3\text{H}_7], 245.1 (12.5) [\text{Gal}^+ - \text{CH}_3], 180.1 (100) [\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3^+], 81.0 (19.6) [\text{CrCO}^+], 59.1 (14.3) [\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^+].$

HR-MS gef.: 504.1613 für $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{CrO}_6 [\text{M}^+ - 5\text{CO}]$
ber.: 504.1604

4.5.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'-(*R,S*)-phenylbutyliden]chrom(0) 21



Summenformel	$C_{27}H_{30}CrO_{11}$
Molmasse	582.1193 g/mol
Ausbeute	0.20 g, 0.34 mmol, 67 %
DC	$R_f(CH_2Cl_2) = 0.67$

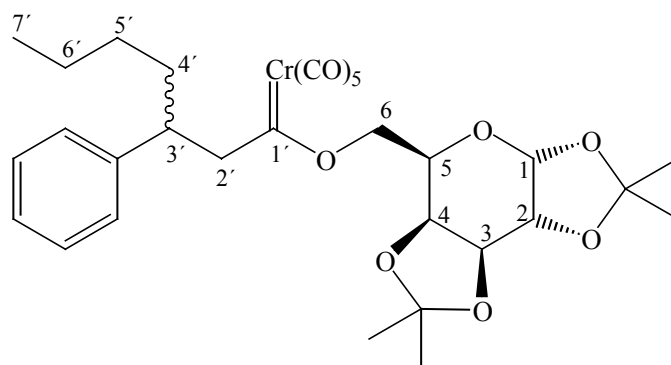
IR (PE): $\bar{\nu}_{CO}$ (cm^{-1}) = 2064 (m, A_1^1), 1984 (sh, B), 1954 (vs, E), 1942 (vs, A_1^2).

1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): **ein Diastereomer, de >90 %**: $\delta = 1.19$ (s, 3 H, CH_3), 1.26 (d, 3 H, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, CH_3), 1.28 (s, 3 H, CH_3), 1.59 (s, 3 H, CH_3), 1.62 (s, 3 H, CH_3), 3.41 (dd, 1 H, $^2J_{HH} = 14.0$ Hz, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, H-2'a), 3.55 (dd, 1 H, $^2J_{HH} = 14.0$ Hz, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, H-2'b), 3.69 (pt, 1H, $^3J_{HH} \sim 7.0$ Hz, H-3'), 3.77 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, $^3J_{HH} = 2.0$ Hz, H-4), 4.28 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 5.1$ Hz, $^3J_{HH} = 2.7$ Hz, H-2), 4.41 (ddd, 1 H, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, $^3J_{HH} = 4.1$ Hz, $^3J_{HH} = 2.0$ Hz, H-5), 4.57 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, $^3J_{HH} = 2.7$ Hz, H-3), 5.04 (dd, 1 H, $^2J_{HH} = 10.9$ Hz, $^3J_{HH} = 4.1$ Hz, H-6a), 5.45 (dd, 1 H, $^2J_{HH} = 10.9$ Hz, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, H-6b), 5.53 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 5.1$ Hz, H-1), 7.16 – 7.33 (m, 5 H, ArH).

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6): **ein Diastereomer**: $\delta = 22.0$ (CH_3), 24.4, 24.7, 26.0, 26.1 ($C(CH_3)_2$), 38.1 (C-3'), 66.6 (C-5), 71.1 (C-2'), 70.7, 70.9, 71.2 (C-2, C-3, C-4), 80.8 (C-6), 96.6 (C-1), 108.6, 110.0 ($\underline{C}(CH_3)_2$), 126.6 (*para*-ArCH), 126.9, 128.9 (*ortho*- und *meta*-ArCH), 146.5 (*ipso*-ArC), 216.6 (*cis*-CO), 223.6 (*trans*-CO), 361.4 (Cr=C).

FAB-MS: m/z (%) = 482.1 (11.1) [$M^+ - 3CO$], 442.1 (100) [$M^+ - 5CO$], 391.2 (11.1) [$M^+ - Cr(CO)_5$], 349.1 (11.1) [$M^+ - 5CO - CH_3 - C_6H_5$], 165.1 (9.5) [$C_9H_9O_3^+$].

4.5.3 Pentacarbonyl[1'-(1,2,3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'-(*R,S*)-phenylheptyliden]chrom(0) 22



Summenformel	$C_{30}H_{36}CrO_{11}$
Molmasse	624.1663 g/mol
Ausbeute	0.18 g, 0.29 mmol, 63 %
DC	$R_f(CH_2Cl_2) = 0.68$

IR (PE): $\bar{\nu}_{CO}$ (cm^{-1}) = 2064 (m, A_1), 1986 (sh, B), 1958 (vs, E), 1941 (vs, A_1).

1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): **zwei Diastereomere, dr = 1:1**: $\delta = 0.88$ (t, 3 H, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, CH_3), 0.88 (t, 3 H, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, CH_3), 1.10 – 1.70 (m, 12 H, CH_2), 1.16 (s, 6 H, CH_3), 1.23 (s, 3 H, CH_3), 1.26 (s, 3 H, CH_3), 1.54 (s, 3 H, CH_3), 1.55 (s, 3 H, CH_3), 1.58 (s, 3 H, CH_3), 1.62 (s, 3 H, CH_3), 3.25 (dddd, 1 H, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, $^3J_{HH} = 6.5$ Hz, H-3'), 3.33 (dddd, 1 H, $^3J_{HH} = 8.6$ Hz, $^3J_{HH} = 8.6$ Hz, $^3J_{HH} = 6.0$ Hz, $^3J_{HH} = 6.0$ Hz, H-3'), 3.51 (dd, 1 H, $^2J_{HH} = 14.9$ Hz, $^3J_{HH} = 6.0$ Hz, H-2'a), 3.61 (dd, 1 H, $^2J_{HH} = 15.9$ Hz, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, H-2'a), 3.62 – 3.73 (m, 1 H, H-2'b), 3.71 (dd, 1 H, $^2J_{HH} = 15.9$ Hz, $^3J_{HH} = 6.5$ Hz, H-2'b), 3.64 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, $^3J_{HH} = 2.1$ Hz, H-4), 3.65 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, $^3J_{HH} = 1.7$ Hz, H-4), 4.24 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 5.1$ Hz, $^3J_{HH} = 2.5$ Hz, H-2), 4.26 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 4.9$ Hz, $^3J_{HH} = 2.7$ Hz, H-2), 4.36 – 4.44 (m, 2 H, H-5), 4.52 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, $^3J_{HH} = 2.5$ Hz, H-3), 4.58 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, $^3J_{HH} = 2.7$ Hz, H-3), 4.98 (dd, 1 H, $^2J_{HH} = 10.8$ Hz, $^3J_{HH} = 4.3$ Hz, H-6a), 5.09 (dd, 1 H, $^2J_{HH} = 10.8$ Hz, $^3J_{HH} = 4.0$ Hz, H-6a), 5.30 (dd, 1 H, $^2J_{HH} = 10.8$ Hz, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, H-6b), 5.37 (dd, 1 H, $^2J_{HH} = 10.8$ Hz, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, H-6b), 5.50 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 4.9$ Hz, H-1), 5.54 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 5.1$ Hz, H-1), 7.10 – 7.35 (m, 10 H, ArH).

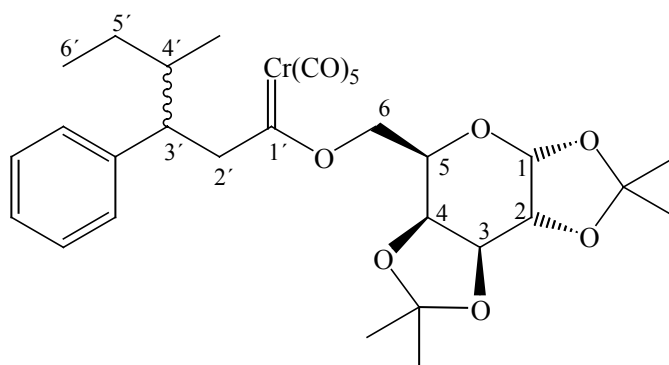
^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6): **zwei Diastereomere**: $\delta = 14.1$ (CH_3), 22.8, 22.9 (CH_2), 24.5, 24.6, 24.7, 24.7, 26.0, 26.0, 26.2, 26.2 ($C(\underline{CH_3})_2$), 30.0, 30.0, 35.9, 36.3 (CH_2), 43.9 (C-3'), 66.5, 66.9 (C-5), 70.6, 70.8 (C-2'), 70.7, 70.9, 71.2, 71.3 (C-2, C-3, C-4), 80.6, 80.7 (C-6),

96.7, 96.7 (C-1), 108.6, 108.8, 110.0, 110.2 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), 126.6, 126.7, 127.6, 127.9, 128.7, 128.8 (ArCH), 144.3, 144.9 (*ipso*-ArC), 216.6, 216.7 (*cis*-CO), 223.6 (*trans*-CO), 361.6, 362.6 (Cr=C).

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 624.3 (1.8) [M^+], 609.2 (3.6) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 540.3 (5.5) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 484.3 (100.0) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 469.3 (3.6) [$\text{M}^+ - 5\text{CO} - \text{CH}_3$], 431.3 (10.9) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5$], 417.3 (3.6) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - \text{CH}_3$], 389.3 (30.9) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - \text{C}_3\text{H}_7$], 375.2 (27.3) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - \text{CH}_3 - \text{C}_3\text{H}_7$], 259.1 (3.6) [Gal^+], 245.1 (18.2) [$\text{Gal}^+ - \text{CH}_3$], 91.1 (34.6) [C_7H_7^+], 59.1 (7.3) [$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^+$].

HR-MS gef.: 624.1654 für $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{CrO}_{11}$ [M^+]
 ber.: 624.1663

4.5.4 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-4'(*R,S*)-methyl-3'(*R,S*)-phenylhexyliden]chrom(0) 23



Summenformel $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{CrO}_{11}$
Molmasse 624.1663 g/mol
Ausbeute 0.16 g, 0.26 mmol, 50 %
DC $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.65$

IR (PE): $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (cm^{-1}) = 2062 (m, A_1^1), 1983 (sh, B), 1942 (vs, E), 1930 (vs A_1^2).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): **vier Diastereomere, dr = 1:1:1:1**: $\delta = 0.78$ (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CH_3), 0.79 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CH_3), 0.85 (t, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3), 0.93 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CH_3), 0.95 (t, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3), 0.97 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CH_3), 0.98

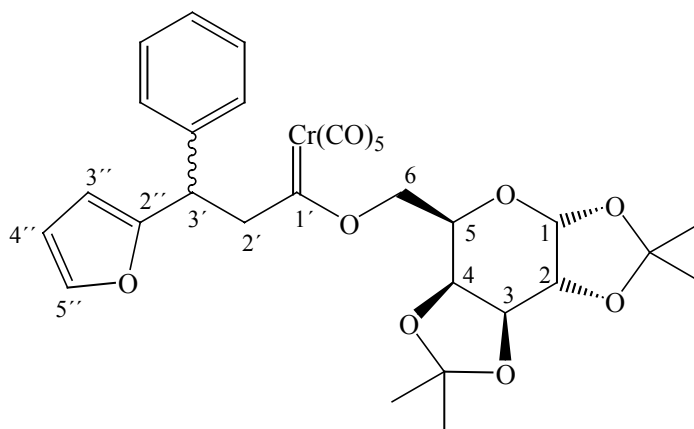
(t, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH₃), 1.17 – 1.69 (m, 12 H, H-4' und H-5'), 1.17 (s, 12 H, CH₃), 1.23 (s, 6 H, CH₃), 1.25 (s, 6 H, CH₃), 1.54 (s, 12 H, CH₃), 1.59 (s, 6 H, CH₃), 1.64 (s, 6 H, CH₃), 3.15 – 3.31 (m, 4 H, H-3'), 3.52 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, H-4), 3.56 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, H-4), 3.66 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 15.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz, H-2'a), 3.66 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 15.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, H-2'a), 3.76 – 4.20 (m, 8 H, H-2', H-4), 4.24 (dd, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, H-2), 4.26 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, H-2), 4.26 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, H-2), 4.31 – 4.39 (m, 4 H, H-5), 4.50 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, H-3), 4.50 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, H-3), 4.56 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, H-3), 4.57 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, H-3), 4.97 (dd, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 10.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, H-6a), 4.98 (dd, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 10.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, H-6a), 5.04 (dd, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 11.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.9$ Hz, H-6a), 5.05 (dd, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 11.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.9$ Hz, H-6a), 5.26 (dd, 2 H, $^2J_{\text{HH}} = 11.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, H-6b), 5.27 (dd, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 10.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, H-6b), 5.29 (dd, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 10.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, H-6b), 5.51 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, H-1), 5.54 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, H-1), 5.55 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, H-1), 7.12 – 7.29 (m, 20 H, ArH).

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): **vier Diastereomere:** $\delta = 11.2, 11.3, 11.4, 11.6, 16.1, 16.4, 16.8, 17.1$ (CH₃), 24.4, 24.6, 24.7, 24.7, 24.8, 26.0, 26.0, 26.2, 26.3, 26.3 (C(CH₃)₂), 26.8, 26.9, 27.6, 27.7 (C-5'), 39.4, 39.5, 39.9, 40.1, 47.8, 48.2, 48.4, 49.0 (C-3'/C-4'), 66.3, 66.3, 66.9, 66.9 (C-5), 67.4, 67.9, 68.0, 68.1 (C-2'), 70.6, 70.7, 70.7, 71.2, 71.2, 71.2, 71.2 (C-2, C-3, C-4), 80.6, 80.6, 80.8 (C-6), 96.7, 96.7, 96.7 (C-1), 108.6, 108.7, 108.8, 109.8, 109.9, 110.1, 110.1 (C(CH₃)₂), 126.4, 126.5, 126.5, 126.6, 128.2, 128.4, 128.4, 128.5, 128.5, 128.6, 128.9, 128.9 (ArCH), 142.8, 143.2, 143.5, 144.2 (*ipso*-ArC), 216.6, 216.7, 216.7 (*cis*-CO), 223.5, 223.5 (*trans*-CO), 360.9, 361.1, 362.5, 362.7 (Cr=C).

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 624.1 (17.9) [M⁺], 609.1 (21.4) [M⁺ - CH₃], 540.1 (5.4) [M⁺ - 3CO], 484.1 (100.0) [M⁺ - 5CO], 469.1 (1.8) [M⁺ - 5CO - CH₃], 375.1 (26.8) [M⁺ - Cr(CO)₅ - CH₃ - C₃H₇], 245.1 (26.8) [*Gal*⁺ - CH₃], 105.0 (25.9) [C₇H₅O⁺], 91.0 (39.3) [C₇H₇⁺].

HR-MS gef.: 484.1921 für C₂₅H₃₆CrO₆ [M⁺ - 5CO]
 ber.: 484.1917

4.5.5 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'-(*R,S*)-(2''-furyl)-3'-phenylpropyliden]chrom(0) 24



Summenformel	$C_{30}H_{30}CrO_{12}$
Molmasse	634.1142 g/mol
Ausbeute	0.22 g, 0.35 mmol, 69 %
DC	$R_f(CH_2Cl_2) = 0.67$

IR (PE): $\bar{\nu}_{CO}$ (cm^{-1}) = 2064 (m, A_1^1), 1986 (sh, B), 1961 (vs, E), 1941 (vs, A_1^2).

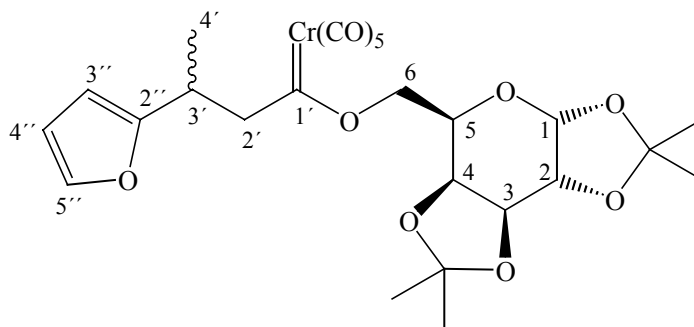
1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): **zwei Diastereomere, dr = 85:15**: δ = 1.32 (s, 6 H, CH_3), 1.34 (s, 6 H, CH_3), 1.43 (s, 6 H, CH_3), 1.51 (s, 6 H, CH_3), 3.88 (dd, 2 H, $^3J_{HH} = 16.6$ Hz, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, H-2'^{aH} und H-2'^{bM}), 3.95 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 16.6$ Hz, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, H-2'^{bM}), 3.98 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 16.6$ Hz, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, H-2'^{bH}), 4.11 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, $^3J_{HH} = 2.0$ Hz, H-4^H), 4.18 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, $^3J_{HH} = 2.3$ Hz, H-4^M), 4.24 (ddd, 1 H, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, $^3J_{HH} = 2.3$ Hz, H-5^M), 4.25 (ddd, 1 H, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, $^3J_{HH} = 2.0$ Hz, H-5^H), 4.35 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 4.9$ Hz, $^3J_{HH} = 2.5$ Hz, H-2^M), 4.36 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 4.9$ Hz, $^3J_{HH} = 2.5$ Hz, H-2^H), 4.57 (pt, 1 H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, H-3'), 4.57 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, H-3'), 4.63 (dd, 2 H, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, $^3J_{HH} = 2.5$ Hz, H-3^H und H-3^M), 4.99 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 11.0$ Hz, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, H-6a), 5.03 (dd, 2 H, $^3J_{HH} = 11.2$ Hz, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, H-6a und H-6b), 5.06 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 11.0$ Hz, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, H-6b), 5.58 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 4.9$ Hz, H-1^M), 5.60 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 4.9$ Hz, H-1^H), 5.94 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 3.3$ Hz, H-3''^H), 5.96 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 3.3$ Hz, H-3''^M), 6.26 (dd, 2 H, $^3J_{HH} = 3.3$ Hz, $^3J_{HH} = 1.9$ Hz, H-4''^H und H-4''^M), 7.18 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 1.9$ Hz, H-5''^M), 7.19 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 1.9$ Hz, H-5''^H), 7.21 – 7.29 (m, 10 H, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): **zwei Diastereomere:** $\delta = 24.5^{\text{M}}, 24.6^{\text{H}}, 24.9^{\text{M}}, 24.9^{\text{H}}, 25.9^{\text{H}}, 26.0^{\text{H}}, 26.1^{\text{M}}$ ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 42.1 (C-3'), $66.0^{\text{M}}, 66.3^{\text{H}}$ (C-5), $67.0^{\text{M}}, 67.3^{\text{H}}$ (C-2'), $70.4, 70.7, 70.8$ (C-2, C-3, C-4), $79.5^{\text{M}}, 79.9^{\text{H}}$ (C-6), $96.3^{\text{M}}, 96.3^{\text{H}}$ (C-1), $105.9^{\text{M}}, 106.0^{\text{H}}$ (C-3''/C-4''), $108.8^{\text{M}}, 108.9^{\text{H}}, 110.0^{\text{M}}, 110.1^{\text{H}}$ ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), $110.1^{\text{M}}, 110.2^{\text{H}}$ (C-3''/C-4''), $126.9^{\text{M}}, 127.0^{\text{H}}, 127.7^{\text{M}}, 127.8^{\text{H}}, 128.6^{\text{H}}, 128.7^{\text{M}}$ (ArCH), 141.2^{H} (*ipso*-ArC), 141.4 (C-5''), 141.5^{M} (*ipso*-ArC), $156.1^{\text{M}}, 156.3^{\text{H}}$ (C-2''), $215.9^{\text{M}}, 215.9^{\text{H}}$ (*cis*-CO), 223.1 (*trans*-CO), 358.2 (Cr=C).

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 634.1 (5.4) [M^+], 619.1 (8.9) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 550.1 (12.5) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 494.1 (5.4) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 442.2 (42.9) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5$], 427.2 (10.7) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - \text{CH}_3$], 400.1 (1.8) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - \text{C}_3\text{H}_7$], 245.1 (69.6) [$\text{Gal}^+ - \text{CH}_3$], 219.9 (5.4) [$(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{CO}^+$], 105.0 (100) [$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}^+$], 81.0 (64.3) [CrCO^+], 59.1 (44.6) [$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^+$].

HR-MS gef.: 494.1400 für $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{CrO}_7$ [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$]
 ber.: 494.1396

4.5.6 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'-(*R,S*)-(2''-furyl)-butyliden]chrom(0) 25



Summenformel $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{CrO}_{12}$
Molmasse 572.0986 g/mol
Ausbeute 0.21g, 0.37 mmol, 76 %
DC R_f (CH_2Cl_2) = 0.57

IR (PE): $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (cm^{-1}) = 2064 (m, A_1^1), 1986 (sh, B), 1960 (vs, E), 1944 (vs, A_1^2).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): **ein Diastereomer, de >90 %:** $\delta = 1.22$ (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, CH_3), 1.33 (s, 3 H, CH_3), 1.34 (s, 3 H, CH_3), 1.46 (s, 3 H, CH_3), 1.48 (s, 3 H, CH_3), 3.40 (pt,

DC $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.59$ **IR** (PE): $\bar{\nu}_{\text{CO}} (\text{cm}^{-1}) = 2064 (\text{m}, A_1^1), 1984 (\text{sh}, B), 1962 (\text{vs}, E), 1936 (\text{vs}, A_1^2)$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): **zwei Diastereomere, dr = 2:1**: $\delta = 0.83$ (t, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, CH_3), 1.10–1.75 (m, 12 H, CH_2), 1.33 (s, 3 H, CH_3), 1.34 (s, 6 H, CH_3), 1.35 (s, 3 H, CH_3), 1.45 (s, 3 H, CH_3), 1.46 (s, 3 H, CH_3), 1.53 (s, 6 H, CH_3), 3.19–3.32 (m, 2 H, H-3^H und H-3^M), 3.53 (dd, 2 H, $^2J_{\text{HH}} = 15.5$, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, H-2'a^H und H-2'a^M), 3.72 (dd, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 15.4$, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, H-2'b^M), 3.73 (dd, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 15.6$, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, H-2'b^H), 4.19 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, H-4^H), 4.24–4.35 (m, 3 H, H-4^M, H-5^H und H-5^M), 4.37 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, H-2^H), 4.38 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, H-2^M), 4.65 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, H-3^H), 4.67 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, H-3^M), 5.00 (dd, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz, H-6a), 5.01 (dd, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 10.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz, H-6a), 5.08 (dd, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 10.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, H-6b), 5.09 (dd, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, H-6b), 5.55 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, H-1^H), 5.56 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, H-1^M), 5.93 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 3.1$ Hz, H-3''^H), 5.97 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 3.1$ Hz, H-3''^M), 6.21 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 3.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, H-4''), 6.22 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 3.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, H-4''), 7.23 (s, 1 H, H-5''), 7.23 (s, 1 H, H-5'').

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): **zwei Diastereomere**: $\delta = 13.9$ (CH_3), 22.5 (CH_2), 24.6^H, 24.6^M, 24.9^H, 25.9^H, 25.9^M, 26.0^H, 26.0^M ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 29.4^H, 29.5^M, 33.4^M, 33.6^H (CH_2), 36.7^H, 36.8^M (C-3'), 66.3^H, 66.4^M (C-5), 67.4 (C-2'), 70.4, 70.8, 70.8, 70.9 (C-2, C-3, C-4), 79.6^M, 79.7^H (C-6), 96.3 (C-1), 104.9^H, 105.2^M (C-3''/C-4''), 108.9^H, 108.9^M ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 109.9^M, 110.0^H (C-3''/C-4''), 110.0^H, 110.0^M ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 140.8^H, 140.9^M (C-5''), 157.0^M, 157.4^H (C-2''), 216.0^M, 216.0^H (*cis*-CO), 223.4 (*trans*-CO), 360.9^H, 361.4^M (Cr=C).

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 614.1 (12.5) [M^+], 599.0 (16.1) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 503.1 (7.1) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$], 474.1 (14.3) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 423.2 (42.9) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5$], 407.2 (5.4) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - \text{CH}_3$], 380.1 (5.4) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - \text{C}_3\text{H}_7$], 365.1 (41.1) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - \text{CH}_3 - \text{C}_3\text{H}_7$], 245.1 (3.6) [$\text{Gal}^+ - \text{CH}_3$], 108.0 (100) [$\text{Cr}(\text{CO})_2^+$], 81.0 (30.4) [CrCO^+], 59.1 (7.1) [$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^+$].

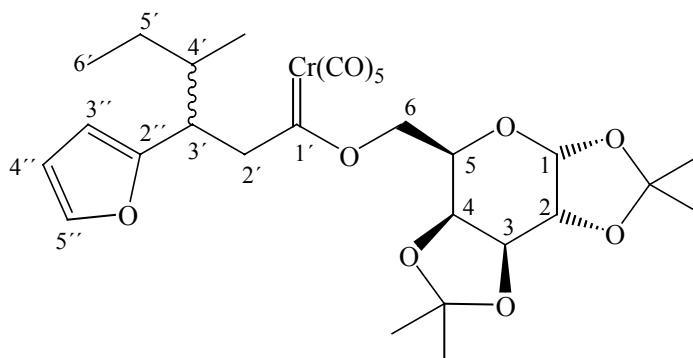
HR-MS

gef.: 474.1711

für $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{CrO}_7$ [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$]

ber.: 474.1710

4.5.8 Pentacarbonyl[1'-(1,2,3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(*R,S*)-(2''-furyl)-4'(*R,S*)-methylhexyliden]chrom(0) 27



Summenformel	$C_{28}H_{34}CrO_{12}$
Molmasse	614.1455 g/mol
Ausbeute	0.14 g, 0.22 mmol, 43 %
DC	$R_f(CH_2Cl_2) = 0.71$

IR (PE): $\bar{\nu}_{CO}$ (cm^{-1}) = 2064 (m, A_1^1), 1984 (sh, B), 1959 (vs, E), 1942 (vs, A_1^2).

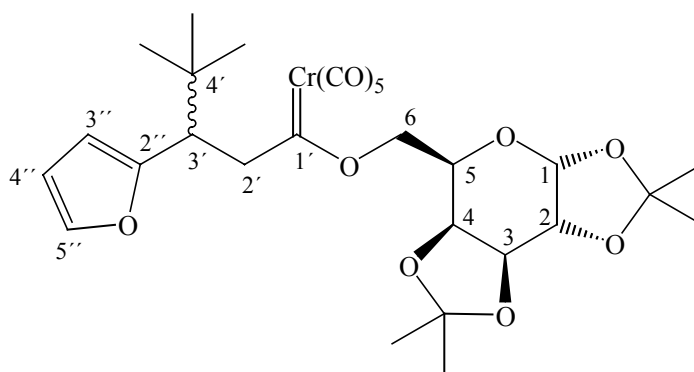
1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): **vier Diastereomere (1:1:1:1)**: δ = 0.88 (d, 3 H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, CH₃), 0.91 (d, 6 H, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, CH₃), 0.95 (t, 6 H, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, CH₃), 0.96 (d, 3 H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, CH₃), 0.96 (t, 6 H, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, CH₃), 1.01 – 1.82 (m, 12 H, H-4' und H-5'), 1.14 (s, 9 H, CH₃), 1.19 (s, 3 H, CH₃), 1.23 (s, 6 H, CH₃), 1.26 (s, 6 H, CH₃), 1.55 (s, 18 H, CH₃), 1.60 (s, 3 H, CH₃), 1.62 (s, 3 H, CH₃), 3.35 – 3.57 (m, 8 H, H-3' und H-2'a), 3.81 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, $^3J_{HH} = 2.0$ Hz, H-4), 3.83 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, $^3J_{HH} = 2.1$ Hz, H-4), 4.06 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, $^3J_{HH} = 2.3$ Hz, H-4), 4.08 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, $^3J_{HH} = 2.4$ Hz, H-4), 4.11 – 4.19 (m, 4 H, H-2'b), 4.24 (dd, 2 H, $^3J_{HH} = 5.0$ Hz, $^3J_{HH} = 2.5$ Hz, H-2), 4.25 (dd, 2 H, $^3J_{HH} = 5.0$ Hz, $^3J_{HH} = 2.5$ Hz, H-2), 4.35 – 4.43 (m, 4 H, H-5), 4.54 (dd, 2 H, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, $^3J_{HH} = 2.5$ Hz, H-3), 4.59 (dd, 2 H, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, $^3J_{HH} = 2.5$ Hz, H-3), 5.09 (dd, 1 H, $^2J_{HH} = 11.1$ Hz, $^3J_{HH} = 4.0$ Hz, H-6a), 5.10 (dd, 1 H, $^2J_{HH} = 11.1$ Hz, $^3J_{HH} = 3.8$ Hz, H-6a), 5.32 – 5.42 (m, 4 H, H-6b), 5.51 (d, 4 H, $^3J_{HH} = 4.9$ Hz, H-1), 6.03 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 3.2$ Hz, H-3''), 6.04 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 3.2$ Hz, H-3''), 6.13 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 3.2$ Hz, H-3''), 6.13 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 3.2$ Hz, H-3''), 6.15 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 3.1$ Hz, $^3J_{HH} = 1.5$ Hz, H-4''), 6.16 (dd, 2 H, $^3J_{HH} = 3.1$ Hz, $^3J_{HH} = 1.7$ Hz, H-4''), 6.18 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 3.1$ Hz, $^3J_{HH} = 1.5$ Hz, H-4''), 7.18 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 1.7$ Hz, H-5''), 7.18 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 1.7$ Hz, H-5''), 7.21 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 1.5$ Hz, H-5''), 7.21 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 1.5$ Hz, H-5'').

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): **vier Diastereomere:** $\delta = 11.5, 11.5, 11.7, 11.8, 15.9, 16.2, 16.7, 17.0$ (CH_3), $24.5, 24.5, 24.7, 26.0, 26.0, 26.1, 26.2$ ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), $26.8, 26.9$ ($\text{C-5}'$), 27.1 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), $27.7, 27.8$ ($\text{C-5}'$), $38.3, 38.4, 38.7, 38.8, 40.7, 41.2, 41.5, 42.2$ ($\text{C-3}'$ und $\text{C-4}'$), $64.3, 64.7, 65.2$ ($\text{C-2}'$), $66.6, 66.7, 66.9, 66.9$ (C-5), $70.7, 71.0, 71.1, 71.2, 71.3, 71.3$ (C-2, C-3, C-4), 80.7 (C-6), 96.7 (C-1), $105.8, 106.2, 106.6, 106.9$ ($\text{C-3}''/\text{C-4}''$), $108.7, 108.7, 108.8$ ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), $110.0, 110.0, 110.1, 110.2$ ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), $110.2, 110.3, 110.3$ ($\text{C-3}''/\text{C-4}''$), $140.9, 140.9, 141.2, 141.2$ ($\text{C-5}''$), $156.0, 156.6, 156.6, 157.4$ ($\text{C-2}''$), $216.5, 216.7$ (*cis*-CO), $223.5, 223.6, 223.6$ (*trans*-CO), $360.2, 360.4, 361.9, 362.2$ ($\text{Cr}=\text{C}$).

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 614.1 (21.4) [M^+], 599.1 (32.1) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 474.1 (41.1) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 423.2 (23.2) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5$], 407.2 (1.8) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - \text{CH}_3$], 380.1 (3.6) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - \text{C}_3\text{H}_7$], 365.1 (23.2) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - \text{CH}_3 - \text{C}_3\text{H}_7$], 351.1 (1.8) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - 2\text{CH}_3 - \text{C}_3\text{H}_7$], 245.1 (39.3) [$\text{Gal}^+ - \text{CH}_3$], 219.9 (73.2) [$(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{CO}^+$], 150.1 (100) [$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2^+$], 121.0 (39.3) [$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^+$], 107.9 (62.5) [$\text{Cr}(\text{CO})_2^+$], 59.1 (28.6) [$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^+$].

HR-MS gef.: 614.1447 für $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{CrO}_{12}$ [M^+]
 ber.: 614.1455

4.5.9 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'-(*R,S*)-(2''-furyl)-4',4'-dimethylpentyliden]chrom(0) 28



Summenformel $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{CrO}_{12}$
Molmasse 614.1455 g/mol
Ausbeute 0.13 g, 0.21 mmol, 40%
DC R_f (CH_2Cl_2) = 0.65

IR (PE): $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (cm⁻¹) = 2064 (m, A₁¹), 1986 (sh, B), 1959 (vs, E), 1941 (vs, A₁²).

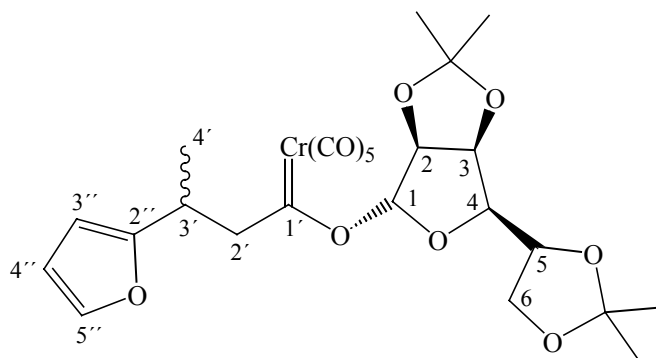
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): **zwei Diastereomere: dr = 1.5:1**: δ = 0.98 (s, 9 H, CH₃), 1.02 (s, 9 H, CH₃), 1.14 (s, 3 H, CH₃), 1.16 (s, 3 H, CH₃), 1.22 (s, 3 H, CH₃), 1.25 (s, 3 H, CH₃), 1.54 (s, 6 H, CH₃), 1.56 (s, 3 H, CH₃), 1.66 (s, 3 H, CH₃), 3.31 (dd, 2 H, ³J_{HH} = 10.5 Hz, ³J_{HH} = 3.6 Hz, H-3^H und H-3^M), 3.40 (dd, 1 H, ²J_{HH} = 15.0 Hz, ³J_{HH} = 3.6 Hz, H-2'^{aH}), 3.71 (dd, 1 H, ²J_{HH} = 15.0 Hz, ³J_{HH} = 3.6 Hz, H-2'^{aM}), 3.79 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ³J_{HH} = 1.6 Hz, H-4^M), 4.08 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ³J_{HH} = 1.6 Hz, H-4^H), 4.19 (dd, 1 H, ²J_{HH} = 15.0 Hz, ³J_{HH} = 10.5 Hz, H-2'^{bM}), 4.25 (dd, 2 H, ³J_{HH} = 4.8 Hz, ³J_{HH} = 2.3 Hz, H-2^H und H-2^M), 4.37 (dd, 1 H, ²J_{HH} = 15.0 Hz, ³J_{HH} = 10.5 Hz, H-2'^{bH}), 4.41 – 4.43 (m, 2 H, H-5^H und H-5^M), 4.54 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ³J_{HH} = 2.3 Hz, H-3^M), 4.59 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ³J_{HH} = 2.4 Hz, H-3^H), 5.00 (dd, 1 H, ²J_{HH} = 11.2 Hz, ³J_{HH} = 3.6 Hz, H-6a^M), 5.04 (dd, 1 H, ²J_{HH} = 11.2 Hz, ³J_{HH} = 3.7 Hz, H-6a^H), 5.34 (dd, 1 H, ²J_{HH} = 11.2 Hz, ³J_{HH} = 8.2 Hz, H-6b), 5.37 (dd, 1 H, ²J_{HH} = 11.2 Hz, ³J_{HH} = 8.2 Hz, H-6b), 5.52 (d, 1 H, ³J_{HH} = 4.7 Hz, H-1), 5.52 (d, 1 H, ³J_{HH} = 4.8 Hz, H-1), 6.04 (d, 1 H, ³J_{HH} = 3.2 Hz, H-3''^H), 6.14 – 6.19 (m, 3 H, H-3''^M und H-4''^H und H-4''^M), 7.17 (s, 1 H, H-5''^H), 7.22 (s, 1 H, H-5''^M).

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): **zwei Diastereomere**: δ = 24.5, 24.5, 24.7, 26.0, 26.0, 26.2, 26.2, 27.8, 28.1 (C(CH₃)₂, C(CH₃)₃), 34.2^H, 34.2^M (C-4'), 46.4^M, 47.0^H (C-3'), 63.0^H, 63.3^M (C-2'), 66.6^M, 67.0^H (C-5), 70.7, 71.0, 71.2, 71.3, 71.3 (C-2, C-3, C-4), 80.7 (C-6), 96.6^H, 96.7^M (C-1), 106.6^M, 107.6^H (C-3''/C-4''), 108.7^M, 108.8^H, 110.0^M (C(CH₃)₂), 110.1^H, 110.2^M (C-3''/C-4''), 110.2^H (C(CH₃)₂), 140.7^M, 141.2^H (C-5''), 156.2^H, 157.1^M (C-2''), 216.4^H, 216.7^M (*cis*-CO), 223.4^M, 223.6^H (*trans*-CO), 360.0^M, 362.5^H (Cr=C).

EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 614.1 (21.4) [M⁺], 599.1 (28.6) [M⁺ - CH₃], 474.1 (58.9) [M⁺ - 5CO], 423.1 (37.5) [M⁺ - Cr(CO)₅], 407.2 (3.6) [M⁺ - Cr(CO)₅ - CH₃], 365.1 (39.3) [M⁺ - Cr(CO)₅ - CH₃ - C₃H₇], 245.1 (21.4) [Gal⁺ - CH₃], 150.1 (100) [C₁₀H₁₄O⁺], 81.0 (21.4) [CrCO⁺], 59.1 (14.3) [C₂H₃O₂⁺].

HR-MS	gef.: 614.1448	für C ₂₈ H ₃₄ CrO ₁₂ [M ⁺]
	ber.: 614.1455	

4.5.10 Pentacarbonyl[1'-(2,3:5,6-di-*O*-isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-3'(*R,S*)-(2''-furyl)-butylden]chrom(0) 29



Summenformel	$C_{25}H_{28}CrO_{12}$
Molmasse	572.0986 g/mol
Ausbeute	0.20 g, 0.34 mmol, 67 %
DC	$R_f(CH_2Cl_2) = 0.69$

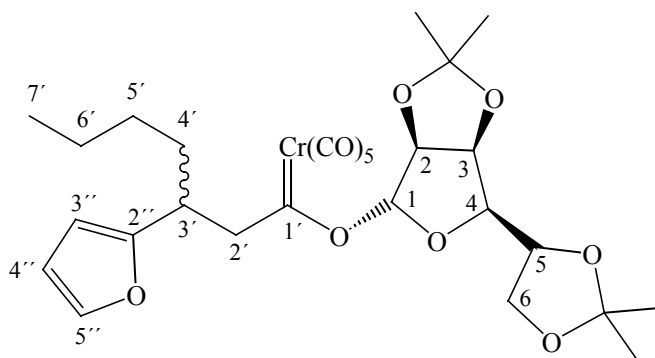
IR (PE): $\bar{\nu}_{CO}$ (cm^{-1}) = 2065 (m, A_1^1), 1988 (sh, B), 1959 (vs, E), 1949 (vs, A_1^2).

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): **zwei Diastereomere, dr = 2:1**: $\delta = 1.22$ (d, 3 H, $^3J_{HH} = 7.0$, CH_3), 1.23 (d, 3 H, $^3J_{HH} = 7.0$, CH_3), 1.35 (s, 3 H, CH_3), 1.36 (s, 6 H, CH_3), 1.37 (s, 3 H, CH_3), 1.42 (s, 3 H, CH_3), 1.44 (s, 3 H, CH_3), 1.52 (s, 6 H, CH_3), 3.26 – 3.38 (psex, 2 H, H-3^H und H-3^M), 3.54 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 15.8$ Hz, $^3J_{HH} = 5.7$ Hz, H-2^{aH}), 3.55 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 15.1$ Hz, $^3J_{HH} = 5.1$ Hz, H-2^{aM}), 3.75 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 15.1$ Hz, $^3J_{HH} = 9.1$ Hz, H-2^{bM}), 3.81 (dd, 1H, $^3J_{HH} = 15.8$ Hz, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, H-2^{bH}), 3.94 (dd, 1H, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, $^3J_{HH} = 4.4$ Hz, H-4^H), 3.94 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $^3J_{HH} = 4.4$ Hz, H-4^M), 4.00 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 9.0$ Hz, $^3J_{HH} = 4.7$ Hz, H-6a^M), 4.05 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 8.9$ Hz, $^3J_{HH} = 4.8$ Hz, H-6a^H), 4.10 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 8.9$ Hz, $^3J_{HH} = 6.0$ Hz, H-6b^H), 4.10 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 9.0$ Hz, $^3J_{HH} = 6.0$ Hz, H-6b^M), 4.40 (ddd, 1 H, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, $^3J_{HH} = 6.0$ Hz, $^3J_{HH} = 4.8$ Hz, H-5^H), 4.43 (ddd, 1 H, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $^3J_{HH} = 6.0$ Hz, $^3J_{HH} = 4.7$ Hz, H-5^M), 4.75 (dd, 2 H, $^3J_{HH} = 5.7$ Hz, $^3J_{HH} = 4.4$ Hz, H-3^H und H-3^M), 4.85 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 5.7$ Hz, H-2^H), 4.86 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 5.7$ Hz, H-2^M), 5.93 (d, 2 H, $^3J_{HH} = 3.2$ Hz, H-3'^H und H-3'^M), 6.26 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 3.2$ Hz, $^3J_{HH} = 1.8$ Hz, H-4''), 6.27 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 3.2$ Hz, $^3J_{HH} = 1.8$ Hz, H-4''), 6.53 (s, 1 H, H-1^M), 6.58 (s, 1 H, H-1^H), 7.26 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 1.8$ Hz, H-5''), 7.27 (s, 1 H, H-5'').

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): **zwei Diastereomere**: $\delta = 19.1^H$, 19.4^M (CH_3), 24.7, 24.7, 25.2, 26.0, 26.0, 26.9, 26.9 ($C(\underline{CH}_3)_2$), 31.5 (C-3'), 66.7^H, 66.7^M (C-6), 68.5^H, 68.9^M (C-2'), 72.7^M,

72.8^H (C-5), 79.4^H, 79.5^M (C-3), 83.5^M, 83.7^H (C-4), 85.2^H, 85.2^M (C-2), 103.9^H, 104.0^M (C-1), 109.5^H, 109.5^M ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), 110.2^M, 110.3^H, 113.3^M, 113.5^H (C-3'' und C-4''), 113.8^H, 113.8^M ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), 140.8^H, 140.9^M (C-5'), 158.3^M, 158.5^H (C-2''), 215.6^H, 215.6^M (*cis*-CO), 223.5^H, 223.5^M (*trans*-CO), 362.2^H, 362.6^M (Cr=C).

4.5.11 Pentacarbonyl[1'-(2,3:5,6-di-*O*-isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-3'-(*R,S*)-(2''-furyl)-heptyliden]chrom(0) 30



Summenformel	C ₂₈ H ₃₄ CrO ₁₂
Molmasse	614.1455 g/mol
Ausbeute	0.18 g, 0.30 mmol, 59 %
DC	R _f (CH ₂ Cl ₂) = 0.59

IR (PE): $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (cm⁻¹) = 2065 (m, A₁¹), 1986 (sh, B), 1962 (vs, E), 1949 (vs, A₁²).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): **zwei Diastereomere, dr = 1:1**: δ = 0.90 (t, 3 H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, CH₃), 0.91 (t, 3 H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, CH₃), 1.18 – 1.61 (m, 12 H, CH₂), 1.20 (s, 3 H, CH₃), 1.24 (s, 3 H, CH₃), 1.38 (s, 3 H, CH₃), 1.41 (s, 3 H, CH₃), 1.46 (s, 3 H, CH₃), 1.48 (s, 3 H, CH₃), 1.54 (s, 3 H, CH₃), 1.58 (s, 3 H, CH₃), 3.09 – 3.21 (m, 2 H, H-3'), 3.50 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 14.8, ³J_{HH} = 4.1 Hz, H-2'a), 3.57 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 15.7, ³J_{HH} = 5.0 Hz, H-2'a), 3.78 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 15.7, ³J_{HH} = 9.6 Hz, H-2'b), 3.82 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 14.8, ³J_{HH} = 10.4 Hz, H-2'b), 4.09 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, ³J_{HH} = 3.4 Hz, H-4), 4.14 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ³J_{HH} = 4.8 Hz, H-6a), 4.15 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 10.8 Hz, ³J_{HH} = 4.5 Hz, H-6a), 4.16 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 10.8 Hz, ³J_{HH} = 6.3 Hz, H-6b), 4.27 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ³J_{HH} = 5.5 Hz, H-6b), 4.33 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ³J_{HH} = 3.5 Hz, H-4), 4.52 (d, 1 H, ³J_{HH} = 5.8 Hz, H-2), 4.60 (d, 1 H, ³J_{HH} = 5.8 Hz, H-2), 4.61 –

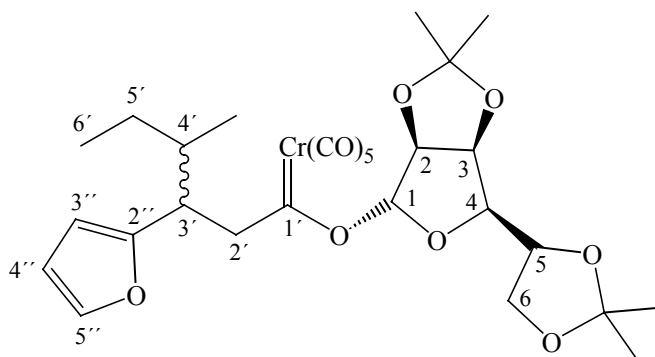
4.66 (m, 2H, H-5), 4.68 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, H-3), 4.70 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, H-3), 5.87 – 5.90 (m, 2 H, H-3''), 6.12 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, H-4''), 6.16 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, H-4''), 6.88 (s, 1 H, H-1), 6.92 (s, 1 H, H-1), 7.09 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, H-5''), 7.19 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, H-5'').

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): **zwei Diastereomere:** $\delta = 14.0$ (CH_3), 22.8, 22.8 (CH_2), 24.6, 24.8, 25.4, 25.5, 26.0, 26.1, 27.0 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 29.7, 29.7, 34.6, 34.6 (CH_2), 37.3, 37.4 (C-3'), 66.8, 67.0 (C-6), 67.5, 67.9 (C-2'), 73.0, 73.2 (C-5), 79.8, 80.0 (C-3), 84.3, 84.5 (C-4), 85.6, 85.6 (C-2), 105.1, 105.4 (C-1), 109.3, 109.3 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), 110.5, 110.6, 113.6 (C-3'' und C-4''), 113.6, 114.4 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), 140.9, 141.1 (C-5''), 157.2, 157.6 (C-2''), 216.2 (*cis*-CO), 223.6, 223.7 (*trans*-CO), 361.6, 362.4 (Cr=C).

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 422.2 (12.5) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5$], 407.2 (17.9) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - \text{CH}_3$], 365.1 (10.7) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - \text{CH}_3 - \text{C}_3\text{H}_7$], 185.1 (100) [$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_6^+$], 108.0 (2.7) [$\text{Cr}(\text{CO})_2^+$], 101.0 (13.4) [$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^+$], 81.0 (7.1) [CrCO^+], 59.1 (3.6) [$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^+$].

FAB-MS: m/z (%) = 475.2 (0.8) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 422.3 (3.3) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5$], 407.2 (7.3) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - \text{CH}_3$], 365.2 (3.5) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - \text{CH}_3 - \text{C}_3\text{H}_7$], 243.1 (9.5) [$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_5^+$], 185.1 (100) [$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_6^+$].

4.5.12 Pentacarbonyl[1'-(2,3:5,6-di-*O*-isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-3'(*R,S*)-(2''-furyl)-4'-methylhexyliden]chrom(0) 31



Summenformel

$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{CrO}_{12}$

Molmasse

614.1455 g/mol

Ausbeute 0.15 g, 0.24 mmol, 46 %

DC $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.58$

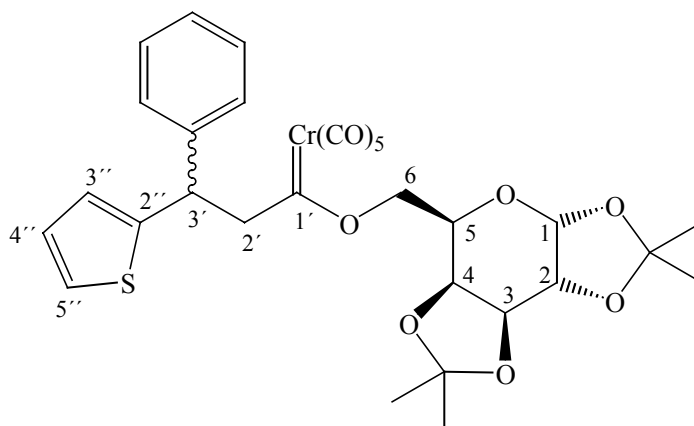
IR (PE): $\bar{\nu}_{\text{CO}}(\text{cm}^{-1}) = 2065$ (m, A_1^1), 1986 (sh, B), 1961 (vs, E), 1949 (vs, A_1^2).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): **vier Diastereomere, dr = 1:1:1:1**: $\delta = 0.77$ (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CH_3), 0.81 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH_3), 0.84 (t, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_3), 0.85 (t, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, CH_3), 0.89 – 1.90 (m, 14 H, H-4' und H-5'), 1.20 (s, 6 H, CH_3), 1.23 (s, 6 H, CH_3), 1.38 (s, 6 H, CH_3), 1.41 (s, 6 H, CH_3), 1.46 (s, 6 H, CH_3), 1.47 (s, 6 H, CH_3), 1.55 (s, 6 H, CH_3), 1.59 (s, 6 H, CH_3), 3.04 – 3.24 (m, 4 H, H-3'), 3.52 (dd, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 16.4$, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, H-2'a), 3.58 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 16.4$, $^3J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, H-2'b), 3.60 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 16.4$, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, H-2'b), 3.89 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, H-4), 3.90 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, H-4), 3.98 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, H-4), 3.99 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, H-4), 4.14 (dd, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 13.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, H-6a und H-6b), 4.16 (dd, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 15.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, H-6a und H-6b), 4.26 (dt, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, H-5), 4.31 (dt, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, H-5), 4.33 (dt, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, H-5), 4.38 (dt, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, H-5), 4.58 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, H-2), 4.60 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, H-2), 4.61 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, H-2), 4.63 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, H-2), 4.68 (dd, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, H-3), 5.84 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, H-3''), 5.86 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, H-3''), 6.09 (dd, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, H-4''), 6.15 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, H-4''), 6.17 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, H-4''), 6.86 (s, 2 H, H-1), 6.92 (s, 1 H, H-1), 6.94 (s, 1 H, H-1), 7.04 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, H-5''), 7.05 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, H-5''), 7.15 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, H-5''), 7.17 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, H-5'').

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): **vier Diastereomere**: $\delta = 11.8, 11.8, 15.5, 15.8, 16.6, 16.6$ (CH_3), 24.5, 24.8, 25.4, 25.5, 25.9, 26.1, 26.5, ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 26.7, 27.0, 27.8, 27.9 (C-5'), 39.5, 39.7, 40.9, 41.0, 42.0, 42.0 (C-3' und C-4'), 64.2, 64.7, 65.3, 65.6 (C-2'), 66.8, 67.0 (C-6), 73.0, 73.2 (C-5), 79.7, 80.0 (C-3), 84.2, 84.4, 84.5 (C-4), 85.5, 85.7 (C-2), 105.7, 106.0, 106.2, 106.5 (C-1), 109.3, 109.3 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), 110.5, 110.6, 113.5, 113.6 (C-3'' und C-4''), 114.5, 114.5, 114.6 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), 140.6, 140.7, 140.9, 141.0 (C-5''), 155.8, 156.1, 156.7 (C-2''), 216.2 (*cis*-CO), 223.4, 223.6, 223.6 (*trans*-CO), 362.1, 362.7 (Cr=C).

FAB-MS: m/z (%) = 474.2 (1.6) [$M^+ - 5CO$], 423.2 (10.5) [$M^+ - Cr(CO)_5$], 365.2 (20.6) [$M^+ - Cr(CO)_5 - CH_3 - C_3H_7$], 243.1 (12.7) [$C_{12}H_{19}O_5^+$], 185.1 (100) [$C_8H_{13}O_6^+$].

4.5.13 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'-(*R,S*)-(2''-thienyl)-3'-phenylpropyliden]chrom(0) 32



Summenformel	$C_{30}H_{30}CrO_{11}S$
Molmasse	650.0914 g/mol
Ausbeute	0.06 g, 0.09 mmol, 20 %
DC	$R_f(CH_2Cl_2) = 0.61$

IR (PE): $\bar{\nu}_{CO}$ (cm^{-1}) = 2064 (m, A_1^1), 1959 (vs, E), 1950 (vs, A_1^2).

1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): **zwei Diastereomere, dr = 3:1**: δ = 1.16 (s, 3 H, CH_3), 1.23 (s, 3 H, CH_3), 1.56 (s, 3 H, CH_3), 1.59 (s, 3 H, CH_3), 3.63 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, $^3J_{HH} = 2.1$ Hz, H-4^M), 3.74 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, $^3J_{HH} = 2.0$ Hz, H-4^H), 4.10 (dd, 2 H, $^3J_{HH} = 16.8$, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, H-2'a^H und -2'a^M), 4.24 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 5.0$ Hz, $^3J_{HH} = 2.5$ Hz, H-2^M), 4.26 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 5.0$ Hz, $^3J_{HH} = 2.5$ Hz, H-2^H), 4.34 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 16.8$, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, H-2'b^M), 4.35 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 16.8$, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, H-2'b^H), 4.45 (ddd, 2 H, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, $^3J_{HH} = 3.9$ Hz, $^3J_{HH} = 2.0$ Hz, H-5^H und H-5^M), 4.51 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, $^3J_{HH} = 2.5$ Hz, H-3^M), 4.53 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, $^3J_{HH} = 2.5$ Hz, H-3^H), 4.96 (pt, 1 H, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, H-3'^M), 5.03 (pt, 1 H, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, H-3'^H), 5.10 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 11.0$ Hz, $^3J_{HH} = 3.9$ Hz, H-6a^M), 5.11 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 10.6$ Hz, $^3J_{HH} = 4.9$ Hz, H-6a^H), 5.35 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 11.0$ Hz, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, H-6b^M), 5.39 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 10.6$ Hz, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, H-6b^H), 5.54 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 5.0$ Hz, H-1^M), 5.56 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 5.0$ Hz, H-1^H), 6.75 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 5.1$ Hz, $^3J_{HH} =$

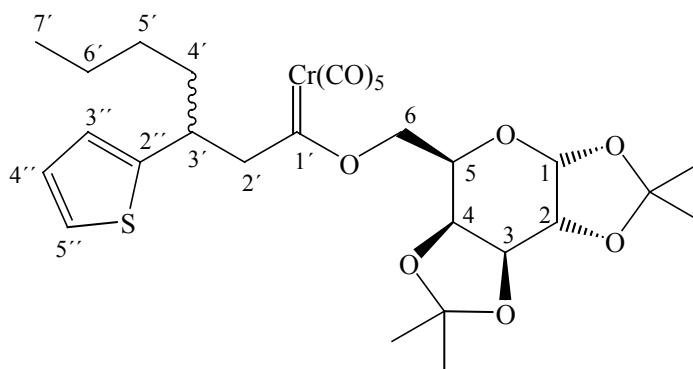
3.6 Hz, H-4''^M), 6.77 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 5.1 Hz, ³J_{HH} = 3.6 Hz, H-4''^H), 6.83 (d, 1 H, ³J_{HH} = 3.6 Hz, H-3''^H), 6.83 (d, 1 H, ³J_{HH} = 3.6 Hz, H-3''^M), 6.85 (d, 1 H, ³J_{HH} = 5.1 Hz, H-5''^H), 6.85 (d, 1 H, ³J_{HH} = 5.1 Hz, H-5''^M), 7.08 – 7.38 (10 H, ArH).

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): **zwei Diastereomere**: δ = 24.5, 24.7, 24.7, 26.0, 26.2 (C(CH₃)₂), 43.6 (C-3'), 66.4^M, 66.8^H (C-5), 70.2 (C-2'), 70.7, 70.7, 71.0, 71.2 (C-2, C-3, C-4), 80.5^M, 81.0^H (C-6), 96.7 (C-1), 108.7^M, 108.8, 110.1 (C(CH₃)₂), 123.9^H, 124.2^M (C-5''), 124.4^H, 124.6^M, (C-3''), 127.0, 127.1, 127.8, 128.0, 128.3, 128.9 (C-4'' und ArCH), 143.6 (*ipso*-ArC), 148.0 (C-2''), 216.4 (*cis*-CO), 223.3 (*trans*-CO), 358.2 (Cr=C).

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 650.1 (0.1) [M⁺], 635.0 (0.1) [M⁺ - CH₃], 566.1 (0.1) [M⁺ - 3CO], 538.1 (0.1) [M⁺ - 4CO], 510.1 (5.4) [M⁺ - 5CO], 459.1 (10.7) [M⁺ - Cr(CO)₅], 245.1 (5.4) [Gal⁺ - CH₃], 186.0 (100) [C₉H₁₄SO₂⁺], 149.0 (14.3) [C₇H₅SO₂⁺], 81.0 (8.9) [CrCO⁺], 59.1 (7.1) [C₂H₃O₂⁺].

HR-MS gef.: 510.1159 für C₂₅H₃₀CrO₆S [M⁺-5CO]
 ber.: 510.1168

4.5.14 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(*R,S*)-(2''-thienyl)-heptyliden]chrom (0) 33



Summenformel C₂₈H₃₄CrO₁₁S
Molmasse 630.1227 g/mol
Ausbeute 0.07 g, 0.11 mmol, 22 %
DC R_f (CH₂Cl₂) = 0.75

IR (PE): $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (cm⁻¹) = 2064 (m, A₁¹), 1986 (sh, B), 1961 (vs, E), 1940 (vs, A₁²).

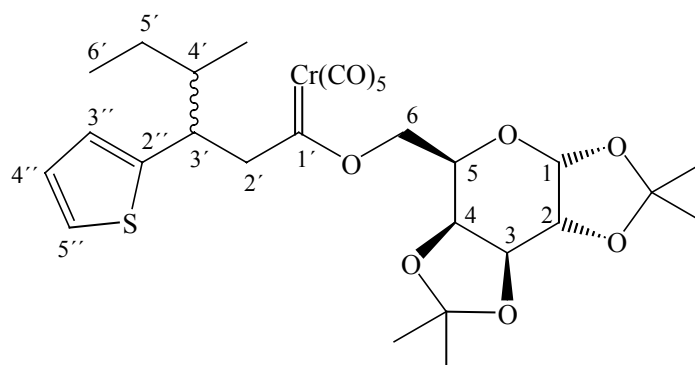
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): **zwei Diastereomere, dr = 3:1**: $\delta = 0.82$ (t, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, CH₃), 1.10–1.65 (m, 12 H, CH₂), 1.33 (s, 6 H, CH₃), 1.34 (s, 6 H, CH₃), 1.44 (s, 6 H, CH₃), 1.57 (s, 6 H, CH₃), 3.44 (tt, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, H-3^H), 3.50 (tt, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, H-3^M), 3.66 (dd, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 15.8$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, H-2'a^H und H-2'a^M), 3.72 (dd, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 15.8$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, H-2'b^H und H-2'b^M), 4.09 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, H-4^M), 4.23 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, H-4^H), 4.26–4.33 (m, 2 H, H-5^H und H-5^M), 4.37 (dd, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, H-2^H und H-2^M), 4.64 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, H-3^H), 4.67 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, H-3^M), 4.99 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 10.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, H-6a^H), 5.06 (dd, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 12.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, H-6a^M und H-6b^M), 5.11 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 10.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, H-6b^H), 5.55 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, H-1^H), 5.56 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, H-1^M), 6.74 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, H-3''^H), 6.78 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, H-3''^M), 6.86 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, H-4''^M), 6.87 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, H-4''^H), 7.08 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, H-5''^H und H-5''^M).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): **zwei Diastereomere**: $\delta = 13.9$ (CH₃), 22.4 (CH₂), 24.5, 24.6^M, 24.9, 25.9, 25.9^M, 26.1^M, 26.1 (C(CH₃)₂), 29.5^H, 29.6^M, 36.9^M, 37.0^H (CH₂), 38.5^H, 38.7^M (C-3'), 66.3^H, 66.4^M (C-5), 70.4, 70.4, 70.7, 70.8 (C-2, C-3, C-4), 70.8 (C-2'), 70.9 (C-2, C-3, C-4), 79.7^M, 79.9^H (C-6), 96.3^H, 96.3^M (C-1), 108.9^H, 108.9^M, 110.0^H, 110.1^M (C(CH₃)₂), 122.7^H, 122.9^M (C-5''), 123.4^H, 123.8^M (C-3''), 126.5^M, 126.6^H (C-4''), 148.1^M, 148.4^H (C-2''), 216.0 (*cis*-CO), 223.3 (*trans*-CO), 360.6^H, 361.1^M (Cr=C).

EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 630.1 (10.7) [M⁺], 615.1 (19.6) [M⁺ - CH₃], 546.1 (7.1) [M⁺ - 3CO], 518.2 (14.3) [M⁺ - 4CO], 490.2 (69.6) [M⁺ - 5CO], 475.1 (1.8) [M⁺ - 5CO - CH₃], 438.2 (1.8) [M⁺ - Cr(CO)₅], 423.2 (1.6) [M⁺ - Cr(CO)₅ - CH₃], 381.1 (19.6) [M⁺ - Cr(CO)₅ - CH₃ - C₃H₇], 245.1 (28.6) [Gal⁺ - CH₃], 219.9 (17.9) [(CO)₅Cr=CO⁺], 149.0 (42.9) [C₇H₅SO₂⁺], 97.0 (100) [C₅H₅S⁺], 59.1 (26.8) [C₂H₃O₂⁺].

HR-MS gef.: 630.1224 für C₂₈H₃₄CrO₁₁S [M⁺]
 ber.: 630.1227

4.5.15 Pentacarbonyl[1'-(1,2,3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'-(*R,S*)-(2''-thienyl)-4'(*R,S*)-methylhexyliden]chrom (0) 34



Summenformel	C ₂₈ H ₃₄ CrO ₁₁ S
Molmasse	630.1227 g/mol
Ausbeute	0.06 g, 0.09 mmol, 18 %
DC	R _f (CH ₂ Cl ₂) = 0.67

IR (PE): $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (cm⁻¹) = 2064 (m, A₁¹), 1959 (vs, E), 1939 (vs, A₁²).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): **vier Diastereomere, dr = 1:1:1:1** δ = 0.67 – 1.62 (m, 12 H, H-4' / H-5'), 0.86 – 0.98 (m, 24 H, CH₃), 1.15 (s, 6 H, CH₃), 1.16 (s, 6 H, CH₃), 1.23 (s, 6 H, CH₃), 1.26 (s, 6 H, CH₃), 1.56 (s, 12 H, CH₃), 1.57 (s, 6H, CH₃), 1.66 (s, 3 H, CH₃), 1.66 (s, 3 H, CH₃), 3.54 – 3.78 (m, 10 H, H-2' / H-3'), 3.84 – 4.11 (m, 6 H, H-2' / H-4), 4.25 (dd, 2 H, ³J_{HH} = 5.0 Hz, ³J_{HH} = 2.5 Hz, H-2), 4.25 (dd, 2 H, ³J_{HH} = 5.1 Hz, ³J_{HH} = 2.6 Hz, H-2), 4.36 – 4.47 (m, 4 H, H-5), 4.58 (br, dd, 2 H, ³J_{HH} = ~7.7 Hz, ³J_{HH} = ~2.0 Hz, H-3), 4.58 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ³J_{HH} = 2.5 Hz, H-3), 4.58 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ³J_{HH} = 2.5 Hz, H-3), 5.03 (dd, 2 H, ³J_{HH} = 11.0 Hz, ³J_{HH} = 4.1 Hz, H-6a), 5.11 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 11.0 Hz, ³J_{HH} = 4.4 Hz, H-6a), 5.13 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 11.0 Hz, ³J_{HH} = 4.5 Hz, H-6a), 5.36 (dd, 2 H, ³J_{HH} = 11.0 Hz, ³J_{HH} = 7.8 Hz, H-6b), 5.37 (dd, 2 H, ³J_{HH} = 11.0 Hz, ³J_{HH} = 7.9 Hz, H-6b), 5.52 (d, 2 H, ³J_{HH} = 5.0 Hz, H-1), 5.54 (d, 1 H, ³J_{HH} = 5.1 Hz, H-1), 5.55 (d, 1 H, ³J_{HH} = 5.1 Hz, H-1), 6.80 – 6.92 (m, 12 H, H-3'' / H-4'' / H-5'').

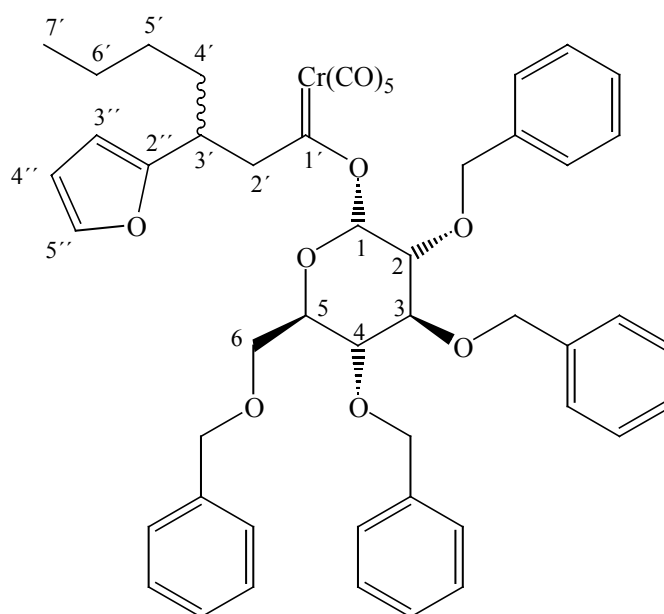
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): **vier Diastereomere:** δ = 15.8, 16.0, 16.8, 17.1 (CH₃), 24.5, 24.5, 24.7, 26.0, 26.0, 26.2, 26.3 (C(CH₃)₂), 26.8, 26.8, 27.7 (C-5'), 40.0, 40.1, 40.7, 40.9, 42.3, 43.0, 43.1, 43.9 (C-3'/C-4'), 66.5, 66.6, 66.8, 66.9 (C-5), 68.0, 68.1, 68.5, 68.5 (C-2'), 70.7, 70.9, 71.0, 71.2, 71.2, 71.3 (C-2, C-3, C-4), 80.7, 80.8, 80.8, 80.9 (C-6), 96.7 (br, C-1),

108.7, 108.7, 108.7, 108.7, 110.0, 110.0, 110.1, 110.1 ($\underline{C}(\text{CH}_3)_2$), 122.9, 123.0, 123.3, 123.4 (C-5''), 124.3, 124.7, 125.2, 125.5 (C-3''), 126.6, 126.6, 126.8, 126.8 (C-4''), 145.7, 146.0, 147.0, 147.4 (C-2''), 216.5, 216.6 (*cis*-CO), 223.4, 223.4, 223.4 (*trans*-CO), 359.7, 359.9, 361.2, 361.5 (Cr=C).

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 630.3 (0.3) [M^+], 615.3 (2.0) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 587.3 (1.0) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{CO}$], 546.3 (2.0) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 518.3 (3.0) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$], 490.3 (100) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 381.3 (23.7) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - \text{CH}_3 - \text{C}_3\text{H}_7$], 245.1 (20.3) [$\text{Gal}^+ - \text{CH}_3$], 137.0 (35.6) [$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{S}^+$], 97.0 (54.2) [$\text{C}_5\text{H}_5\text{S}^+$], 59.1 (23.7) [$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^+$].

HR-MS gef.: 490.1486 für $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{CrO}_6\text{S}$ [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$]
 ber.: 490.1481

4.5.16 Pentacarbonyl[1'-(2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl- α -D-glucopyranosyloxy)-3'(*R,S*)-(2''-furyl)-heptyliden]chrom(0) 35



Summenformel $\text{C}_{50}\text{H}_{50}\text{CrO}_{12}$
Molmasse 894.9209 g/mol
Ausbeute 0.22 g, 0.25 mmol, 49 %
DC $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.84$

IR (PE): $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (cm^{-1}) = 2064 (m, A_1^1), 1984 (sh, B), 1960 (vs, E), 1933 (vs, A_1^2).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): **zwei Diastereomere, dr = 3:1**: $\delta = 0.85$ (t, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, CH₃), 0.86 (t, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH₃), 1.15 – 1.31 (m, 8 H, CH₂), 1.45 – 1.77 (m, 4 H, CH₂), 3.43 – 3.55 (m, 2 H, H-3^H und H-3^M), 3.63 (dd, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 14.5$, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, H-2^H und H-2^M), 3.66 (dd, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 10.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, H-2^H und H-2^M), 3.73 (dd, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, H-4^H und H-4^M), 3.82 (dd, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 10.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, H-3^H und H-3^M), 4.04 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 10.7$ Hz, CH₂Ph), 4.07 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 11.3$ Hz, CH₂Ph), 4.09 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 10.7$ Hz, CH₂Ph), 4.15 – 4.33 (m, 2 H, H-5^H und H-5^M), 4.43 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 13.9$ Hz, CH₂Ph), 4.51 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 15.1$ Hz, H-6), 4.58 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 11.3$ Hz, CH₂Ph), 4.60 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 16.4$ Hz, H-6), 4.65 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 11.1$ Hz, CH₂Ph), 4.67 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 11.3$ Hz, CH₂Ph), 4.79 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 11.3$ Hz, CH₂Ph), 4.82 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 11.1$ Hz, CH₂Ph), 5.02 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 11.5$ Hz, CH₂Ph), 5.05 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 12.6$ Hz, CH₂Ph), 5.09 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 11.7$ Hz, CH₂Ph), 5.98 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, H-3^H und H-3^M), 6.07 (dd, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, H-4^H und H-4^M), 6.66 (s, br, 2 H, H-1^H und H-1^M), 7.12 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, H-5^H), 7.13 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, H-5^M), 7.12 – 7.25 (m, 24 H, ArH), 7.29 – 7.48 (d, 16 H, $^3J_{\text{HH}} \cong 7$ Hz, *ortho*-ArH).

¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆): **zwei Diastereomere**: $\delta = 14.1$ (CH₃), 22.8, 29.6, 29.8, 34.4, 34.7 (CH₂), 68.3 (C-2'), 68.9 (br, C-6), 73.8, 74.1, 74.1 (CH₂Ph), 74.6^H, 74.9^M (C-3'), 75.3, 75.7 (CH₂Ph), 77.2, 79.5, 79.6, 82.2, 105.0 (C-2, C-3, C-4, C-5), 105.4 (br, C-1), 106.1, 110.4, 110.4 (C-3'' und C-4''), 127.9, 128.0, 128.0, 128.1, 128.2, 128.3, 128.4, 128.6, 128.6, 128.6, 128.7 (ArCH), 138.0, 138.6, 138.7, 138.9, 139.1 (*ipso*-ArC), 141.0^M, 141.4 (C-5''), 156.6^H, 157.8^M (C-2''), 216.3^H, 216.5^M (*cis*-CO), 223.9^M, 224.1^H (*trans*-CO), 363.5^M, 366.2^H (Cr=C).

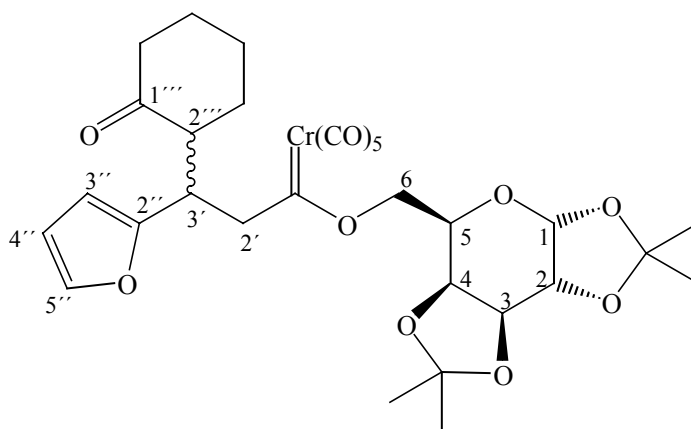
FAB-MS: m/z (%) = 893.3 (0.2) [M⁺-H], 811.4 (0.8) [M⁺ - 3CO], 754.4 (54.0) [M⁺ - 5CO], 523.2 (4.8) [*GluBn*⁺], 415.2 (49.2) [*GluBn*⁺ - C₇H₇O₅ - H], 181.1 (100) [C₁₀H₁₃O₃⁺].

4.6 Allgemeine Vorschrift für die *Michael*-Addition von Lithiumenolaten an kohlenhydratfunktionalisierte, α,β -ungesättigte Carbenkomplexe

In einem Schlenkrohr werden 1.2 mmol des Trimethylsilylenolethers in 10 ml THF gelöst und bei 0 °C mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium versetzt. Nun werden 1.0 mmol des Galactosefunktionalisierten α,β -ungesättigten Carbenkomplexes **9** in einem zweiten Schlenkrohr in 10 ml THF gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur tropft man nach einer

Stunde das gebildete Lithiumenolat zum Carbenkomplex zu. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt, wobei sich die zuvor dunkelrote Lösung innerhalb von 24 Stunden aufhellt. Nach erneutem Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ versetzt man die Lösung tropfenweise mit 1.2 Äquivalenten Chlorwasserstoff (2.0 M Lösung in Diethylether), rührt 30 Minuten und entfernt das Lösungsmittel bei dieser Temperatur im Ölpumpenvakuum. Der orange-braune Rückstand wird bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ säulenchromatographisch mit Dichlormethan an Kieselgel gereinigt. Als Produkt erhält man ein oranges Öl.

4.6.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'-(*R,S*)-(2''-cyclohexanonyl)-3'-(2''-furyl)-propyliden]chrom(0) 36



Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{CrO}_{13}$
Molmasse	654.1405 g/mol
Ausbeute	0.58g, 0.88 mmol, 88 %
DC	$R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.60$

IR (CH_2Cl_2): $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (cm^{-1}) = 2062 (m, A_1^1), 1940 (vs, E und A_1^2).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): **zwei Diastereomere, dr = 2:1**: $\delta = 1.31$ (s, 3 H, CH_3), 1.32 (s, 3 H, CH_3), 1.34 (s, 3 H, CH_3), 1.36 (s, 3 H, CH_3), 1.42 (s, 3 H, CH_3), 1.45 (s, 3 H, CH_3), 1.51 (s, 3 H, CH_3), 1.53 (s, 3 H, CH_3), 1.55 – 2.67 (m, 18 H, $\text{H-2}'''\text{H}$ und $\text{H-2}'''\text{M}$ und CH_2 des Cyclohexanons), 3.37 – 3.54 (m, 2 H, H-3^{H} und H-3^{M}), 3.65 – 3.84 (m, 2 H, $\text{H-2}'\text{a}^{\text{H}}$ und $\text{H-2}'\text{a}^{\text{M}}$), 4.16 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 1.6\text{ Hz}$, H-4^{M}), 4.22 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.3\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 1.5\text{ Hz}$, H-4^{H}), 4.23 – 4.33 (m, 4 H, H-2^{H} und H-2^{M} und $\text{H-2}'\text{b}^{\text{H}}$ und $\text{H-2}'\text{b}^{\text{M}}$), 4.36 – 4.40 (m,

2 H, H-5^H und H-5^M), 4.57 (dd, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, H-3^H und H-3^M), 4.99 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 10.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, H-6a^M), 5.03 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 10.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, H-6a^H), 5.48 – 5.52 (m, 2 H, H-6b^H und H-6b^M), 5.56 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz, H-1^M), 5.58 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, H-1^H), 6.00 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, H-3''^M), 6.07 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 3.1$ Hz, H-3''^H), 6.19 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 3.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, H-4''^H), 6.20 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, H-4''^M), 7.23 (s, 2 H, H-5''^H und H-5''^M).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): **zwei Diastereomere:** $\delta = 24.3, 24.3, 24.4, 24.5, 25.8, 25.8, 25.8, 25.9$ (C(CH₃)₂), 27.9, 28.3, 31.4, 32.0 (CH₂), 35.2^M, 35.5^H (C-3'), 42.1^M, 42.3^H (CH₂), 53.5^H, 53.8^M (C-2''), 61.2, 63.3, 64.6, 65.6 (CH₂ und C-2'), 65.8^M, 66.5^H, (C-5), 70.3, 70.4, 70.5, 70.6, 70.7, 71.0 (C-2, C-3, C-4), 79.4^M, 79.9^H (C-6), 96.1^H, 96.2^M (C-1), 106.6^M, 107.1^H, (CH), 108.3, 108.8, 108.9, 109.5 (C(CH₃)₂), 109.8^M, 109.9^H (CH), 140.9^M, 141.1^H (C-5'), 154.4^H, 154.8^M (C-2'), 211.0^M, 211.6^H (C-1''), 215.7^H, 215.7^M (*cis*-CO), 223.2^M, 223.2^H (*trans*-CO), 359.6^M, 360.0^H (Cr=C).

4.7 Allgemeine Vorschrift für die Addition von Aminen an kohlenhydratfunktionalisierte α,β -ungesättigte Carbenkomplexe

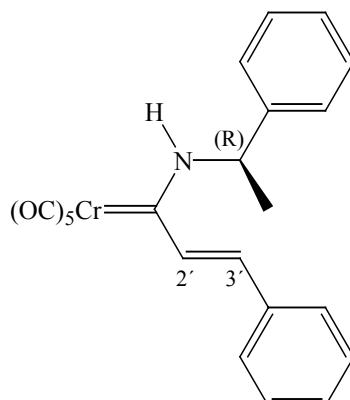
Vorgehensweise A:

1.0 mmol des α,β -ungesättigten Carbenkomplexes wird in einem Schlenkrohr in 10 ml *tert.*-Butylmethylether gelöst und bei Raumtemperatur mit einem Äquivalent Amin versetzt. Nach 30 Minuten ist ein deutlicher Farbumschlag von dunkelrot nach orange zu verzeichnen. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt und der orange Rückstand bei -5 °C säulenchromatographisch mit Dichlormethan an Kieselgel gereinigt. Als Produkt erhält man ein oranges Öl.

Vorgehensweise B:

1.0 mmol des α,β -ungesättigten Carbenkomplexes wird in einem Schlenkrohr in 10 ml *tert.*-Butylmethylether gelöst. Die dunkelrote Lösung wird auf -78 °C abgekühlt und mit einem Äquivalent Amin versetzt. Nach 30 Minuten ist ein deutlicher Farbumschlag nach orange zu beobachten. Nach Entfernung des Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum wird der orange Rückstand bei -5 °C säulenchromatographisch mit Dichlormethan an Kieselgel gereinigt. Als Produkt erhält man ein oranges Öl.

4.7.1 Pentacarbonyl[1'-((*R*)-1-phenylethylamino)-(*E*)-3'-phenyl-2'-propenylidene]-chrom(0) **39**



Summenformel	C ₂₂ H ₁₇ CrNO ₅
Molmasse	427.0512 g/mol
Ausbeute	0.22 g, 0.51 mmol, 51 % (aus Komplex 37 , Vorgehensweise A) 0.39 g, 0.92 mmol, 92 % (aus Komplex 37 , Vorgehensweise B) 0.36 g, 0.85 mmol, 85 % (aus Komplex 8 , Vorgehensweise B)
DC	R _f (CH ₂ Cl ₂) = 0.83

IR (PE): $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (cm⁻¹) = 2054 (m, A₁¹), 1975 (sh, B), 1940 (vs, E), 1917 (vs, A₁²).

Aufgrund des *E/Z*-Isomerenverhältnisses von 25/1 werden nur die analytischen Daten des Hauptisomeren angeführt.

E-Isomer:

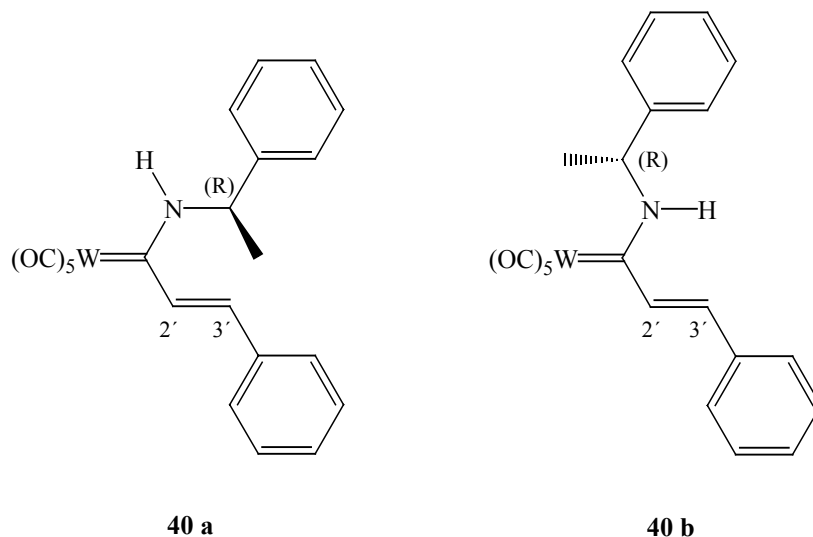
¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 1.20 (d, 3 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH₃), 4.70 (pquin, 1 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH), 7.06 (d, 1 H, ³J_{HH} = 16.1 Hz, H-2'), 7.10 – 7.41 (m, 10 H, ArH), 7.21 (d, 1 H, ³J_{HH} = 16.1 Hz, H-3'), 8.94 (s, br, 1 H, NH).

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 22.4 (CH₃), 59.3 (CH), 125.6, 127.7, 128.3, 129.1, 129.4, 129.5 (ArCH), 133.4 (C-2'), 135.7 (*ipso*-ArC), 138.0 (C-3'), 141.4 (*ipso*-ArC), 218.5 (*cis*-CO), 223.4 (*trans*-CO), 273.2 (Cr=C).

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 427.1 (0.7) [M⁺], 399.1 (9.5) [M⁺ - CO], 371.1 (1.7) [M⁺ - 2CO], 343.1 (8.1) [M⁺ - 3CO], 315.1 (18.6) [M⁺ - 4CO], 287.1 (32.2) [M⁺ - 5CO], 235.1 (33.9) [M⁺ - Cr(CO)₅], 220.1 (22.0) [M⁺ - Cr(CO)₅ - CH₃], 183.0 (57.6) [M⁺ - Cr(CO)₅ - C₄H₄], 105.0 (100) [C₈H₉⁺], 76.9 (20.3) [C₆H₅⁺], 59.1 (22.0) [C₂H₃O₂⁺].

HR-MS gef.: 427.0513 für $C_{22}H_{17}CrNO_5$ [M^+]
 ber.: 427.0512

4.7.2 Pentacarbonyl[1'-((*R*)-1-phenylethylamino)-(*E/Z*)-3'-phenyl-2'-propenyliden]-wolfram(0) **40**



Summenformel	$C_{22}H_{17}WNO_5$
Molmasse	559.0616 g/mol
Ausbeute	0.34 g, 0.60 mmol, 60 % (aus Komplex 38 , Vorgehensweise A) 0.50 g, 0.89 mmol, 89 % (aus Komplex 38 , Vorgehensweise B)
DC	R_f (CH_2Cl_2) = 0.83

IR (PE): $\bar{\nu}_{CO}$ (cm^{-1}) = 2062 (m, A_1^1), 1936 (vs, E), 1917 (vs, A_1^2).

Der Aminocarbenkomplex wird mit einem *E/Z*-Isomerenverhältnis von 3/1 gebildet wird. Da keine Trennung der Isomeren mittels HPLC erfolgte, sind nur die NMR-Daten der beiden Isomeren getrennt aufgeführt.

E-Isomer:

1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 1.14 (d, 3 H, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, CH_3), 4.57 (quin, 1 H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, CH), 7.06 – 7.45 (m, 10 H, ArH), 7.10 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 15.5$ Hz, H-2'), 7.56 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 15.5$ Hz, H-3'), 8.71 (s, br, 1 H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): $\delta = 22.4$ (CH_3), 59.0 (CH), 125.5, 127.9, 128.2, 129.1, 129.4, 130.1 (ArCH), 133.6 (C-2'), 135.6 (*ipso*-ArC), 141.2 (*ipso*-ArC), 146.7 (C-3'), 199.6 (*cis*-CO), 202.9 (*trans*-CO), 250.7 (W=C).

Z-Isomer:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): **Z-Isomer:** $\delta = 1.52$ (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, CH_3), 5.79 (m, 1 H, CH), 6.49 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 15.8$ Hz, H-2'), 7.06 – 7.45 (m, 10 H, ArH und H-3'), 8.16 (s, br, 1 H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): **Z-Isomer:** $\delta = 22.4$ (CH_3), 59.0 (CH), 126.6, 127.9, 128.1, 129.1, 129.4, 130.2 (ArCH), 133.6 (C-2'), 135.2 (*ipso*-ArC), 139.4 (*ipso*-ArC), 142.4 (C-3'), 198.8 (*cis*-CO), 200.5 (*trans*-CO), 250.7 (W=C).

E/Z-Isomeregemisch:

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 559.0 (10.7) [M^+], 531.0 (17.9) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 475.0 (67.9) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 419.0 (100) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 313.0 (53.6) [$\text{C}_9\text{H}_7\text{NW}^+$], 235.1 (8.9) [$\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5$], 103.0 (30.4) [C_8H_7^+], 77.0 (25.0) [C_6H_5^+], 51.0 (5.4) [C_4H_3^+].

HR-MS gef.: 557.0588 für $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{WNO}_5$ [M^+]
 ber.: 557.0589

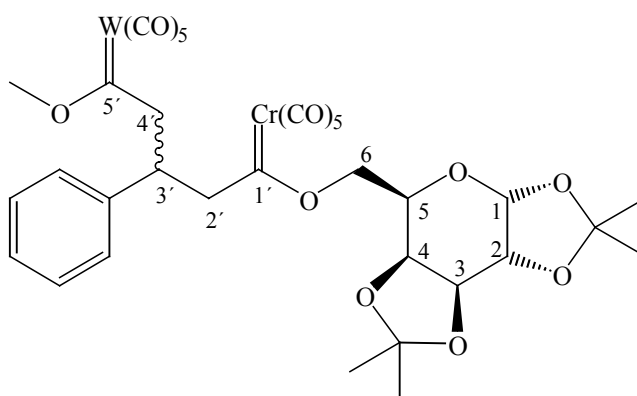
4.8 Allgemeine Vorschrift für die Synthese von Biscarbenkomplexen via *Michael-Addition*

In einem Schlenkrohr werden 1.5 mmol des Methylcarbenkomplexes in 10 ml *tert.*-Butylmethylether gelöst und bei -78 °C mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium versetzt. Nach 30 Minuten wird das Reaktionsgemisch für 10 Minuten bei 0 °C gerührt. Nun werden 1.0 mmol des α,β -ungesättigten Carbenkomplexes in einem zweiten Schlenkrohr in 10 ml *tert.*-Butylmethylether gelöst und beide Lösungen auf -78 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur tropft man den Carbenkomplex zum gebildeten β -deprotonierten Alkoxy(methyl)carbenkomplex. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht auf 0 °C erwärmt, wobei sich die zuvor dunkelrote Lösung langsam aufhellt. Nach erneutem Abkühlen auf -78

°C versetzt man die Lösung tropfenweise mit 1.5 Äquivalenten Chlorwasserstoff (2.0 M Lösung in Diethylether), rührt 30 Minuten bei dieser Temperatur und entfernt das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum. Der orange-braune Rückstand wird bei -5 °C säulenchromatographisch mit Dichlormethan an Kieselgel gereinigt. Als Produkt erhält man ein oranges Öl.

Es ist jeweils gelungen, die beiden bei dieser *Michael*-Addition gebildeten Diastereomere mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie präparativ zu trennen. Im Folgenden sind die analytischen Daten für jedes Diastereomer getrennt aufgeführt. Eine Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse ist aufgrund der Komplexität der ¹H-NMR-Rohspektren nicht möglich.

4.8.1 Decacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-5'-methoxy-3'(*R,S*)-phenyl-pent-1',5'-bisyliden]-1'-chrom(0)-5'-wolfram(0) 41



Summenformel	C ₃₄ H ₃₂ CrO ₁₇ W
Molmasse	948.0554 g/mol
Ausbeute	0.10 g, 0.10 mmol, 10 %
DC	R _f (CH ₂ Cl ₂) = 0.72

Diastereomerenverhältnis (HPLC) = 1:1

Diastereomer 1:

IR (PE): $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (cm⁻¹) = 2071 (m, A₁¹), 2064 (m, A₁¹), 1959 (vs, E), 1942 (vs, A₁²), 1933 (vs, A₁²).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.26$ (s, 3 H, CH_3), 1.32 (s, 3 H, CH_3), 1.62 (s, 3 H, CH_3), 1.69 (s, 3 H, CH_3), 3.30 (dd, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 14.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, CH_2), 3.45 (dd, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 15.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, CH_2), 3.50 (dd, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 15.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, CH_2), 3.66 (dd, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 14.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, CH_2), 3.95 (m, 1 H, H-3'), 3.98 (s, 3 H, OCH_3), 4.06 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, H-4), 4.35 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, H-2), 4.48 (m, 1 H, H-5), 4.65 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, H-3), 5.19 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 10.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.7$ Hz, H-6a / H-6b), 5.35 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 10.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, H-6a / H-6b), 5.61 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, H-1), 7.16 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz, *meta*-ArH), 7.25 – 7.30 (m, 3 H, ArH), 7.34 (s, 1 H, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.6$, 24.7, 26.0, 26.2 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 41.4 (C-3'), 66.8 (C-5), 68.7 (C-4'), 69.8 (OCH_3), 69.9 (C-2'), 70.5, 71.1, 71.3 (C-2, C-3, C-4), 80.8 (C-6), 96.7 (C-1), 108.8, 110.1 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), 127.2 (*ortho*-ArCH), 127.7 (*para*-ArCH), 128.8 (*meta*-ArCH), 142.3 (*ipso*-ArC), 197.4 (*cis*-CO, W), 203.3 (*trans*-CO, W), 216.3 (*cis*-CO, Cr), 223.3 (*trans*-CO, Cr), 335.3 (W=C), 360.9 (Cr=C).

FAB-MS: m/z (%) = 948.0 (0.5) [M^+], 864.1 (2.4) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 808.2 (1.0) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 668.2 (4.0) [$\text{M}^+ - 10\text{CO}$], 484.2 (100.0) [$\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5 - 5\text{CO}$].

Diastereomer 2:

IR (PE): $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (cm^{-1}) = 2071 (m, A_1^1), 2064 (m, A_1^1), 1955 (vs, E), 1948 (vs, A_1^2), 1934 (vs, A_1^2).

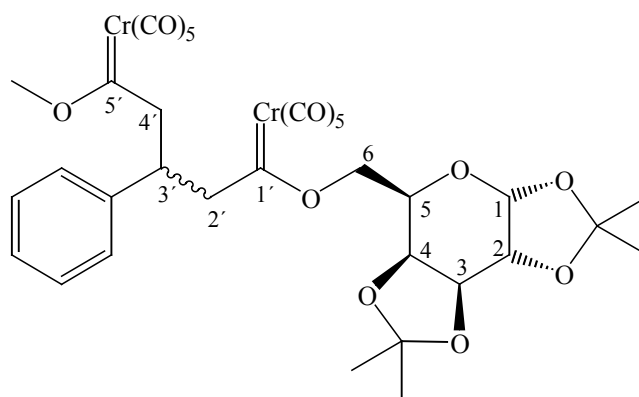
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.25$ (s, 3 H, CH_3), 1.32 (s, 3 H, CH_3), 1.63 (s, 3 H, CH_3), 1.68 (s, 3 H, CH_3), 3.42 (d, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 15.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, CH_2), 3.67 (dd, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 15.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, CH_2), 3.78 – 3.88 (m, 2 H, H-3' und CH_2), 3.79 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, H-4), 3.85 (dd, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 14.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_2), 4.07 (s, 3 H, OCH_3), 4.34 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, H-2), 4.40 (m, 1 H, H-5), 4.61 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, H-3), 5.04 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 10.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz, H-6a / H-6b), 5.47 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 10.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, H-6a / H-6b), 5.58 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, H-1), 7.16 (pt, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, *meta*-ArH), 7.25 – 7.33 (m, 3 H, ArH), 7.36 (s, 1 H, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.5$, 24.7, 26.0, 26.2 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 41.1 (C-3'), 66.5 (C-5), 68.6 (C-4'), 69.8 (OCH_3), 70.0 (C-2'), 70.6, 70.7, 71.1 (C-2, C-3, C-4), 80.8 (C-6), 96.6 (C-1),

108.6, 110.1 ($\underline{C}(\text{CH}_3)_2$), 127.0 (*ortho*-ArCH), 127.2 (*para*-ArCH), 129.0 (*meta*-ArCH), 143.3 (*ipso*-ArC), 197.4 (*cis*-CO, W), 203.3 (*trans*-CO, W), 216.4 (*cis*-CO, Cr), 223.3 (*trans*-CO, Cr), 334.3 (W=C), 359.9 (Cr=C).

FAB-MS: m/z (%) = 948.0 (0.8) [M^+], 864.2 (5.1) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 808.2 (4.8) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 668.3 (12.7) [$\text{M}^+ - 10\text{CO}$], 484.2 (100.0) [$\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5 - 5\text{CO}$].

4.8.2 Decacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-5'-methoxy-3'(*R,S*)-phenyl-pent-1',5'-bisyliden]bischrom(0) 42



Summenformel	$\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{Cr}_2\text{O}_{17}$
Molmasse	816.0450 g/mol
Ausbeute	0.12 g, 0.15 mmol, 15 %
DC	R_f (CH_2Cl_2) = 0.93

Diastereomerenverhältnis (HPLC) = 1:1

Diastereomer 1:

IR (PE): $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (cm^{-1}) = 2064 (m, A_1^1), 1961 (vs, E), 1944 (vs, A_1^2), 1936 (vs, A_1^2).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ = 1.19 (s, 3 H, CH_3), 1.25 (s, 3 H, CH_3), 1.55 (s, 3 H, CH_3), 1.62 (s, 3 H, CH_3), 3.83 – 3.90 (m, 1 H, H-3'), 3.40 (dd, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 14.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, CH_2), 3.42 (dd, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 14.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, CH_2), 3.69 (dd, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 14.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, CH_2), 3.72 (dd, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 14.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, CH_2), 3.99 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, H-4), 4.09 (s, 3 H, OCH_3), 4.27 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, H-2), 4.39 – 4.41

(m, 1 H, H-5), 4.58 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, H-3), 5.11 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 11.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, H-6a), 5.28 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 11.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, H-6b), 5.54 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz, H-1), 7.07 – 7.21 (m, 5 H, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.6, 24.7, 26.0, 26.1$ ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 41.2 (C-3'), 66.8 (C-5), 67.1 (OCH_3), 68.1, 68.7 (C-2' und C-4'), 70.5, 71.1, 71.3 (C-2, C-3, C-4), 80.8 (C-6), 96.7 (C-1), 108.8, 110.2 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), 127.1 (*para*-ArCH), 127.6 (*ortho*-ArCH), 128.8 (*meta*-ArCH), 142.3, (*ipso*-ArC), 216.3, 216.5 (*cis*-CO), 223.3, 223.3 (*trans*-CO), 360.9, 361.7 (Cr=C).

FAB-MS: m/z (%) = 816.0 (1.0) [M^+], 732.1 (10.5) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 676.0 (0.6) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 592.1 (6.3) [$\text{M}^+ - 8\text{CO}$], 536.1 (46.0) [$\text{M}^+ - 10\text{CO}$], 484.1 (100) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - 5\text{CO}$], 469.1 (4.0) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - 5\text{CO} - \text{CH}_3$], 432.1 (6.4) [$\text{M}^+ - 2\text{Cr}(\text{CO})_5$], 180.1 (9.5) [$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3^+$].

Diastereomer 2:

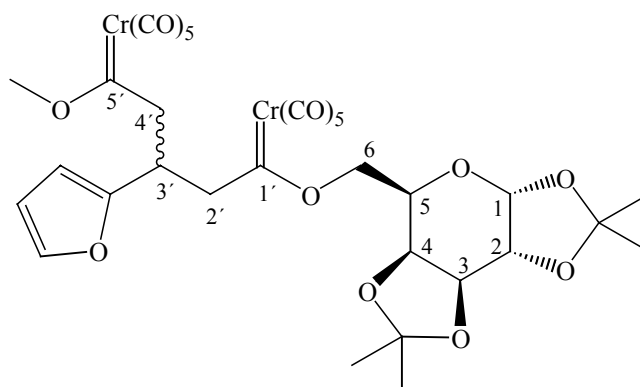
IR (PE): $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (cm^{-1}) = 2064 (m, A_1^1), 1958 (vs, E), 1950 (vs, A_1^2), 1935 (vs, A_1^2).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.16$ (s, 3 H, CH_3), 1.23 (s, 3 H, CH_3), 1.54 (s, 3 H, CH_3), 1.60 (s, 3 H, CH_3), 3.69 – 3.80 (m, 1 H, H-3'), 3.53 (dd, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 15.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, CH_2), 3.58 (dd, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 15.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_2), 3.71 (dd, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 15.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, CH_2), 3.73 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, H-4), 3.91 (dd, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 15.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, CH_2), 4.17 (s, 3 H, OCH_3), 4.25 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, H-2), 4.32 (ddd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, H-5), 4.53 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, H-3), 4.94 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 10.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, H-6a), 5.38 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 10.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, H-6b), 5.49 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, H-1), 7.06 (dd, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, *meta*-ArH), 7.11 – 7.22 (m, 3 H, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.5, 24.7, 26.0, 26.2$ ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 41.0 (C-3'), 66.5 (C-5), 67.1 (OCH_3), 68.0, 68.1 (C-2' und C-4'), 70.6, 70.8, 71.1 (C-2, C-3, C-4), 80.7 (C-6), 96.6 (C-1), 108.6, 110.1 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), 127.2 (*para*-ArCH), 128.1 (*ortho*-ArCH), 129.0 (*meta*-ArCH), 143.4, (*ipso*-ArC), 216.4, 216.5 (*cis*-CO), 223.2, 223.3 (*trans*-CO), 360.0, 360.8 (Cr=C).

FAB-MS: m/z (%) = 816.0 (2.5) [M^+], 732.0 (19.0) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 676.1 (15.9) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 592.0 (7.9) [$\text{M}^+ - 8\text{CO}$], 536.1 (73.0) [$\text{M}^+ - 10\text{CO}$], 484.1 (54.0) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - 5\text{CO}$], 391.2 (100) [$\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{O}_6^+$].

4.8.3 Decacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-5'-methoxy-3'-(*R,S*)-(2''-furyl)-pent-1',5'-bisylden]bischrom(0) 43



Summenformel	$C_{32}H_{30}Cr_2O_{18}$
Molmasse	806.0242 g/mol
Ausbeute	0.11 g, 0.13 mmol, 13 %
DC	$R_f(CH_2Cl_2) = 0.86$

Diastereomerenverhältnis (HPLC) = 1:1

Diastereomer 1:

IR (PE): $\bar{\nu}_{CO}$ (cm^{-1}) = 2064 (m, A_1^1), 1988 (sh, B), 1963 (vs, E), 1941 (vs, A_1^2).

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.33 (s, 3 H, CH_3), 1.34 (s, 3 H, CH_3), 1.45 (s, 3 H, CH_3), 1.51 (s, 3 H, CH_3), 3.39 (dd, 1 H, $^2J_{HH} = 14.4$ Hz, $^3J_{HH} = 5.1$ Hz, CH_2), 3.45 (dd, 1 H, $^2J_{HH} = 15.5$ Hz, $^3J_{HH} = 5.0$ Hz, CH_2), 3.72 – 3.86 (m, 2 H, H-3' und CH_2), 3.79 (dd, 1 H, $^2J_{HH} = 14.9$ Hz, $^3J_{HH} = 9.6$ Hz, CH_2), 4.22 – 4.25 (m, 2 H, H-4 und H-5), 4.38 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 5.1$ Hz, $^3J_{HH} = 2.5$ Hz, H-2), 4.71 (s, 3 H, OCH_3), 4.66 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, $^3J_{HH} = 2.5$ Hz, H-3), 5.08 (d, 2 H, $^3J_{HH} = 6.0$ Hz, H-6a und H-6b), 5.55 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 5.1$ Hz, H-1), 5.90 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 3.0$ Hz, H-3''), 6.19 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 3.0$ Hz, $^3J_{HH} = 1.7$ Hz, H-4''), 7.22 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 1.7$ Hz, $^3J_{HH} = 0.6$ Hz, H-5'').

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 24.6, 24.9, 25.9, 25.9 ($C(\underline{C}H_3)_2$), 34.1 (C-3'), 65.3, 65.6 (C-2' und C-4'), 66.4 (C-5), 67.6 (OCH_3), 70.2, 70.7, 70.8 (C-2, C-3, C-4), 79.7 (C-6), 96.3 (C-1), 105.3 (CH), 108.9 ($\underline{C}(CH_3)_2$), 110.1 (2 $\underline{C}(CH_3)_2$ und CH), 141.3 (C-5''), 154.9 (C-2''), 215.7, 216.0 (*cis*-CO), 223.0, 223.1 (*trans*-CO), 359.2, 360.6 (Cr=C).

FAB-MS: m/z (%) = 806.1 (0.8) [M^+], 666.0 (1.6) [$M^+ - 5CO$], 526.1 (39.7) [$M^+ - 10CO$], 474.1 (100.0) [$M^+ - Cr(CO)_5 - 5CO$], 259.0 (6.3) [Gal^+].

Diastereomer 2:

IR (PE): $\bar{\nu}_{CO}$ (cm^{-1}) = 2064 (m, A_1^1), 1986 (sh, B), 1961 (vs, E), 1949 (vs, A_1^2).

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.33 (s, 3 H, CH_3), 1.35 (s, 3 H, CH_3), 1.43 (s, 3 H, CH_3), 1.53 (s, 3 H, CH_3), 3.46 (dd, 1 H, $^2J_{HH} = 13.7$ Hz, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, CH_2), 3.48 (dd, 1 H, $^2J_{HH} = 16.2$ Hz, $^3J_{HH} = 5.8$ Hz, CH_2), 3.71 (dd, 1 H, $^2J_{HH} = 16.2$ Hz, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, CH_2), 3.75 - 3.84 (m, 2 H, H-3' und CH_2), 4.20 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, $^3J_{HH} = 1.7$ Hz, H-4), 4.30 (ddd, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, $^3J_{HH} = 4.6$ Hz, $^3J_{HH} = 1.7$ Hz, H-5), 4.40 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 5.1$ Hz, $^3J_{HH} = 2.5$ Hz, H-2), 4.67 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, $^3J_{HH} = 2.5$ Hz, H-3), 4.72 (s, 3 H, OCH_3), 5.01 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 10.9$ Hz, $^3J_{HH} = 4.6$ Hz, H-6a/H-6b), 5.11 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 10.9$ Hz, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, H-6a/H-6b), 5.54 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 5.1$ Hz, H-1), 5.85 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 3.1$ Hz, H-3''), 6.20 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 3.1$ Hz, $^3J_{HH} = 1.8$ Hz, H-4''), 7.21 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 1.8$ Hz, $^3J_{HH} = 0.8$ Hz, H-5'').

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 24.6, 24.9, 25.8, 26.0 ($C(\underline{C}H_3)_2$), 33.8 (C-3'), 65.4, 65.6 (C-2' und C-4'), 66.3 (C-5), 67.7 (OCH_3), 70.3, 70.6, 70.7 (C-2, C-3, C-4), 79.9 (C-6), 96.2 (C-1), 104.9 (CH), 108.8 ($C(\underline{C}H_3)_2$), 110.1 ($C(\underline{C}H_3)_2$), 110.2 (CH), 141.1 (C-5''), 155.6 (C-2''), 215.8, 216.0 (*cis*-CO), 223.0, 223.1 (*trans*-CO), 358.8, 359.7 (Cr=C).

FAB-MS: m/z (%) = 806.1 (1.0) [M^+], 666.1 (1.9) [$M^+ - 5CO$], 554.1 (6.3) [$M^+ - 9CO$], 526.1 (47.6) [$M^+ - 10CO$], 474.1 (100.0) [$M^+ - Cr(CO)_5 - 5CO$].

F. Anhang

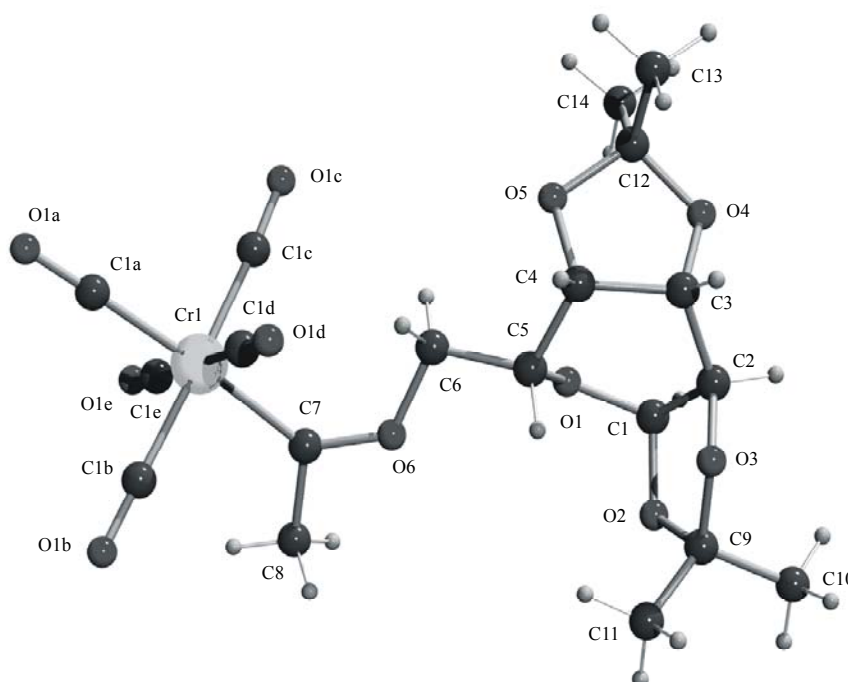
1. Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Å	Angström, 10^{-10} m
Abb.	Abbildung
Acc	Akzeptor
Alk	Alkylrest
Ar	aromatischer Rest
<i>Ara</i>	isopropylidengeschützter Arabinopyranose-Rest
ber.	berechnet
Bn	Benzyl
Bz	Benzoyl
°C	Grad Celsius
CO	Kohlenmonoxid
COSY	Correlation Spectroscopy
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
de	Diastereomerenüberschuss
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DMDO	Dimethyldioxiran
dr	Diastereomerenverhältnis
EI	Elektronenionisation
Et	Ethylgruppe
FAB	Fast-Atom-Bombardment
FT	Fourier-Transformation
<i>Gal</i>	isopropylidengeschützter Galactopyranose-Rest
gef.	gefunden
<i>GluBn</i>	benzylgeschützter Glucopyranose-Rest
h	Stunde
HCl	Chlorwasserstoff
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

HR-MS	hochauflösende Massenspektrometrie
HSAB	hard and soft acids and basis
Hz	Hertz
IR	Infrarot
${}^nJ_{AB}$	Kopplungskonstante n-ter Ordnung zwischen den Atomen A und B
m	Meter
M	molar
[M]	Liganden-koordiniertes Zentralmetall
M^+	Molekülion
<i>Man</i>	isopropylidengeschützter Mannofuranose-Rest
Me	Methylgruppe
MHz	Megahertz
MOP	3-Methoxypyridyloxy
MS	Massenspektrometrie
$\bar{\nu}_{(C=O)}$	Wellenzahl der Valenzschwingung der Carbonylgruppe
n.b.	nicht bestimmt
PE	Petrolether 40/60
PG	Schutzgruppe
Ph	Phenylgruppe
ppm	Parts per million
R	Substituent
R_f	relative Fließgeschwindigkeit
<i>sek.</i>	sekundär
<i>tert.</i>	tertiär
TBME	<i>tert.</i> -Butylmethylether
Tf	Trifluormethansulfonyl
THF	Tetrahydrofuran
TMSCl	Trimethylsilylchlorid
TMSOTf	Trimethylsilyltriflat
TOPCAT	2-Thiopyridylcarbonat
UDP	Uridin-5-diphosphat

2. Röntgenstrukturanalysen

2.1 Pentacarbonyl[(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-(methyl)carben]chrom(0) 5



Crystal data and structure refinement for 5.

Empirical formula	$C_{22}H_{28}CrO_{11}$
Formula weight	520.44
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å (Mo-K α)
Crystal system, space group	Orthorhombic, $P2_12_12$ (No. 18)
Unit cell dimensions	$a = 17.4042(5)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 21.3201(7)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 6.8342(2)$ Å $\gamma = 90^\circ$

Volume	2535.89(13) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.363 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.506 mm ⁻¹
F(000)	1088
Crystal size	0.30 x 0.20 x 0.15 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD (rotating anode)
θ range for data collection	1.51 to 24.99°
Limiting indices	$-20 \leq h \leq 18, -19 \leq k \leq 25, -7 \leq l \leq 8$
Reflections collected / unique	13608 / 4459 [$R_{\text{int}} = 0.0349$]
Completeness to $\theta = 24.99$	99.9 %
Absorption correction	Empirical from multiple refl.
Max. and min. transmission	0.9085 and 0.8800
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4459 / 17 / 305
Goodness-of-fit on F^2	1.051
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0352, wR2 = 0.0839$
R indices (all data)	$R1 = 0.0446, wR2 = 0.0886$
Absolute structure parameter	-0.01(2)
Largest diff. peak and hole	0.234 and -0.246 e. Å ⁻³

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 5. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
Cr(1)	6772(1)	4985(1)	2052(1)	32(1)
C(1A)	6441(2)	4238(2)	829(4)	42(1)
O(1A)	6249(1)	3783(1)	63(4)	59(1)
C(1B)	7604(2)	4540(1)	3175(5)	49(1)
O(1B)	8108(2)	4278(1)	3839(5)	86(1)
C(1C)	5950(2)	5414(1)	823(5)	43(1)
O(1C)	5460(1)	5655(1)	-6(4)	67(1)
C(1D)	6171(2)	4772(1)	4287(5)	45(1)
O(1D)	5822(2)	4637(1)	5626(4)	83(1)
C(1E)	7360(2)	5167(2)	-175(5)	57(1)
O(1E)	7696(2)	5282(2)	-1586(4)	101(1)
O(1)	6119(1)	7370(1)	5159(2)	31(1)
C(1)	6119(1)	7853(1)	6555(4)	31(1)
C(2)	5472(1)	7809(1)	8062(4)	32(1)
C(3)	4793(1)	7410(1)	7450(4)	33(1)
C(4)	5015(2)	6806(1)	6347(3)	30(1)
C(5)	5872(1)	6780(1)	5918(4)	30(1)
C(6)	6037(1)	6299(1)	4373(4)	37(1)
O(6)	6869(1)	6231(1)	4276(3)	36(1)
C(7)	7204(1)	5763(1)	3364(4)	33(1)
C(8)	8053(1)	5895(1)	3515(5)	45(1)
O(2)	6788(1)	7839(1)	7710(2)	39(1)
C(9)	6610(1)	7728(1)	9719(4)	35(1)
C(10)	6683(2)	8333(1)	10861(4)	47(1)
C(11)	7106(2)	7220(1)	10519(5)	47(1)
O(3)	5827(1)	7520(1)	9704(2)	36(1)
O(4)	4360(1)	7761(1)	6059(3)	41(1)
C(12)	4046(2)	7332(1)	4674(4)	34(1)

C(13)	3291(2)	7068(2)	5390(4)	47(1)
C(14)	3994(2)	7652(1)	2737(4)	53(1)
O(5)	4606(1)	6841(1)	4542(3)	36(1)
C(1H)	5195(8)	10581(6)	12328(14)	127(4) s.o.f. = 0.50
C(2H)	5103(8)	10393(5)	10182(16)	122(4) s.o.f. = 0.50
C(3H)	5210(6)	9708(5)	9864(14)	98(3) s.o.f. = 0.50
C(4H)	4794(5)	9324(4)	11396(10)	68(2) s.o.f. = 0.50
C(5H)	5018(7)	9502(4)	13463(12)	97(3) s.o.f. = 0.50
C(6H)	4772(6)	10165(4)	13814(16)	123(4) s.o.f. = 0.50

Bond lengths [Å] and angles [°] for 5.

Cr(1)-C(1E)	1.876(3)	C(1A)-Cr(1)-C(7)	175.99(11)
Cr(1)-C(1A)	1.888(3)	C(1C)-Cr(1)-C(7)	94.62(11)
Cr(1)-C(1C)	1.894(3)	C(1B)-Cr(1)-C(7)	86.98(11)
Cr(1)-C(1B)	1.894(3)	C(1D)-Cr(1)-C(7)	92.52(12)
Cr(1)-C(1D)	1.906(3)	O(1A)-C(1A)-Cr(1)	178.8(3)
Cr(1)-C(7)	2.031(3)	O(1B)-C(1B)-Cr(1)	179.3(3)
C(1A)-O(1A)	1.152(3)	O(1C)-C(1C)-Cr(1)	176.4(3)
C(1B)-O(1B)	1.135(4)	O(1D)-C(1D)-Cr(1)	178.8(3)
C(1C)-O(1C)	1.145(3)	O(1E)-C(1E)-Cr(1)	177.3(3)
C(1D)-O(1D)	1.135(4)	C(1)-O(1)-C(5)	113.56(19)
C(1E)-O(1E)	1.154(4)	O(1)-C(1)-O(2)	111.5(2)
O(1)-C(1)	1.403(3)	O(1)-C(1)-C(2)	114.4(2)
O(1)-C(5)	1.427(3)	O(2)-C(1)-C(2)	103.32(19)
C(1)-O(2)	1.407(3)	O(3)-C(2)-C(3)	108.3(2)
C(1)-C(2)	1.529(4)	O(3)-C(2)-C(1)	103.76(19)
C(2)-O(3)	1.422(3)	C(3)-C(2)-C(1)	115.0(2)
C(2)-C(3)	1.514(3)	O(4)-C(3)-C(2)	107.6(2)
C(3)-O(4)	1.425(3)	O(4)-C(3)-C(4)	104.17(18)
C(3)-C(4)	1.542(3)	C(2)-C(3)-C(4)	114.2(2)
C(4)-O(5)	1.426(3)	O(5)-C(4)-C(5)	108.89(19)

C(4)-C(5)	1.522(4)	O(5)-C(4)-C(3)	104.75(19)
C(5)-C(6)	1.501(4)	C(5)-C(4)-C(3)	111.7(2)
C(6)-O(6)	1.456(3)	O(1)-C(5)-C(6)	106.8(2)
O(6)-C(7)	1.313(3)	O(1)-C(5)-C(4)	109.51(19)
C(7)-C(8)	1.509(3)	C(6)-C(5)-C(4)	110.4(2)
O(2)-C(9)	1.428(3)	O(6)-C(6)-C(5)	106.9(2)
C(9)-O(3)	1.432(3)	C(7)-O(6)-C(6)	122.5(2)
C(9)-C(11)	1.489(4)	O(6)-C(7)-C(8)	105.1(2)
C(9)-C(10)	1.513(4)	O(6)-C(7)-Cr(1)	131.81(18)
O(4)-C(12)	1.426(3)	C(8)-C(7)-Cr(1)	123.06(18)
C(12)-O(5)	1.433(3)	C(1)-O(2)-C(9)	111.29(19)
C(12)-C(14)	1.492(4)	O(2)-C(9)-O(3)	104.56(19)
C(12)-C(13)	1.511(4)	O(2)-C(9)-C(11)	110.4(2)
C(1H)-C(2H)	1.529(7)	O(3)-C(9)-C(11)	109.3(2)
C(1H)-C(6H)	1.535(7)	O(2)-C(9)-C(10)	109.6(2)
C(2H)-C(3H)	1.488(7)	O(3)-C(9)-C(10)	110.3(2)
C(3H)-C(4H)	1.514(7)	C(11)-C(9)-C(10)	112.4(2)
C(4H)-C(5H)	1.514(7)	C(2)-O(3)-C(9)	106.60(19)
C(5H)-C(6H)	1.496(7)	C(3)-O(4)-C(12)	107.99(19)
		O(4)-C(12)-O(5)	104.47(19)
		O(4)-C(12)-C(14)	108.6(2)
C(1E)-Cr(1)-C(1A)	88.96(14)	O(5)-C(12)-C(14)	108.6(2)
C(1E)-Cr(1)-C(1C)	87.28(14)	O(4)-C(12)-C(13)	110.9(2)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)	88.88(12)	O(5)-C(12)-C(13)	109.9(2)
C(1E)-Cr(1)-C(1B)	90.82(15)	C(14)-C(12)-C(13)	113.9(2)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)	89.46(12)	C(4)-O(5)-C(12)	108.85(18)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)	177.49(14)	C(2H)-C(1H)-C(6H)	115.7(11)
C(1E)-Cr(1)-C(1D)	178.12(14)	C(3H)-C(2H)-C(1H)	112.6(11)
C(1A)-Cr(1)-C(1D)	89.23(13)	C(2H)-C(3H)-C(4H)	111.7(9)
C(1C)-Cr(1)-C(1D)	93.22(14)	C(5H)-C(4H)-C(3H)	112.7(8)
C(1B)-Cr(1)-C(1D)	88.63(14)	C(6H)-C(5H)-C(4H)	108.3(8)
C(1E)-Cr(1)-C(7)	89.25(13)	C(5H)-C(6H)-C(1H)	107.5(9)

Torsion angles [°] for 5.

C(1E)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	23(14)	O(5)-C(4)-C(5)-C(6)	-48.3(3)
C(1C)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	110(14)	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-163.5(2)
C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-68(14)	O(1)-C(5)-C(6)-O(6)	70.0(3)
C(1D)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-157(14)	C(4)-C(5)-C(6)-O(6)	-171.0(2)
C(7)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-41(15)	C(5)-C(6)-O(6)-C(7)	166.1(2)
C(1E)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	37(27)	C(6)-O(6)-C(7)-C(8)	176.6(2)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	126(27)	C(6)-O(6)-C(7)-Cr(1)	-5.4(4)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	77(28)	C(1E)-Cr(1)-C(7)-O(6)	130.0(3)
C(1D)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-145(27)	C(1A)-Cr(1)-C(7)-O(6)	-166.5(16)
C(7)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-53(27)	C(1C)-Cr(1)-C(7)-O(6)	42.8(3)
C(1E)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	50(4)	C(1B)-Cr(1)-C(7)-O(6)	-139.1(3)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-39(4)	C(1D)-Cr(1)-C(7)-O(6)	-50.7(3)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	9(6)	C(1E)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-52.4(3)
C(1D)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-129(4)	C(1A)-Cr(1)-C(7)-C(8)	11.2(19)
C(7)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	139(4)	C(1C)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-139.6(2)
C(1E)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	55(17)	C(1B)-Cr(1)-C(7)-C(8)	38.5(3)
C(1A)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	72(15)	C(1D)-Cr(1)-C(7)-C(8)	127.0(3)
C(1C)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	160(15)	O(1)-C(1)-O(2)-C(9)	-117.4(2)
C(1B)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	-18(15)	C(2)-C(1)-O(2)-C(9)	5.9(3)
C(7)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	-105(15)	C(1)-O(2)-C(9)-O(3)	13.8(3)
C(1A)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	68(7)	C(1)-O(2)-C(9)-C(11)	131.2(2)
C(1C)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	-21(7)	C(1)-O(2)-C(9)-C(10)	-104.5(2)
C(1B)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	157(7)	C(3)-C(2)-O(3)-C(9)	155.4(2)
C(1D)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	85(9)	C(1)-C(2)-O(3)-C(9)	32.8(2)
C(7)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	-116(7)	O(2)-C(9)-O(3)-C(2)	-29.3(3)
C(5)-O(1)-C(1)-O(2)	82.0(2)	C(11)-C(9)-O(3)-C(2)	-147.5(2)
C(5)-O(1)-C(1)-C(2)	-34.8(3)	C(10)-C(9)-O(3)-C(2)	88.4(2)
O(1)-C(1)-C(2)-O(3)	97.8(2)	C(2)-C(3)-O(4)-C(12)	145.8(2)
O(2)-C(1)-C(2)-O(3)	-23.5(2)	C(4)-C(3)-O(4)-C(12)	24.2(2)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-20.3(3)	C(3)-O(4)-C(12)-O(5)	-32.3(3)
O(2)-C(1)-C(2)-C(3)	-141.6(2)	C(3)-O(4)-C(12)-C(14)	-148.1(2)

O(3)-C(2)-C(3)-O(4)	169.22(18)	C(3)-O(4)-C(12)-C(13)	86.0(2)
C(1)-C(2)-C(3)-O(4)	-75.3(3)	C(5)-C(4)-O(5)-C(12)	-132.1(2)
O(3)-C(2)-C(3)-C(4)	-75.7(3)	C(3)-C(4)-O(5)-C(12)	-12.5(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	39.8(3)	O(4)-C(12)-O(5)-C(4)	27.5(3)
O(4)-C(3)-C(4)-O(5)	-7.0(2)	C(14)-C(12)-O(5)-C(4)	143.3(2)
C(2)-C(3)-C(4)-O(5)	-124.1(2)	C(13)-C(12)-O(5)-C(4)	-91.6(2)
O(4)-C(3)-C(4)-C(5)	110.7(2)	C(6H)-C(1H)-C(2H)-C(3H)	-46.2(16)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-6.4(3)	C(1H)-C(2H)-C(3H)-C(4H)	44.3(15)
C(1)-O(1)-C(5)-C(6)	-170.1(2)	C(2H)-C(3H)-C(4H)-C(5H)	-54.8(12)
C(1)-O(1)-C(5)-C(4)	70.3(3)	C(3H)-C(4H)-C(5H)-C(6H)	64.0(10)
O(5)-C(4)-C(5)-O(1)	69.1(2)	C(4H)-C(5H)-C(6H)-C(1H)	-60.7(11)
C(3)-C(4)-C(5)-O(1)	-46.1(3)	C(2H)-C(1H)-C(6H)-C(5H)	54.3(15)

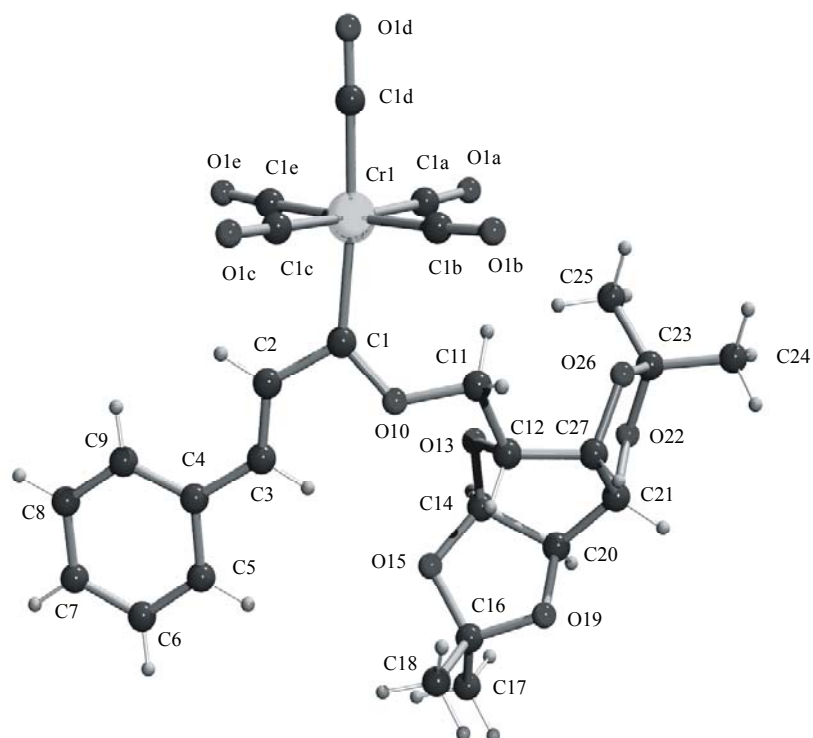
Hydrogen bonds for 5.

D-H...A	d_{D-H}	$d_{H...A}$	$d_{D...A}$	\angle_{DHA}
C(11)-H(11C)...O(6)#1	0.98	2.52	3.348(4)	142.4
C(1)-H(1)...O(1B)#2	1.00	2.58	3.332(3)	132.0

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $x, y, z + 1$ #2 $-x + 3/2, y + 1/2, -z + 1$

2.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-(*E*)-3'-phenyl-2'-propenylidene]chrom(0) **8**



Crystal data and structure refinement for **8**.

Empirical formula	$C_{26}H_{26}CrO_{11}$
Formula weight	566.47
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å (Mo-K α)
Crystal system, space group	Orthorhombic, $P2_12_12_1$ (No. 19)
Unit cell dimensions	$a = 10.6983(2)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 10.7992(3)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 23.6073(5)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	$2727.42(11)$ Å ³
Z, Calculated density	4, 1.380 Mg/m ³

Absorption coefficient	0.477 mm ⁻¹
F(000)	1176
Crystal size	0.25 x 0.20 x 0.05 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
θ range for data collection	2.68 to 28.34°
Limiting indices	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -31 ≤ <i>l</i> ≤ 31
Reflections collected / unique	36696 / 6778 [R _{int} = 0.0459]
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6778 / 0 / 343
Goodness-of-fit on F ²	0.962
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0308, wR2 = 0.0572
R indices (all data)	R1 = 0.0448, wR2 = 0.0601
Absolute structure parameter	-0.012(11)
Largest diff. peak and hole	0.227 and -0.333 e. Å ⁻³

Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for 8. *U* (eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized *U*_{ij} tensor.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Cr(1)	6522(1)	953(1)	7406(1)	24(1)
C(1A)	7573(2)	161(2)	6869(1)	29(1)
O(1A)	8163(1)	-373(1)	6546(1)	45(1)
C(1B)	5167(2)	687(2)	6899(1)	28(1)
O(1B)	4374(1)	478(1)	6589(1)	38(1)
C(1C)	5414(2)	1672(2)	7941(1)	33(1)

O(1C)	4748(1)	2092(2)	8272(1)	54(1)
C(1D)	6229(1)	-610(2)	7743(1)	28(1)
O(1D)	6066(1)	-1547(1)	7955(1)	38(1)
C(1E)	7896(2)	1160(2)	7914(1)	33(1)
O(1E)	8695(1)	1244(1)	8229(1)	51(1)
C(1)	6827(1)	2710(2)	7117(1)	22(1)
C(2)	7271(1)	3721(2)	7484(1)	24(1)
C(3)	7742(1)	4792(2)	7290(1)	24(1)
C(4)	8349(1)	5780(2)	7606(1)	23(1)
C(5)	8674(2)	6866(2)	7321(1)	30(1)
C(6)	9301(2)	7815(2)	7590(1)	32(1)
C(7)	9626(2)	7705(2)	8152(1)	30(1)
C(8)	9308(2)	6640(2)	8442(1)	33(1)
C(9)	8673(2)	5694(2)	8181(1)	30(1)
O(10)	6666(1)	3198(1)	6607(1)	23(1)
C(11)	6475(2)	2472(2)	6100(1)	21(1)
C(12)	7137(1)	3188(2)	5641(1)	18(1)
O(13)	8443(1)	3159(1)	5783(1)	20(1)
C(14)	9134(1)	4045(2)	5479(1)	22(1)
O(15)	8913(1)	5243(1)	5701(1)	28(1)
C(16)	8488(2)	6038(2)	5256(1)	29(1)
C(17)	9589(2)	6770(2)	5020(1)	44(1)
C(18)	7447(2)	6849(2)	5480(1)	39(1)
O(19)	7985(1)	5230(1)	4837(1)	26(1)
C(20)	8755(1)	4148(2)	4853(1)	22(1)
C(21)	7999(1)	3054(2)	4648(1)	21(1)
O(22)	8831(1)	2019(1)	4643(1)	23(1)
C(23)	8129(1)	925(2)	4759(1)	24(1)
C(24)	7738(2)	292(2)	4221(1)	38(1)
C(25)	8901(2)	126(2)	5148(1)	36(1)
O(26)	7030(1)	1334(1)	5057(1)	23(1)
C(27)	6950(1)	2648(1)	5051(1)	19(1)

Bond lengths [Å] and angles [°] for 8.

Cr(1)-C(1D)	1.8925(19)	C(1B)-Cr(1)-C(1)	92.95(7)
Cr(1)-C(1A)	1.899(2)	C(1E)-Cr(1)-C(1)	88.78(7)
Cr(1)-C(1C)	1.8989(19)	O(1A)-C(1A)-Cr(1)	176.20(16)
Cr(1)-C(1B)	1.9023(18)	O(1B)-C(1B)-Cr(1)	177.11(17)
Cr(1)-C(1E)	1.9099(18)	O(1C)-C(1C)-Cr(1)	178.93(18)
Cr(1)-C(1)	2.0419(17)	O(1D)-C(1D)-Cr(1)	178.71(15)
C(1A)-O(1A)	1.145(2)	O(1E)-C(1E)-Cr(1)	177.17(16)
C(1B)-O(1B)	1.1420(19)	O(10)-C(1)-C(2)	106.34(14)
C(1C)-O(1C)	1.150(2)	O(10)-C(1)-Cr(1)	130.75(12)
C(1D)-O(1D)	1.143(2)	C(2)-C(1)-Cr(1)	122.90(11)
C(1E)-O(1E)	1.137(2)	C(3)-C(2)-C(1)	124.05(14)
C(1)-O(10)	1.3242(18)	C(2)-C(3)-C(4)	128.78(15)
C(1)-C(2)	1.473(2)	C(5)-C(4)-C(9)	117.38(15)
C(2)-C(3)	1.342(2)	C(5)-C(4)-C(3)	118.81(14)
C(3)-C(4)	1.454(2)	C(9)-C(4)-C(3)	123.77(15)
C(4)-C(5)	1.395(2)	C(6)-C(5)-C(4)	121.62(16)
C(4)-C(9)	1.405(2)	C(7)-C(6)-C(5)	120.10(17)
C(5)-C(6)	1.379(2)	C(6)-C(7)-C(8)	119.19(17)
C(6)-C(7)	1.378(2)	C(9)-C(8)-C(7)	121.29(16)
C(7)-C(8)	1.381(3)	C(8)-C(9)-C(4)	120.41(17)
C(8)-C(9)	1.373(2)	C(1)-O(10)-C(11)	123.70(12)
O(10)-C(11)	1.4459(17)	O(10)-C(11)-C(12)	104.53(12)
C(11)-C(12)	1.507(2)	O(13)-C(12)-C(11)	106.14(12)
C(12)-O(13)	1.4374(17)	O(13)-C(12)-C(27)	109.44(11)
C(12)-C(27)	1.523(2)	C(11)-C(12)-C(27)	113.53(12)
O(13)-C(14)	1.4054(19)	C(14)-O(13)-C(12)	112.18(11)
C(14)-O(15)	1.416(2)	O(13)-C(14)-O(15)	110.21(12)
C(14)-C(20)	1.538(2)	O(13)-C(14)-C(20)	113.66(12)
O(15)-C(16)	1.431(2)	O(15)-C(14)-C(20)	104.24(13)
C(16)-O(19)	1.4256(19)	C(14)-O(15)-C(16)	109.22(12)
C(16)-C(18)	1.513(2)	O(19)-C(16)-O(15)	105.23(12)

C(16)-C(17)	1.524(2)	O(19)-C(16)-C(18)	108.58(13)
O(19)-C(20)	1.4302(18)	O(15)-C(16)-C(18)	108.91(14)
C(20)-C(21)	1.512(2)	O(19)-C(16)-C(17)	110.87(14)
C(21)-O(22)	1.4283(19)	O(15)-C(16)-C(17)	109.54(14)
C(21)-C(27)	1.535(2)	C(18)-C(16)-C(17)	113.37(15)
O(22)-C(23)	1.4271(19)	C(16)-O(19)-C(20)	105.31(11)
C(23)-O(26)	1.4393(18)	O(19)-C(20)-C(21)	108.76(11)
C(23)-C(24)	1.502(2)	O(19)-C(20)-C(14)	103.68(12)
C(23)-C(25)	1.507(2)	C(21)-C(20)-C(14)	113.12(13)
O(26)-C(27)	1.4219(18)	O(22)-C(21)-C(20)	106.28(12)
C(1D)-Cr(1)-C(1A)	88.68(7)	O(22)-C(21)-C(27)	103.73(12)
C(1D)-Cr(1)-C(1C)	88.89(8)	C(20)-C(21)-C(27)	114.57(13)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)	176.93(8)	C(23)-O(22)-C(21)	108.56(11)
C(1D)-Cr(1)-C(1B)	90.19(7)	O(22)-C(23)-O(26)	105.62(12)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)	87.85(7)	O(22)-C(23)-C(24)	111.17(13)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)	90.28(7)	O(26)-C(23)-C(24)	108.99(13)
C(1D)-Cr(1)-C(1E)	88.16(7)	O(22)-C(23)-C(25)	107.64(12)
C(1A)-Cr(1)-C(1E)	90.96(8)	O(26)-C(23)-C(25)	108.96(13)
C(1C)-Cr(1)-C(1E)	90.83(8)	C(24)-C(23)-C(25)	114.11(16)
C(1B)-Cr(1)-C(1E)	177.99(9)	C(27)-O(26)-C(23)	110.53(11)
C(1D)-Cr(1)-C(1)	174.62(7)	O(26)-C(27)-C(12)	111.41(12)
C(1A)-Cr(1)-C(1)	95.80(7)	O(26)-C(27)-C(21)	104.31(12)
C(1C)-Cr(1)-C(1)	86.73(7)	C(12)-C(27)-C(21)	111.22(12)

Torsion angles [°] for 8.

C(1D)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	34(2)	C(3)-C(4)-O(9)-C(8)	176.31(15)
C(1C)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-3(3)	C(2)-C(1)-O(10)-C(11)	167.30(12)
C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-56(2)	Cr(1)-C(1)-O(10)-C(11)	-14.2(2)
C(1E)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	122(2)	C(1)-O(10)-C(11)-C(12)	-144.60(13)
C(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-149(2)	O(10)-C(11)-C(12)-O(13)	65.30(15)
C(1D)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-48(3)	O(10)-C(11)-C(12)-C(27)	-174.25(12)

C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	40(3)	C(11)-C(12)-O(13)-C(14)	-164.64(12)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-137(3)	C(27)-C(12)-O(13)-C(14)	72.48(15)
C(1E)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-13(4)	C(12)-O(13)-C(14)-O(15)	74.95(14)
C(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	136(3)	C(12)-O(13)-C(14)-C(20)	-41.63(17)
C(1D)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	28(10)	O(13)-C(14)-O(15)-C(16)	-124.53(12)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	65(10)	C(20)-C(14)-O(15)-C(16)	-2.21(15)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	118(10)	C(14)-O(15)-C(16)-O(19)	22.78(15)
C(1E)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-60(10)	C(14)-O(15)-C(16)-C(18)	139.03(13)
C(1)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-149(10)	C(14)-O(15)-C(16)-C(17)	-96.45(16)
C(1A)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	106(8)	O(15)-C(16)-O(19)-C(20)	-35.07(14)
C(1C)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	-76(8)	C(18)-C(16)-O(19)-C(20)	-151.56(13)
C(1B)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	-166(7)	C(17)-C(16)-O(19)-C(20)	83.27(15)
C(1E)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	15(8)	C(16)-O(19)-C(20)-C(21)	153.66(12)
C(1)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	-41(8)	C(16)-O(19)-C(20)-C(14)	33.03(14)
C(1D)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	-15(4)	O(13)-C(14)-C(20)-O(19)	101.11(14)
C(1A)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	-104(4)	O(15)-C(14)-C(20)-O(19)	-18.90(14)
C(1C)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	74(4)	O(13)-C(14)-C(20)-C(21)	-16.52(18)
C(1B)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	-50(5)	O(15)-C(14)-C(20)-C(21)	-136.54(13)
C(1)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	161(4)	O(19)-C(20)-C(21)-O(22)	176.84(11)
C(1D)-Cr(1)-C(1)-O(10)	-157.3(6)	C(14)-C(20)-C(21)-O(22)	-68.54(15)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-O(10)	56.478(14)	O(19)-C(20)-C(21)-C(27)	-69.24(16)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-O(10)	-121.78(14)	C(14)-C(20)-C(21)-C(27)	45.37(17)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-O(10)	-31.66(14)	C(20)-C(21)-O(22)-C(23)	148.81(12)
C(1E)-Cr(1)-C(1)-O(10)	147.32(15)	C(27)-C(21)-O(22)-C(23)	27.66(15)
C(1D)-Cr(1)-C(1)-C(2)	21.1(7)	C(21)-O(22)-C(23)-O(26)	-23.26(15)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-125.20(12)	C(21)-O(22)-C(23)-C(24)	94.82(15)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(2)	56.55(12)	C(21)-O(22)-C(23)-C(25)	-139.55(13)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	146.66(12)	O(22)-C(23)-O(26)-C(27)	8.69(15)
C(1E)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-34.36(12)	C(24)-C(23)-O(26)-C(27)	-110.83(15)
O(10)-C(1)-C(2)-C(3)	-16.9(2)	C(25)-C(23)-O(26)-C(27)	124.07(14)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	164.45(12)	C(23)-O(26)-C(27)-C(12)	-112.19(13)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-171.42(14)	C(23)-O(26)-C(27)-C(21)	7.89(15)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-174.54(16)	O(13)-C(12)-C(27)-O(26)	76.59(15)
C(2)-C(3)-C(4)-C(9)	7.8(3)	C(11)-C(12)-C(27)-O(21)	-41.78(17)

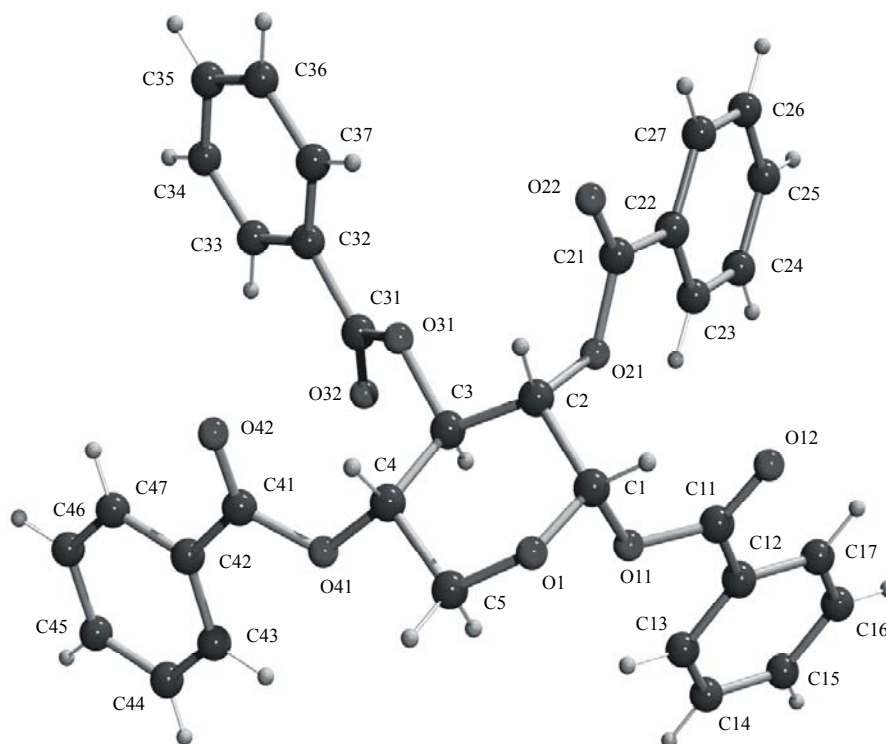
C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	0.8(2)	O(13)-C(12)-C(27)-C(21)	-39.33(17)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-177.04(15)	C(11)-C(12)-C(27)-O(21)	-157.69(13)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	0.1(3)	O(22)-C(21)-C(27)-O(26)	-21.37(14)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.5(3)	C(20)-C(21)-C(27)-O(26)	-136.77(13)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.2(2)	O(22)-C(21)-C(27)-C(12)	98.84(14)
C(7)-C(8)-C(9)-C(4)	1.1(3)	C(20)-C(21)-C(27)-C(12)	-16.56(18)
C(5)-C(4)-C(9)-C(8)	-1.4(2)		

Hydrogen bonds for 8.

D-H...A	d_{D-H}	$d_{H...A}$	$d_{D...A}$	\angle_{DHA}
C(14)-H(14)...O(26)#1	1.00	2.51	3.3721(18)	143.7
C(11)-H(11A)...O(22)#2	0.99	2.51	3.3734(19)	146.0
C(7)-H(7)...O(13)#3	0.95	2.63	3.2901(19)	127.3

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1	$x + 1/2, -y + 1/2, -z + 1$	#2	$x - 1/2, -y + 1/2, -z + 1$
#3	$-x + 2, y + 1/2, -z + 3/2$		

2.3 1,2,3,4-Tetra-*O*-benzoyl- β -L-xylopyranose 44

Crystal data and structure refinement for 44.

Empirical formula	$C_{33}H_{26}O_9$
Formula weight	566.54
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å (Mo-K α)
Crystal system, space group	Monoclinic, $P2_1$ (No.4)
Unit cell dimensions	$a = 10.3863(2)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 5.5989(1)$ Å $\beta = 97.650(1)^\circ$ $c = 23.9308(5)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	$1379.23(5)$ Å ³
Z, Calculated density	2, 1.364 Mg/m ³

Absorption coefficient	0.100 mm ⁻¹
F(000)	592
Crystal size	0.50 x 0.15 x 0.08 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
θ range for data collection	2.44 to 25.00°
Limiting indices	$-12 \leq h \leq 12, -6 \leq k \leq 6, -28 \leq l \leq 28$
Reflections collected / unique	16582 / 4856 [$R_{\text{int}} = 0.0378$]
Completeness to $\theta = 25.00$	99.7 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4856 / 1 / 379
Goodness-of-fit on F^2	0.976
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0302, wR2 = 0.0616$
R indices (all data)	$R1 = 0.0425, wR2 = 0.0658$
Absolute structure parameter	-0.1(6), cannot be determined reliabl., but known
Largest diff. peak and hole	0.126 and -0.189 e. Å ⁻³

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 44. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U(\text{eq})$
O(1)	8014(1)	1053(2)	3079(1)	27(1)
C(1)	6946(2)	2174(3)	3264(1)	26(1)
C(2)	6055(1)	3272(3)	2775(1)	23(1)
C(3)	6773(1)	4839(3)	2404(1)	22(1)
C(4)	7971(1)	3610(3)	2246(1)	23(1)
C(5)	8772(2)	2600(4)	2771(1)	26(1)
O(11)	7424(1)	4051(2)	3656(1)	25(1)
C(11)	6753(2)	4451(4)	4099(1)	27(1)
O(12)	5836(1)	3250(3)	4192(1)	34(1)
C(12)	7273(2)	6528(4)	4440(1)	27(1)
C(13)	8407(2)	7695(4)	4344(1)	32(1)
C(14)	8856(2)	9638(4)	4676(1)	38(1)
C(15)	8175(2)	10420(4)	5099(1)	35(1)
C(16)	7039(2)	9280(4)	5192(1)	36(1)
C(17)	6592(2)	7347(4)	4866(1)	32(1)
O(21)	5156(1)	4816(2)	3015(1)	27(1)
C(21)	3862(2)	4457(4)	2881(1)	26(1)
O(22)	3404(1)	2905(3)	2571(1)	40(1)
C(22)	3124(2)	6272(4)	3160(1)	25(1)
C(23)	3737(2)	8069(4)	3499(1)	29(1)
C(24)	3013(2)	9756(4)	3738(1)	36(1)
C(25)	1664(2)	9677(4)	3637(1)	36(1)
C(26)	1052(2)	7889(4)	3301(1)	34(1)
C(27)	1776(2)	6186(4)	3064(1)	31(1)
O(31)	5835(1)	5310(2)	1909(1)	25(1)
C(31)	5831(2)	7524(4)	1684(1)	26(1)

O(32)	6539(1)	9086(2)	1887(1)	39(1)
C(32)	4891(2)	7781(3)	1165(1)	24(1)
C(33)	4979(2)	9803(4)	839(1)	32(1)
C(34)	4145(2)	10106(4)	341(1)	33(1)
C(35)	3219(2)	8422(4)	174(1)	34(1)
C(36)	3132(2)	6399(4)	495(1)	45(1)
C(37)	3968(2)	6060(4)	996(1)	35(1)
O(41)	8829(1)	5365(2)	2039(1)	26(1)
C(41)	8644(2)	5799(4)	1474(1)	27(1)
O(42)	7864(1)	4741(3)	1149(1)	37(1)
C(42)	9477(2)	7774(3)	1317(1)	26(1)
C(43)	10468(2)	8757(4)	1692(1)	41(1)
C(44)	11186(2)	10636(5)	1525(1)	56(1)
C(45)	10919(2)	11549(5)	990(1)	55(1)
C(46)	9939(2)	10565(4)	612(1)	46(1)
C(47)	9222(2)	8693(4)	774(1)	35(1)

Bond lengths [Å] and angles [°] for 44.

O(1)-C(1)	1.3971(19)	O(31)-C(3)-C(4)	111.35(12)
O(1)-C(5)	1.4375(19)	O(31)-C(3)-C(2)	104.69(11)
C(1)-O(11)	1.451(2)	C(4)-C(3)-C(2)	111.63(14)
C(1)-C(2)	1.522(2)	O(41)-C(4)-C(3)	109.77(14)
C(2)-O(21)	1.4460(19)	O(41)-C(4)-C(5)	103.87(11)
C(2)-C(3)	1.515(2)	C(3)-C(4)-C(5)	109.87(13)
C(3)-O(31)	1.4529(17)	O(1)-C(5)-C(4)	111.77(12)
C(3)-C(4)	1.513(2)	C(11)-O(11)-C(1)	117.06(12)
C(4)-O(41)	1.4554(19)	O(12)-C(11)-O(11)	123.22(17)
C(4)-C(5)	1.521(2)	O(12)-C(11)-C(12)	124.98(15)
O(11)-C(11)	1.3643(18)	O(11)-C(11)-C(12)	111.79(14)
C(11)-O(12)	1.211(2)	C(17)-C(12)-C(13)	119.26(17)

C(11)-C(12)	1.480(3)	C(17)-C(12)-C(11)	118.57(16)
C(12)-C(17)	1.393(2)	C(13)-C(12)-C(11)	122.16(16)
C(12)-C(13)	1.393(2)	C(14)-C(13)-C(12)	120.04(16)
C(13)-C(14)	1.389(3)	C(15)-C(14)-C(13)	120.05(17)
C(14)-C(15)	1.383(2)	C(14)-C(15)-C(16)	120.09(18)
C(15)-C(16)	1.385(3)	C(17)-C(16)-C(15)	120.08(17)
C(16)-C(17)	1.379(3)	C(16)-C(17)-C(12)	120.47(17)
O(21)-C(21)	1.3544(18)	C(21)-O(21)-C(2)	119.31(13)
C(21)-O(22)	1.199(2)	O(22)-C(21)-O(21)	123.63(17)
C(21)-C(22)	1.484(2)	O(22)-C(21)-C(22)	126.04(14)
C(22)-C(27)	1.389(2)	O(21)-C(21)-C(22)	110.32(15)
C(22)-C(23)	1.393(2)	C(27)-C(22)-C(23)	119.53(17)
C(23)-C(24)	1.377(2)	C(27)-C(22)-C(21)	118.18(16)
C(24)-C(25)	1.390(2)	C(23)-C(22)-C(21)	122.27(15)
C(25)-C(26)	1.385(3)	C(24)-C(23)-C(22)	120.35(16)
C(26)-C(27)	1.382(3)	C(23)-C(24)-C(25)	119.94(18)
O(31)-C(31)	1.352(2)	C(26)-C(25)-C(24)	119.86(18)
C(31)-O(32)	1.203(2)	C(27)-C(26)-C(25)	120.26(16)
C(31)-C(32)	1.482(2)	C(26)-C(27)-C(22)	120.05(18)
C(32)-C(37)	1.381(2)	C(31)-O(31)-C(3)	117.20(13)
C(32)-C(33)	1.385(2)	O(32)-C(31)-O(31)	122.43(14)
C(33)-C(34)	1.387(2)	O(32)-C(31)-C(32)	124.58(17)
C(34)-C(35)	1.368(3)	O(31)-C(31)-C(32)	112.98(15)
C(35)-C(36)	1.377(3)	C(37)-C(32)-C(33)	120.04(14)
C(36)-C(37)	1.396(2)	C(37)-C(32)-C(31)	122.15(16)
O(41)-C(41)	1.3619(19)	C(33)-C(32)-C(31)	117.79(16)
C(41)-O(42)	1.2030(19)	C(32)-C(33)-C(34)	120.22(17)
C(41)-C(42)	1.483(2)	C(35)-C(34)-C(33)	120.05(18)
C(42)-C(43)	1.387(2)	C(34)-C(35)-C(36)	119.98(15)
C(42)-C(47)	1.389(2)	C(35)-C(36)-C(37)	120.73(18)
C(43)-C(44)	1.380(3)	C(32)-C(37)-C(36)	118.97(18)
C(44)-C(45)	1.372(3)	C(41)-O(41)-C(4)	116.50(12)
C(45)-C(46)	1.384(3)	O(42)-C(41)-O(41)	123.28(16)

C(46)-C(47)	1.372(3)	O(42)-C(41)-C(42)	124.59(15)
		O(41)-C(41)-C(42)	112.08(14)
		C(43)-C(42)-C(47)	119.40(17)
C(1)-O(1)-C(5)	113.81(13)	C(43)-C(42)-C(41)	122.61(15)
O(1)-C(1)-O(11)	108.22(12)	C(47)-C(42)-C(41)	117.98(15)
O(1)-C(1)-C(2)	111.37(13)	C(44)-C(43)-C(42)	119.88(17)
O(11)-C(1)-C(2)	108.95(14)	C(45)-C(44)-C(43)	120.32(18)
O(21)-C(2)-C(3)	106.31(13)	C(44)-C(45)-C(46)	120.1(2)
O(21)-C(2)-C(1)	107.15(12)	C(47)-C(46)-C(45)	119.84(18)
C(3)-C(2)-C(1)	112.88(12)	C(46)-C(47)-C(42)	120.40(17)

Torsion angles [°] for 44.

C(5)-O(1)-C(1)-O(11)	-62.86(15)	C(27)-C(22)-C(23)-C(24)	-0.2(3)
C(5)-O(1)-C(1)-C(2)	56.87(17)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	178.22(15)
O(1)-C(1)-C(2)-O(21)	-167.55(13)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-0.4(3)
O(11)-C(1)-C(2)-O(21)	-48.26(16)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	0.6(3)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-50.86(19)	C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	-0.2(3)
O(11)-C(1)-C(2)-C(3)	68.43(17)	C(25)-C(26)-C(27)-C(22)	-0.4(3)
O(21)-C(2)-C(3)-O(31)	-74.06(14)	C(23)-C(22)-C(27)-C(26)	0.6(3)
C(1)-C(2)-C(3)-O(31)	168.74(13)	C(21)-C(22)-C(27)-C(26)	-177.88(16)
O(21)-C(2)-C(3)-C(4)	165.35(12)	C(4)-C(3)-O(31)-C(31)	-97.68(17)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	48.16(18)	C(2)-C(3)-O(31)-C(31)	141.55(14)
O(31)-C(3)-C(4)-O(41)	80.30(16)	C(3)-O(31)-C(31)-O(32)	-2.1(2)
C(2)-C(3)-C(4)-O(41)	-163.09(11)	C(3)-O(31)-C(31)-C(32)	176.86(13)
O(31)-C(3)-C(4)-C(5)	-166.07(13)	O(32)-C(31)-C(32)-C(37)	-170.15(18)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-49.46(18)	O(31)-C(31)-C(32)-C(37)	10.9(2)
C(1)-O(1)-C(5)-C(4)	-60.09(17)	O(32)-C(31)-C(32)-C(33)	11.3(3)
O(41)-C(4)-C(5)-O(1)	172.10(12)	O(31)-C(31)-C(32)-C(33)	-167.59(15)
C(3)-C(4)-C(5)-O(1)	54.73(19)	C(37)-C(32)-C(33)-C(34)	-0.2(3)

O(1)-C(1)-O(11)-C(11)	-144.43(13)	C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	178.37(16)
C(2)-C(1)-O(11)-C(11)	94.33(15)	C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	0.9(3)
C(1)-O(11)-C(11)-O(12)	3.7(2)	C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	-1.3(3)
C(1)-O(11)-C(11)-C(12)	-175.44(13)	C(34)-C(35)-C(36)-C(37)	1.1(3)
O(12)-C(11)-C(12)-C(17)	-7.1(3)	C(33)-C(32)-C(37)-C(36)	-0.1(3)
O(11)-C(11)-C(12)-C(17)	172.05(15)	C(31)-C(32)-C(37)-C(36)	-178.58(17)
O(12)-C(11)-C(12)-C(13)	173.66(18)	C(35)-C(36)-C(37)-C(32)	-0.3(3)
O(11)-C(11)-C(12)-C(13)	-7.2(2)	C(3)-C(4)-O(41)-C(41)	-90.27(16)
C(17)-C(12)-C(13)-C(14)	0.7(3)	C(5)-C(4)-O(41)-C(41)	152.29(14)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	179.99(16)	C(4)-O(41)-C(41)-O(42)	-3.4(2)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-0.3(3)	C(4)-O(41)-C(41)-C(42)	174.42(13)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-0.4(3)	O(42)-C(41)-C(42)-C(43)	-172.25(18)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	0.6(3)	O(41)-C(41)-C(42)-C(43)	10.0(2)
C(15)-C(16)-C(17)-C(12)	-0.2(3)	O(42)-C(41)-C(42)-C(47)	9.3(3)
C(13)-C(12)-C(17)-C(16)	-0.5(3)	O(41)-C(41)-C(42)-C(47)	-168.50(16)
C(11)-C(12)-C(17)-C(16)	-179.81(15)	C(47)-C(42)-C(43)-C(44)	0.2(3)
C(3)-C(2)-O(21)-C(21)	115.49(14)	C(41)-C(42)-C(43)-C(44)	-178.25(18)
C(1)-C(2)-O(21)-C(21)	-123.57(15)	C(42)-C(43)-C(44)-C(45)	0.5(3)
C(2)-O(21)-C(21)-O(22)	0.2(2)	C(43)-C(44)-C(45)-C(46)	-1.0(4)
C(2)-O(21)-C(21)-C(22)	-178.52(13)	C(44)-C(45)-C(46)-C(47)	0.8(4)
O(22)-C(21)-C(22)-C(27)	0.7(3)	C(45)-C(46)-C(47)-C(42)	-0.2(3)
O(21)-C(21)-C(22)-C(27)	179.42(14)	C(43)-C(42)-C(47)-C(46)	-0.4(3)
O(22)-C(21)-C(22)-C(23)	-177.75(17)	C(41)-C(42)-C(47)-C(46)	178.18(17)
O(21)-C(21)-C(22)-C(23)	1.0(2)		

Hydrogen bonds for 44.

D-H...A	d_{D-H}	$d_{H...A}$	$d_{D...A}$	\angle_{DHA}
C(24)-H(24)...O(12)#1	0.95	2.79	3.571(2)	140.5
C(44)-H(44)...O(22)#2	0.95	2.47	3.413(2)	170.4

C(2)-H(2)...O(32)#3	1.00	2.56	3.247(2)	125.8
C(4)-H(4)...O(32)#3	1.00	2.19	3.004(2)	137.3
C(35)-H(35)...O(42)#4	0.95	2.43	3.299(2)	152.7
C(16)-H(16)...O(12)#5	0.95	2.85	3.549(2)	130.8

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

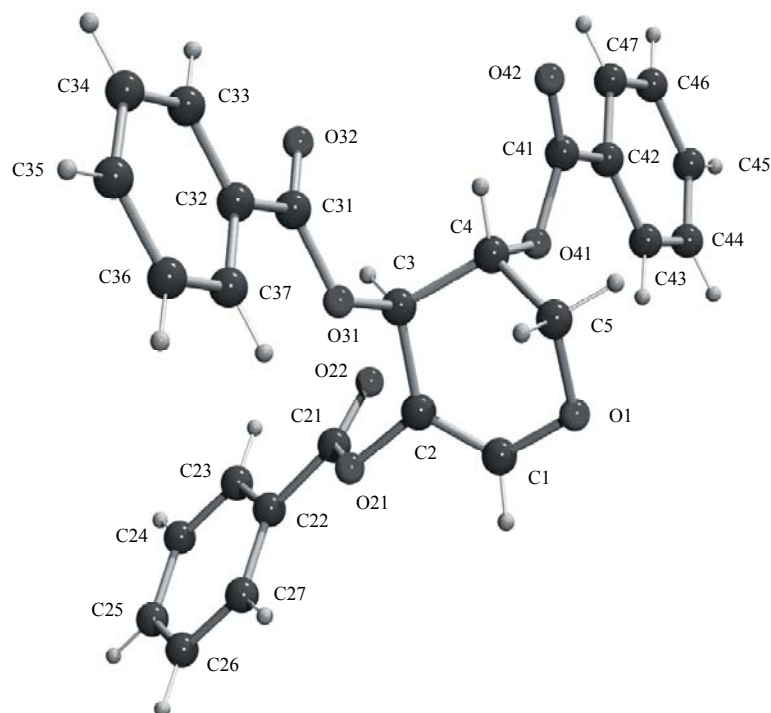
#1 $x, y + 1, z$

#2 $x + 1, y + 1, z$

#3 $x, y - 1, z$

#4 $-x + 1, y + 1/2, -z$

#5 $-x + 1, y + 1/2, -z + 1$

2.4 1,5-Anhydro-2,3,4-tri-*O*-benzoyl-D-threo-pent-1-enitol 45

Crystal data and structure refinement for 45.

Empirical formula	$C_{26}H_{20}O_7$
Formula weight	444.42
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å (MoK α)
Crystal system, space group	Orthorhombic, $P2_12_12_1$ (No.19)
Unit cell dimensions	$a = 5.8360(1)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.6250(2)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 37.4987(9)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	$2106.36(8)$ Å ³
Z, Calculated density	4, 1.401 Mg/m ³

Absorption coefficient	0.102 mm ⁻¹
F(000)	928
Crystal size	0.20 x 0.10 x 0.05 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
θ range for data collection	2.38 to 25.00°
Limiting indices	$-6 \leq h \leq 6, -11 \leq k \leq 11, -44 \leq l \leq 44$
Reflections collected / unique	11684 / 3646 [$R_{\text{int}} = 0.0450$]
Completeness to $\theta = 25.00$	99.8 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	3646 / 0 / 298
Goodness-of-fit on F^2	1.051
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0393, wR2 = 0.0760$
R indices (all data)	$R1 = 0.0599, wR2 = 0.0842$
Absolute structure parameter	-1.5(10); cannot be determined reliabl.
Largest diff. peak and hole	0.179 and -0.238 e. Å ⁻³

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 45. U (eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
O(1)	2045(3)	1231(2)	1332(1)	23(1)
C(1)	2684(4)	2063(2)	1057(1)	21(1)

C(2)	4534(4)	2864(2)	1057(1)	18(1)
C(3)	6260(4)	2890(2)	1346(1)	18(1)
C(4)	5839(4)	1639(2)	1589(1)	19(1)
C(5)	3311(4)	1468(3)	1659(1)	22(1)
O(21)	4850(3)	3728(2)	753(1)	21(1)
C(21)	6549(4)	3342(2)	522(1)	21(1)
O(22)	7806(3)	2374(2)	577(1)	26(1)
C(22)	6644(4)	4264(2)	204(1)	21(1)
C(23)	8569(4)	4180(2)	-14(1)	26(1)
C(24)	8734(5)	5017(2)	-315(1)	31(1)
C(25)	6989(5)	5939(3)	-396(1)	33(1)
C(26)	5070(5)	6029(3)	-179(1)	33(1)
C(27)	4883(5)	5194(2)	121(1)	27(1)
O(31)	5909(3)	4148(1)	1560(1)	20(1)
C(31)	7690(4)	4506(2)	1777(1)	21(1)
O(32)	9503(3)	3896(2)	1778(1)	26(1)
C(32)	7140(4)	5702(2)	2012(1)	19(1)
C(33)	8809(4)	6127(2)	2254(1)	25(1)
C(34)	8398(5)	7251(2)	2479(1)	29(1)
C(35)	6329(4)	7945(3)	2460(1)	29(1)
C(36)	4642(4)	7516(2)	2224(1)	27(1)
C(37)	5038(4)	6388(2)	2001(1)	24(1)
O(41)	6648(3)	429(2)	1400(1)	21(1)
C(41)	8218(4)	-392(2)	1565(1)	19(1)
O(42)	9010(3)	-162(2)	1855(1)	23(1)
C(42)	8770(4)	-1620(2)	1338(1)	19(1)
C(43)	7254(4)	-2085(2)	1079(1)	25(1)
C(44)	7763(4)	-3271(2)	884(1)	29(1)
C(45)	9792(5)	-3970(2)	940(1)	28(1)
C(46)	11328(4)	-3500(3)	1196(1)	29(1)
C(47)	10813(4)	-2324(2)	1396(1)	25(1)

Bond lengths [Å] and angles [°] for 45.

O(1)-C(1)	1.357(3)	O(31)-C(3)-C(2)	108.68(17)
O(1)-C(5)	1.449(3)	O(31)-C(3)-C(4)	107.55(16)
C(1)-C(2)	1.327(3)	C(2)-C(3)-C(4)	108.28(18)
C(2)-O(21)	1.422(3)	O(41)-C(4)-C(5)	108.50(19)
C(2)-C(3)	1.481(3)	O(41)-C(4)-C(3)	106.86(16)
C(3)-O(31)	1.467(2)	C(5)-C(4)-C(3)	110.26(19)
C(3)-C(4)	1.530(3)	O(1)-C(5)-C(4)	111.70(18)
C(4)-O(41)	1.443(3)	C(21)-O(21)-C(2)	116.25(17)
C(4)-C(5)	1.507(3)	O(22)-C(21)-O(21)	123.0(2)
O(21)-C(21)	1.368(3)	O(22)-C(21)-C(22)	125.1(2)
C(21)-O(22)	1.204(3)	O(21)-C(21)-C(22)	111.9(2)
C(21)-C(22)	1.487(3)	C(23)-C(22)-C(27)	119.9(2)
C(22)-C(23)	1.393(3)	C(23)-C(22)-C(21)	117.8(2)
C(22)-C(27)	1.398(3)	C(27)-C(22)-C(21)	122.2(2)
C(23)-C(24)	1.390(3)	C(24)-C(23)-C(22)	120.0(2)
C(24)-C(25)	1.385(3)	C(25)-C(24)-C(23)	119.9(2)
C(25)-C(26)	1.388(4)	C(24)-C(25)-C(26)	120.3(2)
C(26)-C(27)	1.387(3)	C(27)-C(26)-C(25)	120.2(2)
O(31)-C(31)	1.363(3)	C(26)-C(27)-C(22)	119.6(2)
C(31)-O(32)	1.210(3)	C(31)-O(31)-C(3)	115.36(17)
C(31)-C(32)	1.486(3)	O(32)-C(31)-O(31)	123.1(2)
C(32)-C(33)	1.394(3)	O(32)-C(31)-C(32)	124.3(2)
C(32)-C(37)	1.394(3)	O(31)-C(31)-C(32)	112.61(19)
C(33)-C(34)	1.391(3)	C(33)-C(32)-C(37)	119.7(2)
C(34)-C(35)	1.381(3)	C(33)-C(32)-C(31)	117.6(2)
C(35)-C(36)	1.387(3)	C(37)-C(32)-C(31)	122.7(2)
C(36)-C(37)	1.389(3)	C(34)-C(33)-C(32)	120.1(2)
O(41)-C(41)	1.360(3)	C(35)-C(34)-C(33)	119.8(2)
C(41)-O(42)	1.205(2)	C(34)-C(35)-C(36)	120.5(2)
C(41)-C(42)	1.491(3)	C(35)-C(36)-C(37)	119.9(2)

C(42)-C(43)	1.388(3)	C(36)-C(37)-C(32)	120.0(2)
C(42)-C(47)	1.389(3)	C(41)-O(41)-C(4)	117.75(16)
C(43)-C(44)	1.387(3)	O(42)-C(41)-O(41)	124.3(2)
C(44)-C(45)	1.378(3)	O(42)-C(41)-C(42)	125.4(2)
C(45)-C(46)	1.389(3)	O(41)-C(41)-C(42)	110.27(18)
C(46)-C(47)	1.391(3)	C(43)-C(42)-C(47)	120.0(2)
		C(43)-C(42)-C(41)	121.1(2)
		C(47)-C(42)-C(41)	118.9(2)
C(1)-O(1)-C(5)	114.16(17)	C(44)-C(43)-C(42)	119.8(2)
C(2)-C(1)-O(1)	124.5(2)	C(45)-C(44)-C(43)	120.3(2)
C(1)-C(2)-O(21)	116.5(2)	C(44)-C(45)-C(46)	120.1(2)
C(1)-C(2)-C(3)	124.3(2)	C(45)-C(46)-C(47)	119.8(2)
O(21)-C(2)-C(3)	119.27(19)	C(42)-C(47)-C(46)	119.9(2)

Torsion angles [°] for 45.

C(5)-O(1)-C(1)-C(2)	11.0(3)	C(4)-C(3)-O(31)-C(31)	79.1(2)
O(1)-C(1)-C(2)-O(21)	-176.31(18)	C(3)-O(31)-C(31)-O(32)	4.9(3)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	4.6(3)	C(3)-O(31)-C(31)-C(32)	-174.31(17)
C(1)-C(2)-C(3)-O(31)	-103.7(2)	O(32)-C(31)-C(32)-C(33)	-1.5(3)
O(21)-C(2)-C(3)-O(31)	77.2(2)	O(31)-C(31)-C(32)-C(33)	177.8(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	12.8(3)	O(32)-C(31)-C(32)-C(37)	179.4(2)
O(21)-C(2)-C(3)-C(4)	-166.22(17)	O(31)-C(31)-C(32)-C(37)	-1.4(3)
O(31)-C(3)-C(4)-O(41)	-168.21(17)	C(37)-C(32)-C(33)-C(34)	-1.5(3)
C(2)-C(3)-C(4)-O(41)	74.5(2)	C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	179.3(2)
O(31)-C(3)-C(4)-C(5)	74.1(2)	C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	0.0(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-43.2(2)	C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	1.1(4)
C(1)-O(1)-C(5)-C(4)	-43.4(3)	C(34)-C(35)-C(36)-C(37)	-0.6(4)
O(41)-C(4)-C(5)-O(1)	-56.0(2)	C(35)-C(36)-C(37)-C(32)	-0.9(3)
C(3)-C(4)-C(5)-O(1)	60.8(2)	C(33)-C(32)-C(37)-C(36)	2.0(3)
C(1)-C(2)-O(21)-C(21)	-107.0(2)	C(31)-C(32)-C(37)-C(36)	-178.9(2)

C(3)-C(2)-O(21)-C(21)	72.1(2)	C(5)-C(4)-O(41)-C(41)	-116.1(2)
C(2)-O(21)-C(21)-O(22)	-3.9(3)	C(3)-C(4)-O(41)-C(41)	124.99(19)
C(2)-O(21)-C(21)-C(22)	176.68(18)	C(4)-O(41)-C(41)-O(42)	-1.5(3)
O(22)-C(21)-C(22)-C(23)	-12.7(3)	C(4)-O(41)-C(41)-C(42)	177.40(18)
O(21)-C(21)-C(22)-C(23)	166.79(19)	O(42)-C(41)-C(42)-C(43)	156.0(2)
O(22)-C(21)-C(22)-C(27)	167.3(2)	O(41)-C(41)-C(42)-C(43)	-22.8(3)
O(21)-C(21)-C(22)-C(27)	-13.2(3)	O(42)-C(41)-C(42)-C(47)	-22.2(3)
C(27)-C(22)-C(23)-C(24)	-0.2(3)	O(41)-C(41)-C(42)-C(47)	158.98(19)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	179.8(2)	C(47)-C(42)-C(43)-C(44)	1.4(3)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	0.4(3)	C(41)-C(42)-C(43)-C(44)	-176.7(2)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-0.2(4)	C(42)-C(43)-C(44)-C(45)	-1.7(4)
C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	-0.1(4)	C(43)-C(44)-C(45)-C(46)	0.9(4)
C(25)-C(26)-C(27)-C(22)	0.2(4)	C(44)-C(45)-C(46)-C(47)	0.1(4)
C(23)-C(22)-C(27)-C(26)	-0.1(3)	C(43)-C(42)-C(47)-C(46)	-0.4(3)
C(21)-C(22)-C(27)-C(26)	179.9(2)	C(41)-C(42)-C(47)-C(46)	177.8(2)
C(2)-C(3)-O(31)-C(31)	-163.89(18)	C(45)-C(46)-C(47)-C(42)	-0.3(4)

Hydrogen bonds for 45.

D-H...A	d_{D-H}	$d_{H...A}$	$d_{D...A}$	\angle_{DHA}
C(1)-H(1)...O(22)#1	0.95	2.53	3.382(3)	148.9
C(5)-H(5B)...O(32)#1	0.99	2.42	3.256(3)	142.2
C(5)-H(5A)...O(42)#1	0.99	2.51	3.051(3)	114.4

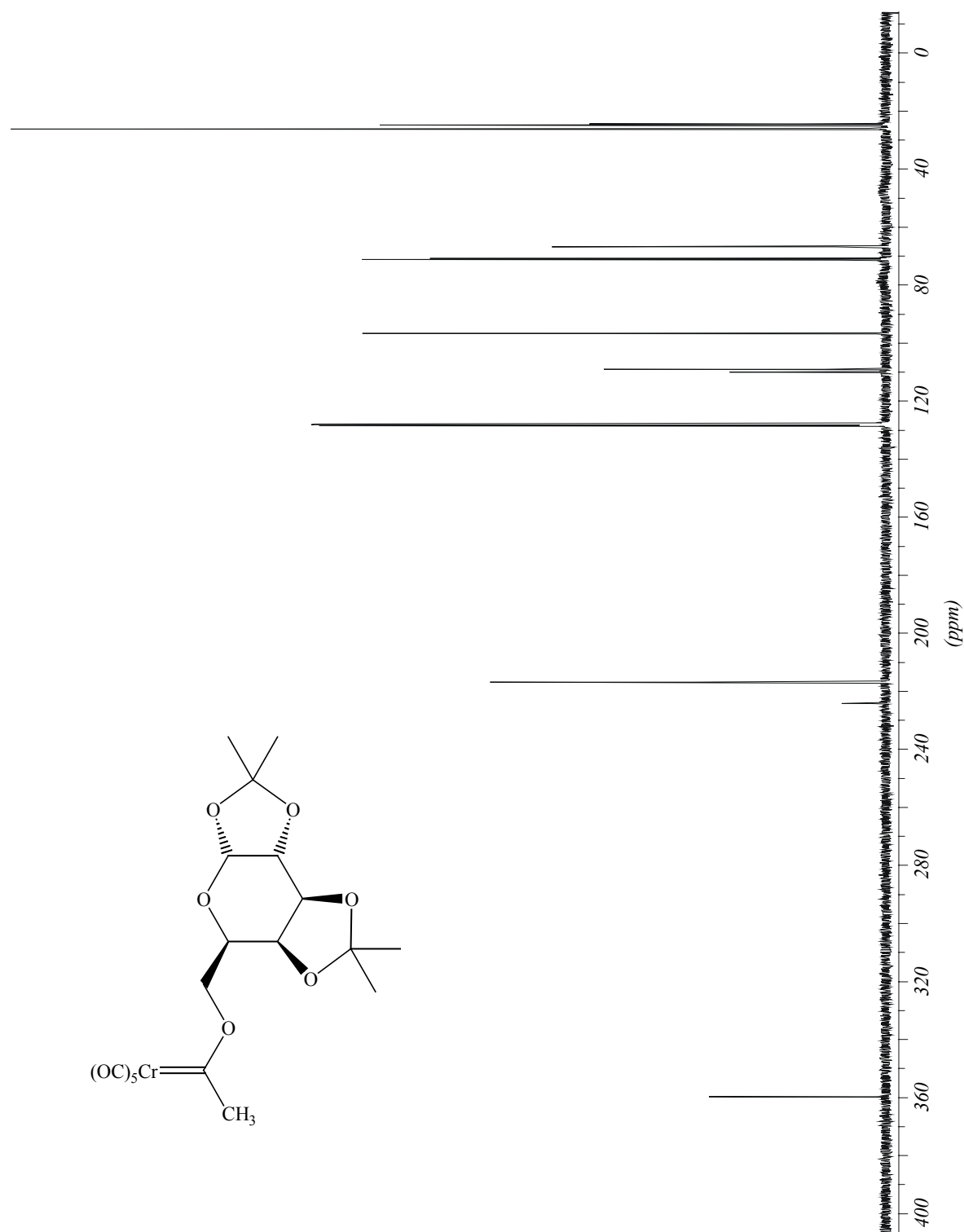
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 x-1,y,z

3. Ausgewählte NMR-Spektren

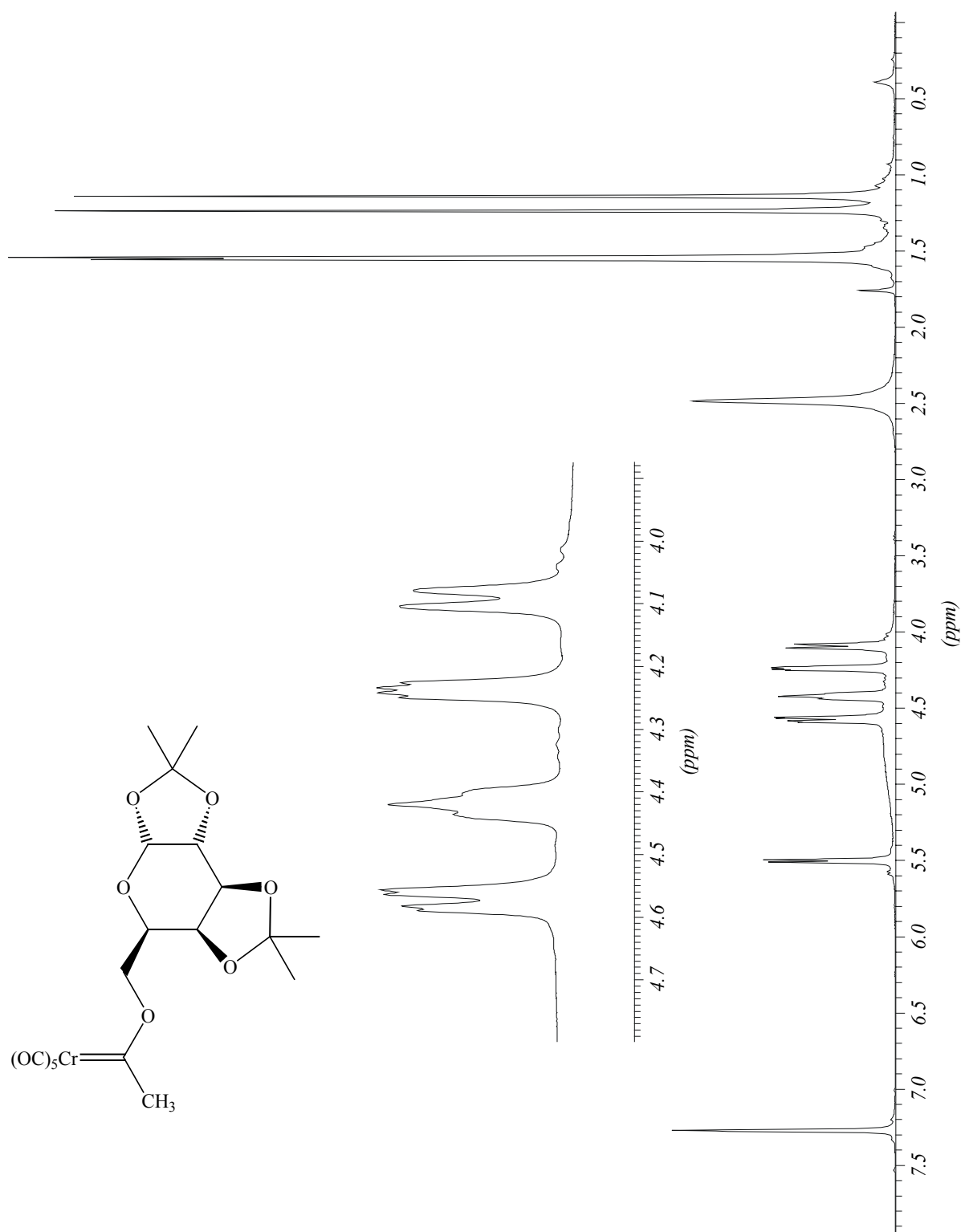
3.1.1 Pentacarbonyl[(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)(methyl)-carben]chrom(0) 5

^{13}C -NMR, 75 MHz, C_6D_6



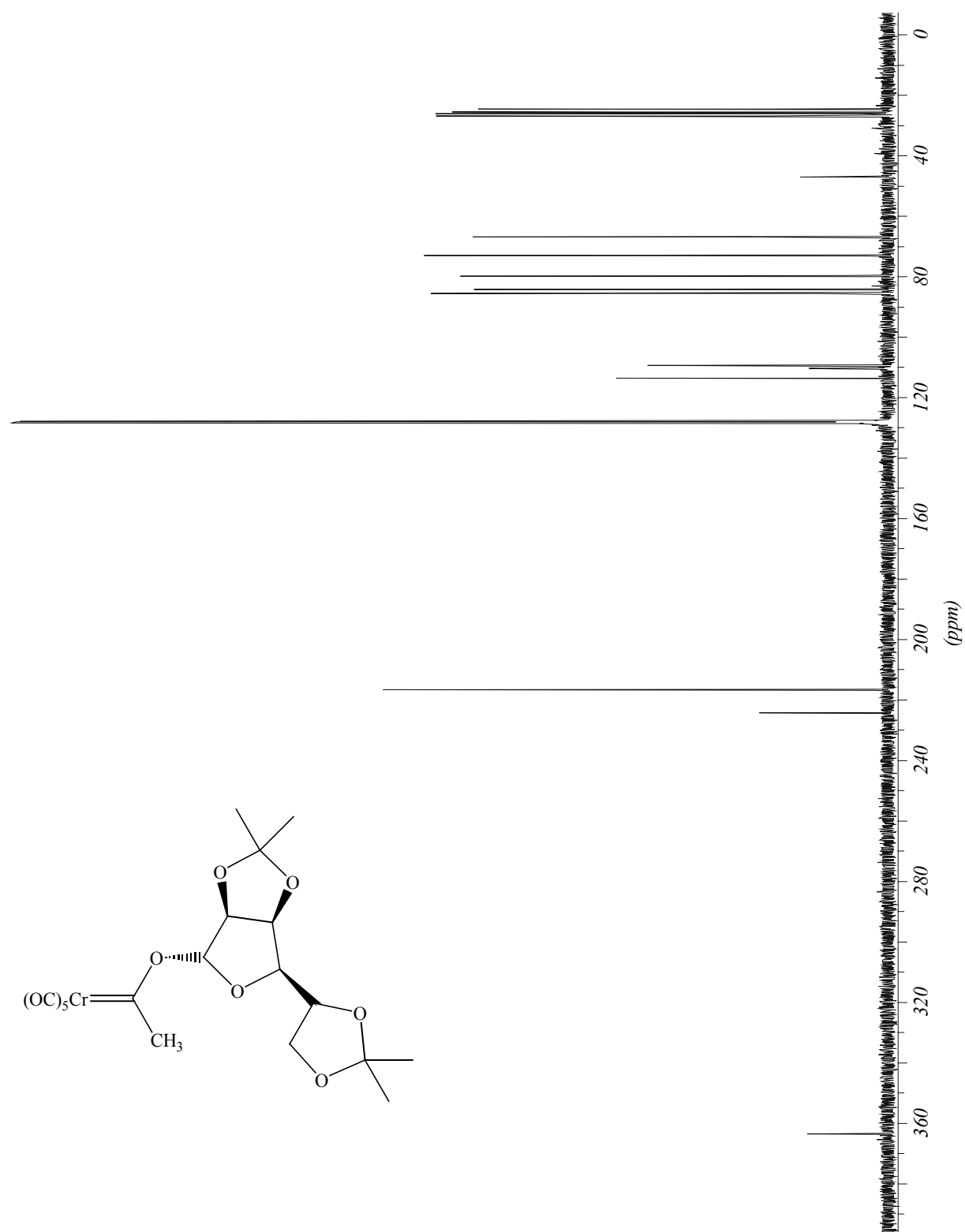
3.1.2 Pentacarbonyl[(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)(methyl)carben]chrom(0) 5

$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, C_6D_6



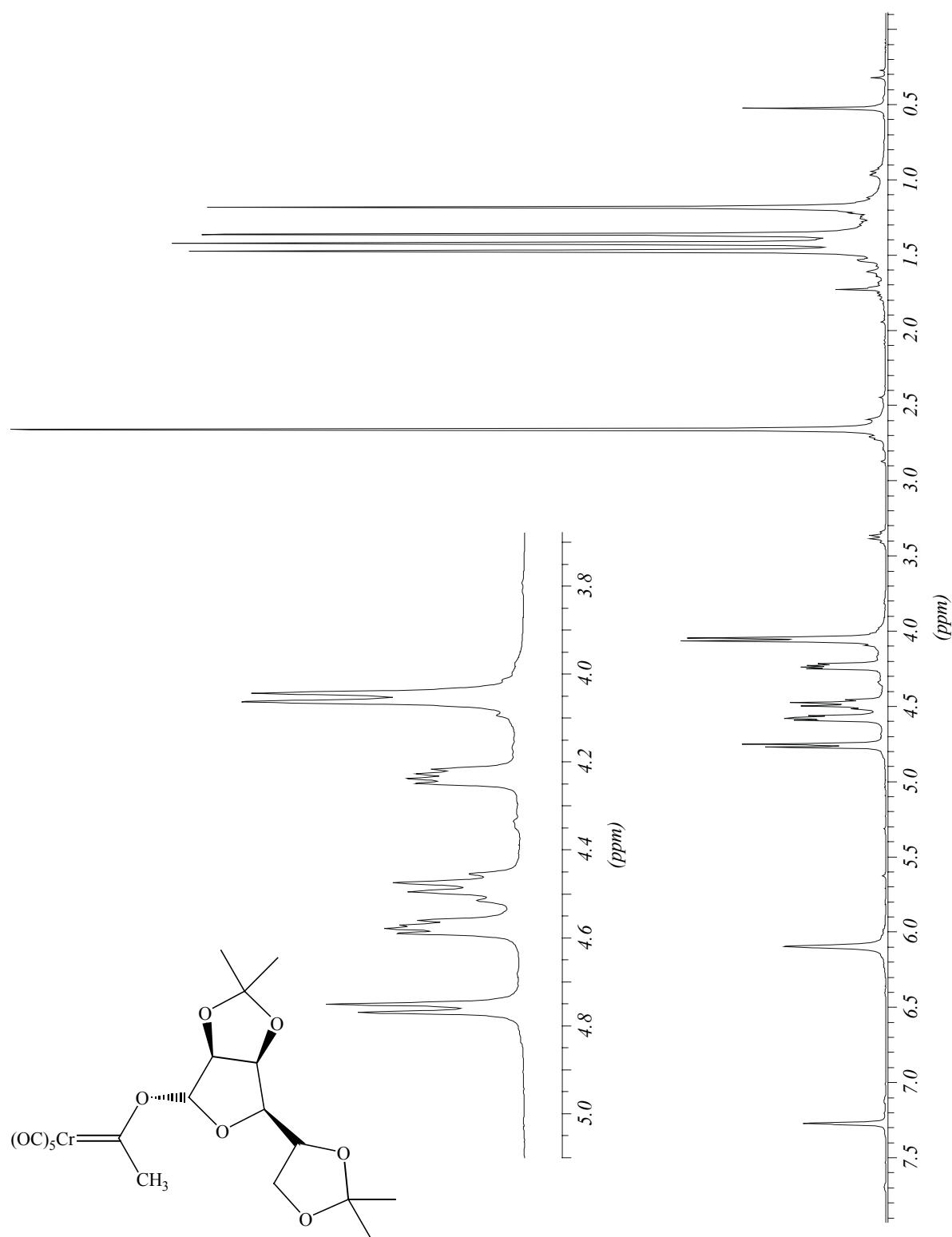
3.2.1 Pentacarbonyl[(2,3:5,6-di-*O*-isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)(methyl)-carben]chrom(0) 6

^{13}C -NMR, 75 MHz, C_6D_6



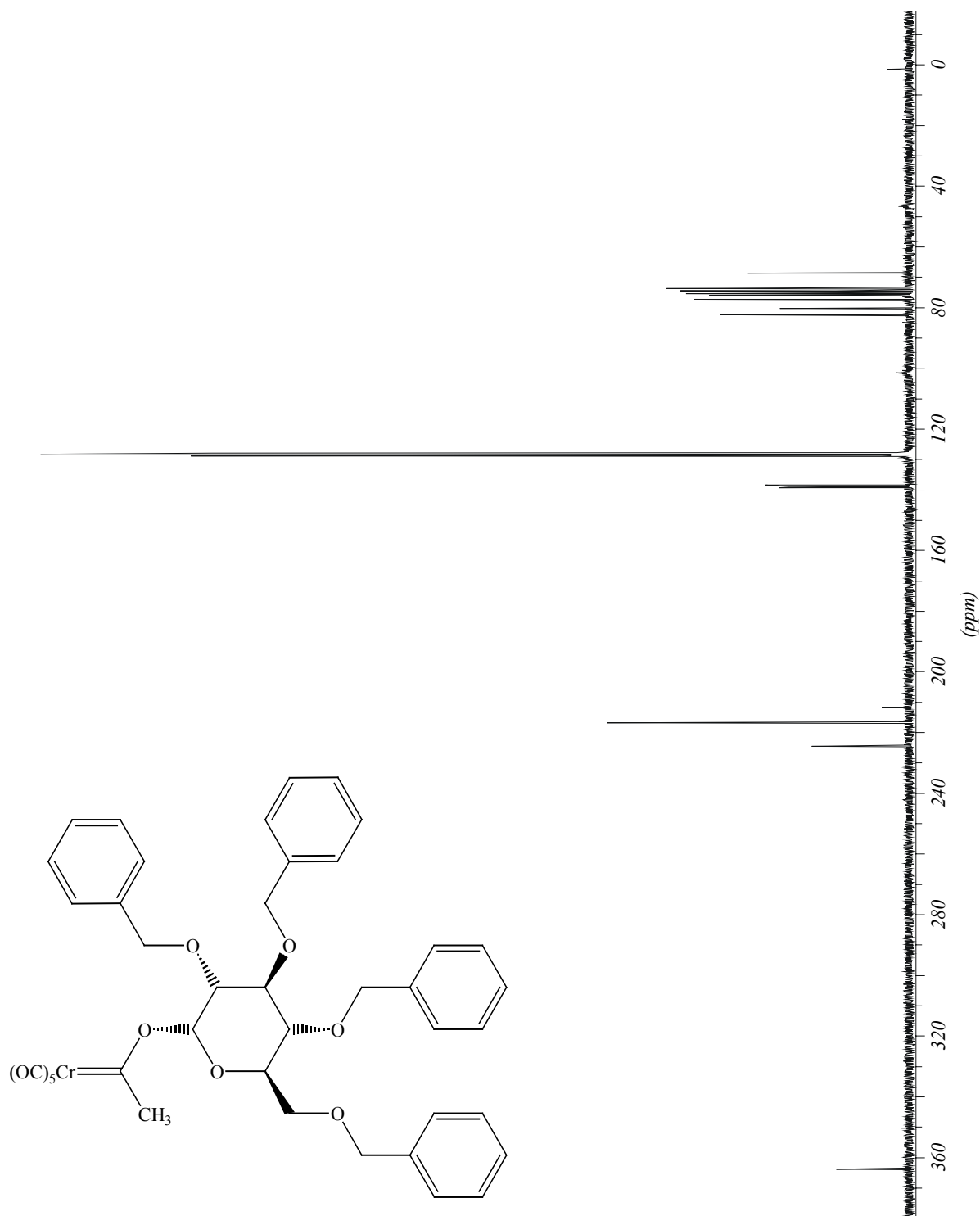
3.2.2 Pentacarbonyl[(2,3:5,6-di-*O*-isopropylidene- α -D-mannofuranosyloxy)(methyl)carben]chrom(0) 6

$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, C_6D_6



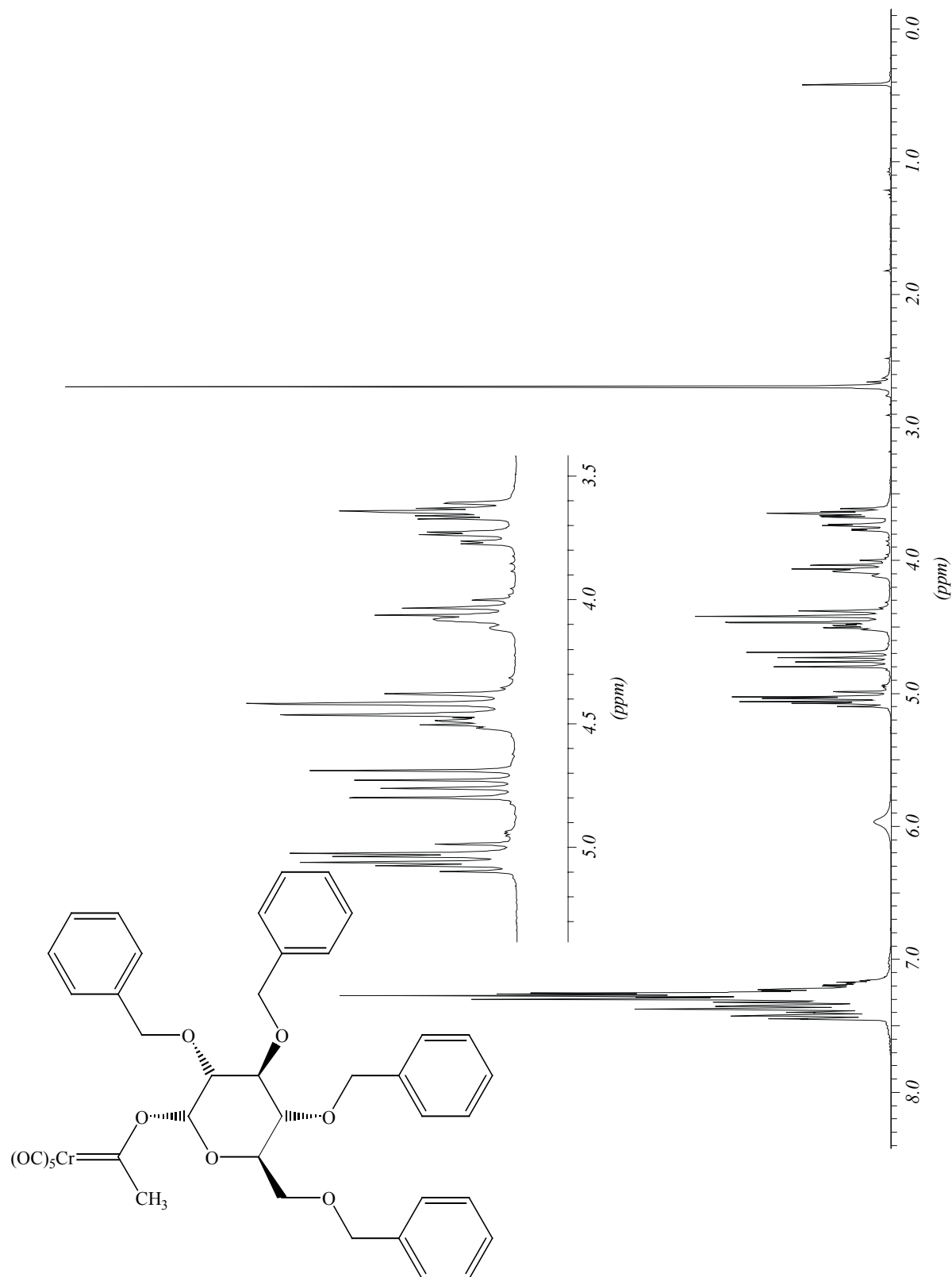
3.3.1 Pentacarbonyl[(2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl- α -D-glucopyranosyloxy)(methyl)carben]-chrom(0) 7

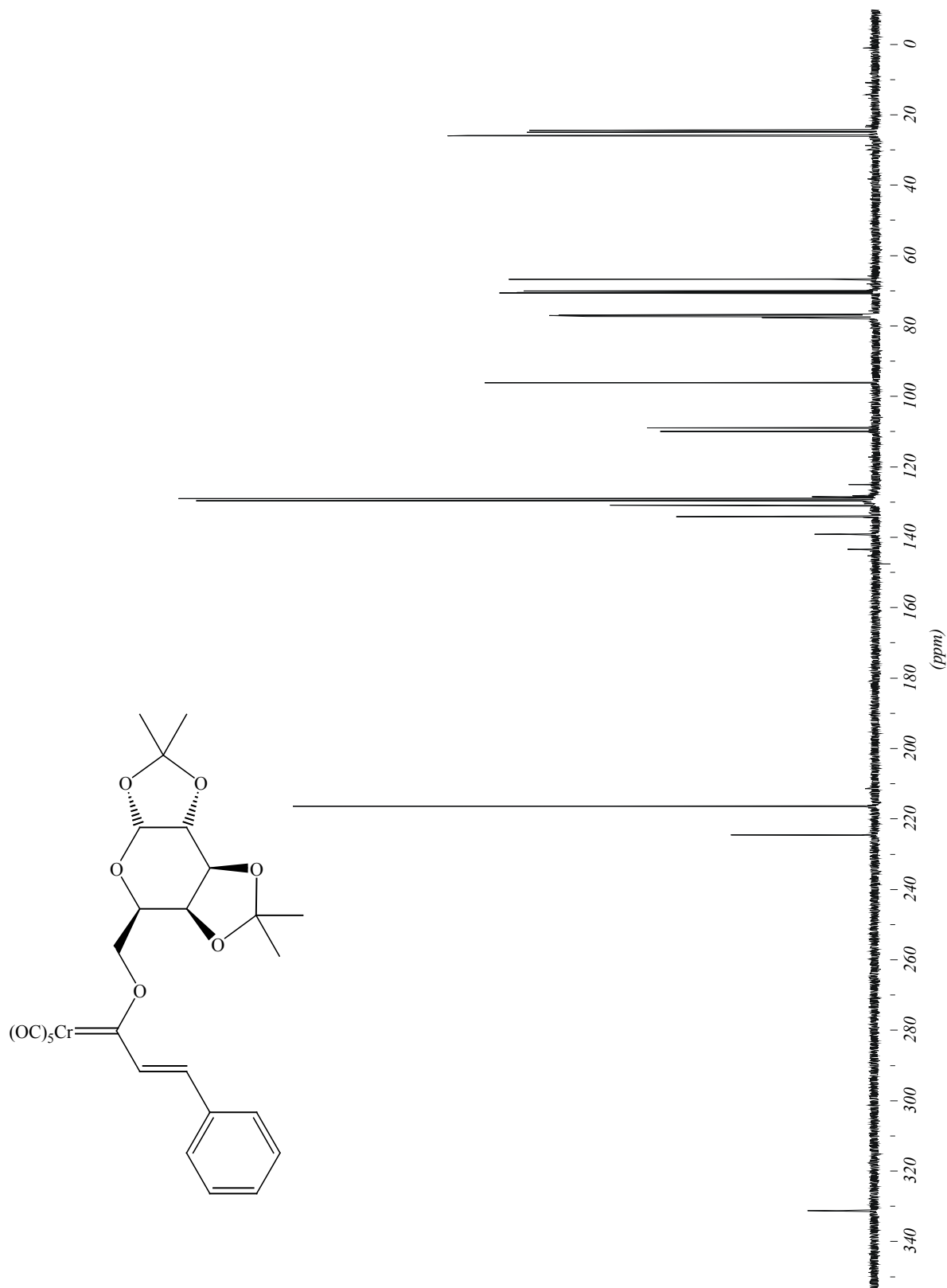
^{13}C -NMR, 75 MHz, C_6D_6



3.3.2 Pentacarbonyl[(2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl- α -D-glucopyranosyloxy)(methyl)carben]-chrom(0) 7

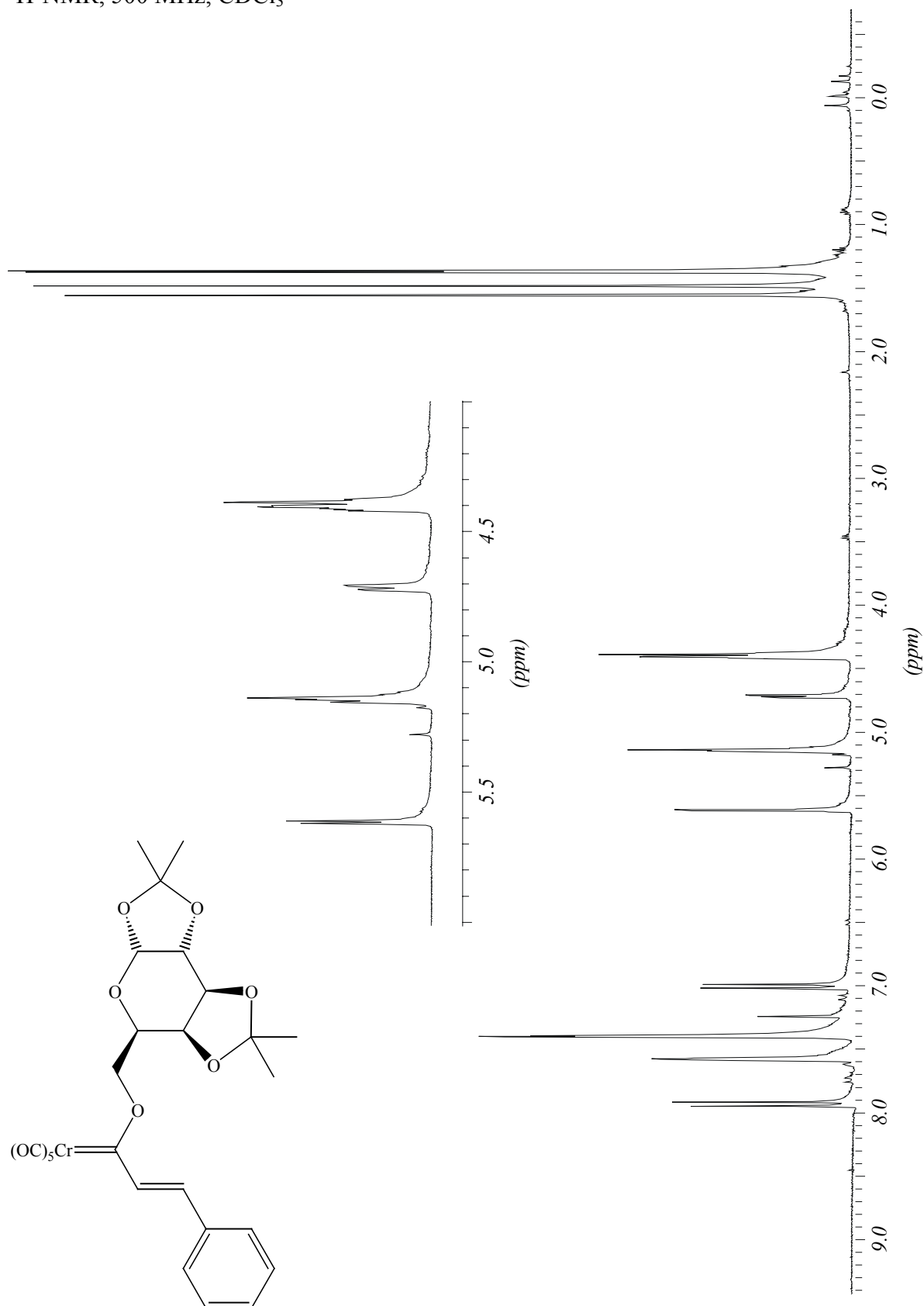
$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, C_6D_6

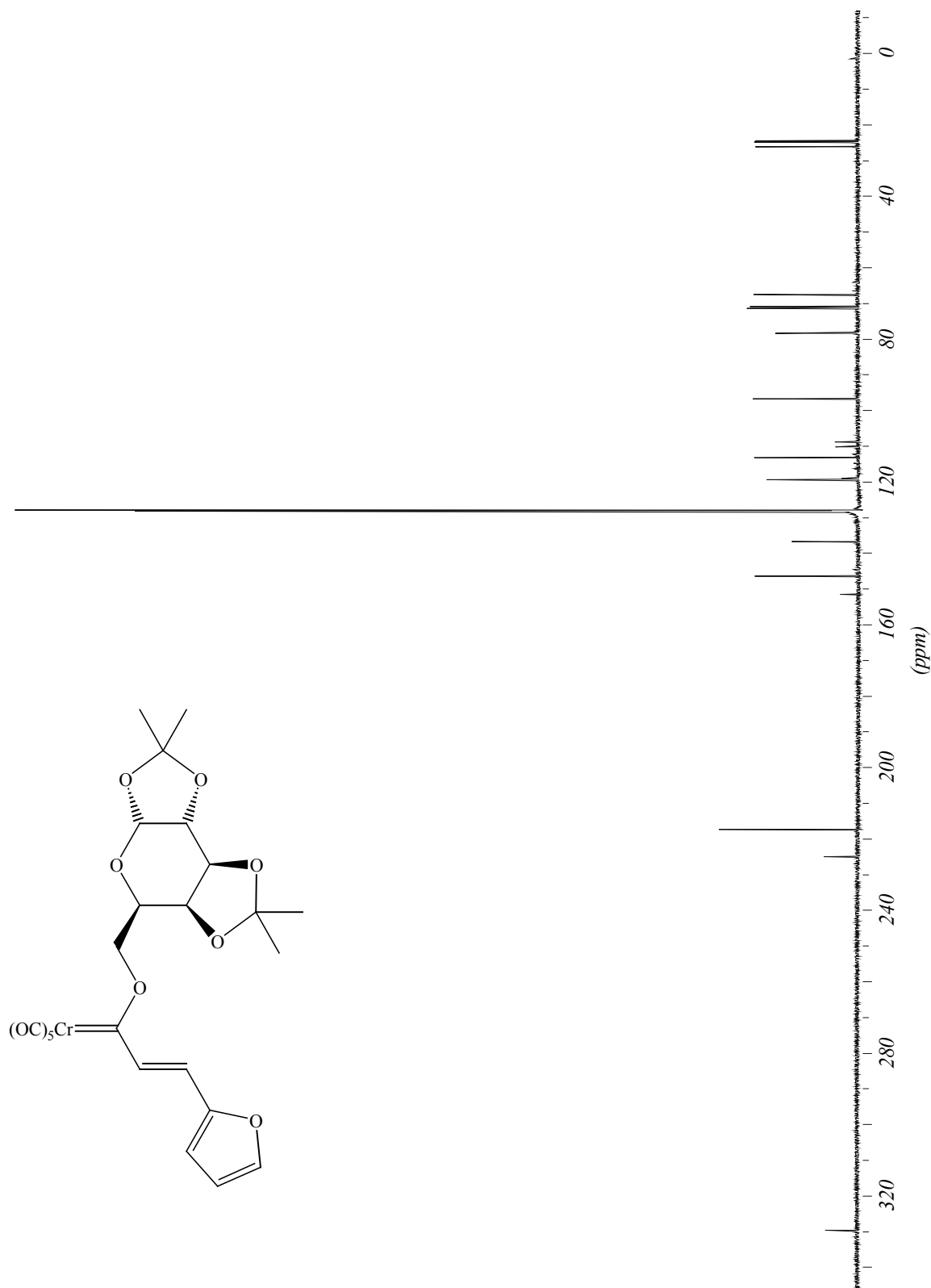


3.4.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-(*E*)-3'-phenyl-2'-propenylidene]chrom(0) 8 ^{13}C -NMR, 125 MHz, CDCl_3 

3.4.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-(*E*)-3'-phenyl-2'-propenylidene]chrom(0) 8

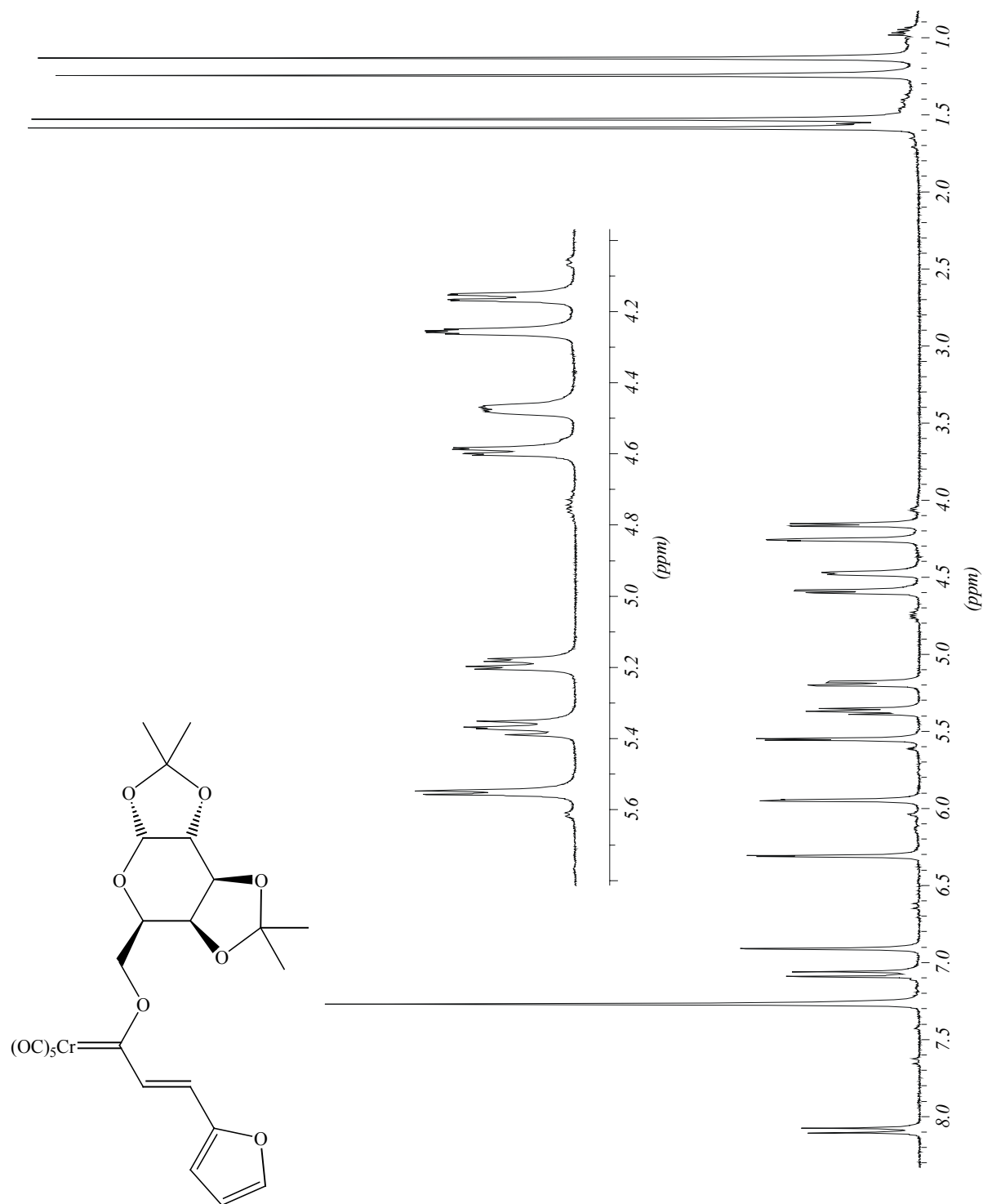
$^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, CDCl_3

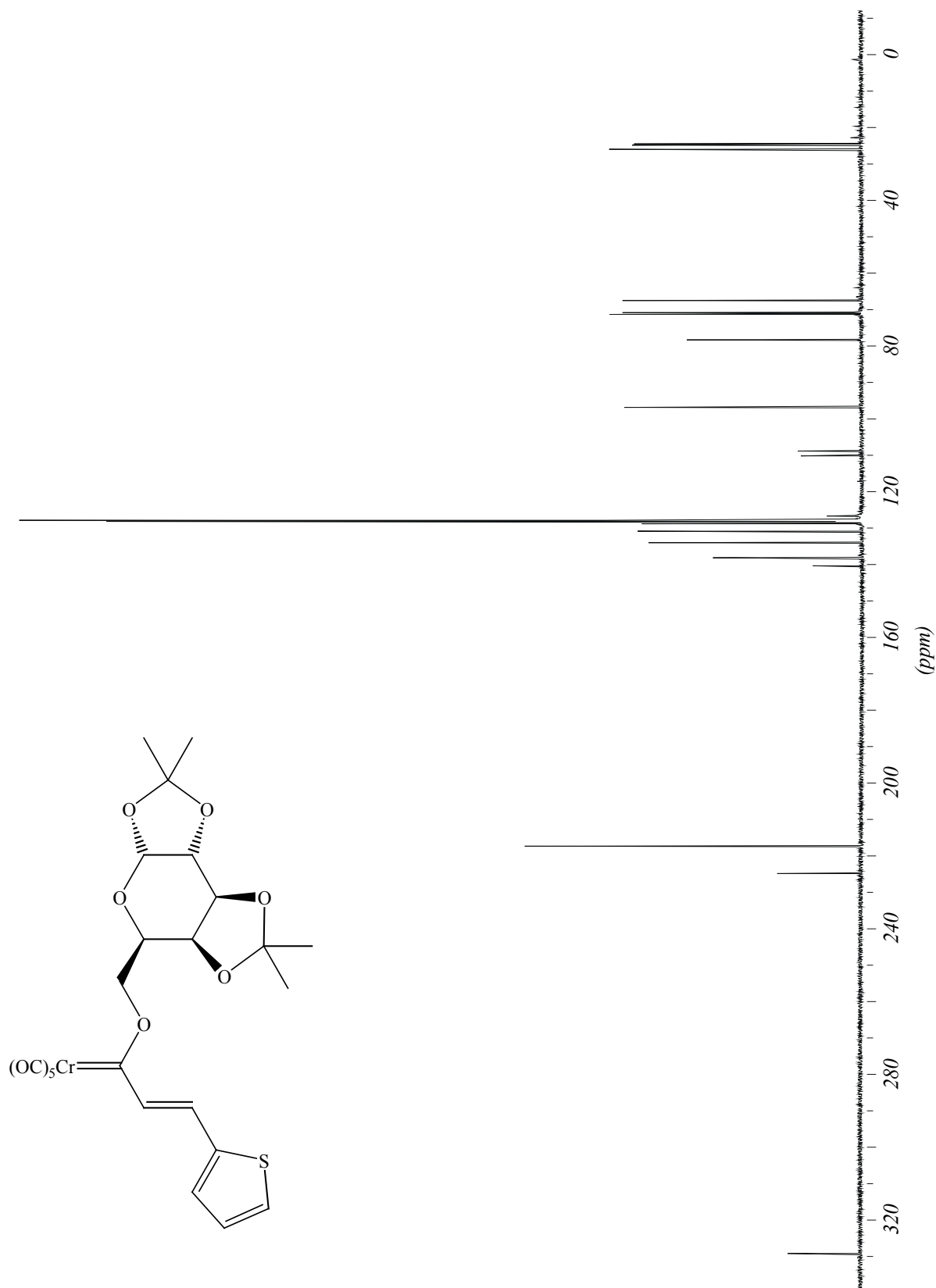


3.5.1 Pentacarbonyl[(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-(*E*)-3'-(2'-furyl)-2'-propenylidene]chrom(0) 9 ^{13}C -NMR, 125 MHz, C_6D_6 

3.5.2 Pentacarbonyl[(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-(*E*)-3'-(2''-furyl)-2'-propenylidene]chrom(0) 9

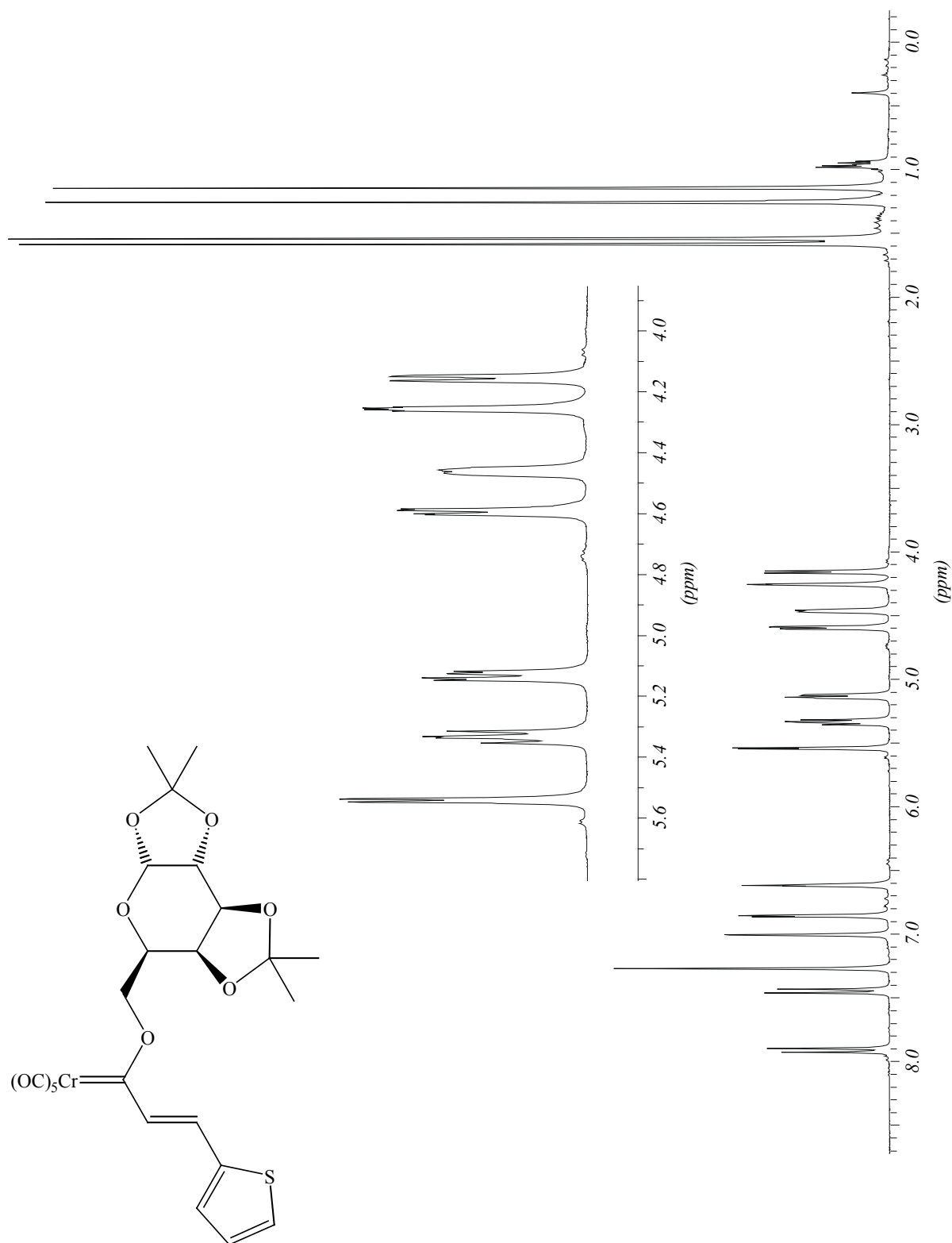
$^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, C_6D_6

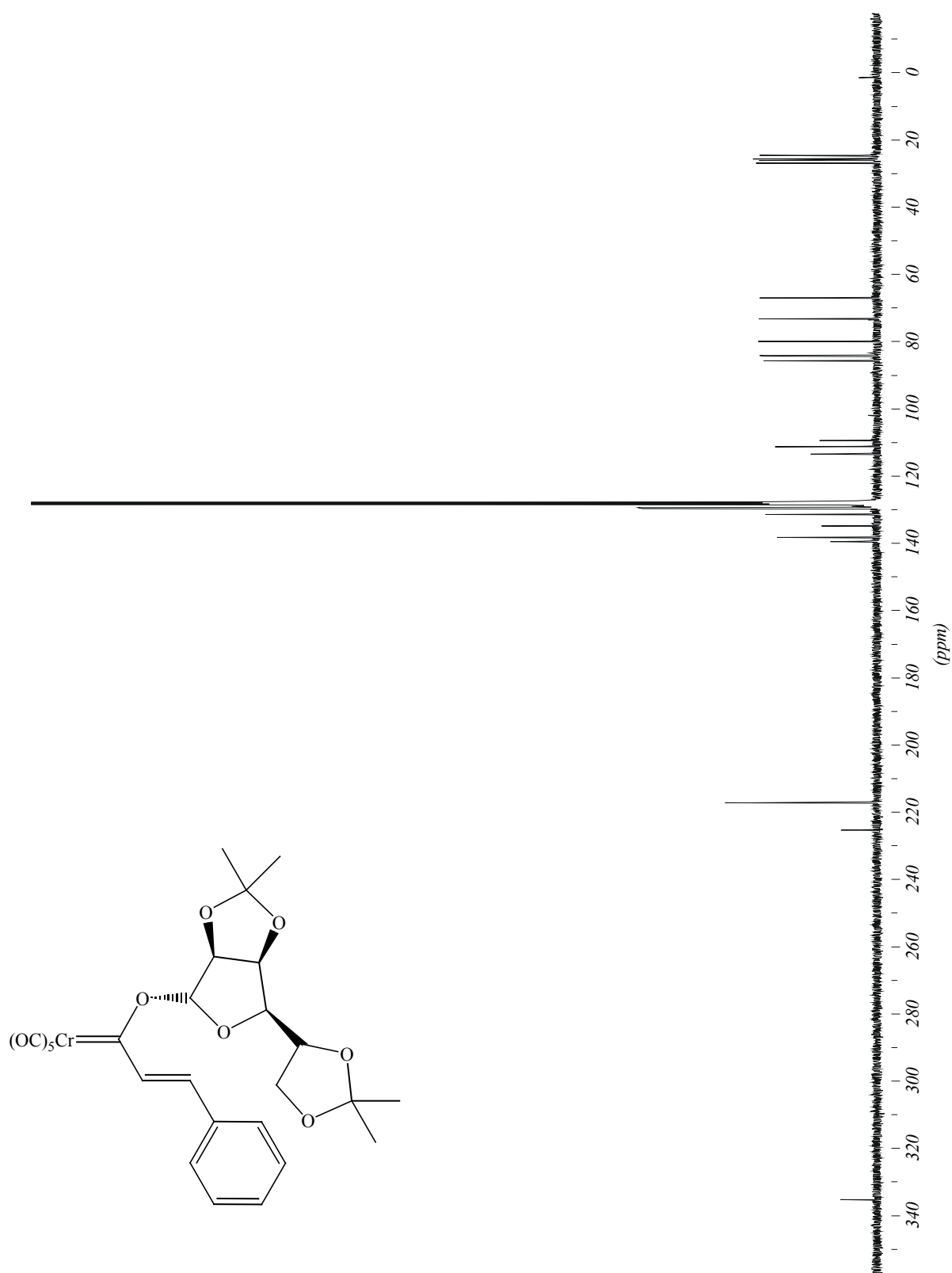


3.6.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-(E)-3'-(2''-thienyl)-2'-propenylidene]chrom(0) 10 ^{13}C -NMR, 125 MHz, C_6D_6 

3.6.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-(E)-3'-(2''-thienyl)-2'-propenylidene]chrom(0) 10

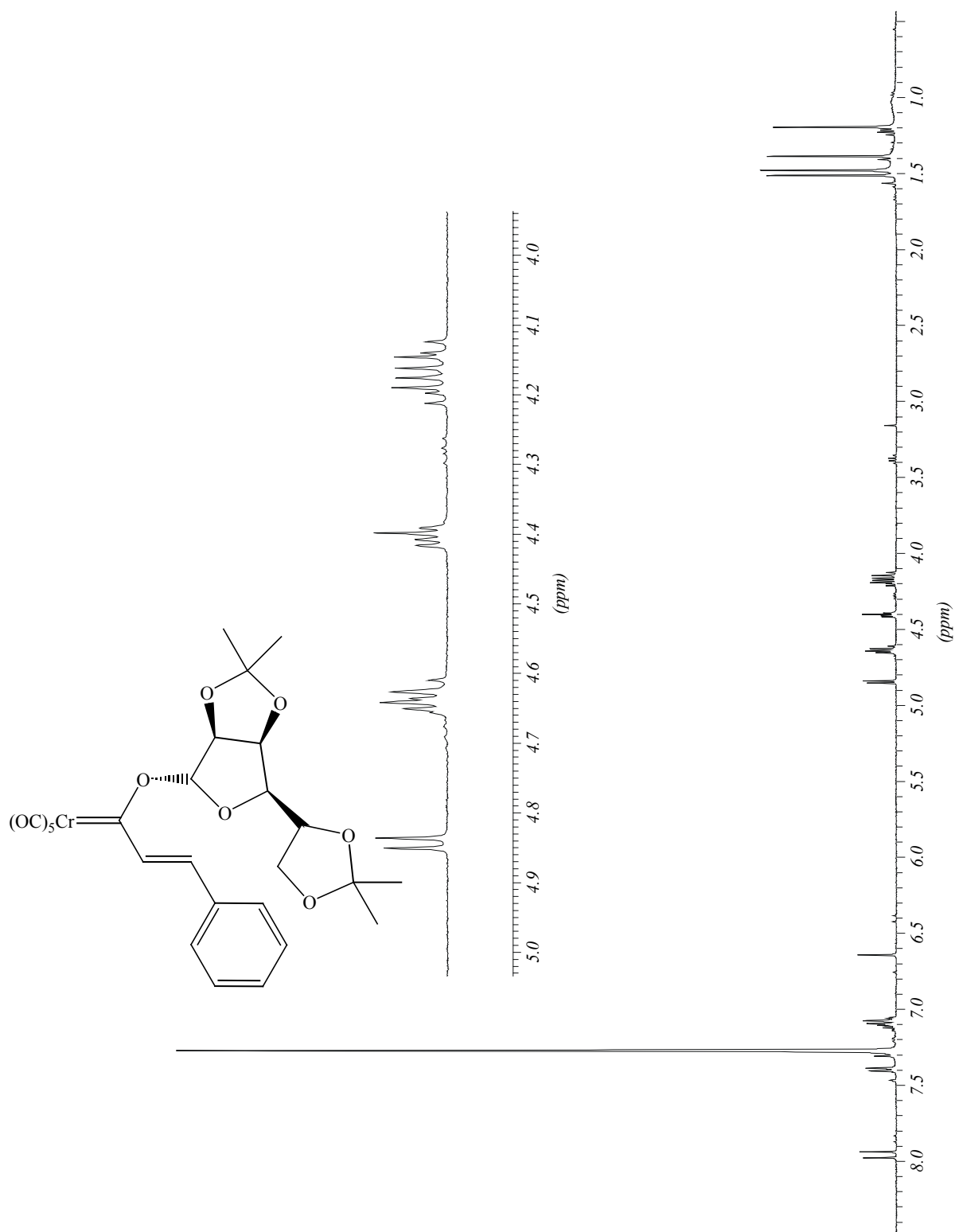
$^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, C_6D_6

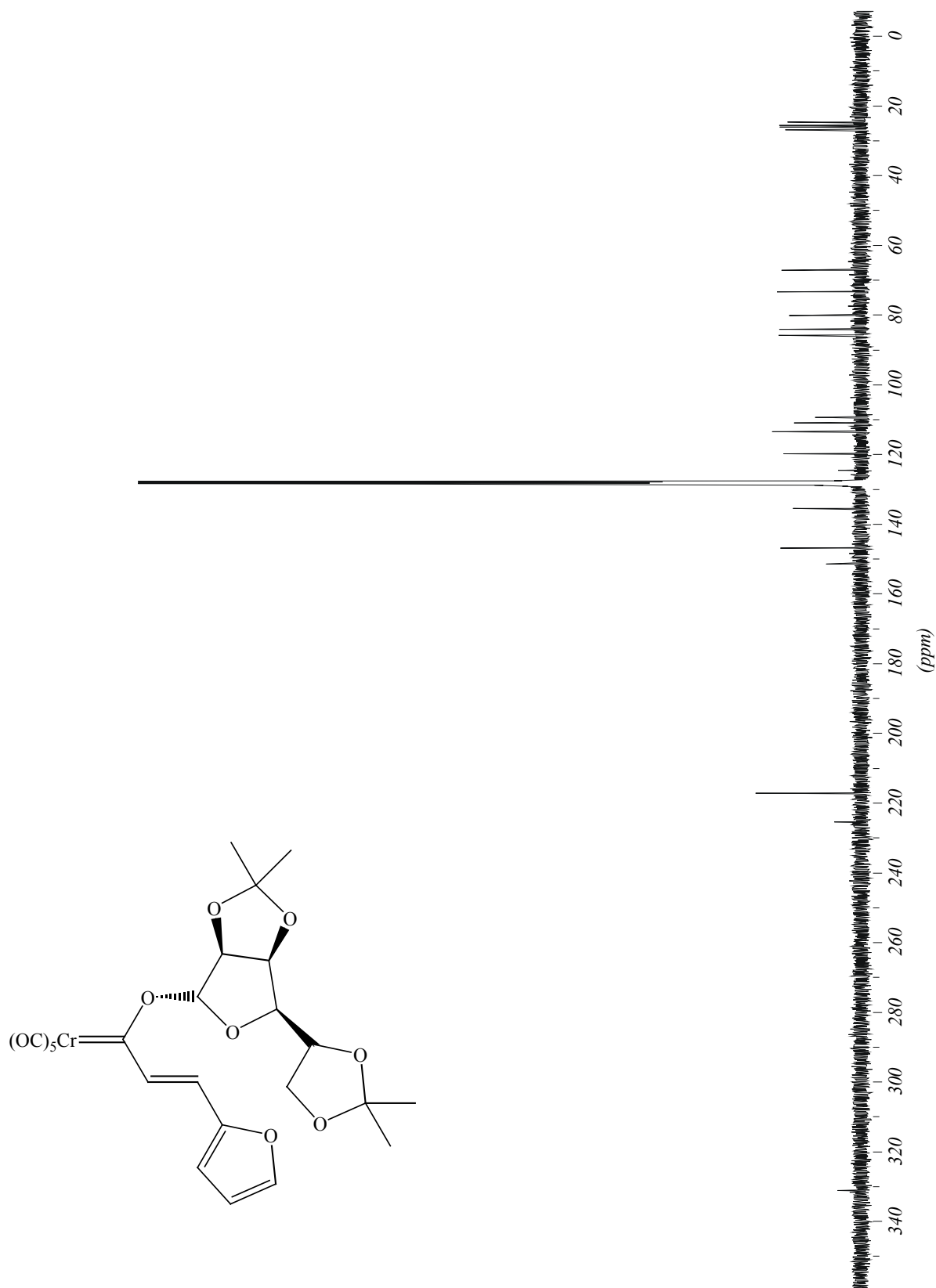


3.7.1 Pentacarbonyl[1'-(2,3:5,6-di-*O*-isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-(E)-3'-phenyl-2'-propenylidene]chrom(0) 11 ^{13}C -NMR, 75 MHz, C_6D_6 

3.7.2 Pentacarbonyl[1'-(2,3:5,6-di-*O*-isopropylidene- α -D-mannofuranosyloxy)-(E)-3'-phenyl-2'-propenylidene]chrom(0) 11

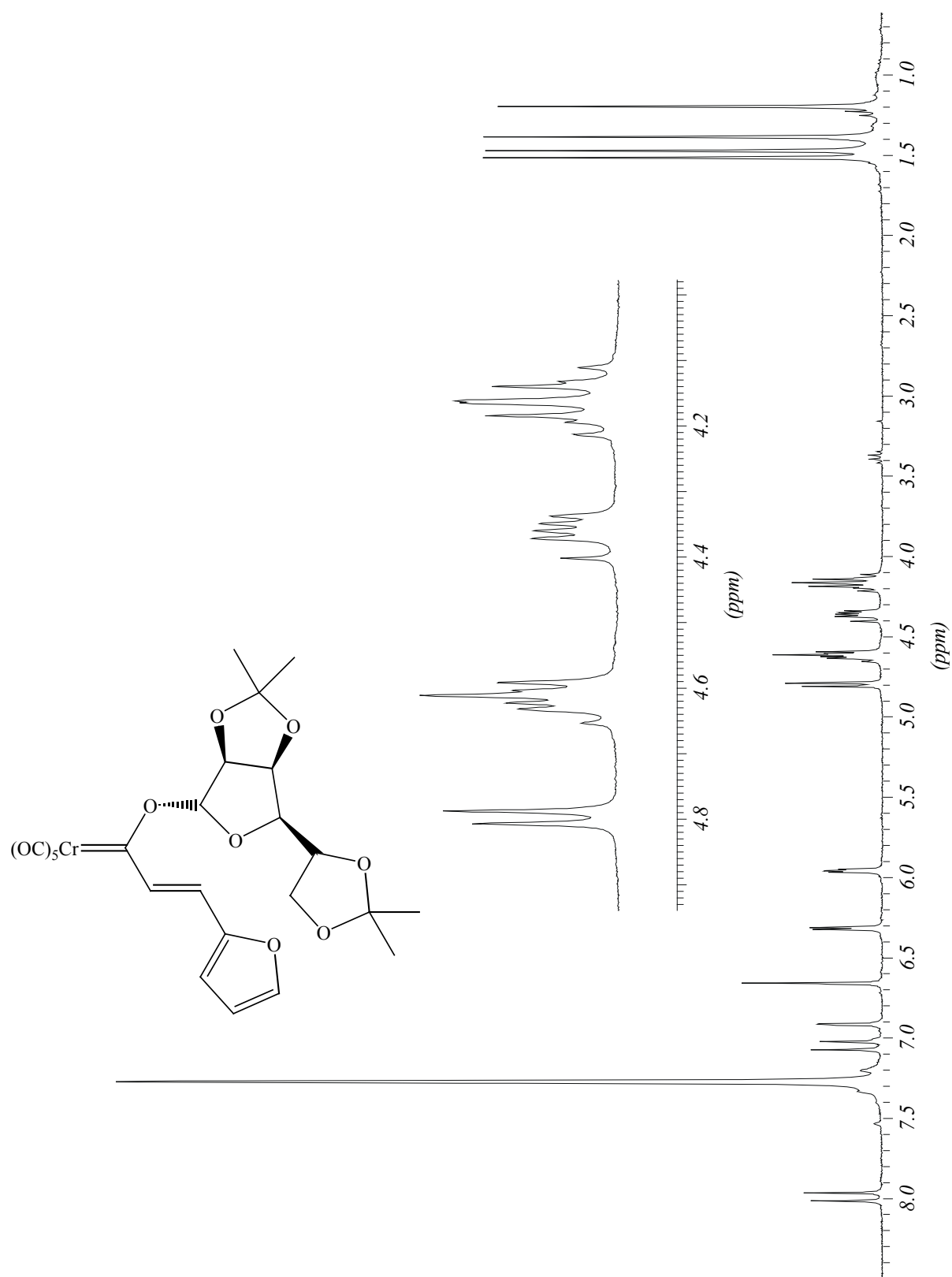
$^1\text{H-NMR}$, 400 MHz, C_6D_6

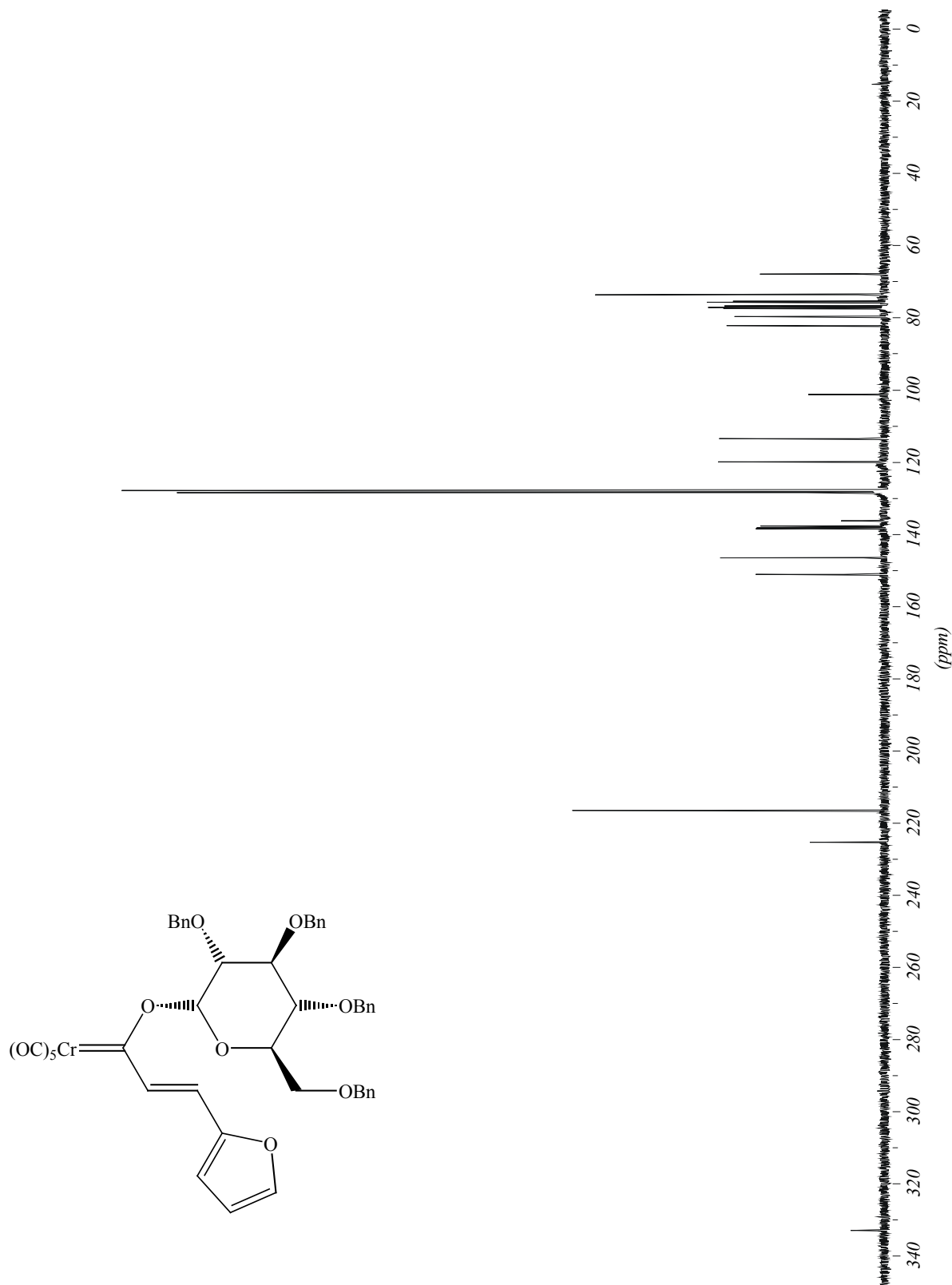


3.8.1 Pentacarbonyl[1'-(2,3:5,6-di-*O*-isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-(E)-3'-(2''-furyl)-2'-propenyliden]chrom(0) 12 ^{13}C -NMR, 75 MHz, C_6D_6 

3.8.2 Pentacarbonyl[1'-(2,3:5,6-di-*O*-isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-(*E*)-3'-(2''-furyl)-2'-propenyliden]chrom(0) 12

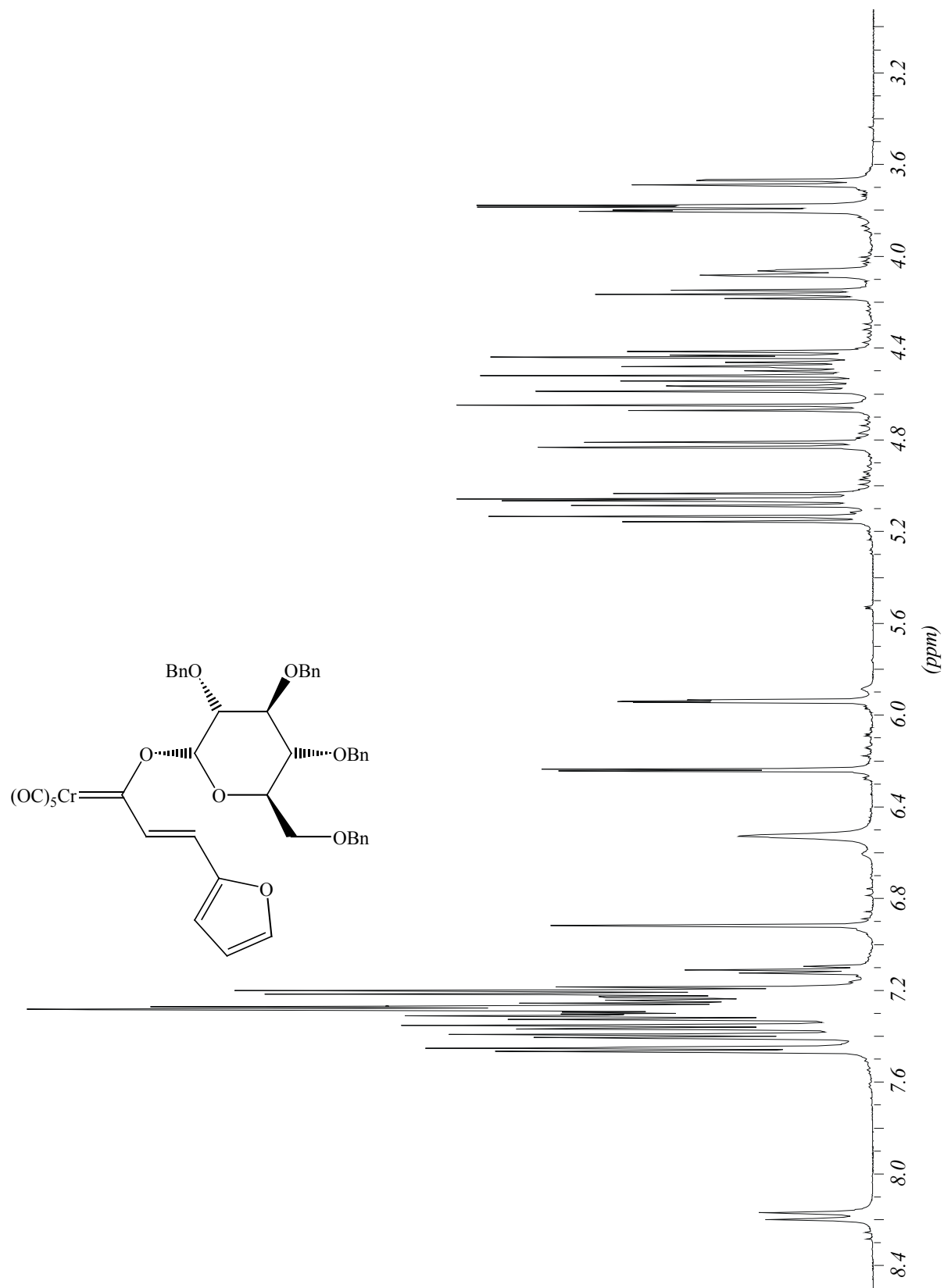
$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, C_6D_6

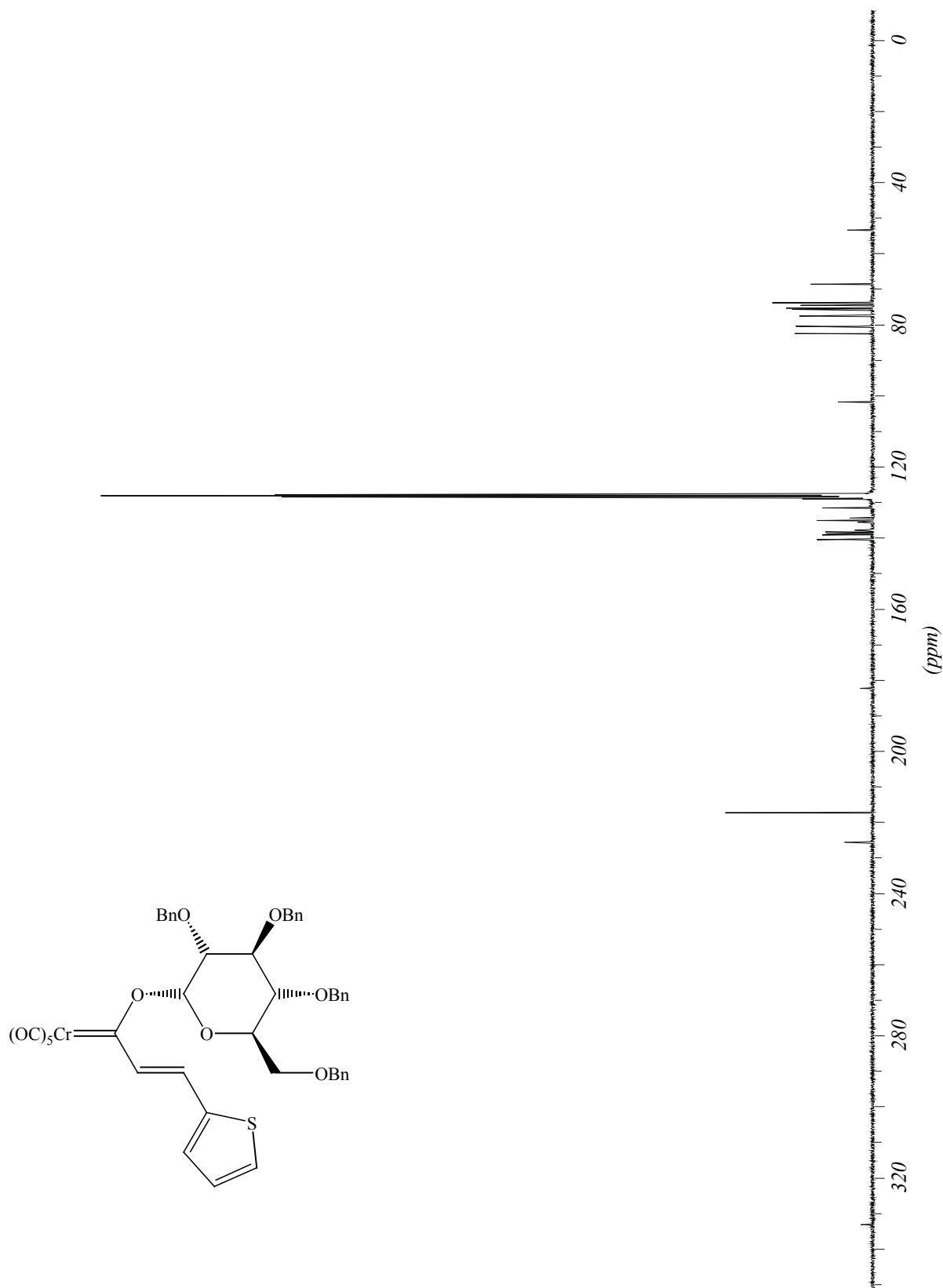


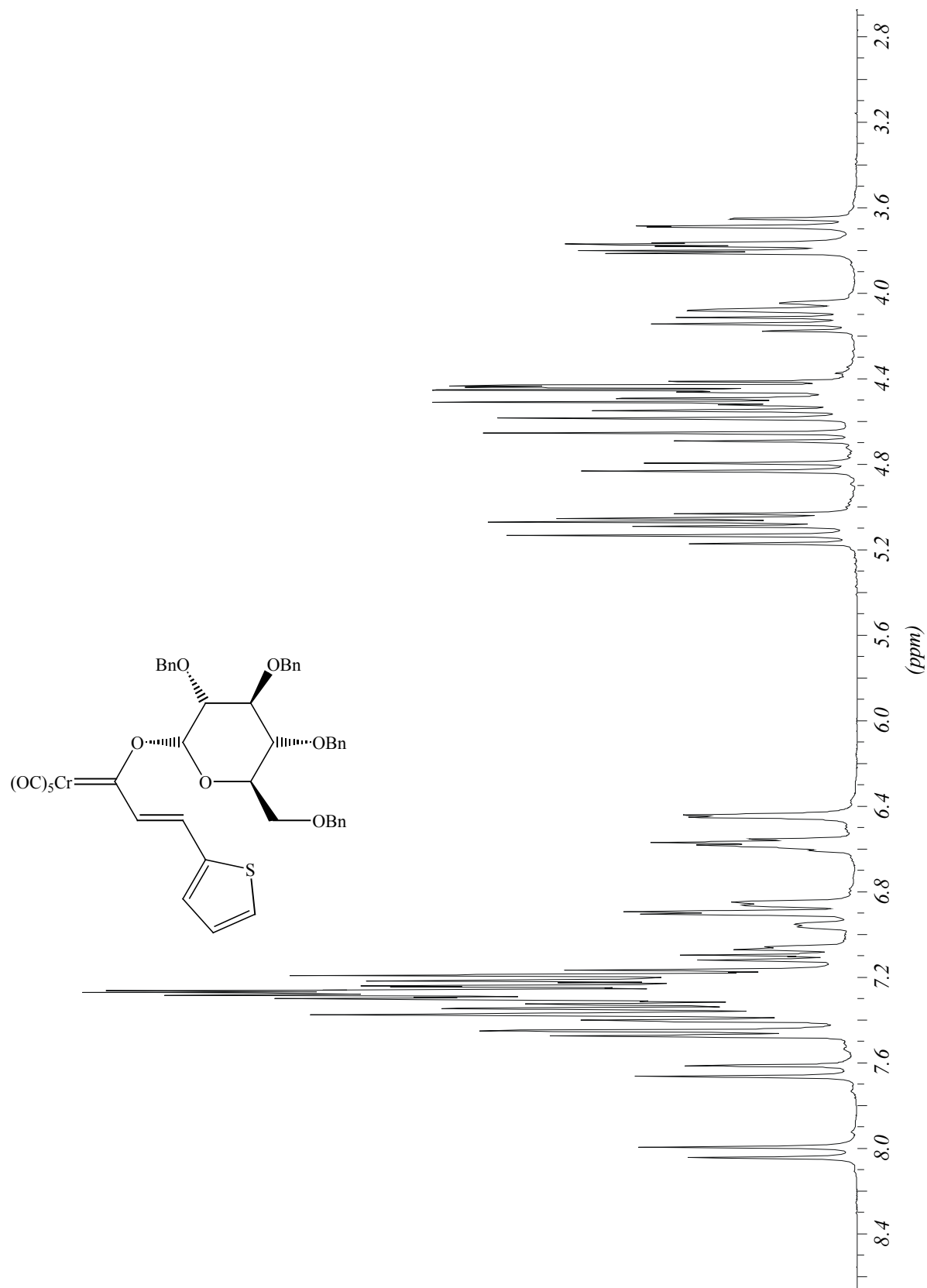
3.9.1 Pentacarbonyl[1'-(2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl- α -D-glucopyranosyloxy)-(E)-3'-(2''-furyl)-2'-propenylidene]chrom(0) 13 ^{13}C -NMR, 75 MHz, CDCl_3 

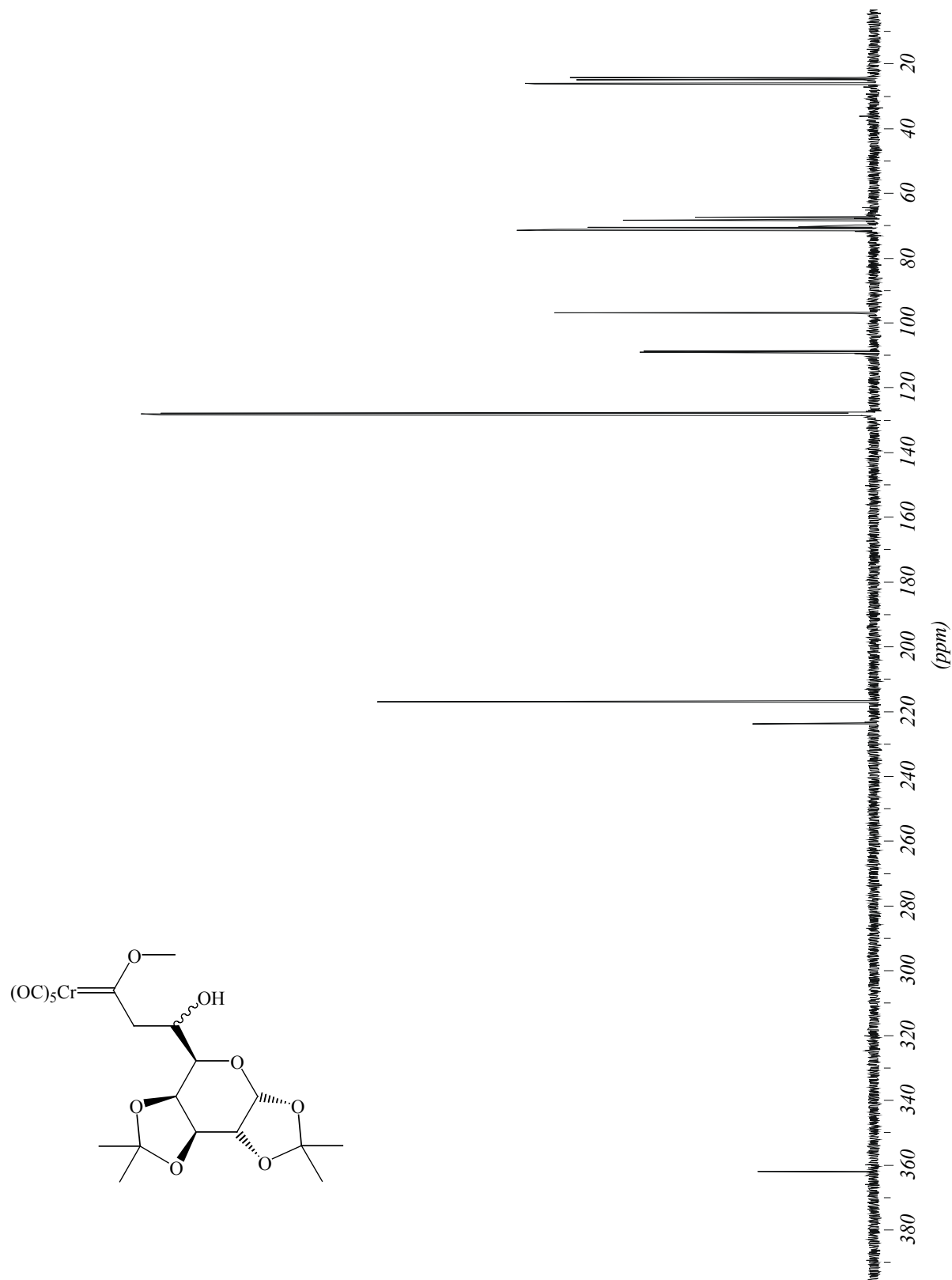
3.9.2 Pentacarbonyl[1'-(2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl- α -D-glucopyranosyloxy)-(E)-3'-(2'-furyl)-2'-propenyliden]chrom(0) 13

$^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, CDCl_3



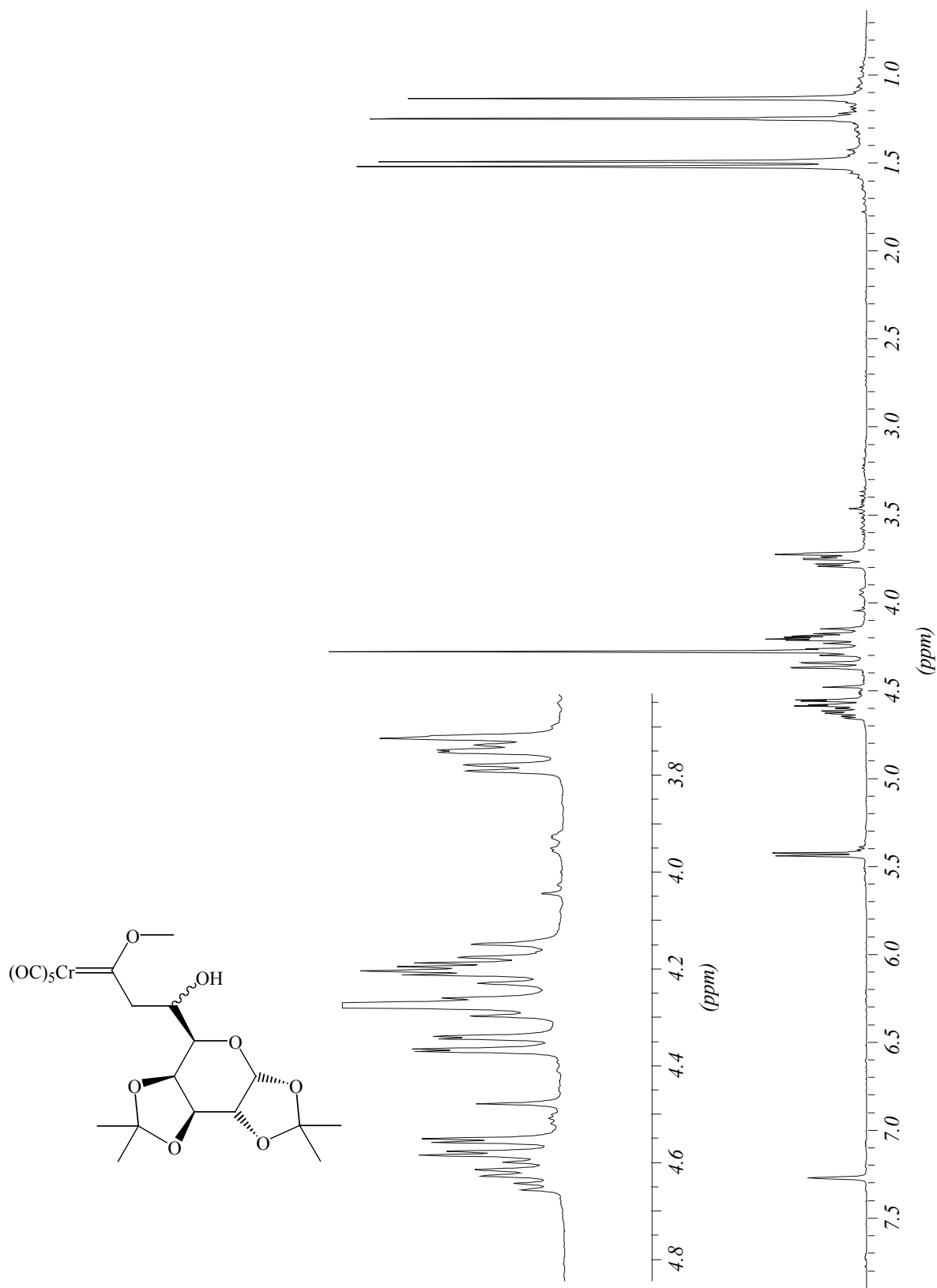
3.10.1 Pentacarbonyl[1'-(2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl- α -D-glucopyranosyloxy)-(*E*)-3'-(2''-thienyl)-2'-propenylidene]chrom(0) 14 ^{13}C -NMR, 75 MHz, C_6D_6 

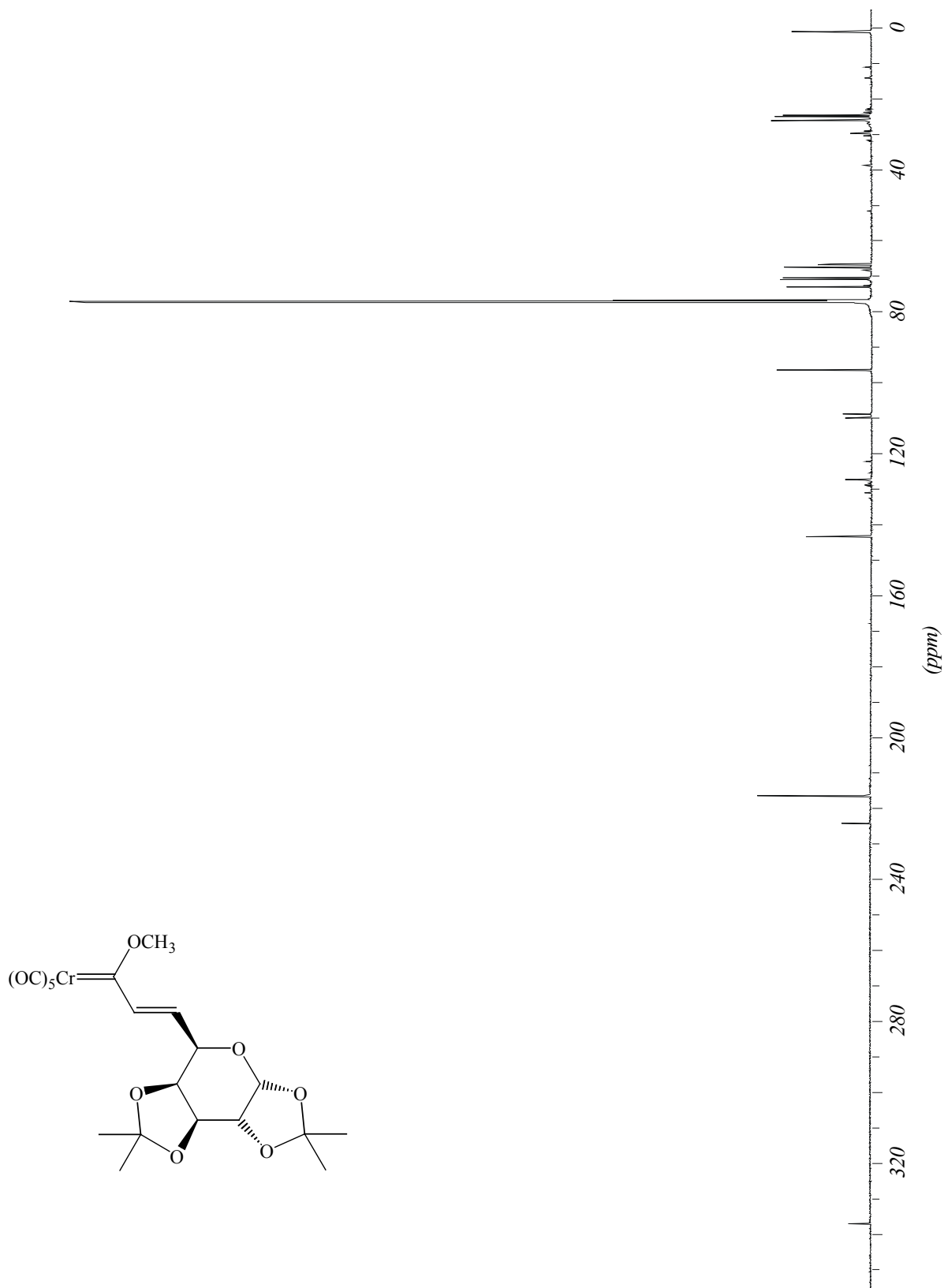
3.10.2 Pentacarbonyl[1'-(2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl- α -D-glucopyranosyloxy)-(E)-3'-(2''-thienyl)-2'-propenylidene]chrom(0) 14 $^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, C_6D_6 

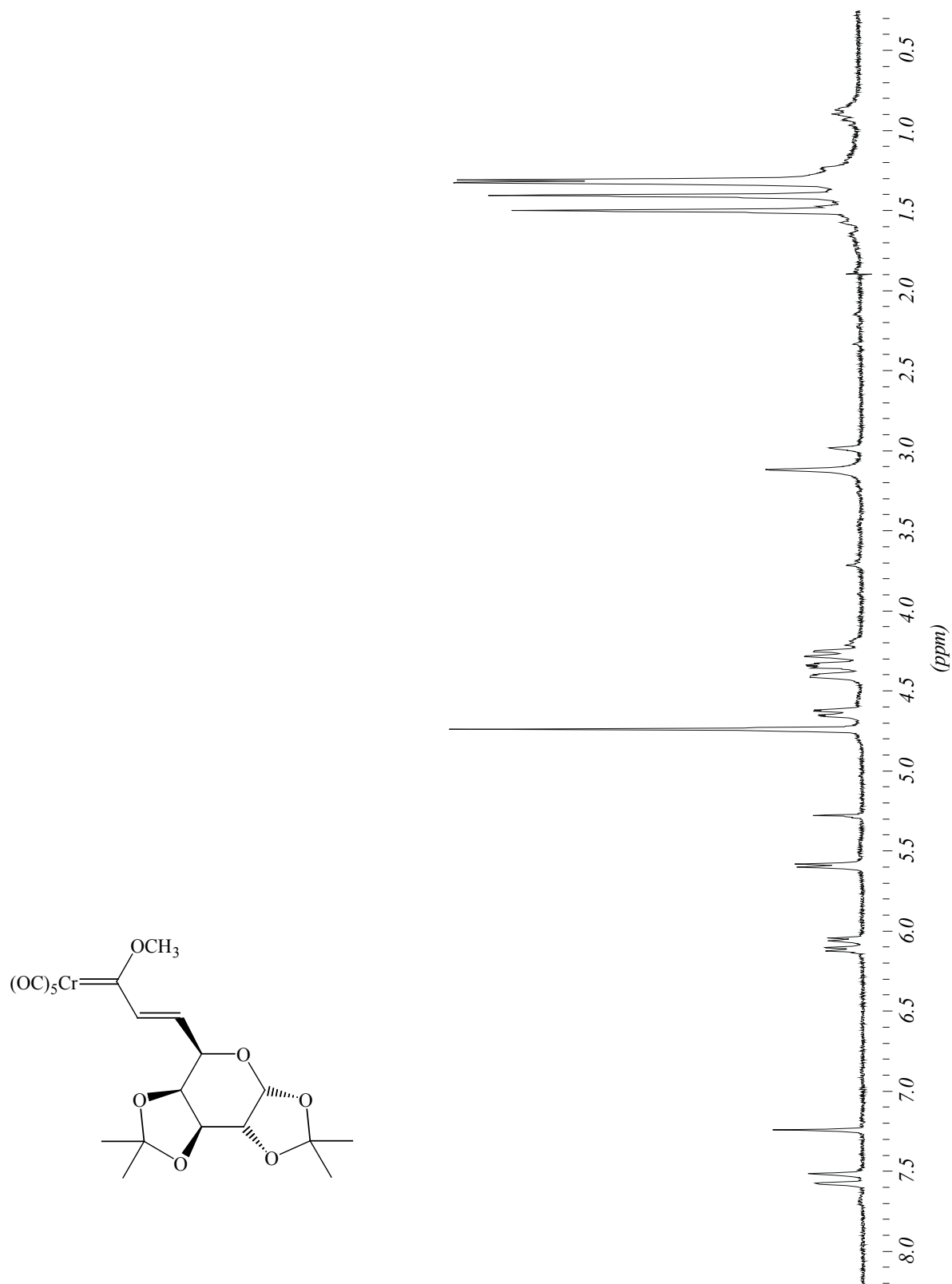
3.11.1 Pentacarbonyl[1'-methoxy-3'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -L-arabinopyranosyl)-3'-hydroxy-propyliden)]chrom(0) 17 ^{13}C -NMR, 75 MHz, C_6D_6 

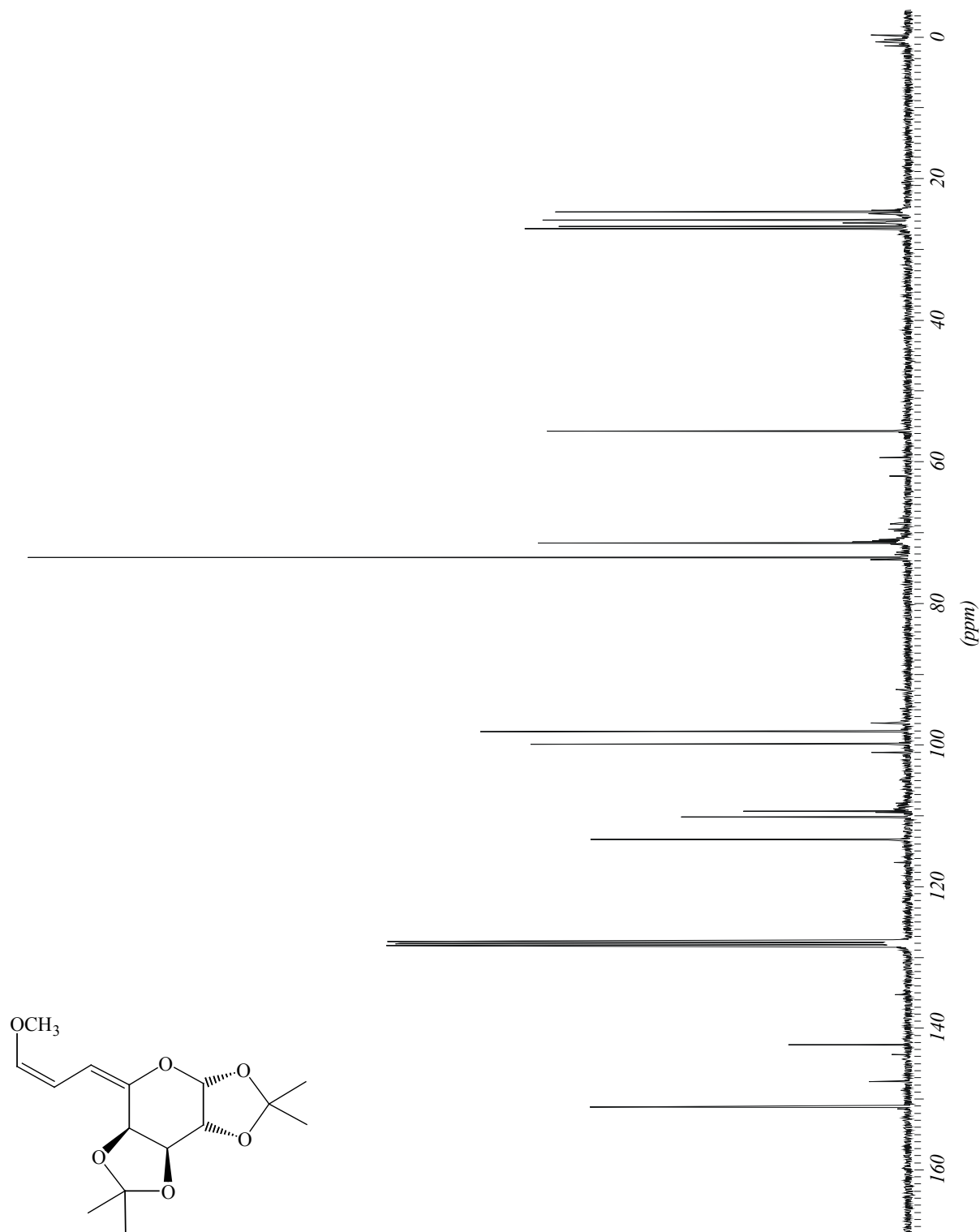
3.11.2 Pentacarbonyl[1'-methoxy-3'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -L-arabinopyranosyl)-3'-hydroxy-propyliden]chrom(0) 17

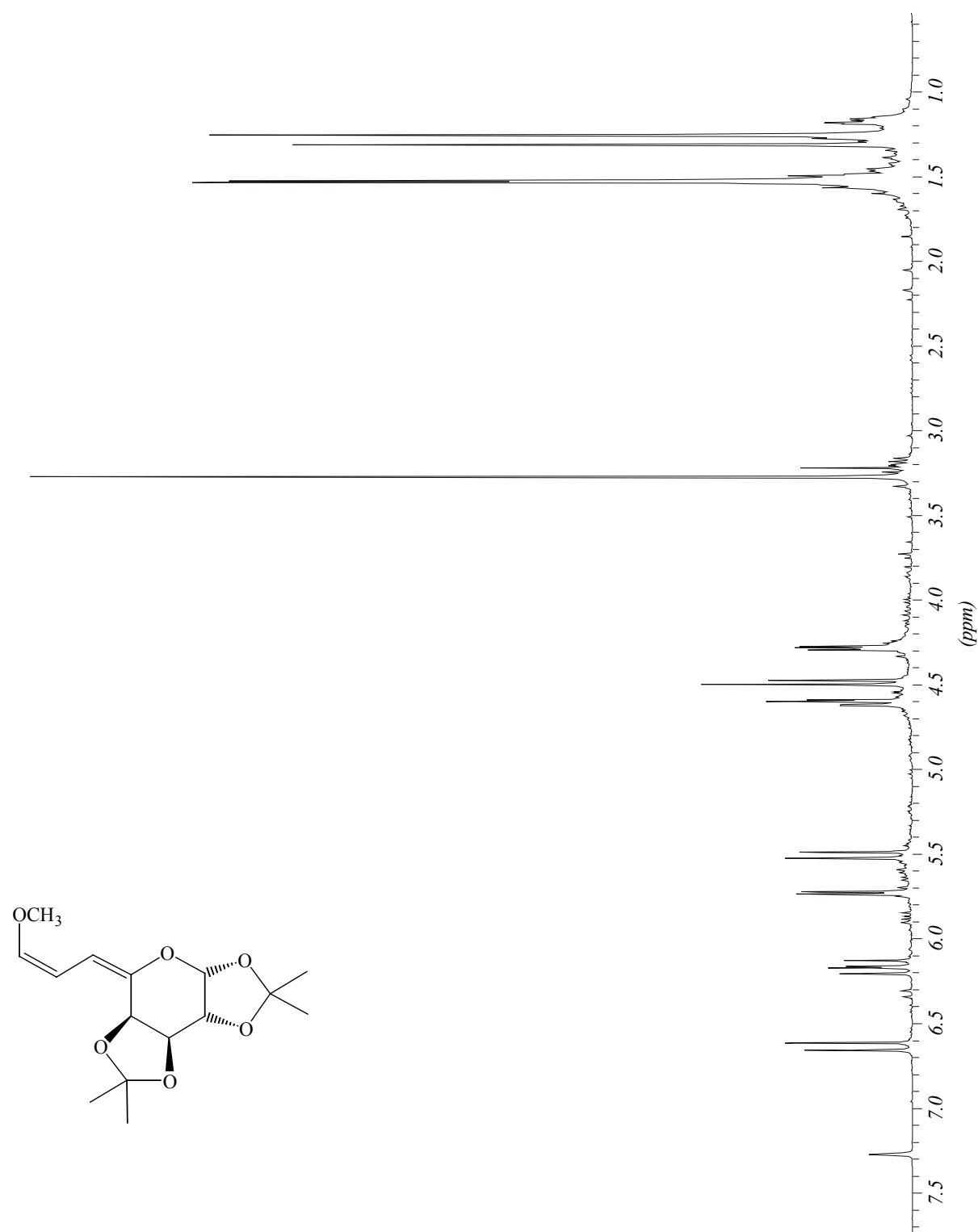
$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, C_6D_6

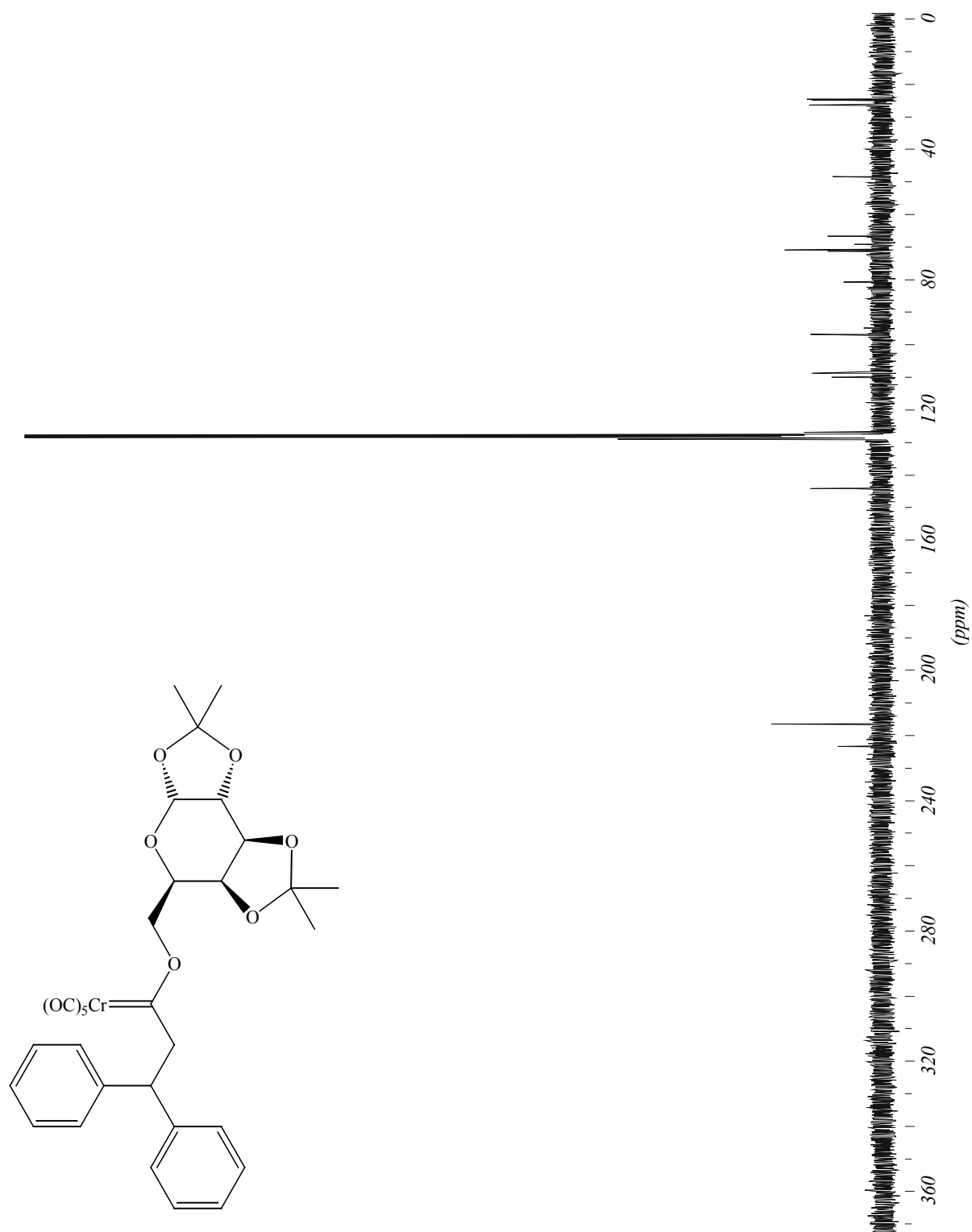


3.12.1 Pentacarbonyl[1'-methoxy-(*E*)-3'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -L-arabino-pyranosyl)-2'-propenyliden]-chrom(0) 18 ^{13}C -NMR, 62.5 MHz, CDCl_3 

3.12.2 Pentacarbonyl[1'-methoxy-(*E*)-3'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -L-arabino-pyranosyl)-2'-propenyliden]-chrom(0) 18 $^1\text{H-NMR}$, 250 MHz, CDCl_3 

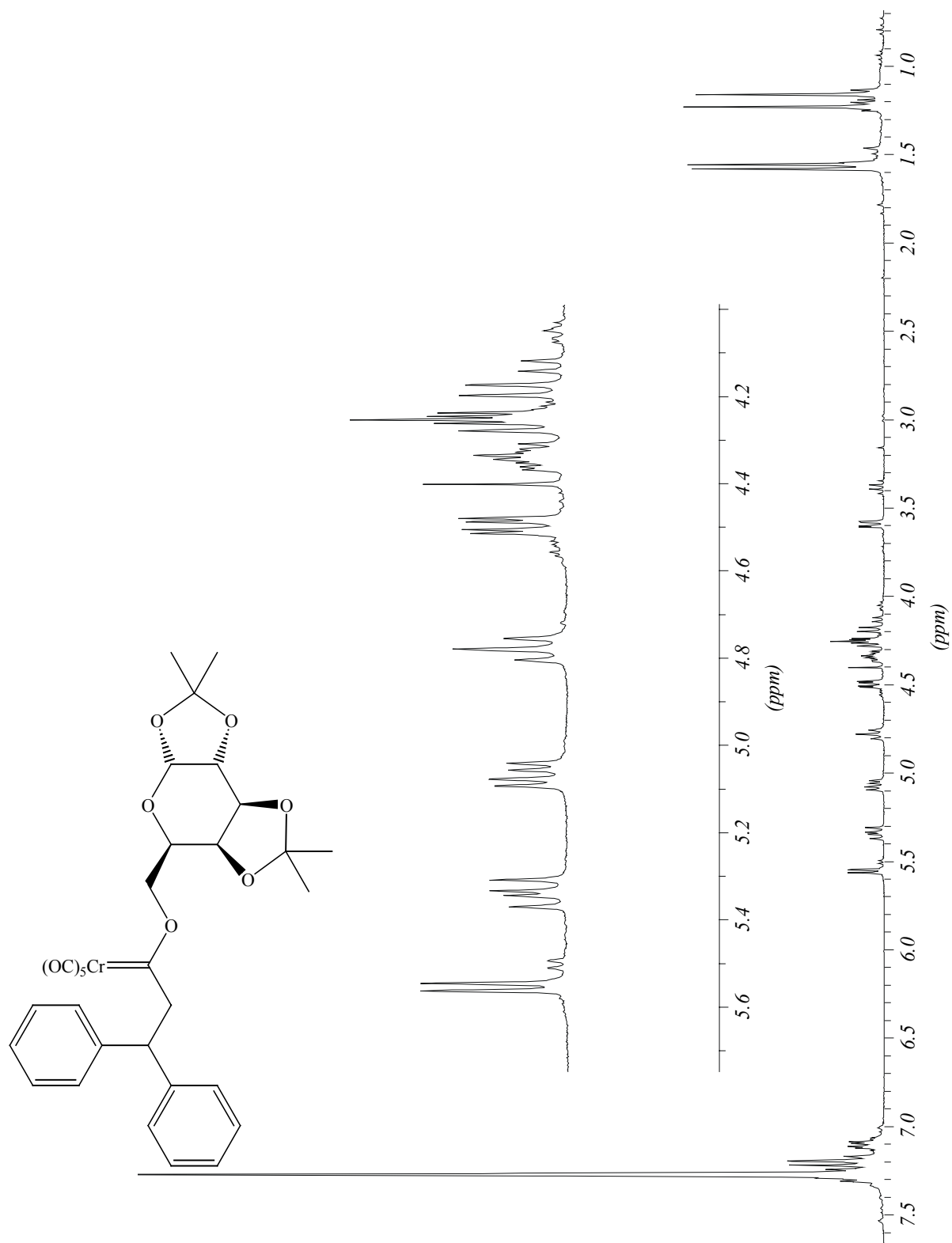
3.13.1 (1,5-Anhydro-3'-desoxy-1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -L-arabino)-1'-methoxy-octa-1'-(*Z*)-3'-(*E*)-dienitol 19 ^{13}C -NMR, 75 MHz, C_6D_6 

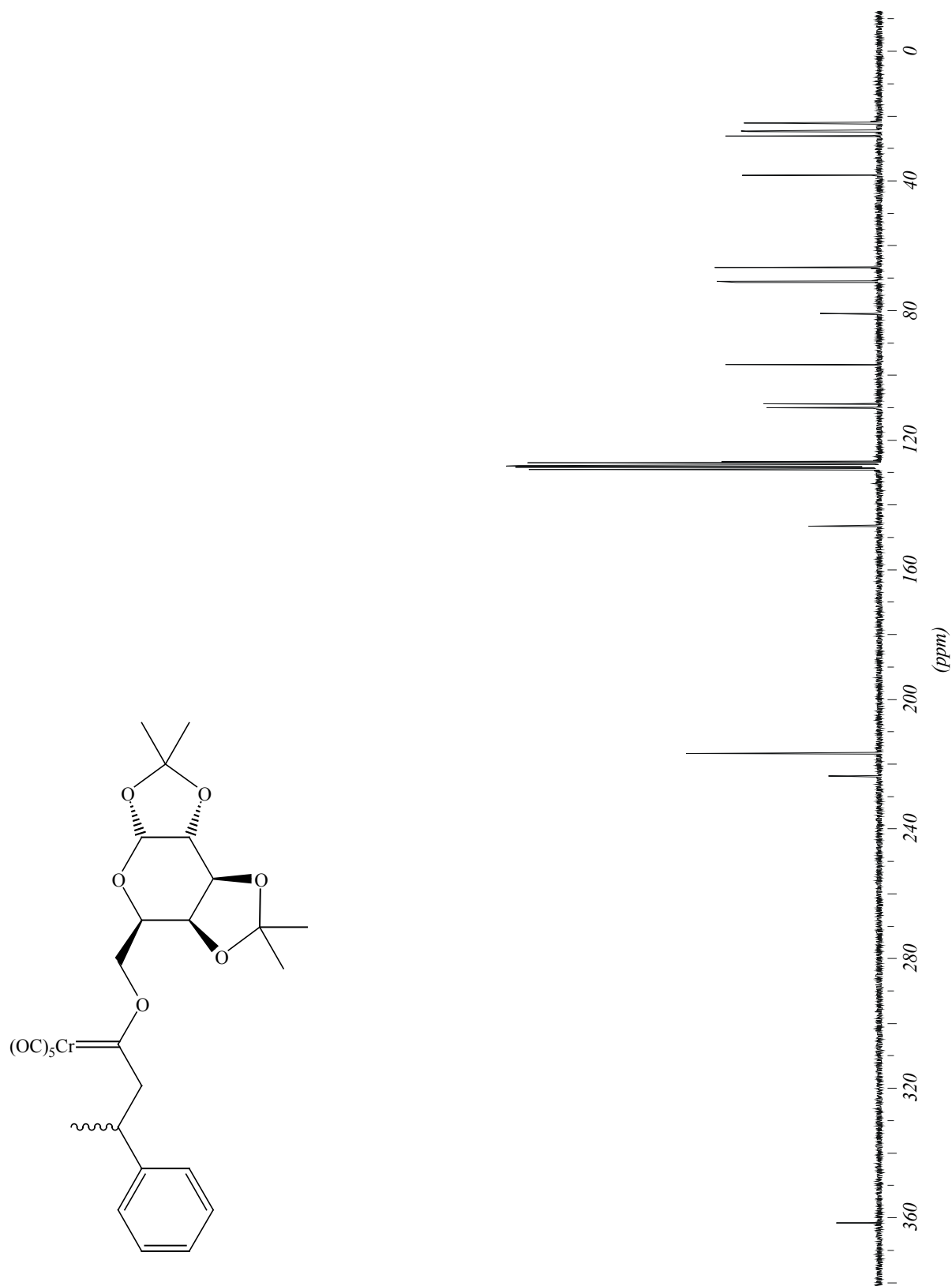
3.13.2 (1,5-Anhydro-3'-desoxy-1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -L-arabino)-1'-methoxy-octa-1'-(*Z*)-3'-(*E*)-dienitol 19 $^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, C_6D_6 

3.14.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3',3'-diphenylpropylidene]chrom(0) 20 ^{13}C -NMR, 75 MHz, C_6D_6 

3.14.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3',3'-diphenylpropylidene]chrom(0) 20

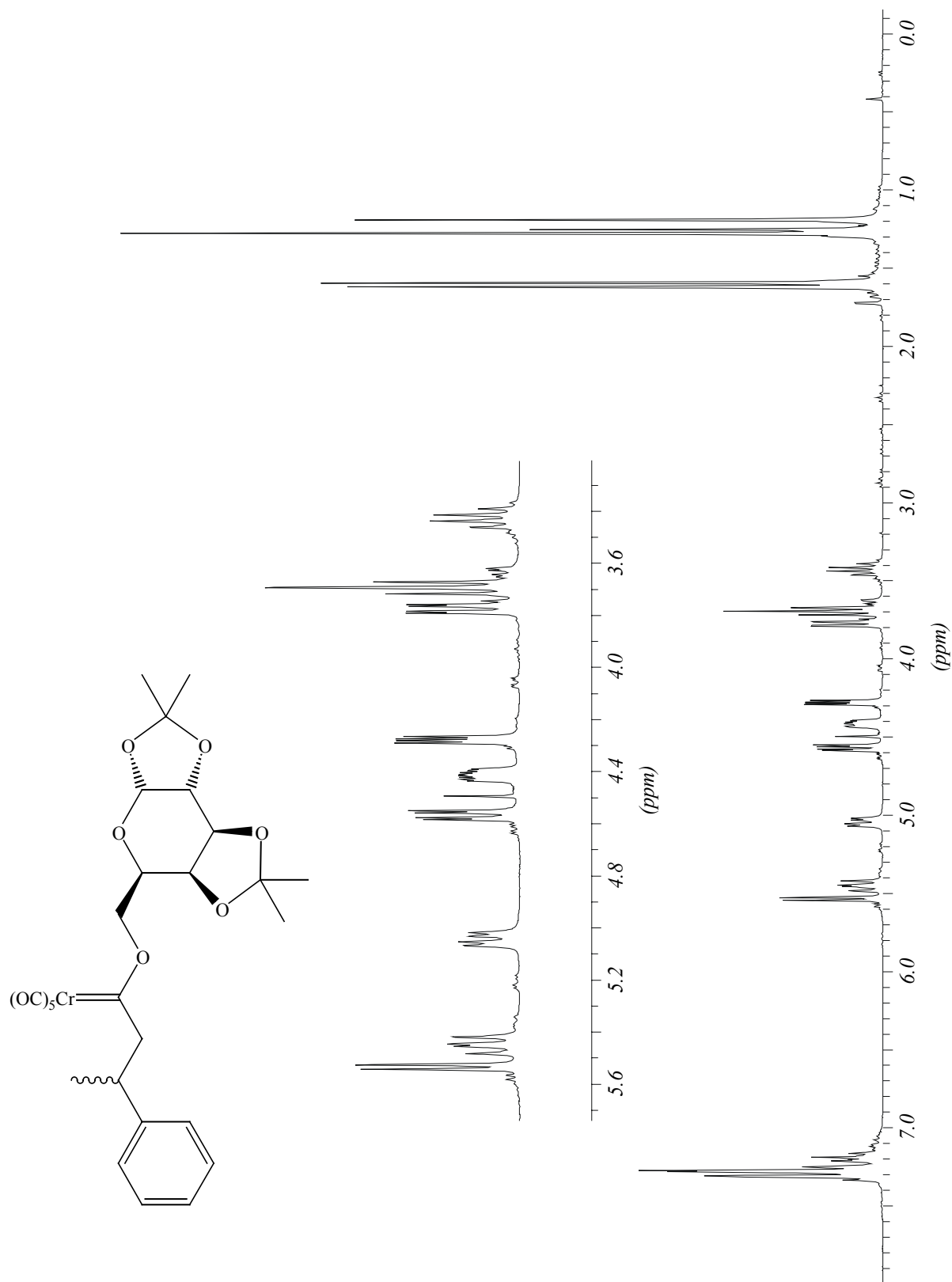
$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, C_6D_6

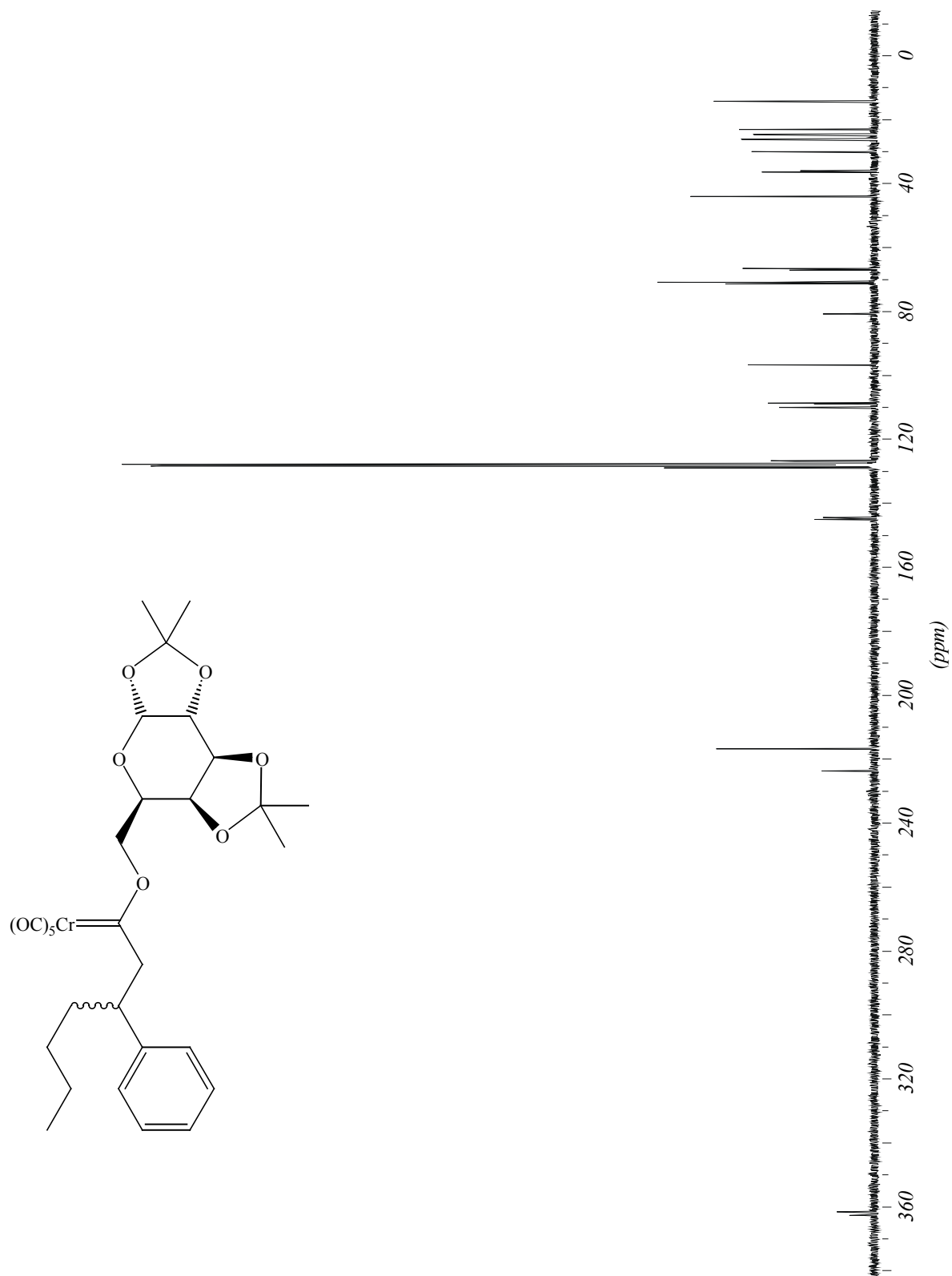


3.15.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'-(*R,S*)-phenylbutyliden]chrom(0) 21 ^{13}C -NMR, 75 MHz, C_6D_6 

3.15.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropylidene- α -D-galactopyranosyloxy)-3'-(*R,S*)-phenylbutylidene]chrom(0) 21

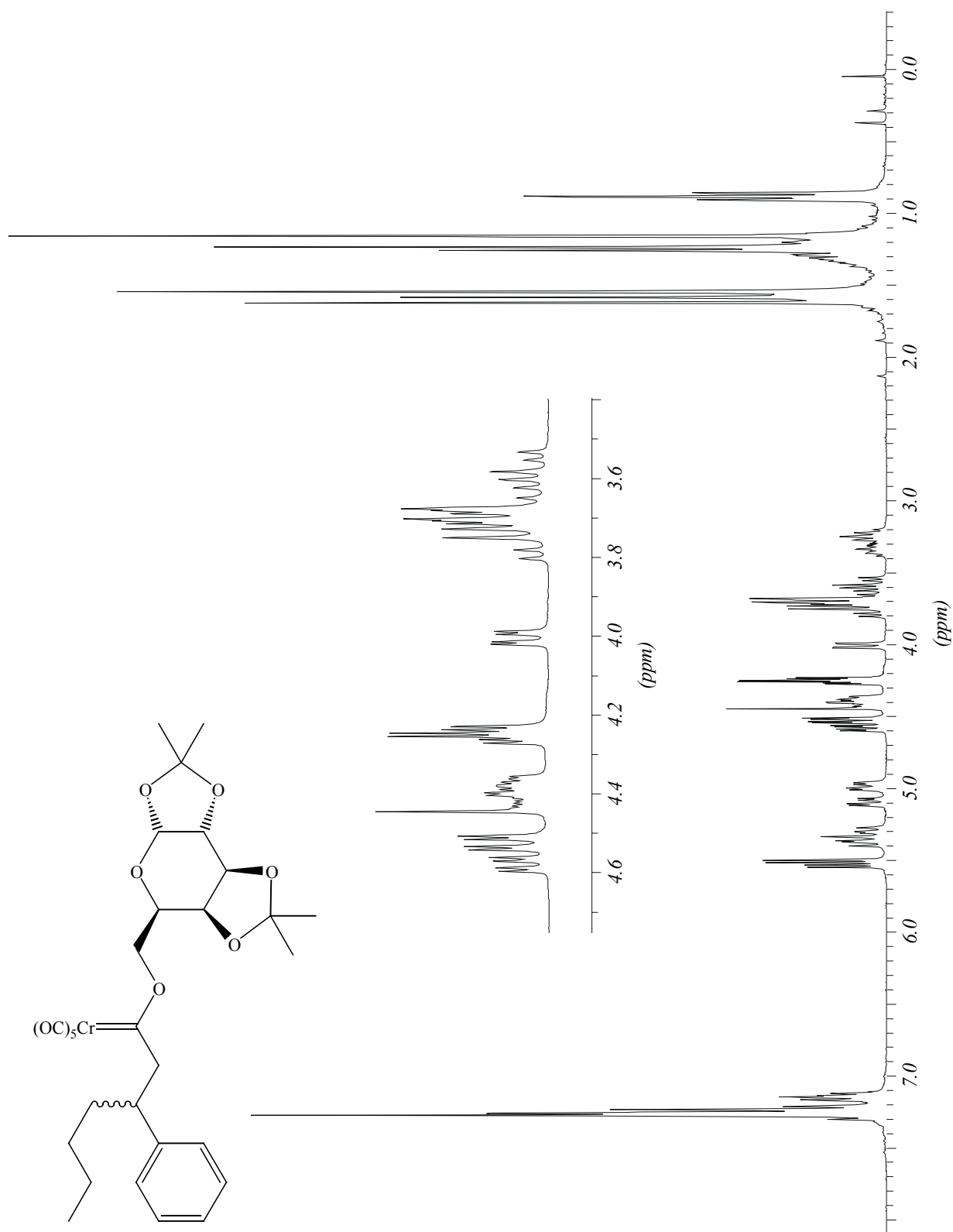
$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, C_6D_6

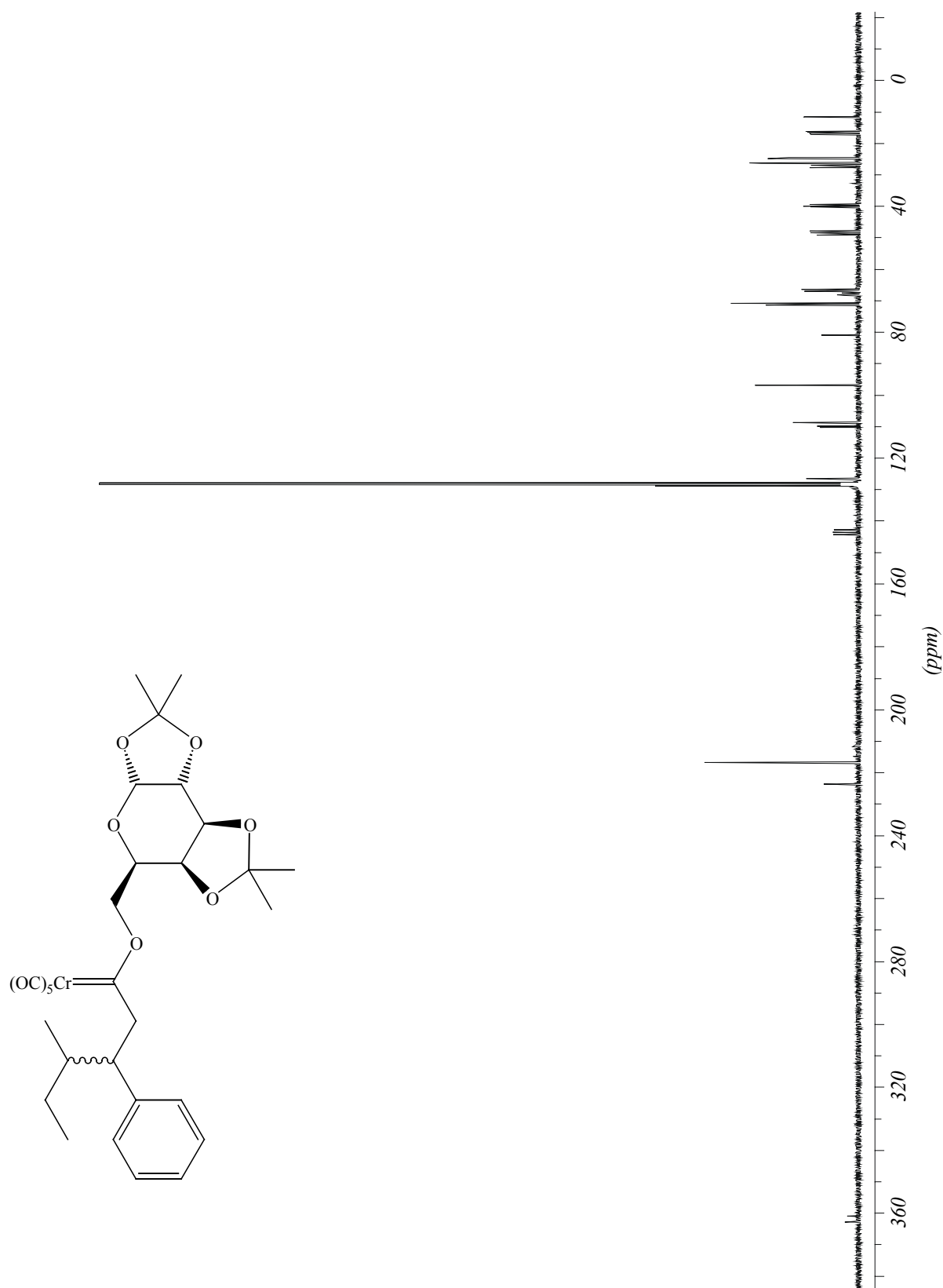


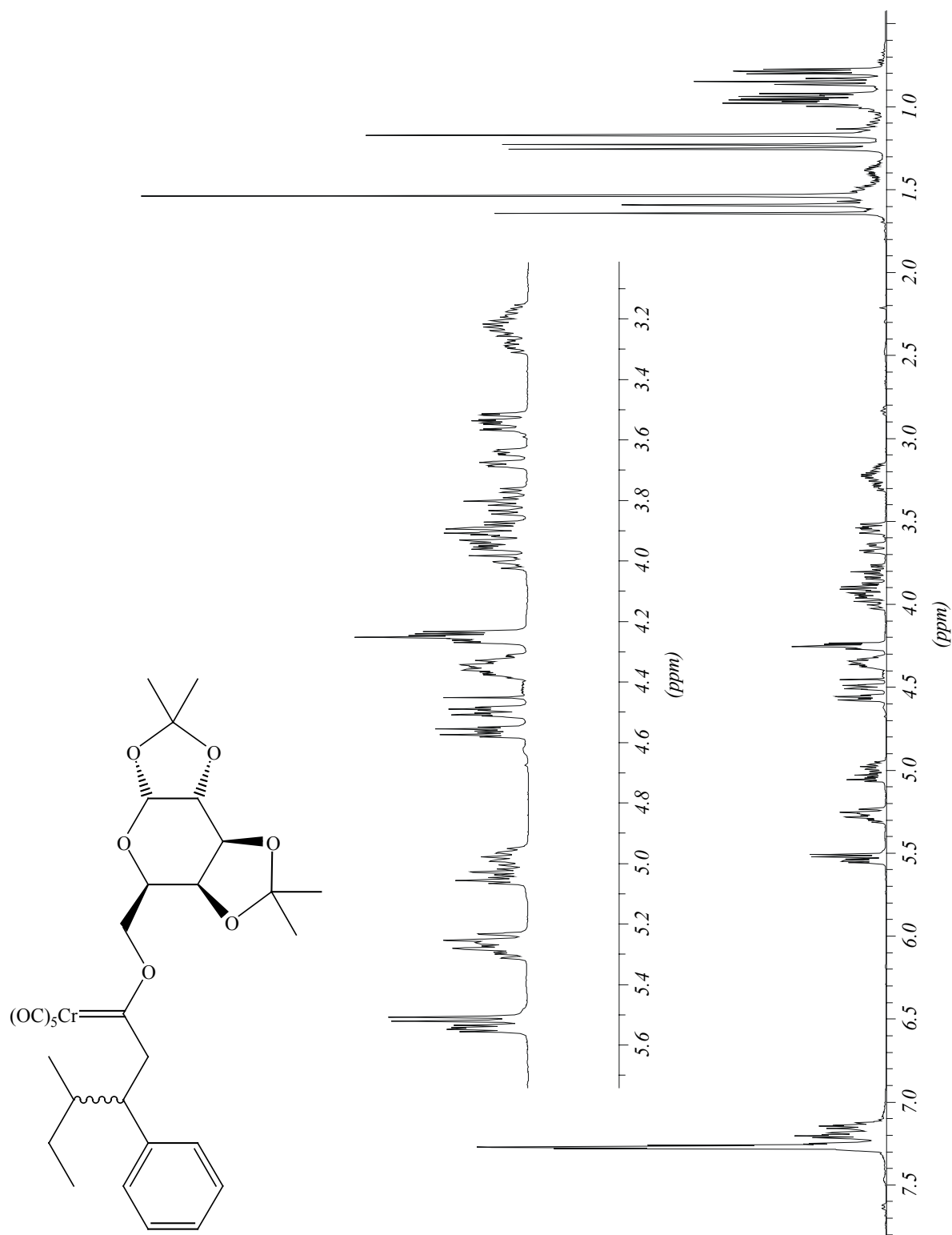
3.16.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'-(*R,S*)-phenylheptyliden]chrom(0) 22 ^{13}C -NMR, 75 MHz, C_6D_6 

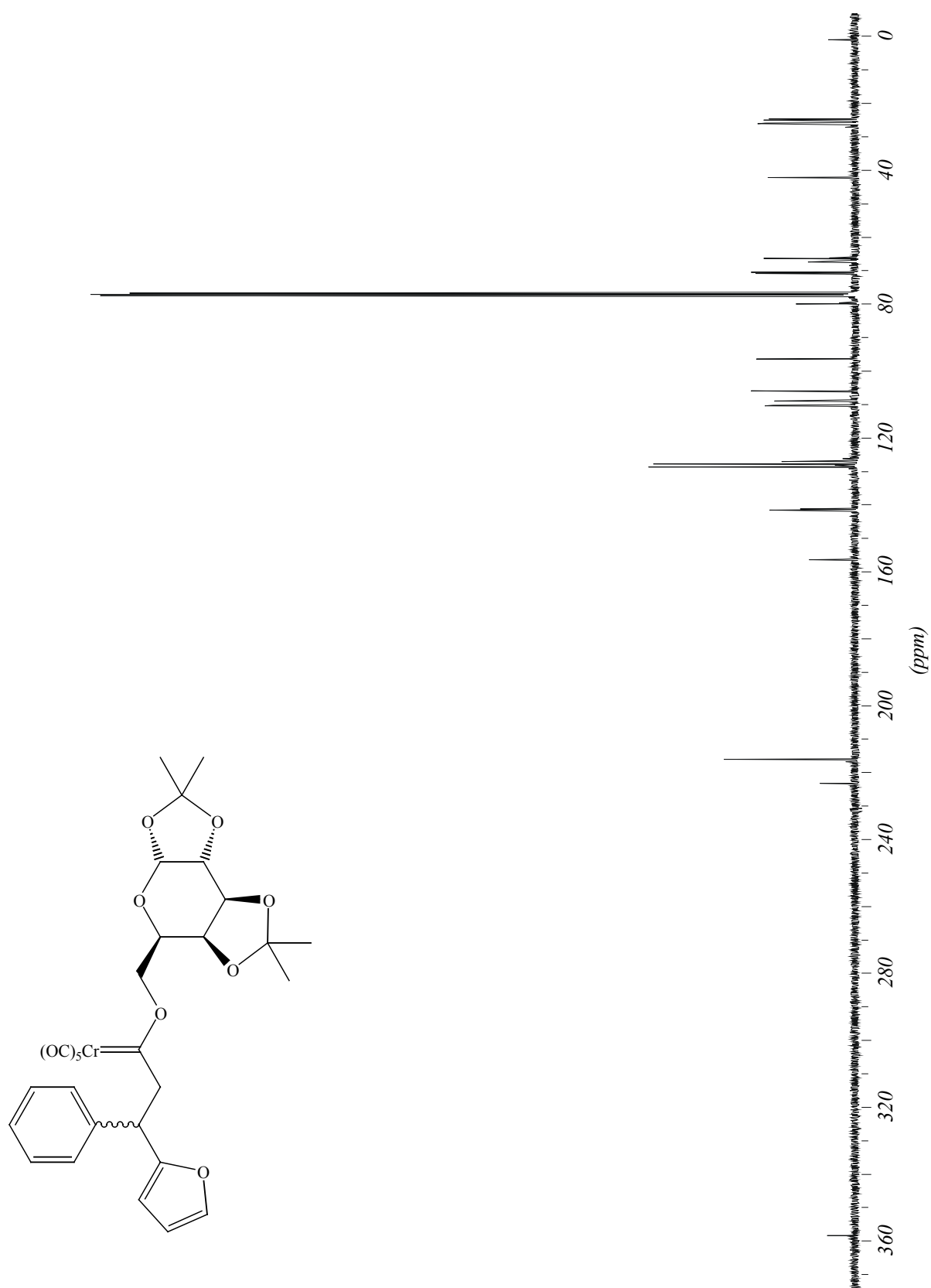
3.16.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'-(*R,S*)-phenylheptyliden]chrom(0) 22

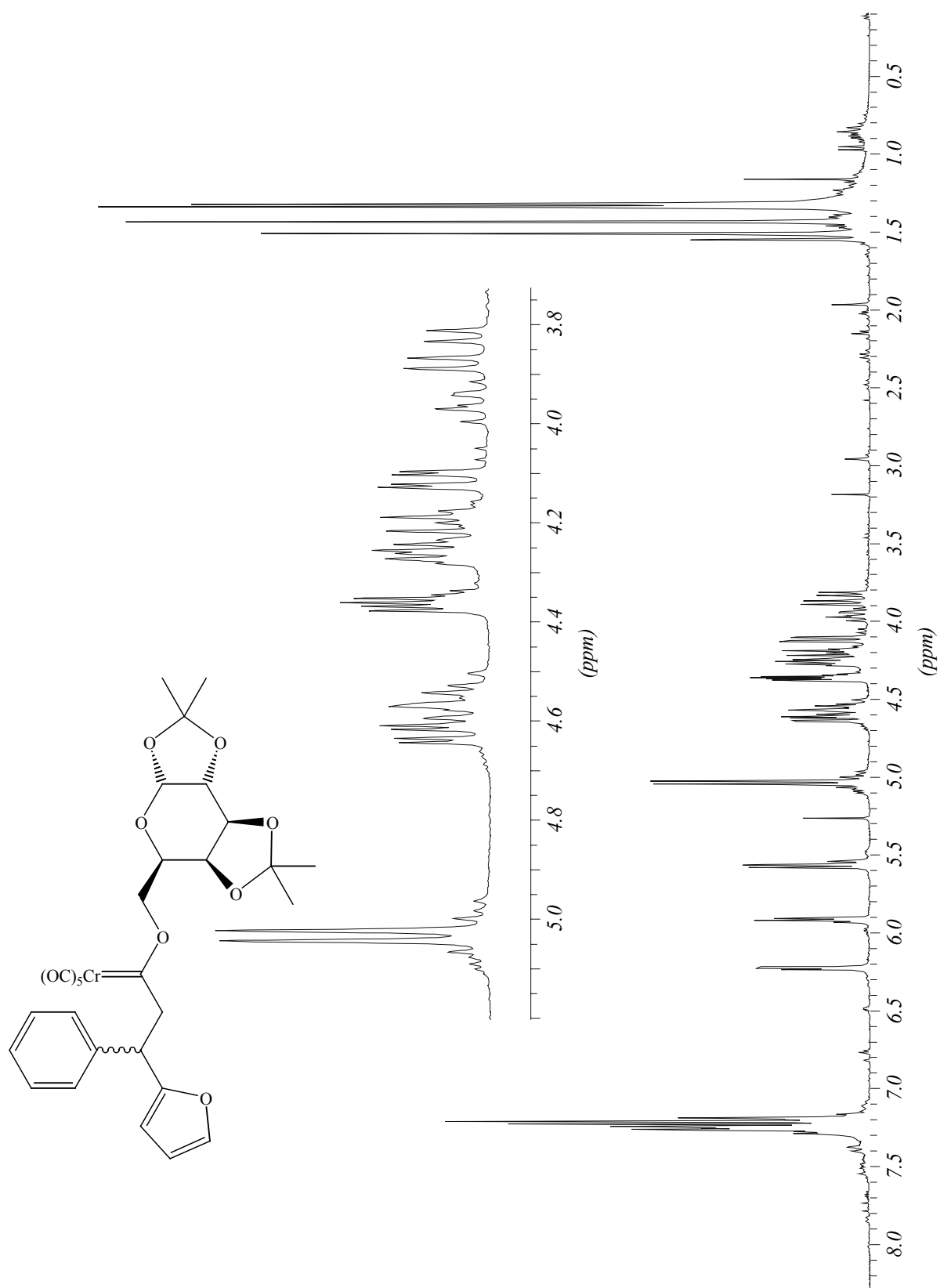
$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, C_6D_6

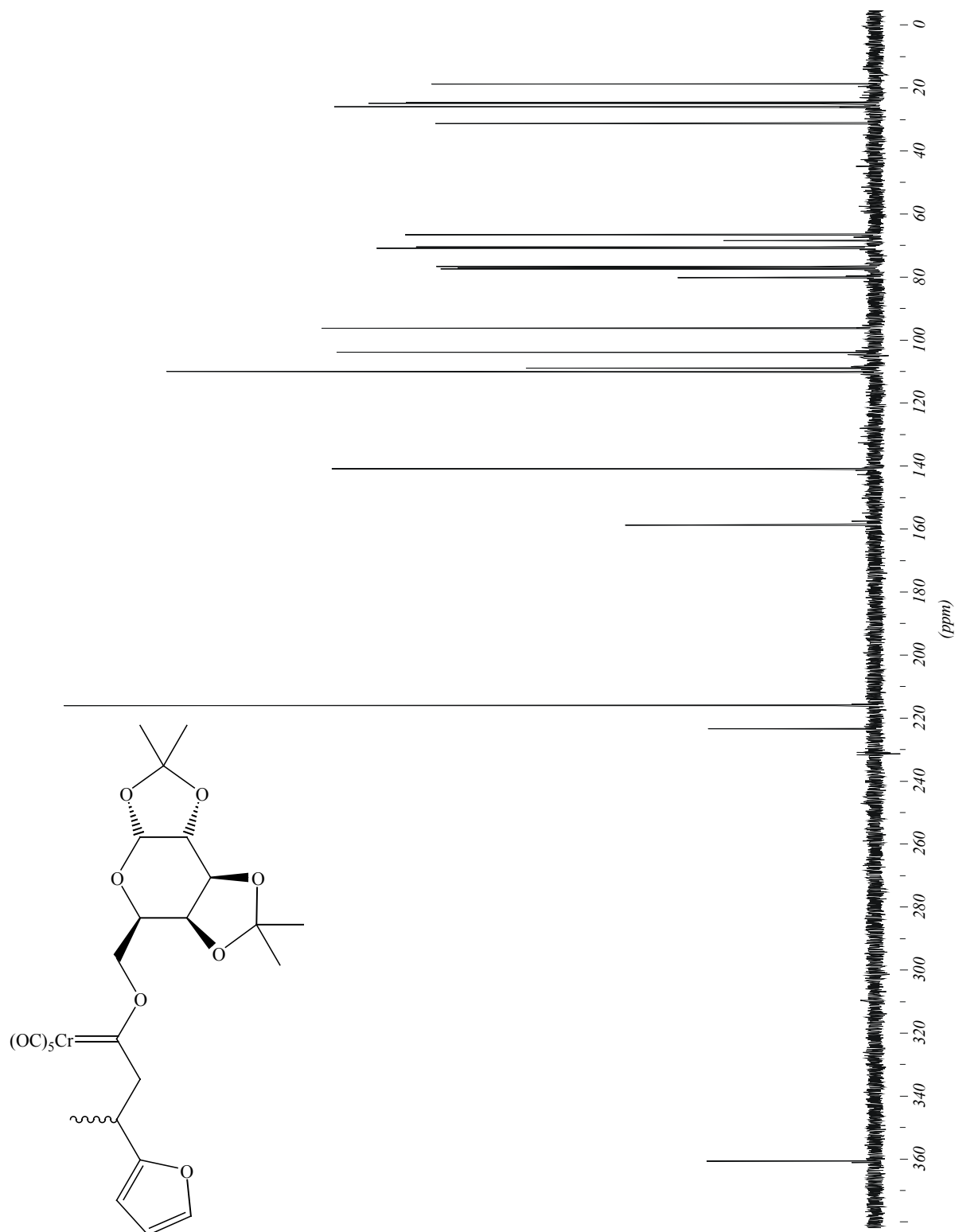


3.17.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-4'(*R,S*)-methyl-3'(*R,S*)-phenylhexyliden]chrom(0) 23 ^{13}C -NMR, 100 MHz, C_6D_6 

3.17.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-4'(*R,S*)-methyl-3'(*R,S*)-phenylhexyliden]chrom(0) 23 $^1\text{H-NMR}$, 400 MHz, C_6D_6 

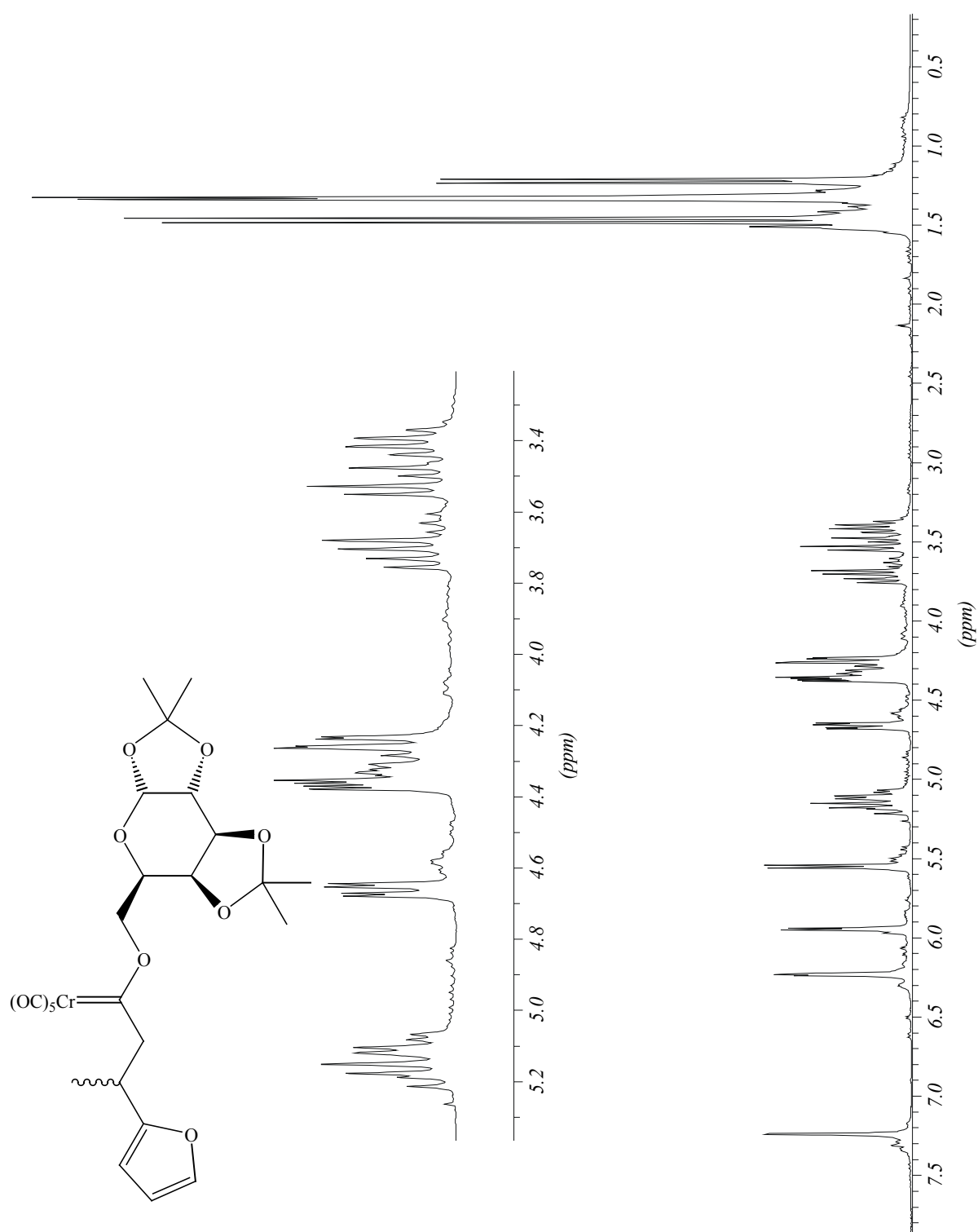
3.18.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'-(*R,S*)-(2''-furyl)-3'-phenylpropyliden]chrom(0) 24 ^{13}C -NMR, 75 MHz, CDCl_3 

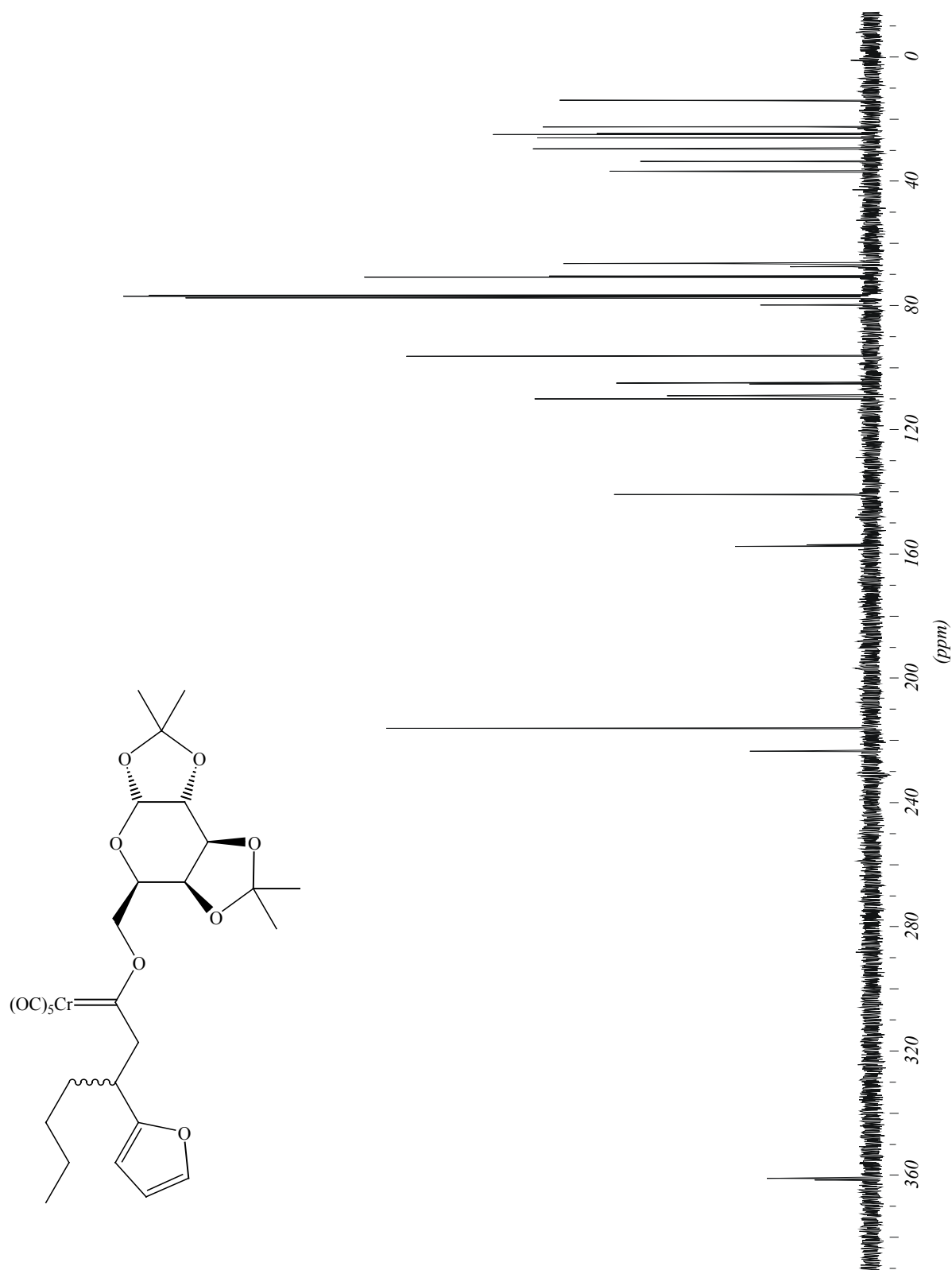
3.18.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'-(*R,S*)-(2''-furyl)-3'-phenylpropylidene]chrom(0) 24 $^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, CDCl_3 

3.19.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'-(*R,S*)-(2''-furyl)-butyliden]chrom(0) 25 ^{13}C -NMR, 75 MHz, CDCl_3 

3.19.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'-(*R,S*)-(2''-furyl)-butylden]chrom(0) 25

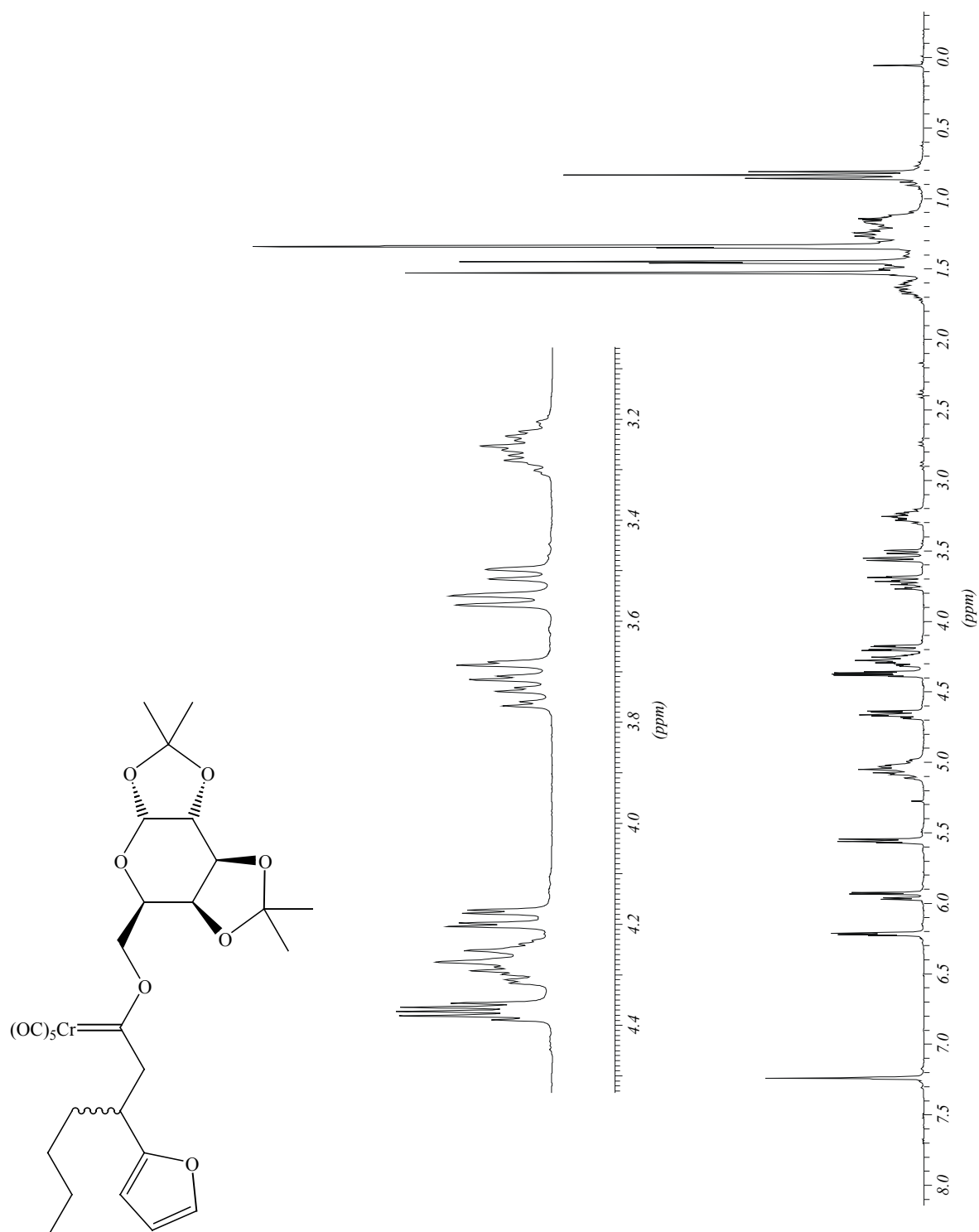
$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, CDCl_3

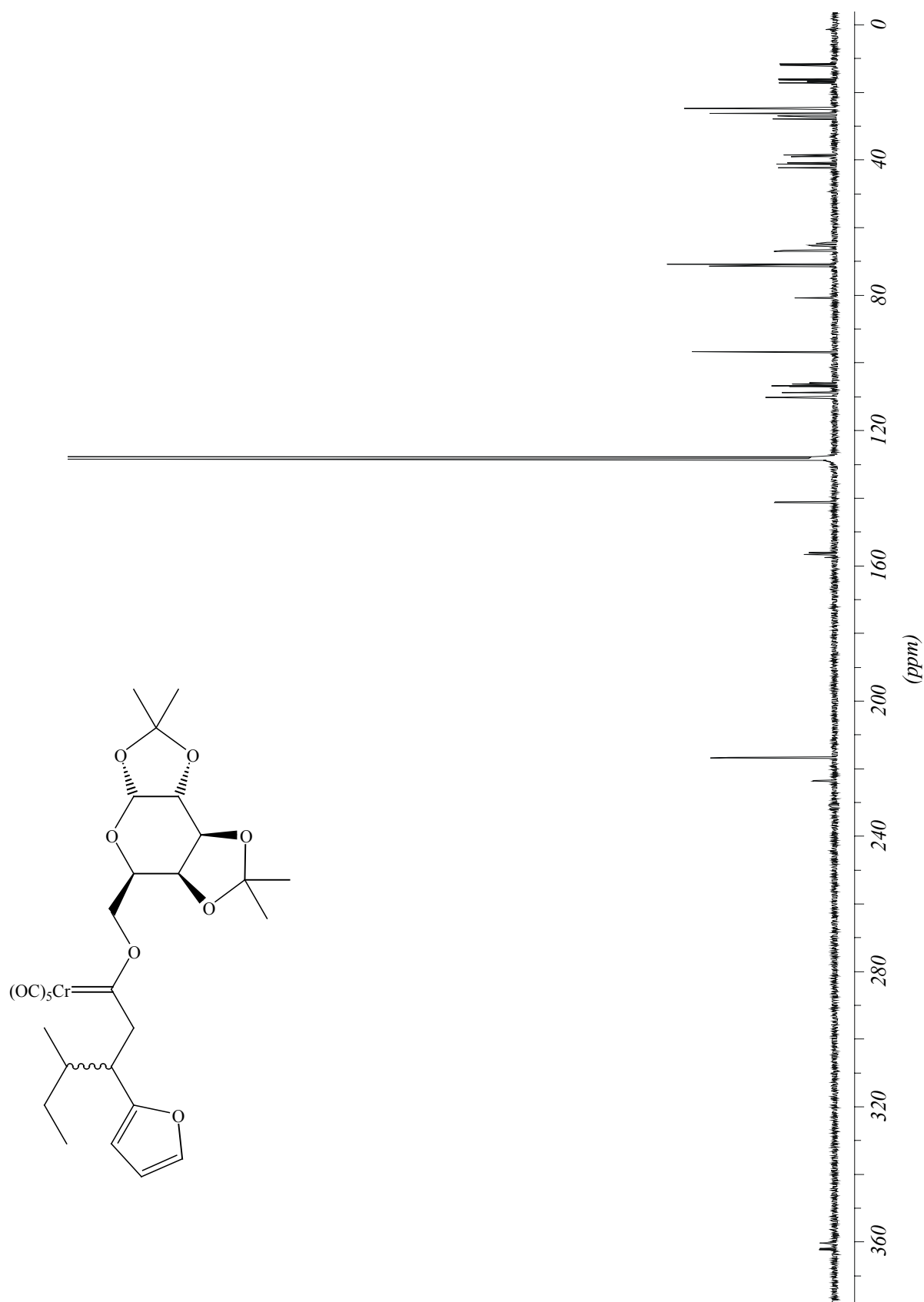


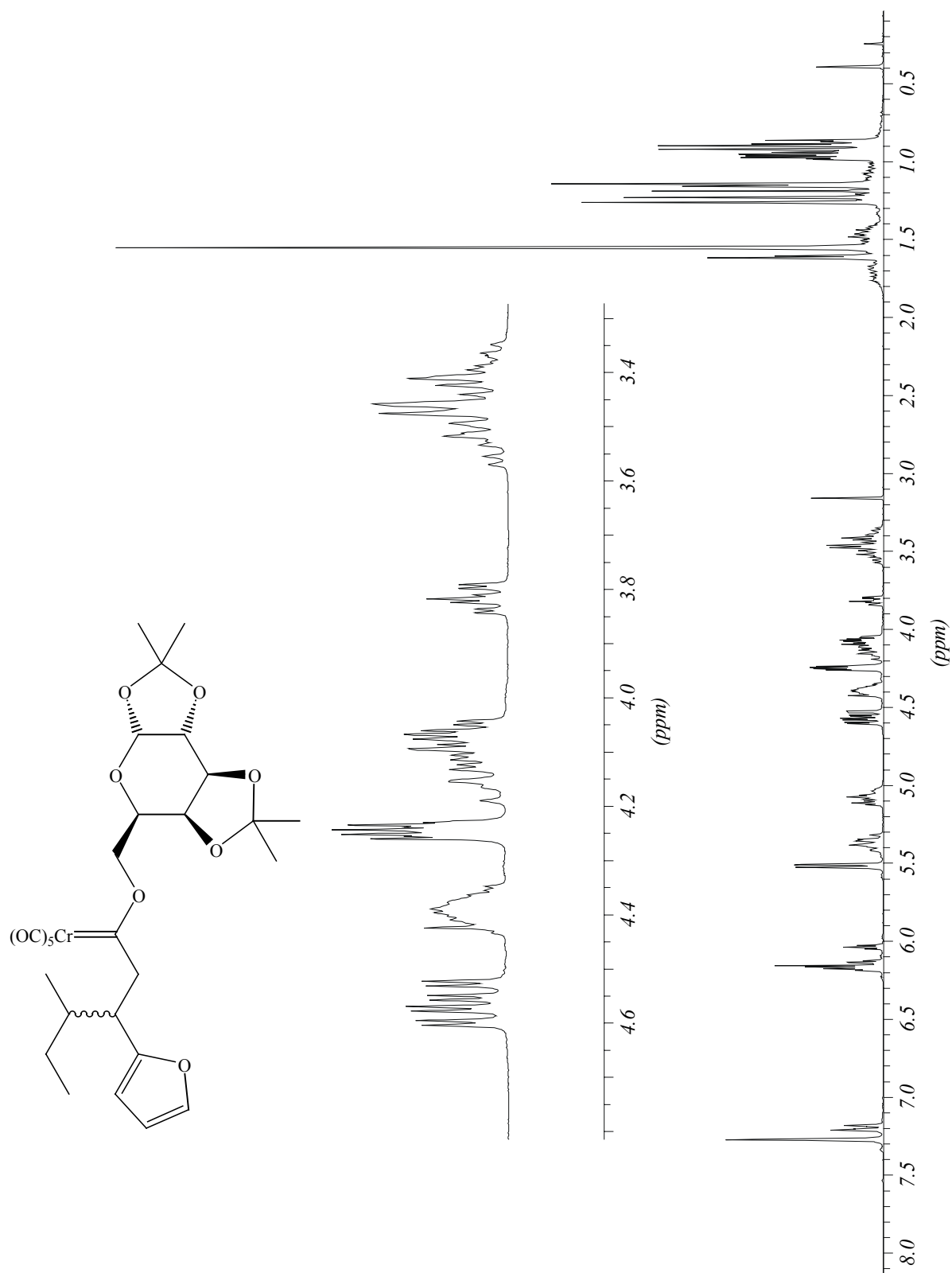
3.20.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'-(*R,S*)-(2''-furyl)-heptyliden]chrom(0) 26 ^{13}C -NMR, 75 MHz, CDCl_3 

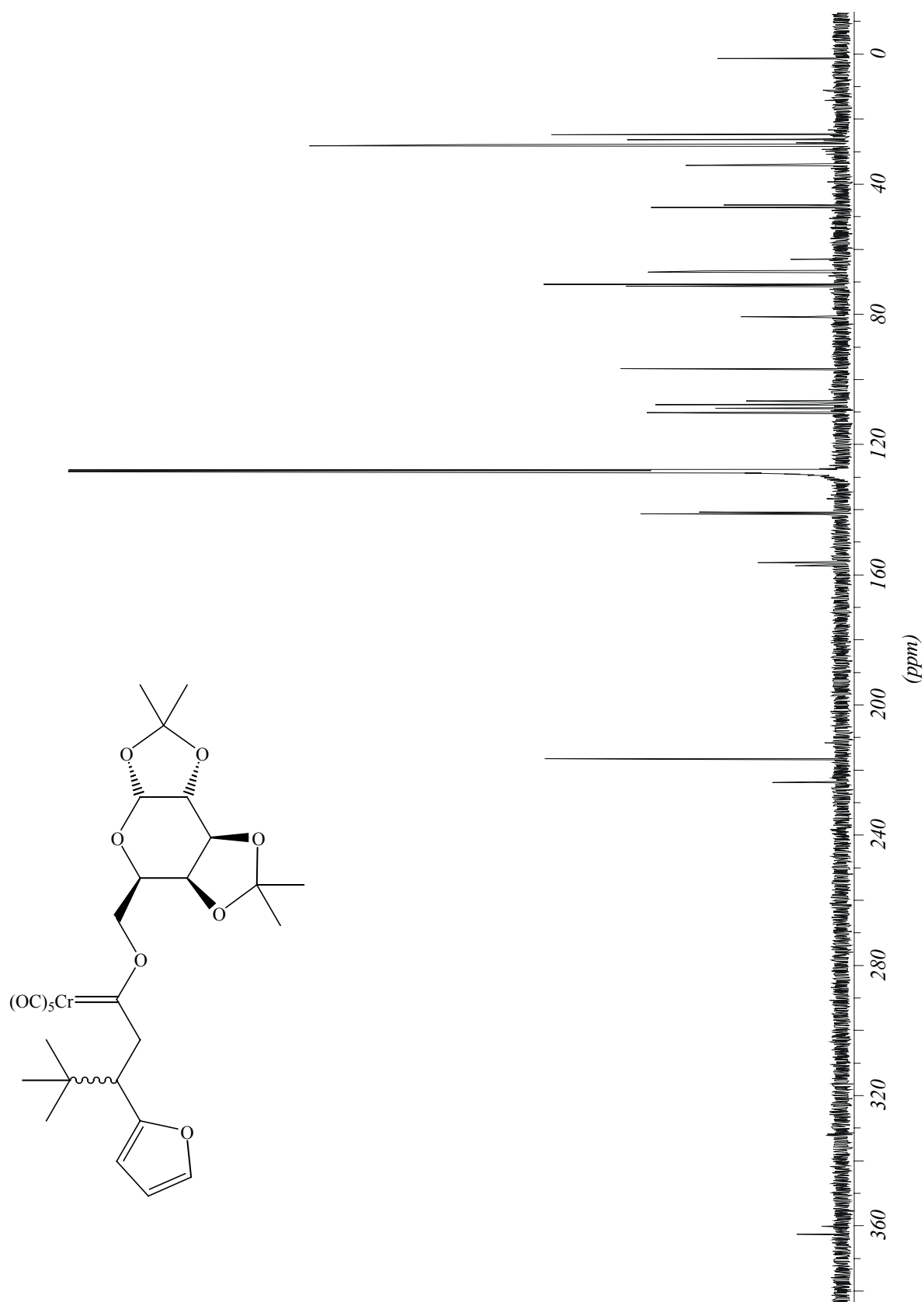
3.20.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropylidene- α -D-galactopyranosyloxy)-3'-(*R,S*)-(2''-furyl)-heptyliden]chrom(0) 26

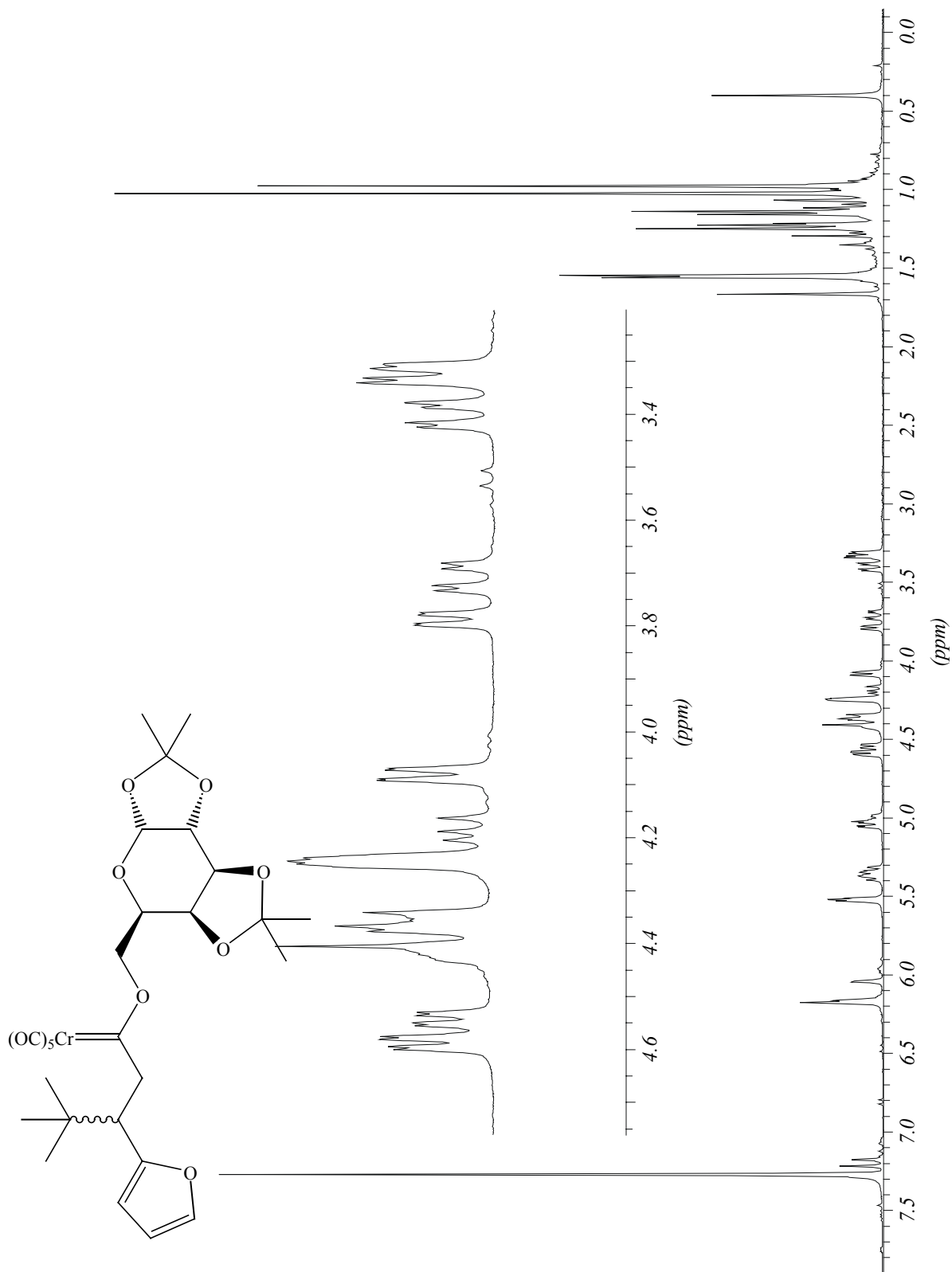
$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, CDCl_3



**3.21.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(*R,S*)-
(2''-furyl)-4'(*R,S*)-methylhexyliden]chrom(0) 27** ^{13}C -NMR, 75 MHz, C_6D_6 

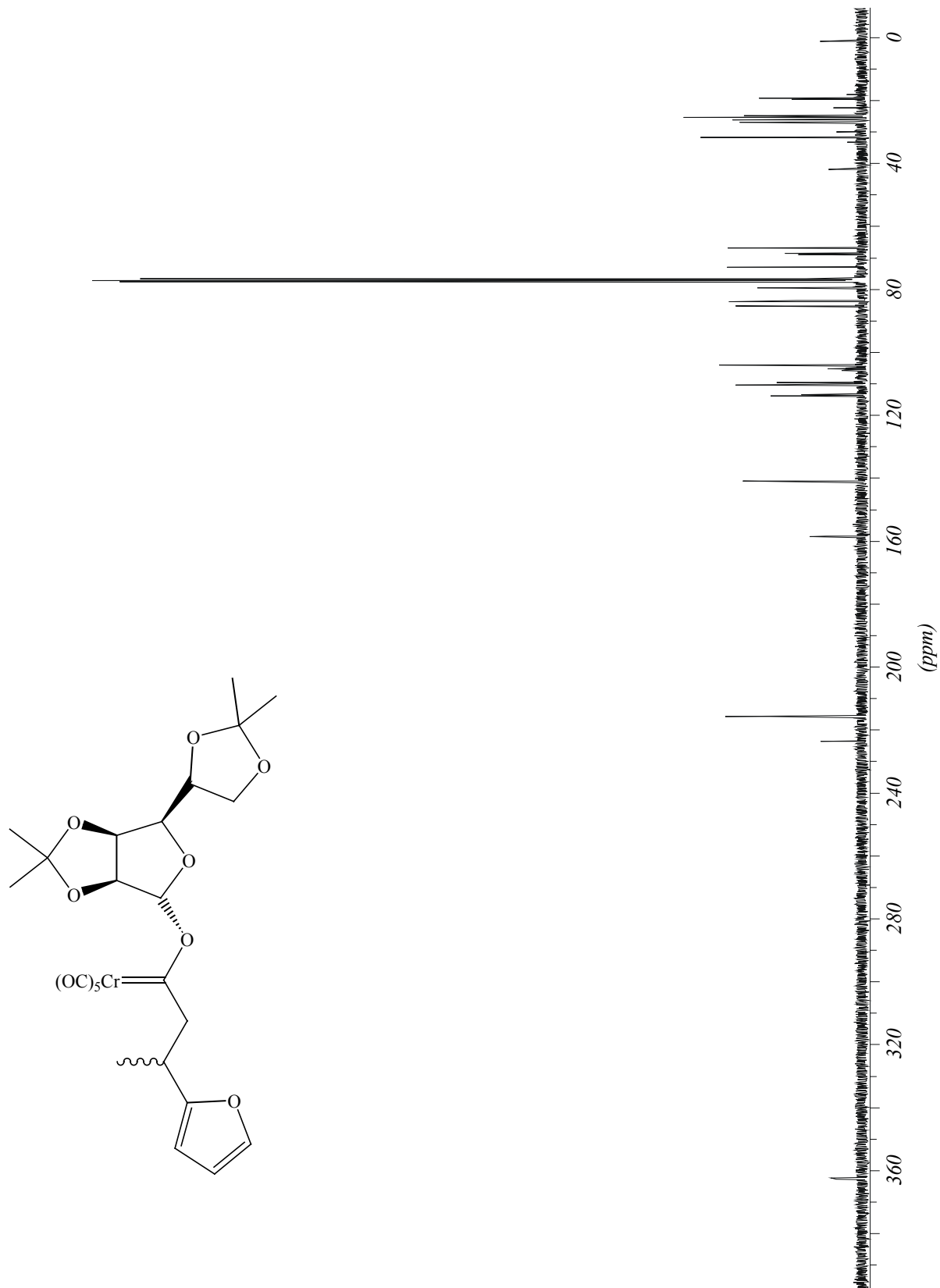
3.21.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(*R,S*)-(2''-furyl)-4'(*R,S*)-methylhexyliden]chrom(0) 27 $^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, C_6D_6 

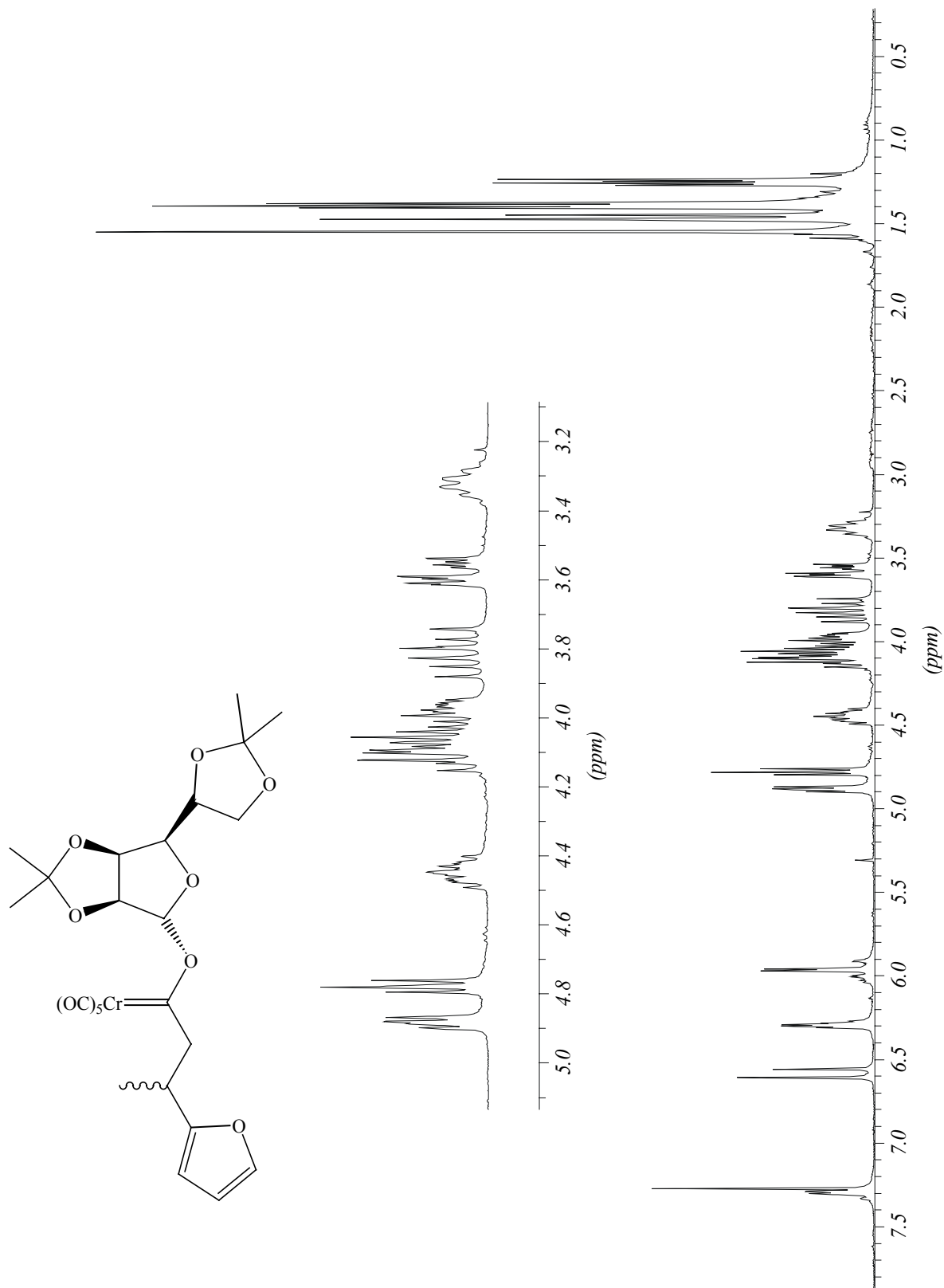
3.22.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'-(*R,S*)-(2''-furyl)-4',4'-dimethylpentyliden]chrom(0) 28 ^{13}C -NMR, 100 MHz, C_6D_6 

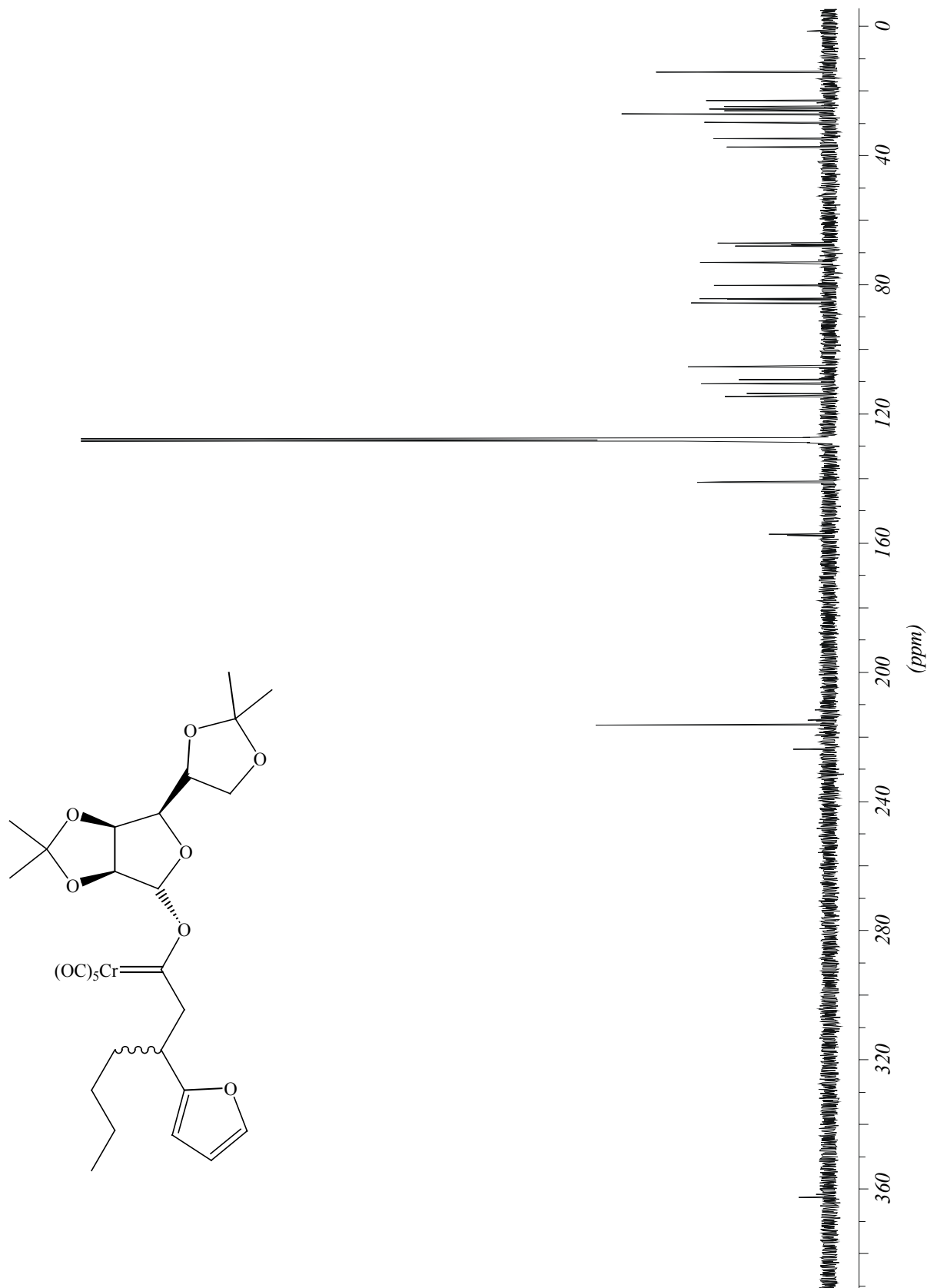
3.22.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(*R,S*)-(2''-furyl)-4',4'-dimethylpentyliden]chrom(0) 28 $^1\text{H-NMR}$, 400 MHz, C_6D_6 

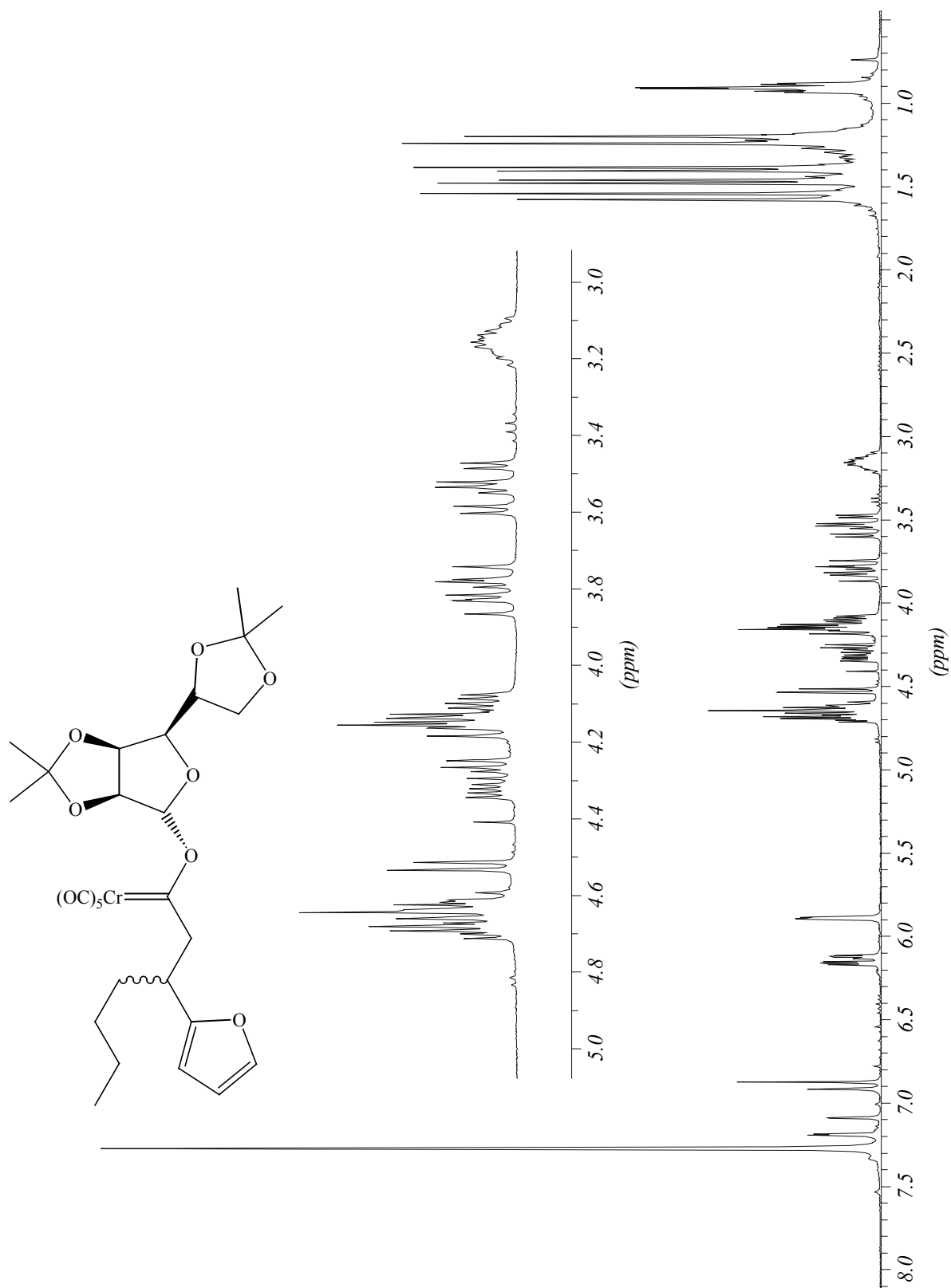
3.23.1 Pentacarbonyl[1'-(2,3:5,6-di-*O*-isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-3'-(*R,S*)-(2''-furyl)-butylden]chrom(0) 29

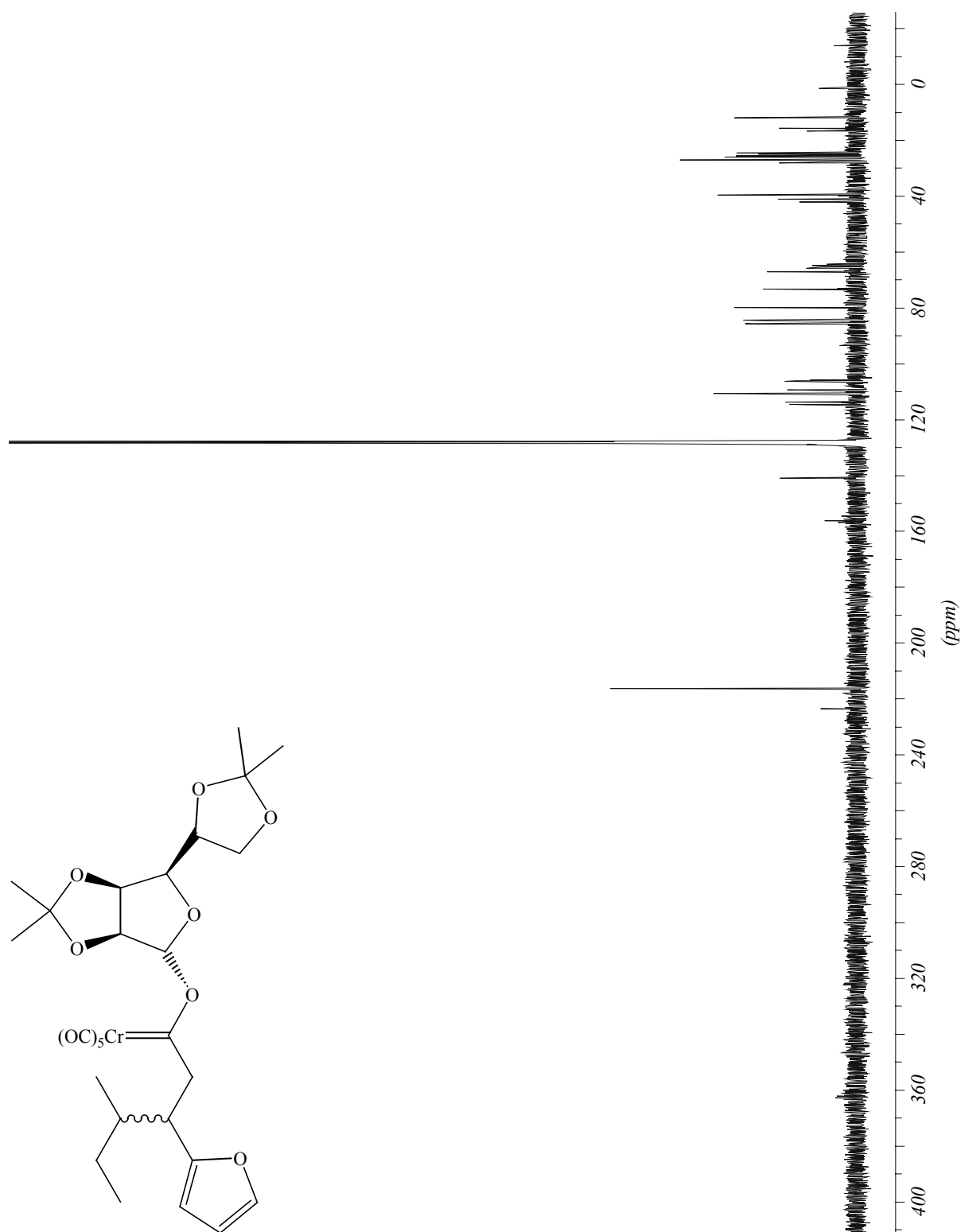
^{13}C -NMR, 75 MHz, CDCl_3

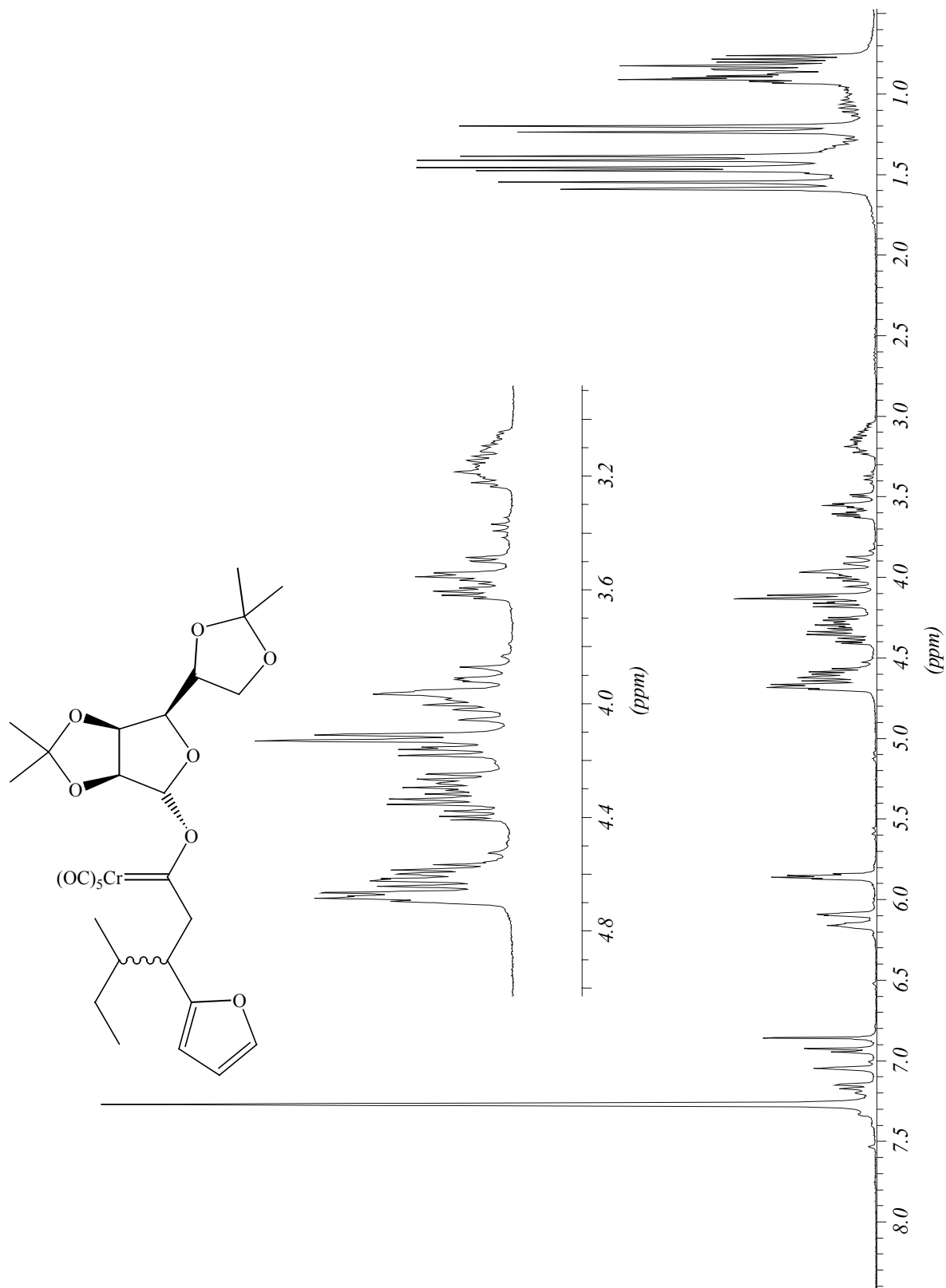


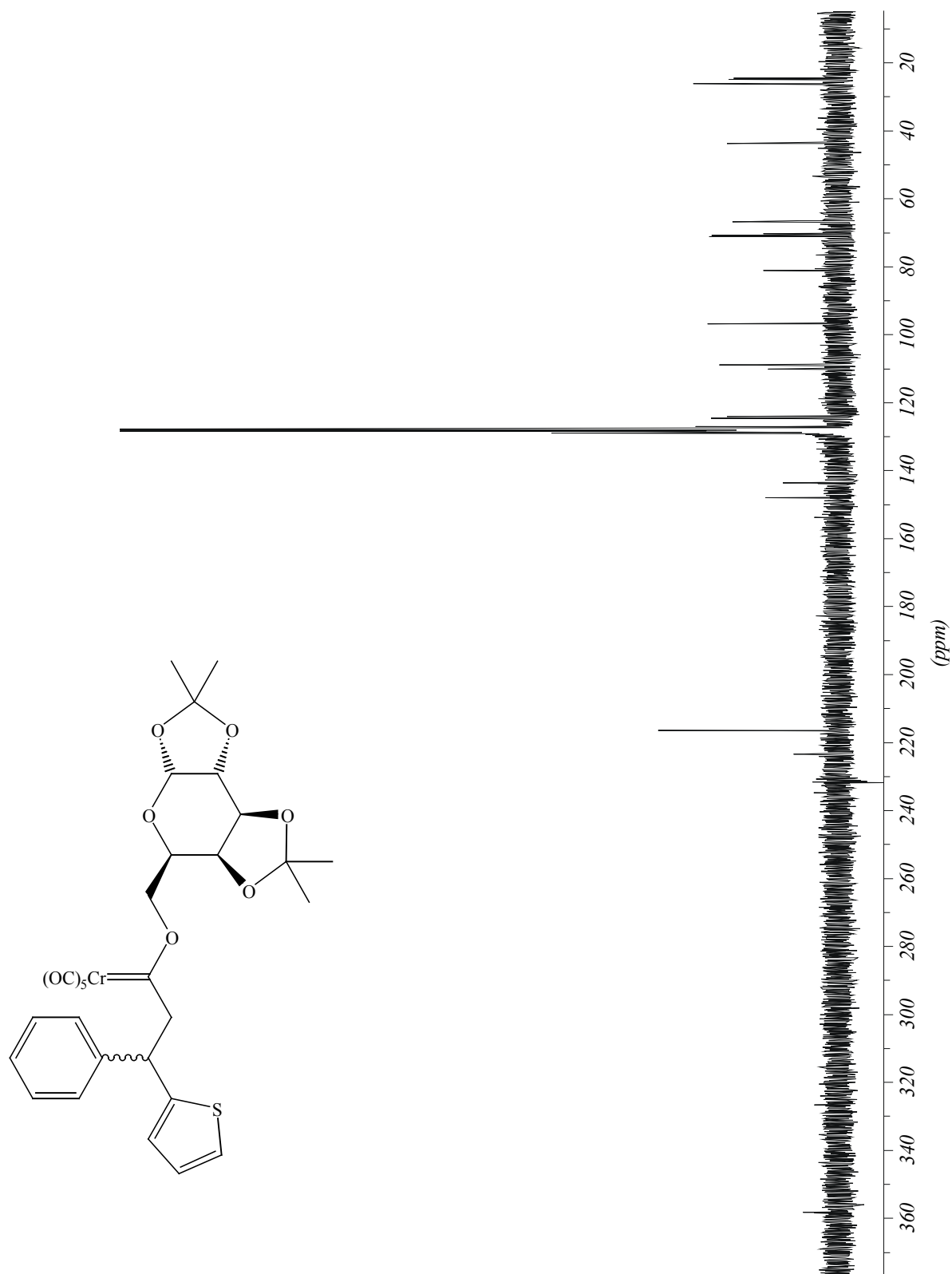
3.23.2 Pentacarbonyl[1'-(2,3:5,6-di-*O*-isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-3'(*R,S*)-(2''-furyl)-butylden]chrom(0) 29 $^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, CDCl_3 

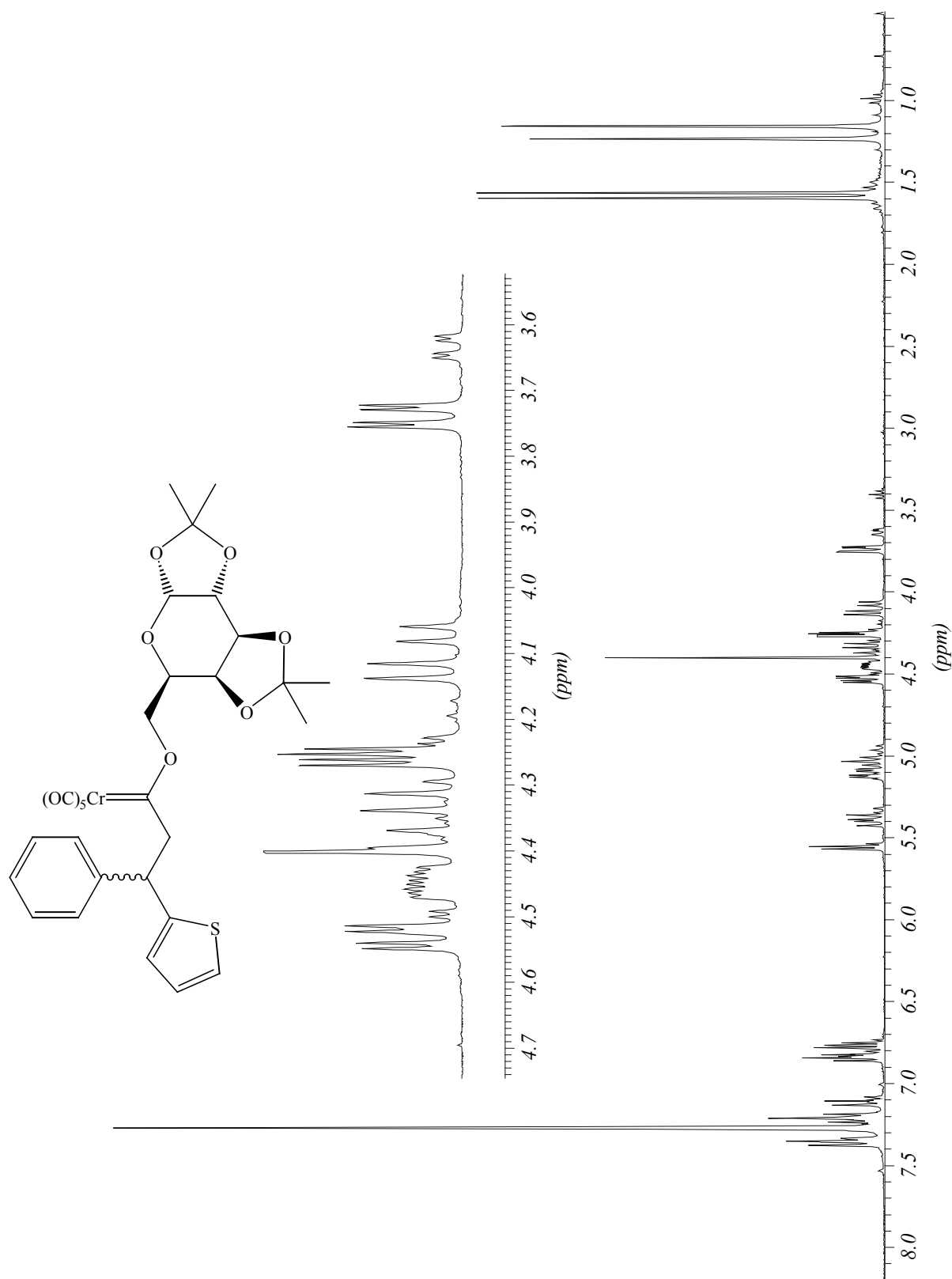
3.24.1 Pentacarbonyl[1'-(2,3:5,6-di-*O*-isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-3'-(*R,S*)-(2''-furyl)-heptyliden]chrom(0) 30 ^{13}C -NMR, 75 MHz, C_6D_6 

3.24.2 Pentacarbonyl[1'-(2,3:5,6-di-*O*-isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-3'(*R,S*)-(2''-furyl)-heptyliden]chrom(0) 30 $^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, CDCl_3 

3.25.1 Pentacarbonyl[1'-(2,3:5,6-di-*O*-isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-3'-(*R,S*)-(2''-furyl)-4'-methylhexyliden]chrom(0) 31 ^{13}C -NMR, 75 MHz, C_6D_6 

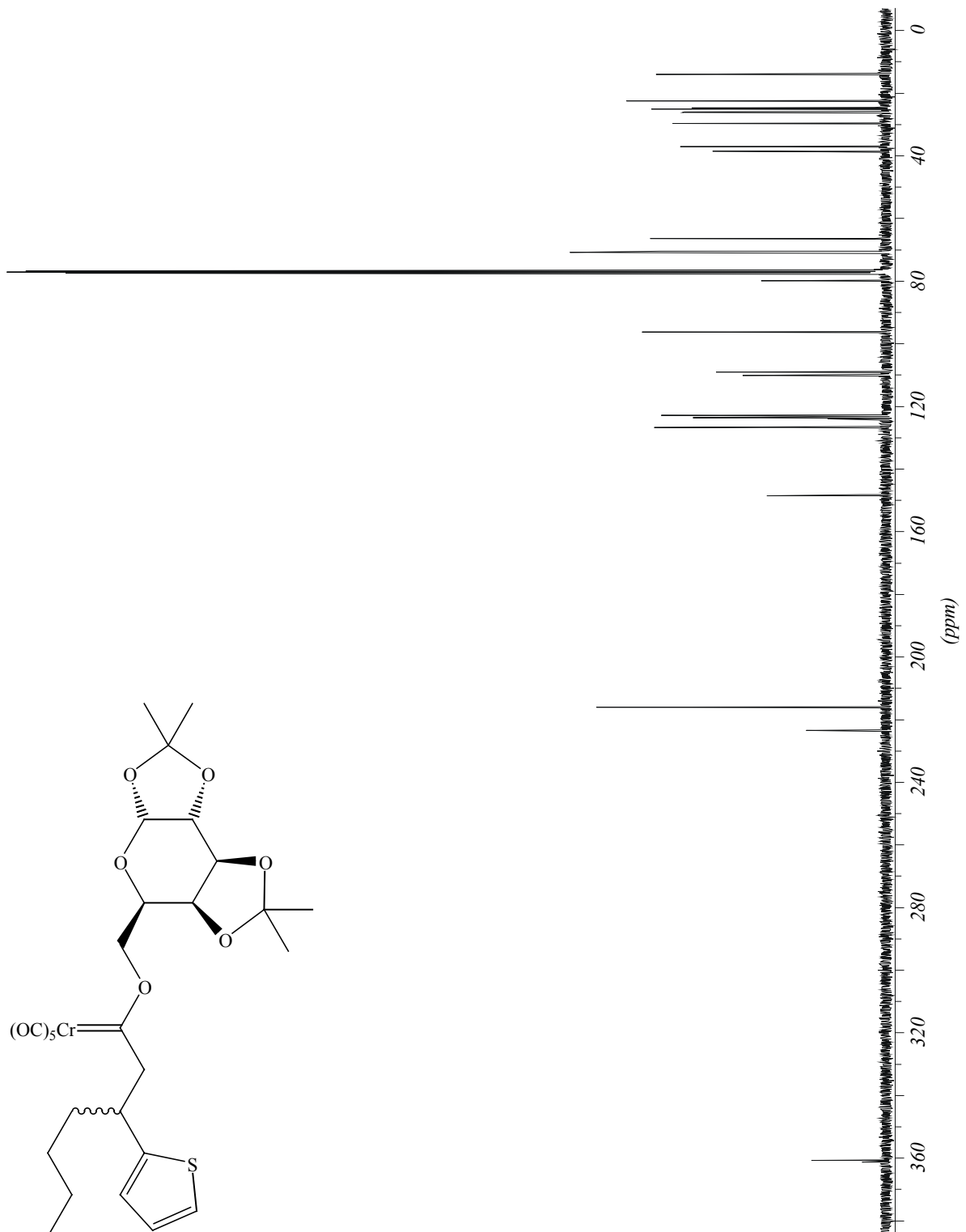
3.25.2 Pentacarbonyl[1'-(2,3:5,6-di-*O*-isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-3'-(*R,S*)-(2''-furyl)-4'-methylhexyliden]chrom(0) 31 $^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, C_6D_6 

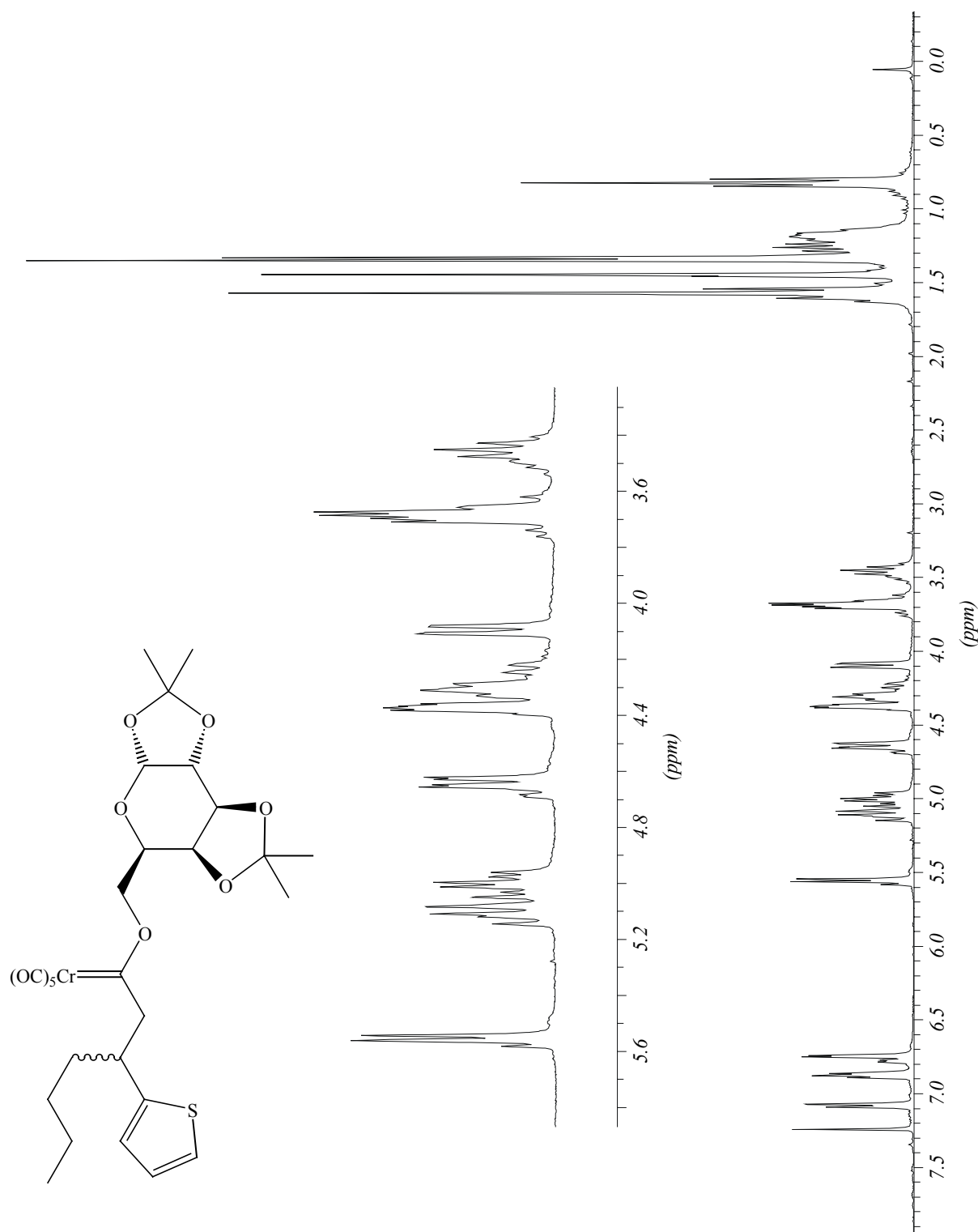
3.26.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'-(*R,S*)-(2''-thienyl)-3'-phenylpropyliden]chrom(0) 32 ^{13}C -NMR, 75 MHz, C_6D_6 

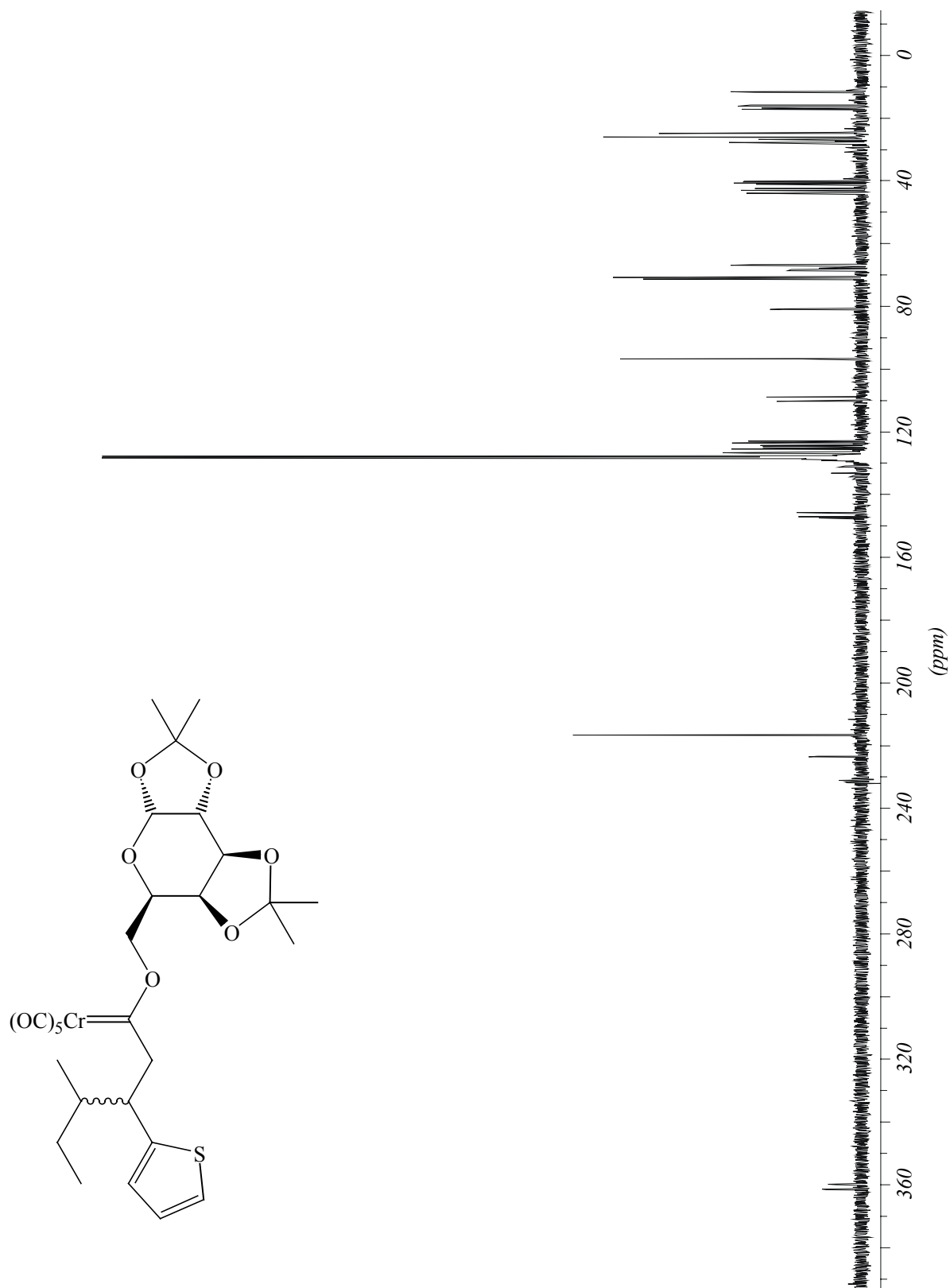
3.26.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'-(*R,S*)-(2''-thienyl)-3'-phenylpropyliden]chrom(0) 32 $^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, C_6D_6 

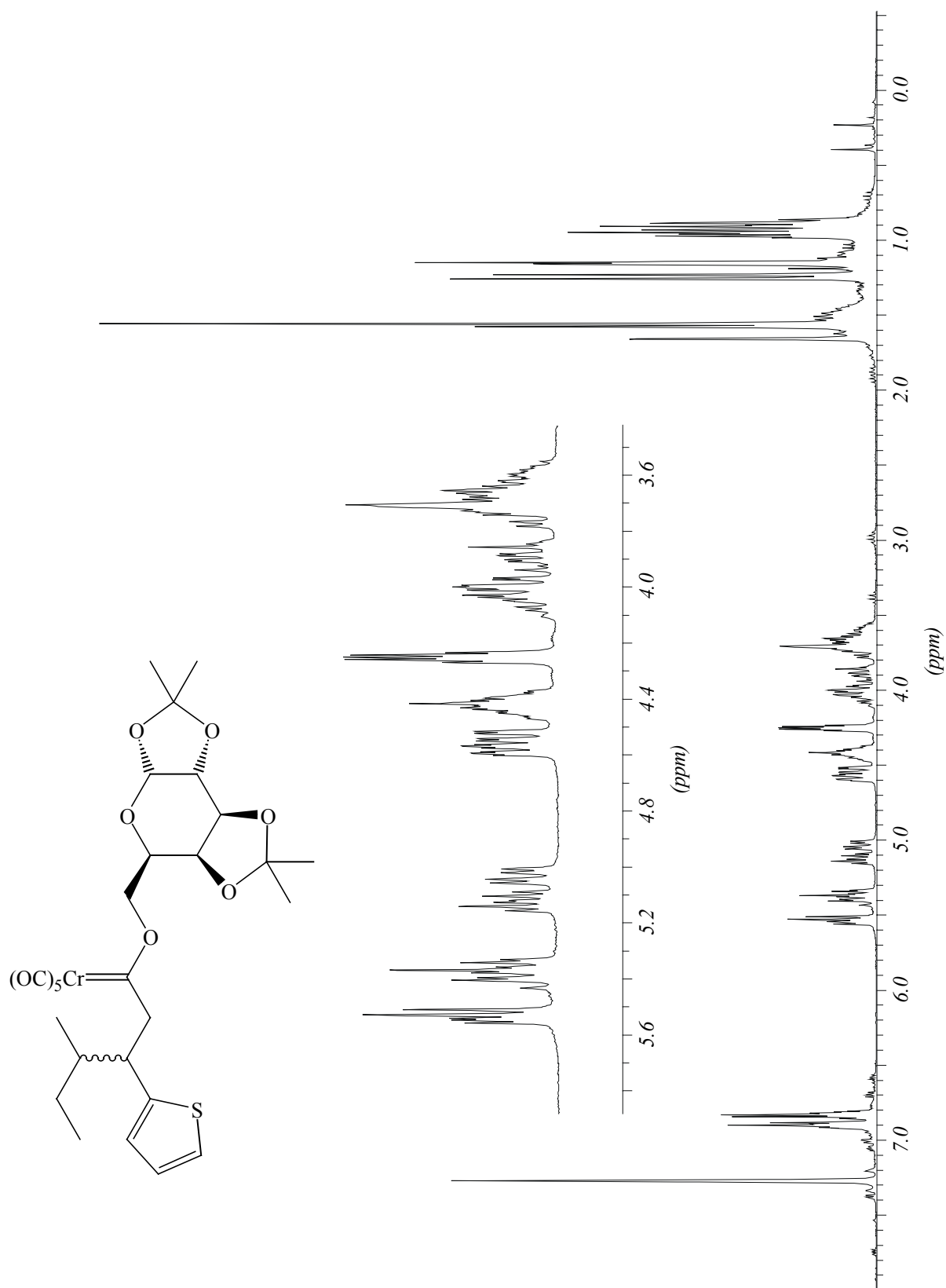
3.27.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'-(*R,S*)-(2''-thienyl)-heptyliden]chrom(0) 33

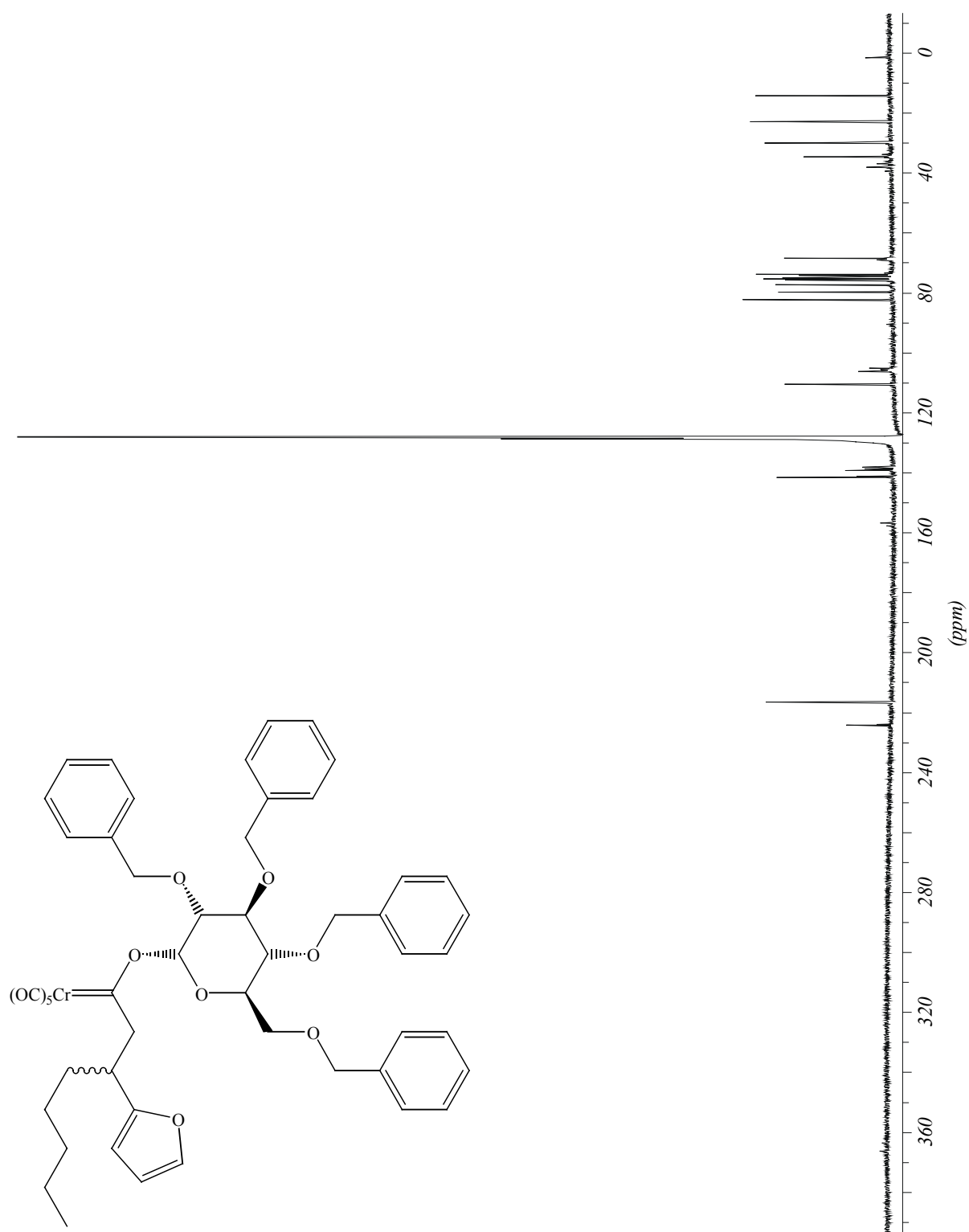
^{13}C -NMR, 75 MHz, CDCl_3

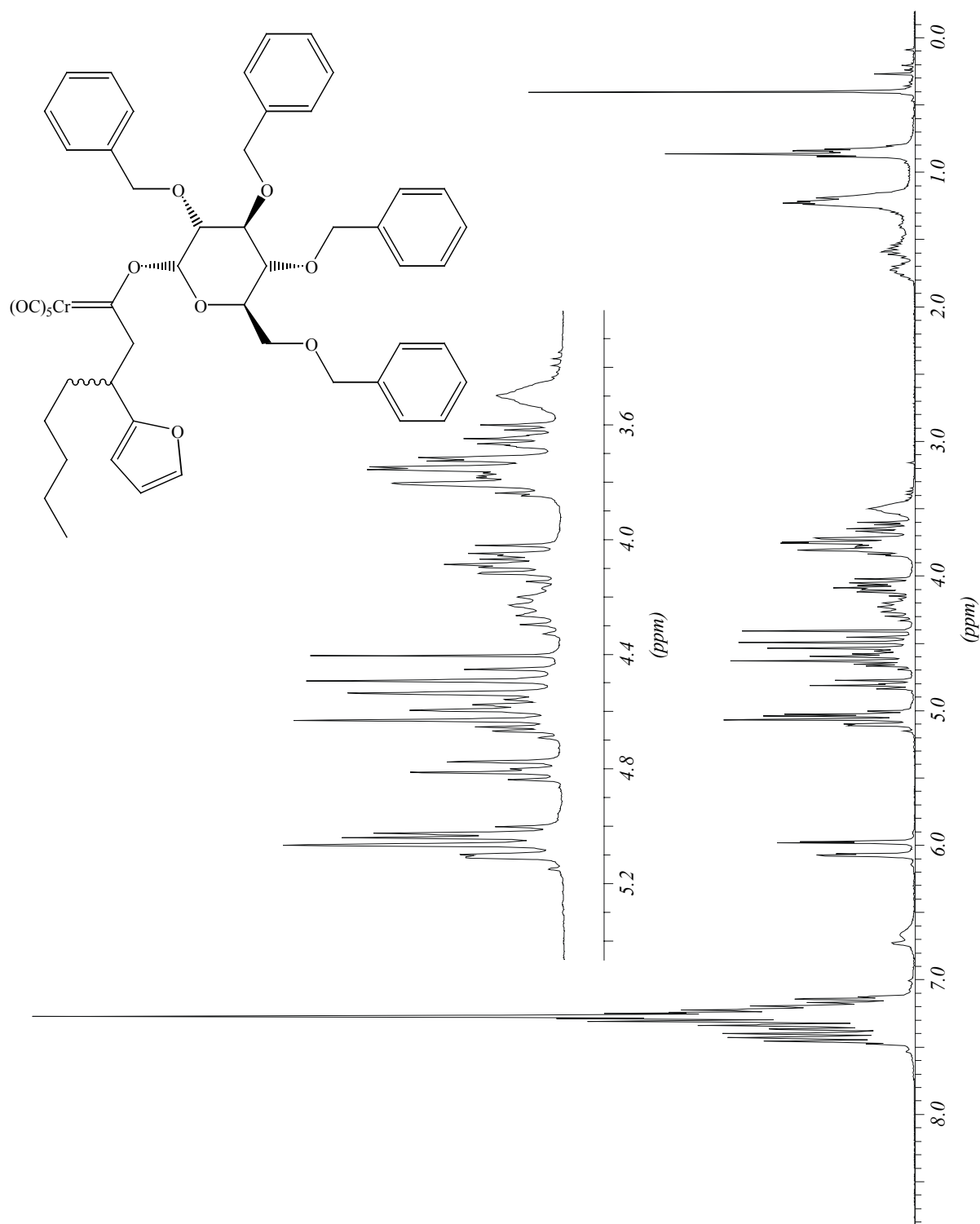


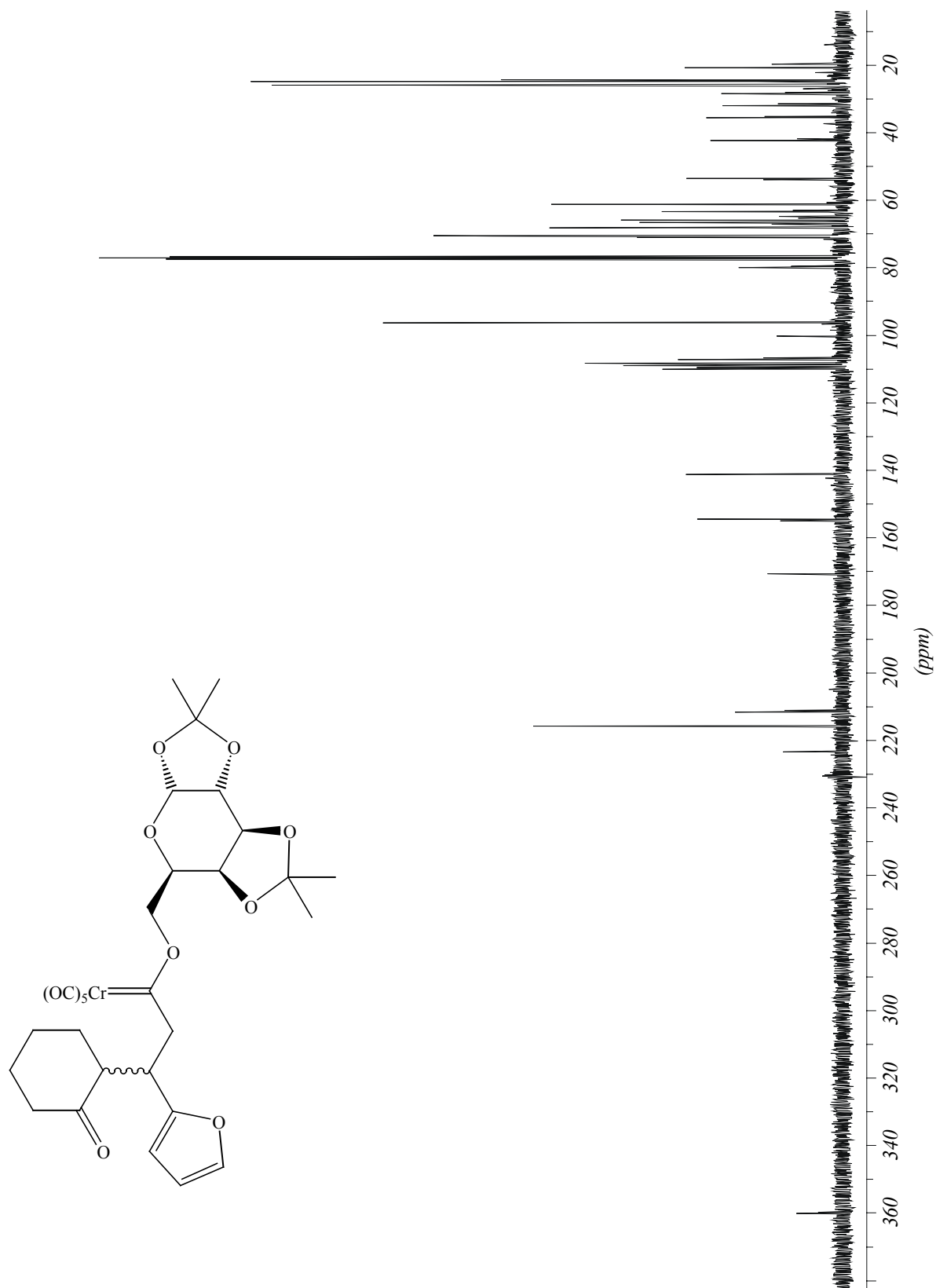
3.27.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'-(*R,S*)-(2''-thienyl)-heptyliden]chrom(0) 33 $^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, CDCl_3 

**3.28.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(*R,S*)-
(2''-thienyl)-4'(*R,S*)-methylhexyliden]chrom(0) 34** ^{13}C -NMR, 75 MHz, CDCl_3 

**3.28.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropylidene- α -D-galactopyranosyloxy)-3'(*R,S*)-
(2''-thienyl)-4'(*R,S*)-methylhexyliden]chrom(0) 34** $^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, CDCl_3 

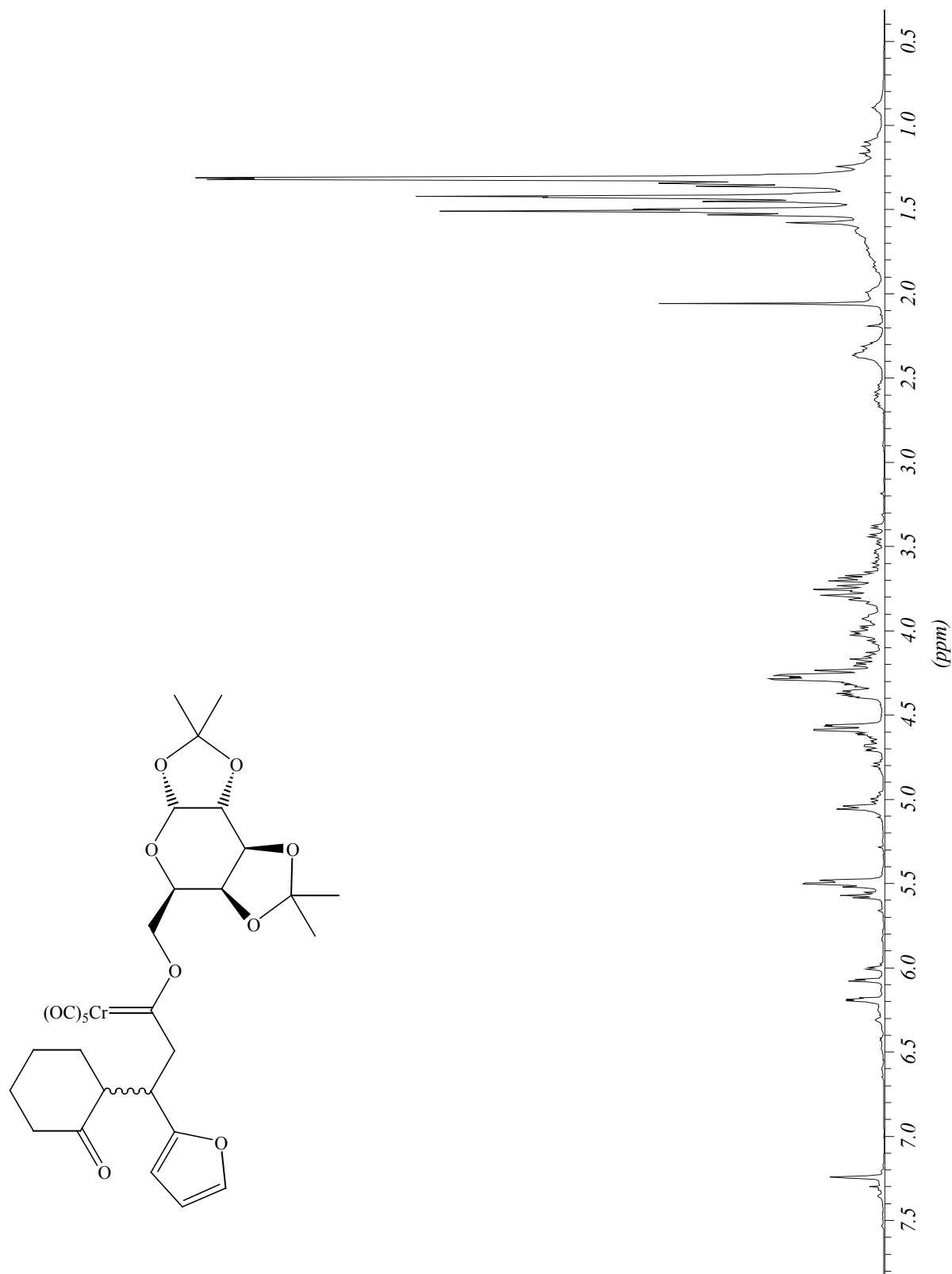
3.29.1 Pentacarbonyl[1'-(2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl- α -D-glucopyranosyloxy)-3'-(*R,S*)-(2''-furyl)-heptyliden]chrom(0) 35 ^{13}C -NMR, 125 MHz, C_6D_6 

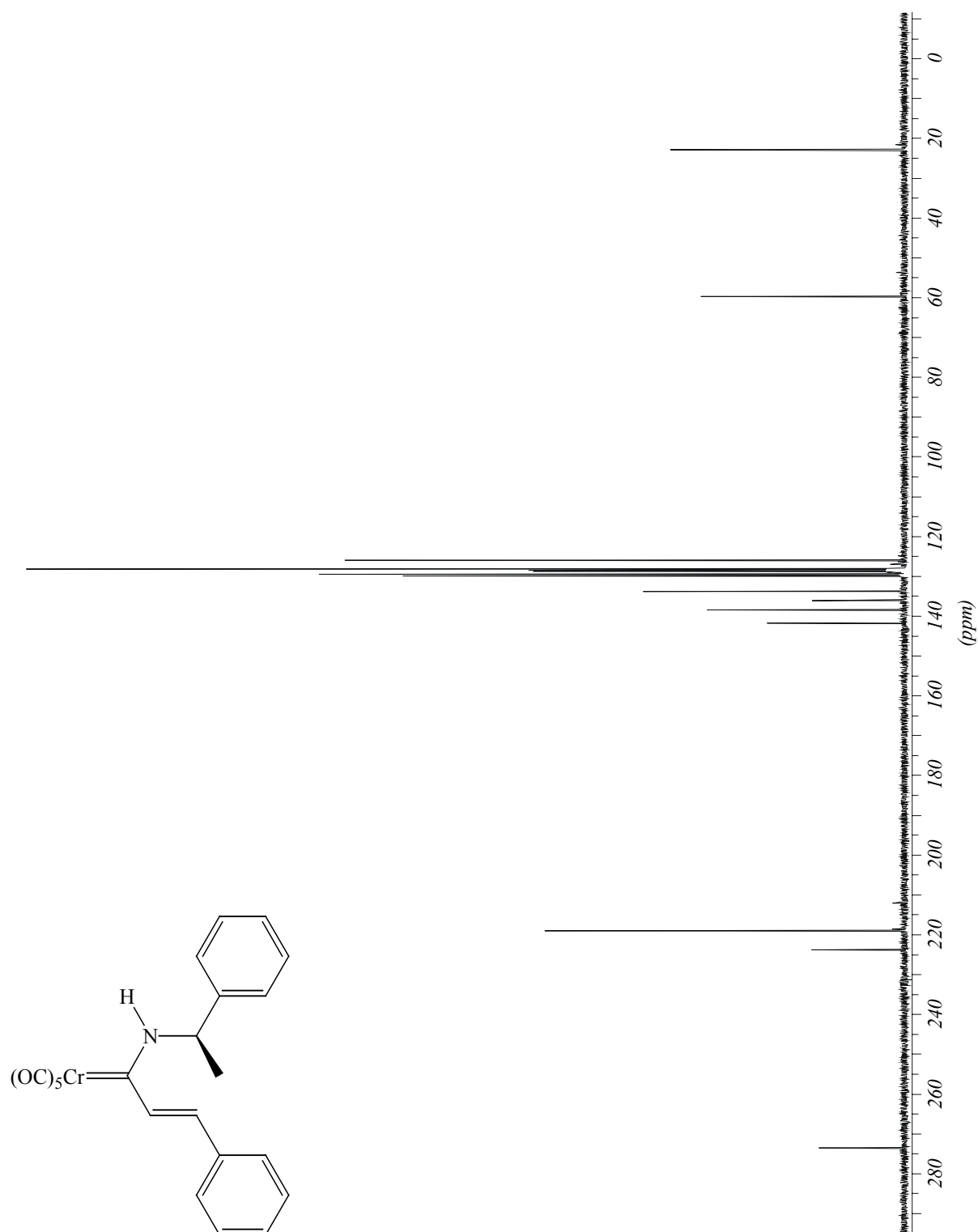
3.29.2 Pentacarbonyl[1'-(2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl- α -D-glucopyranosyloxy)-3'-(*R,S*)-(2''-furyl)-heptyliden]chrom(0) 35 $^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, C_6D_6 

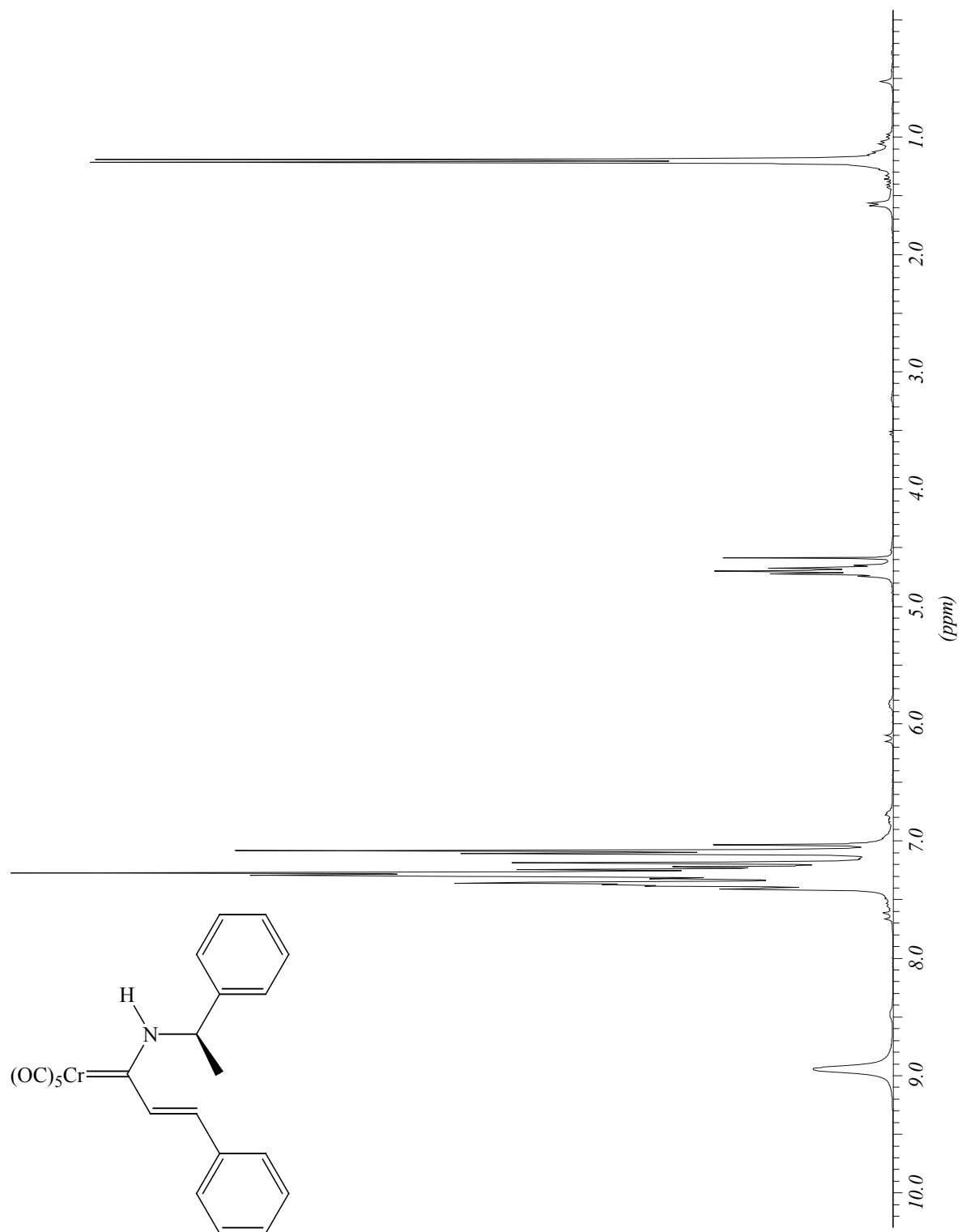
3.30.1 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'-(*R,S*)-(2''-cyclohexanonyl)-3'-(2''-furyl)-propyliden]chrom(0) 36 ^{13}C -NMR, 75 MHz, CDCl_3 

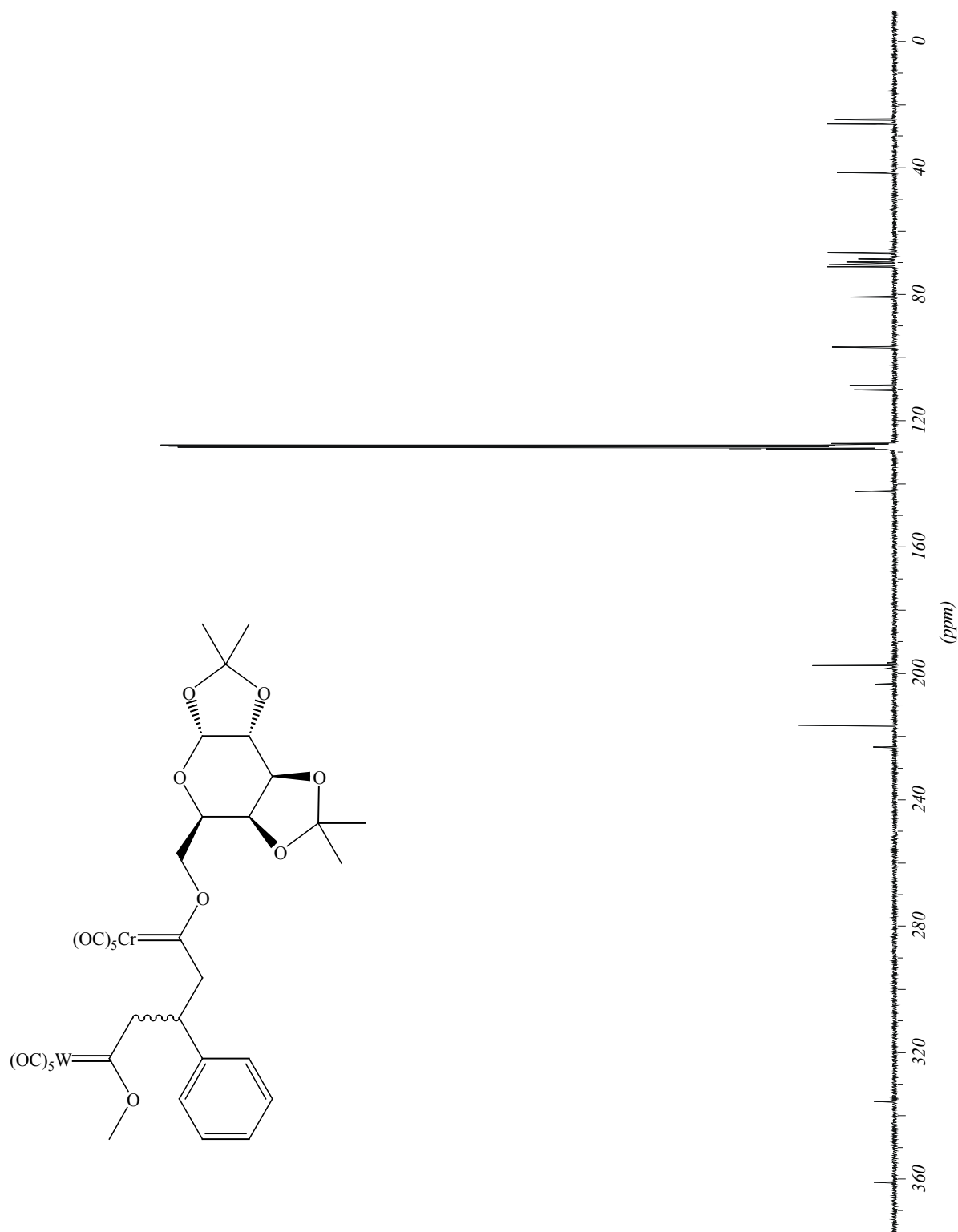
3.30.2 Pentacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-3'-(*R,S*)-(2''-cyclohexanonyl)-3'-(2''-furyl)-propyliden]chrom(0) 36

$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, CDCl_3



3.31.1 Pentacarbonyl[1'-((*R*)-1-phenylethylamino)-(*E*)-3'-phenyl-2'-propenylidene]-chrom(0) 39 ^{13}C -NMR, 75 MHz, C_6D_6 

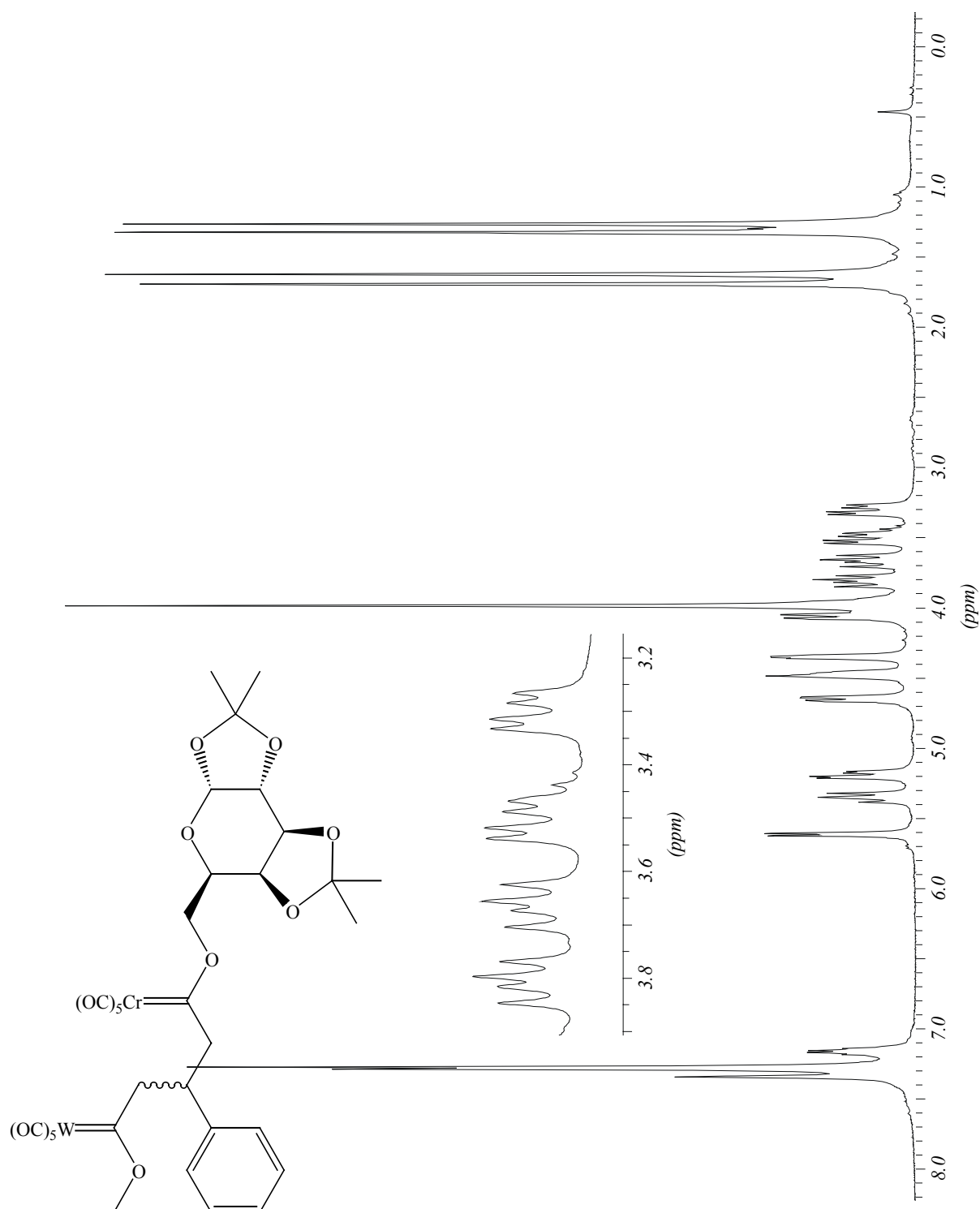
3.31.2 Pentacarbonyl[1'-((*R*)-1-phenylethylamino)-(*E*)-3'-phenyl-2'-propenylidene]-chrom(0) 39 $^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, C_6D_6 

3.32.1 Decacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-5'-methoxy-3'(*R,S*)-phenylpent-1',5'-bisyliden]-1'-chrom(0)-5'-wolfram(0) 41Diastereomer 1 ^{13}C -NMR, 75 MHz, C_6D_6 

3.32.2 Decacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-5'-methoxy-3'(*R,S*)-phenylpent-1',5'-bisyliden]-1'-chrom(0)-5'-wolfram(0) 41

Diastereomer 1

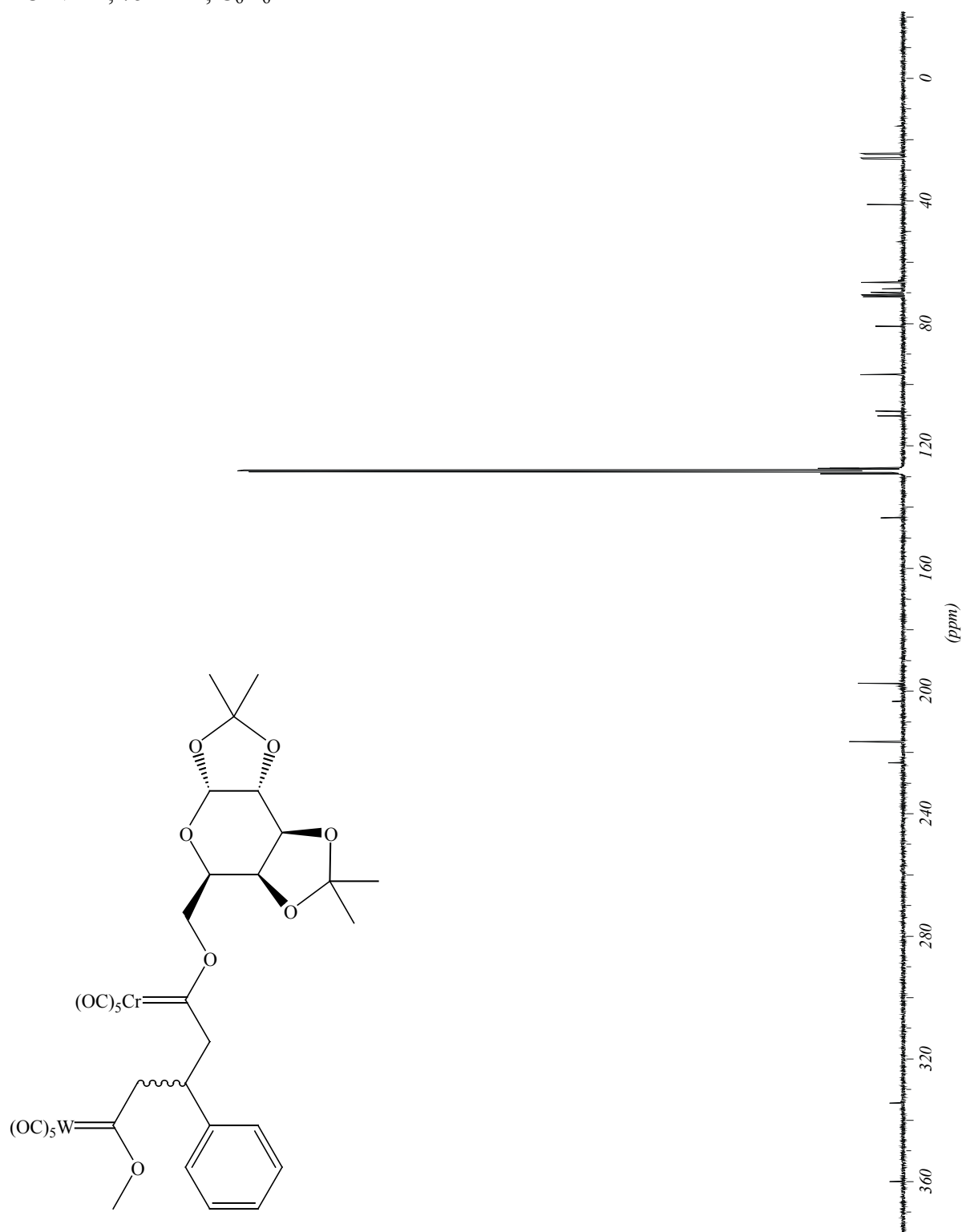
$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, C_6D_6



3.32.3 Decacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-5'-methoxy-3'(*R,S*)-phenylpent-1',5'-bisyliden]-1'-chrom(0)-5'-wolfram(0) 41

Diastereomer 2

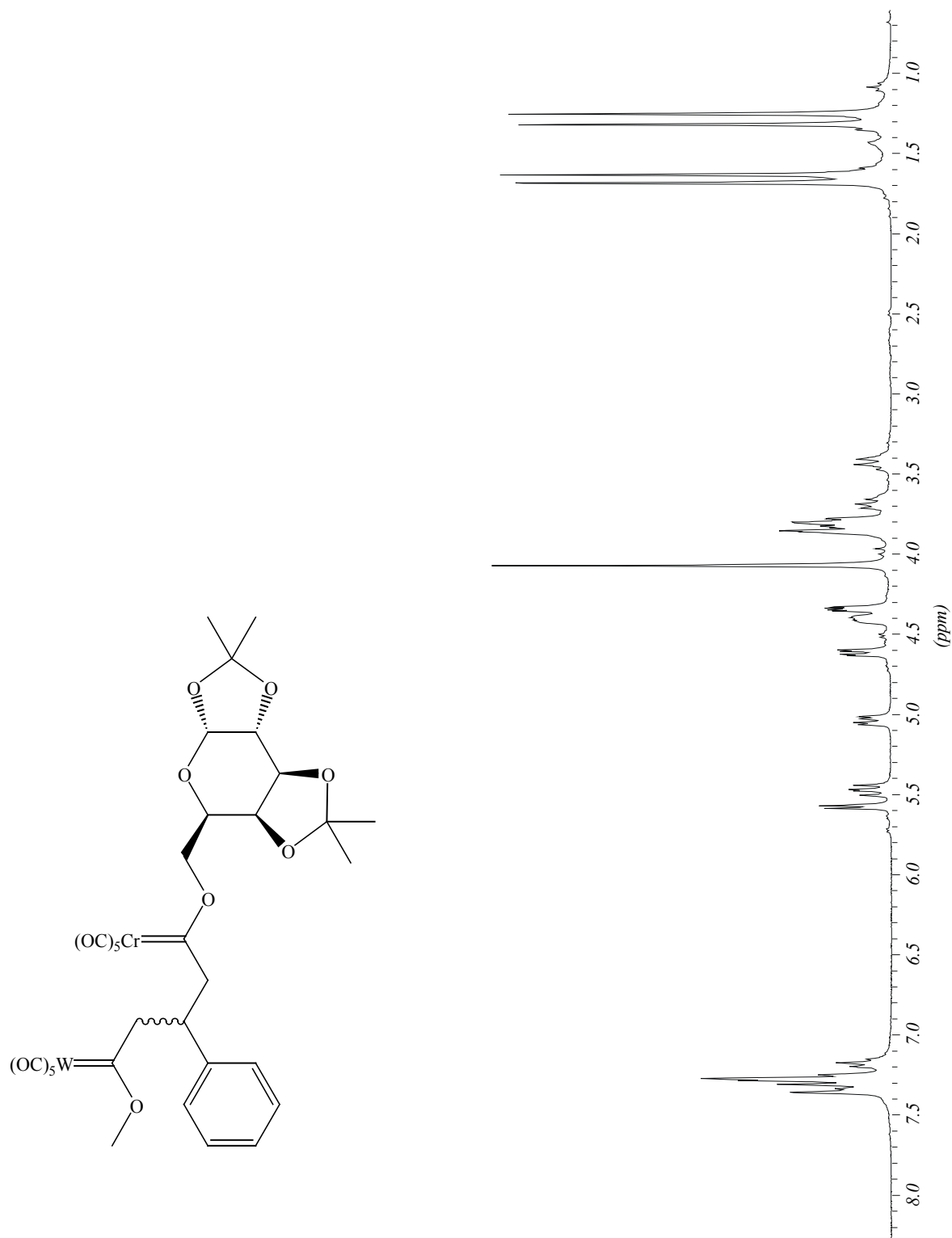
^{13}C -NMR, 75 MHz, C_6D_6

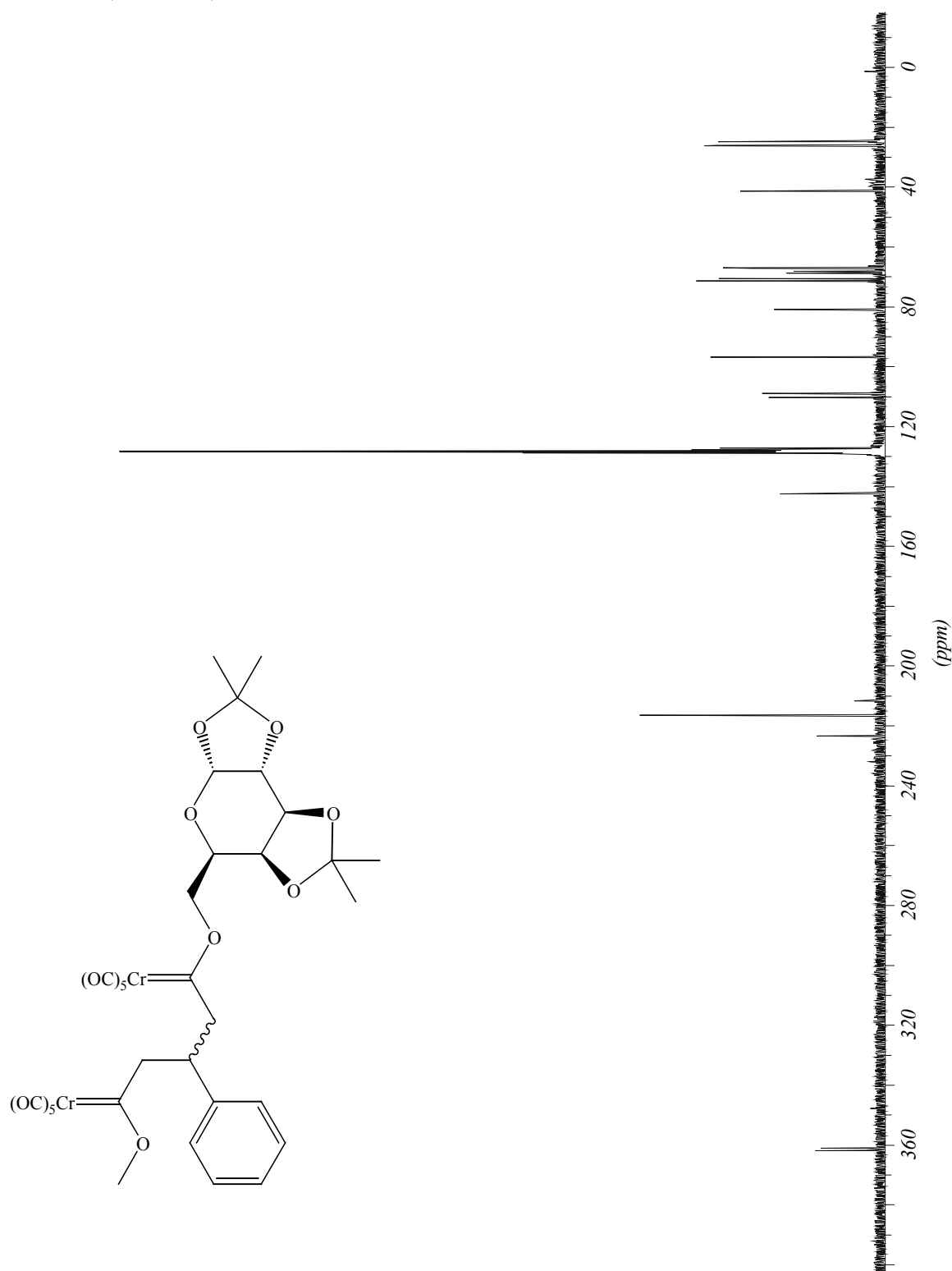


3.32.4 Decacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-5'-methoxy-3'-(*R,S*)-phenylpent-1',5'-bisyliden]-1'-chrom(0)-5'-wolfram(0) 41

Diastereomer 2

$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, C_6D_6

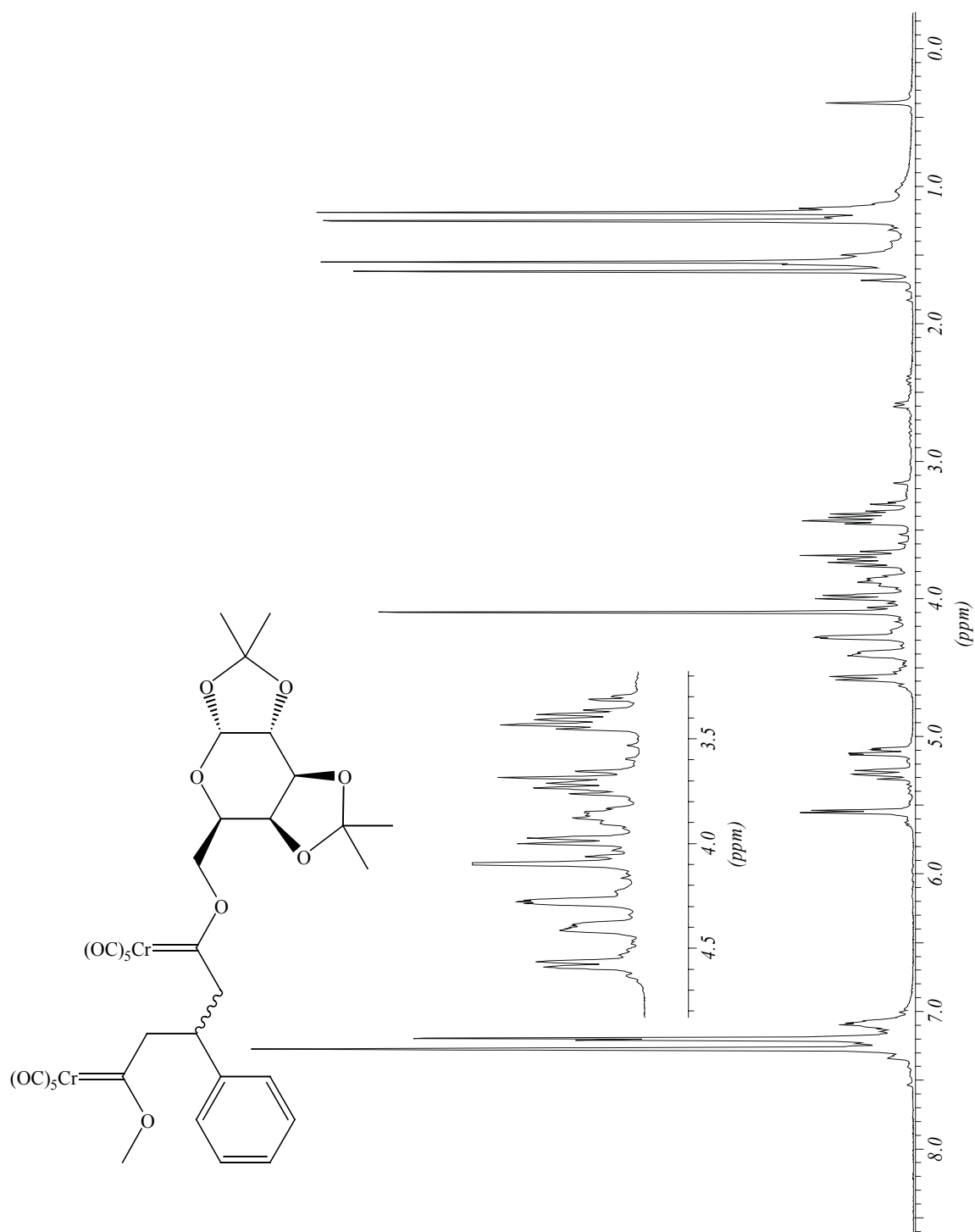


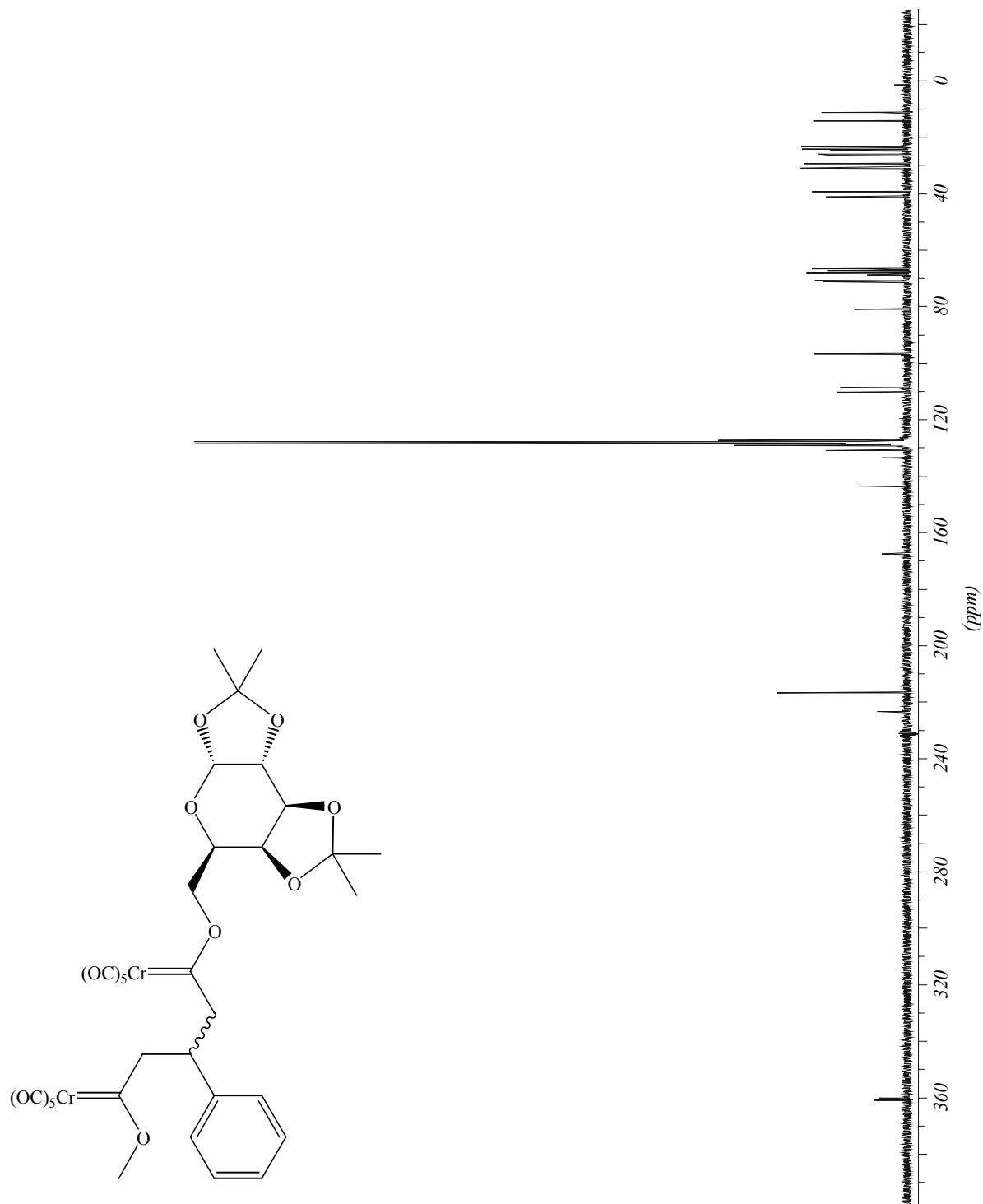
3.33.1 Decacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-5'-methoxy-3'(*R,S*)-phenylpent-1',5'-bisyliden]bischrom(0) 42Diastereomer 1 ^{13}C -NMR, 75 MHz, C_6D_6 

3.33.2 Decacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-5'-methoxy-3'-(*R,S*)-phenylpent-1',5'-bisyliden]bischrom(0) 42

Diastereomer 1

$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, C_6D_6

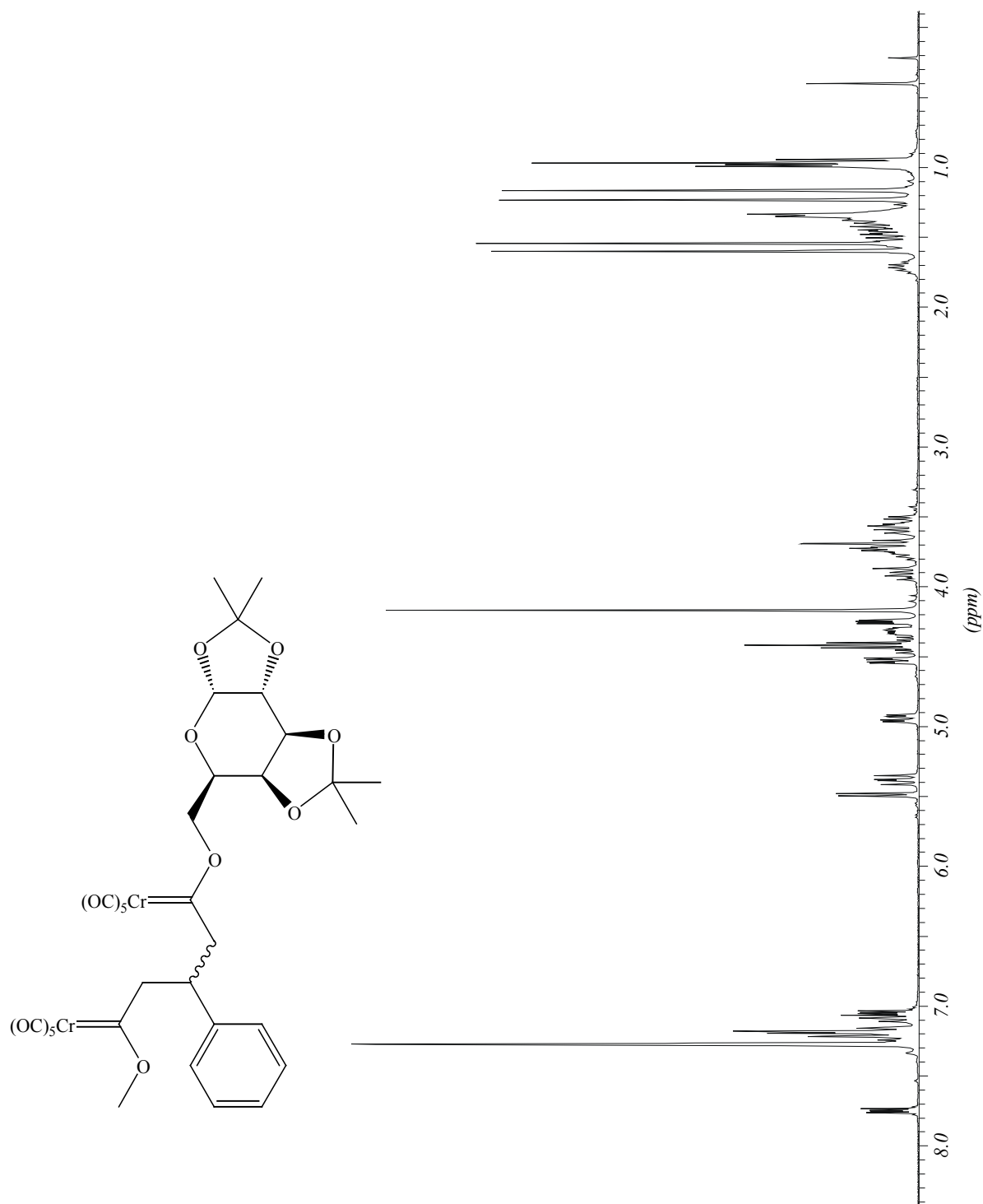


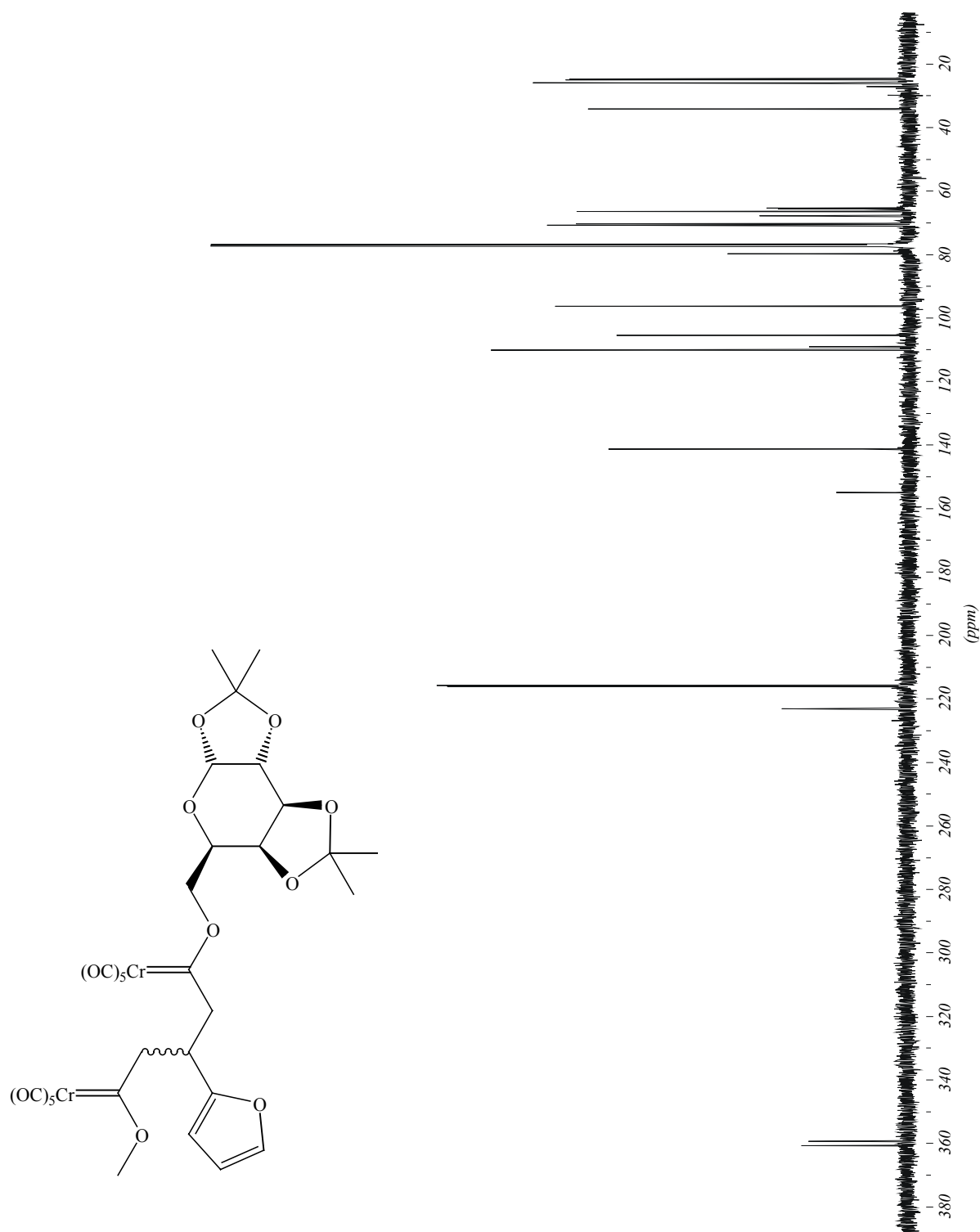
3.33.3 Decacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-5'-methoxy-3'(*R,S*)-phenylpent-1',5'-bisyliden]bischrom(0) 42Diastereomer 2 ^{13}C -NMR, 75 MHz, C_6D_6 

3.33.4 Decacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-5'-methoxy-3'(*R,S*)-phenylpent-1',5'-bisyliden]bischrom(0) 42

Diastereomer 2

$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, C_6D_6

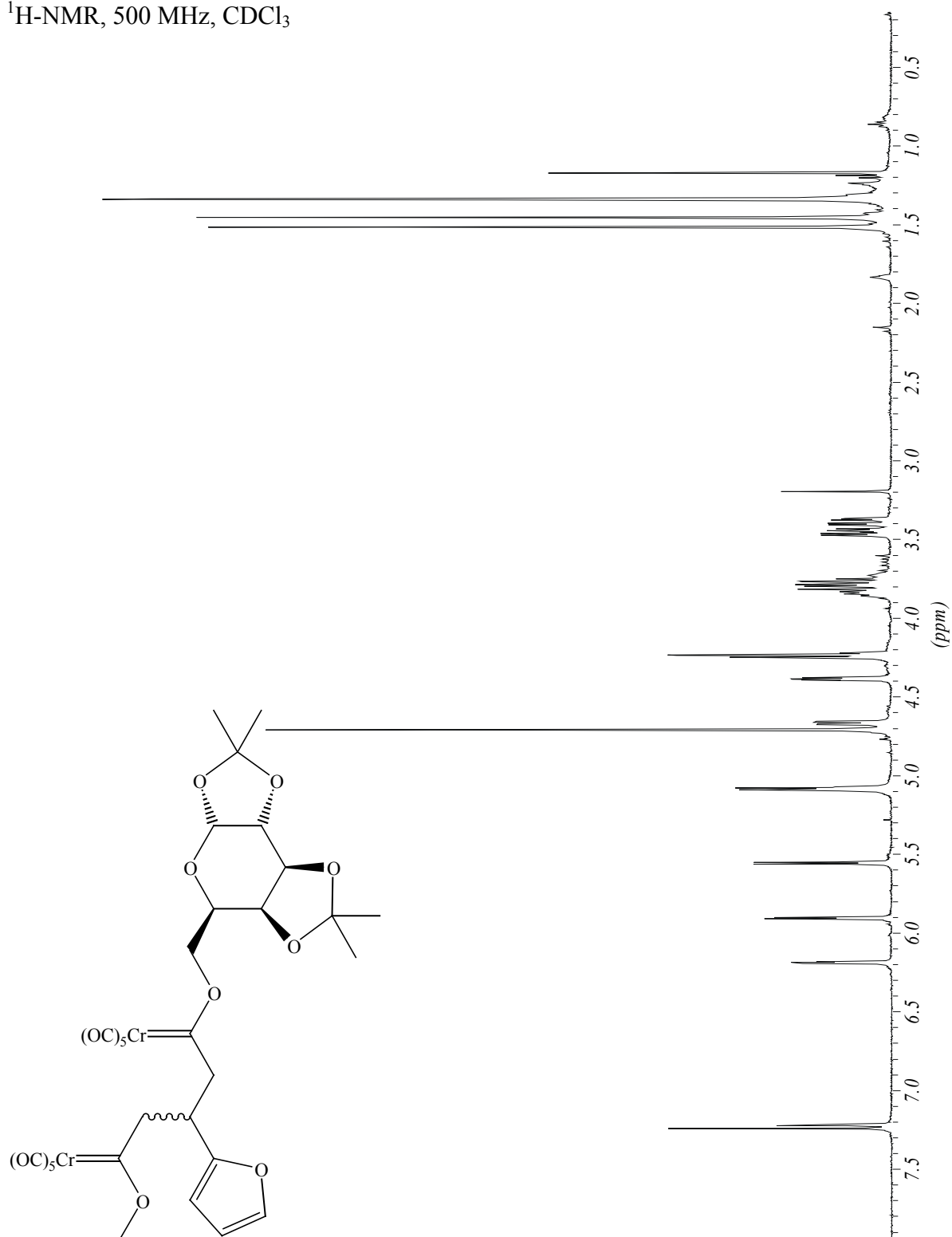


3.34.1 Decacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-5'-methoxy-3'(*R,S*)-(2''-furyl)-pent-1',5'-bisyliden]bischrom(0) 43Diastereomer 1 ^{13}C -NMR, 125 MHz, CDCl_3 

3.34.2 Decacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-5'-methoxy-3'-(*R,S*)-(2''-furyl)-pent-1',5'-bisyliden]bischrom(0) 43

Diastereomer 1

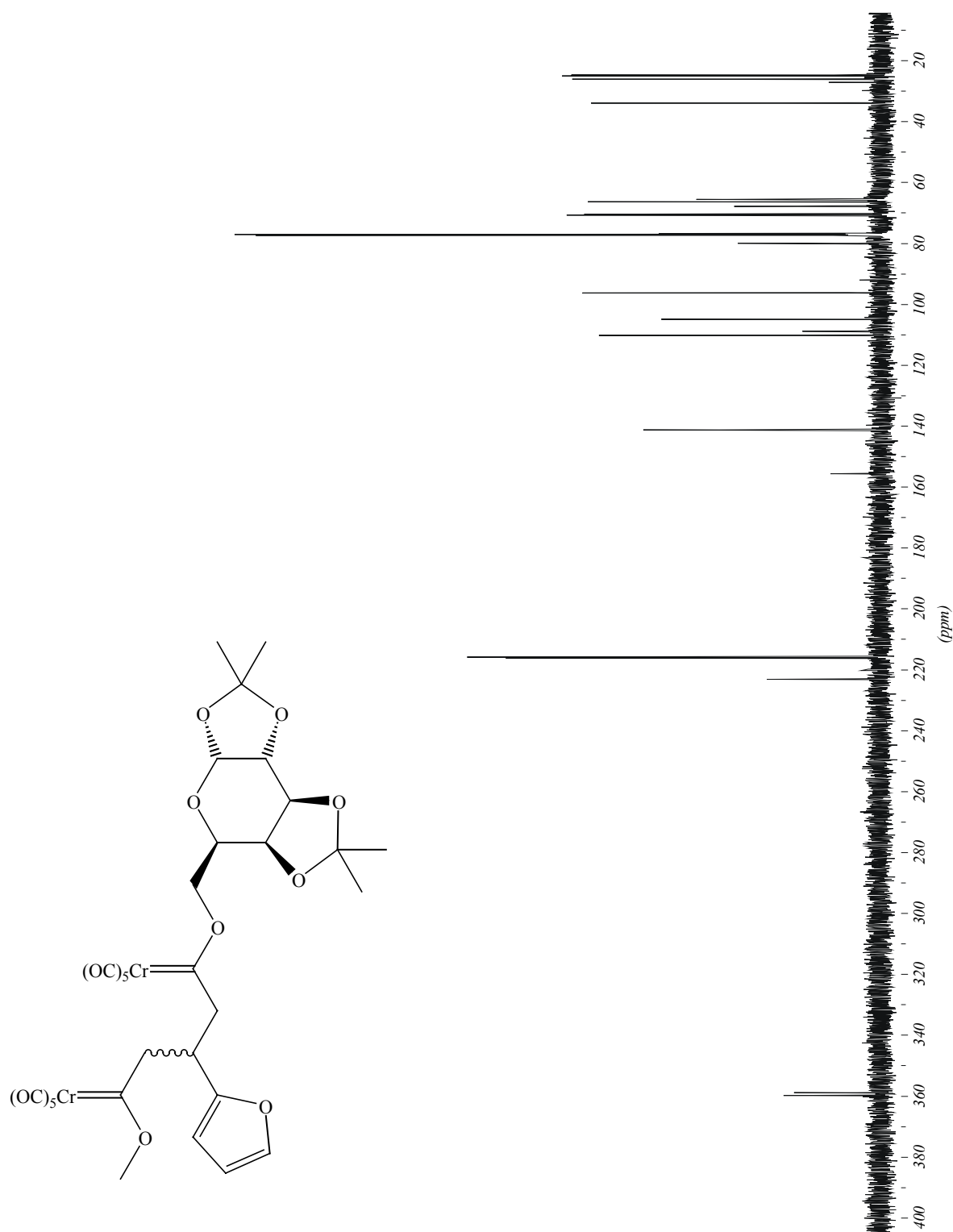
$^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, CDCl_3



3.34.3 Decacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-5'-methoxy-3'(*R,S*)-(2''-furyl)-pent-1',5'-bisyliden]bischrom(0) 43

Diastereomer 2

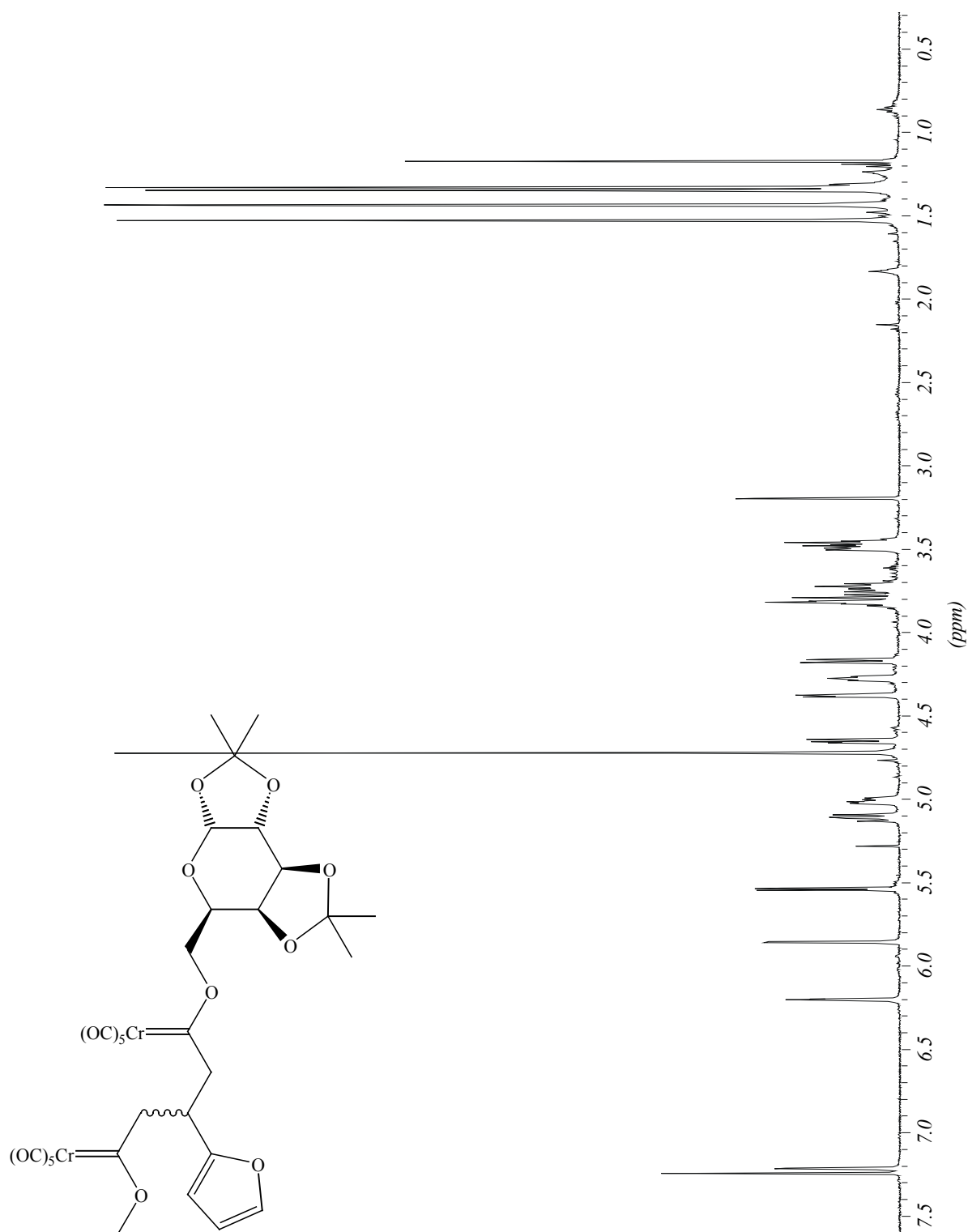
^{13}C -NMR, 125 MHz, CDCl_3



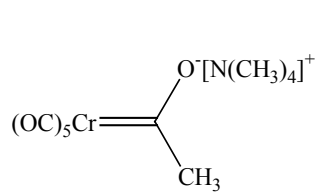
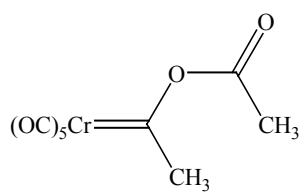
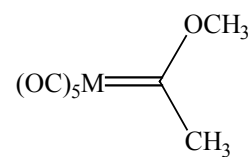
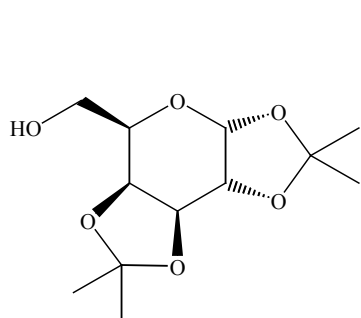
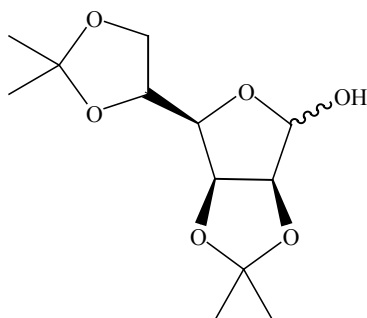
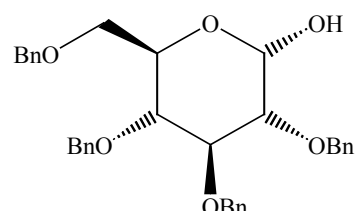
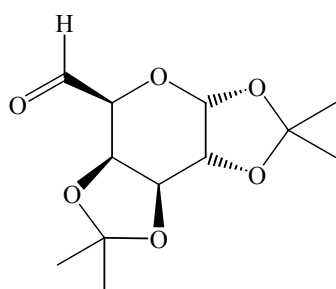
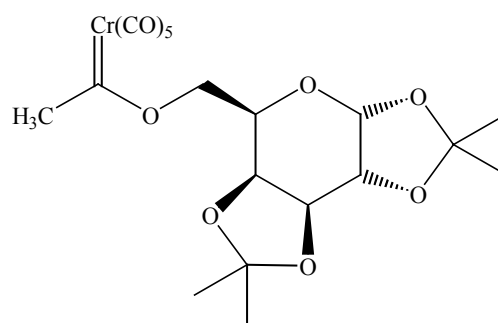
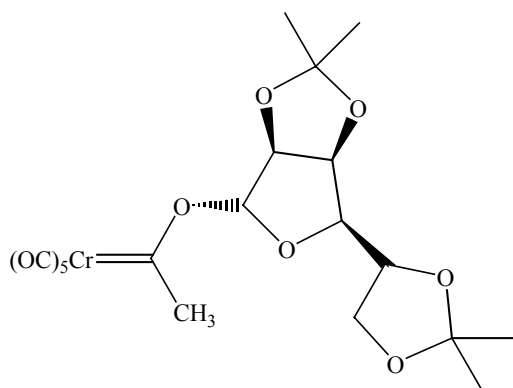
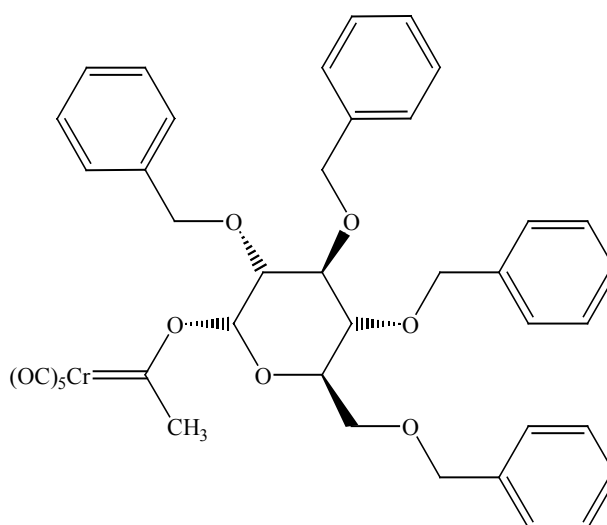
3.34.4 Decacarbonyl[1'-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosyloxy)-5'-methoxy-3'-(*R,S*)-(2'-furyl)-pent-1',5'-bisylden]bischrom(0) 43

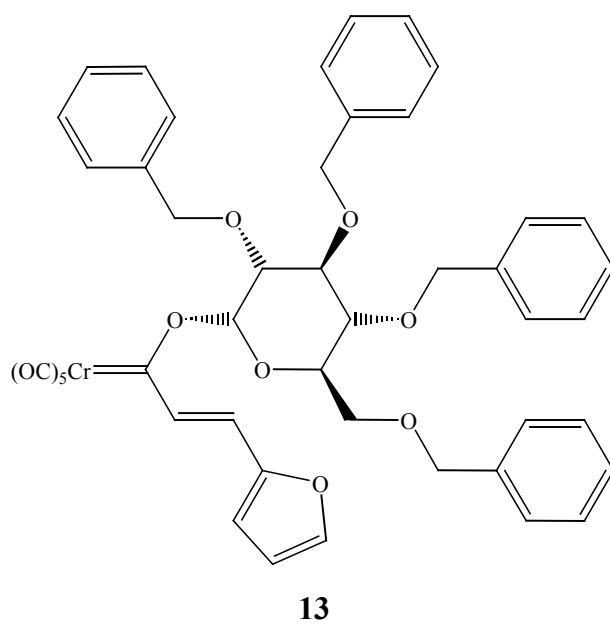
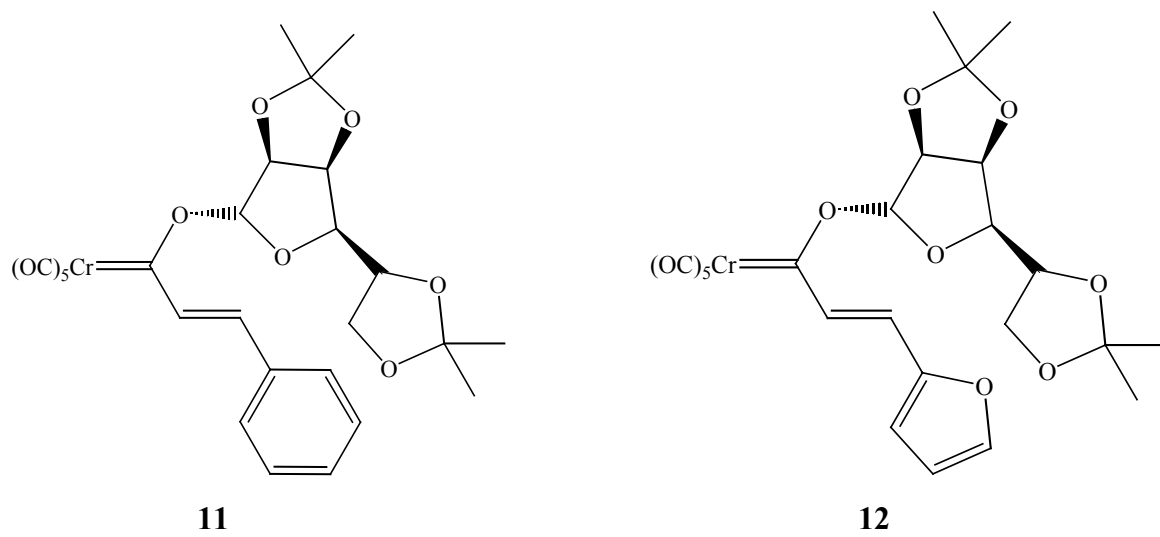
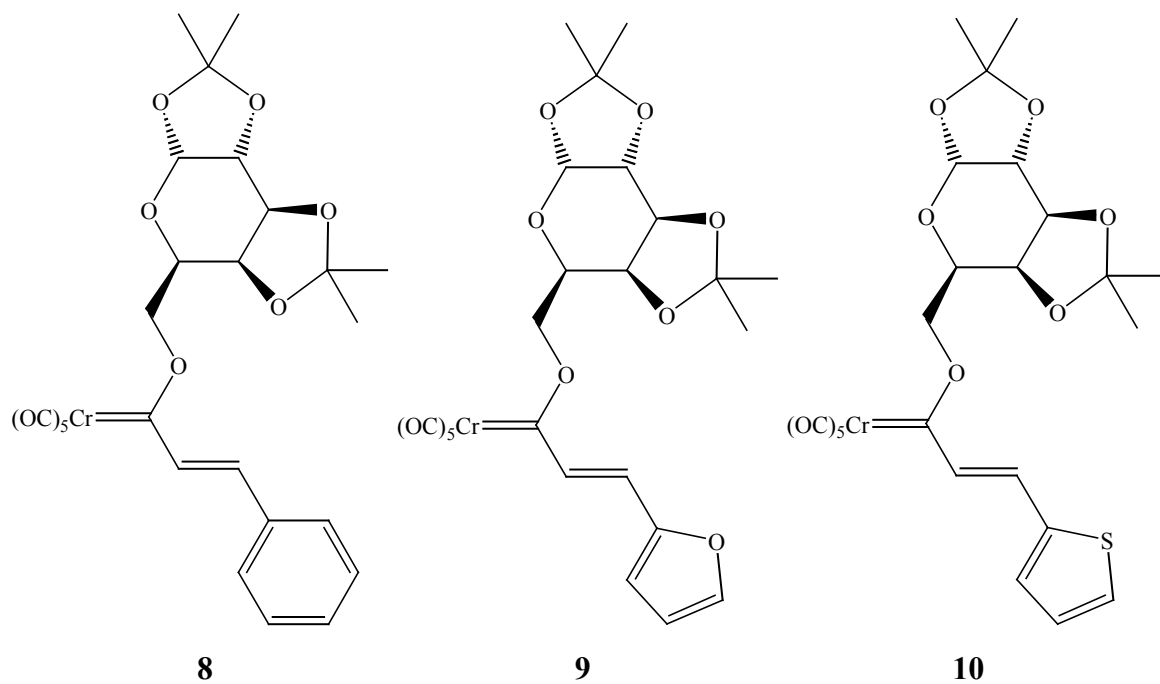
Diastereomer 2

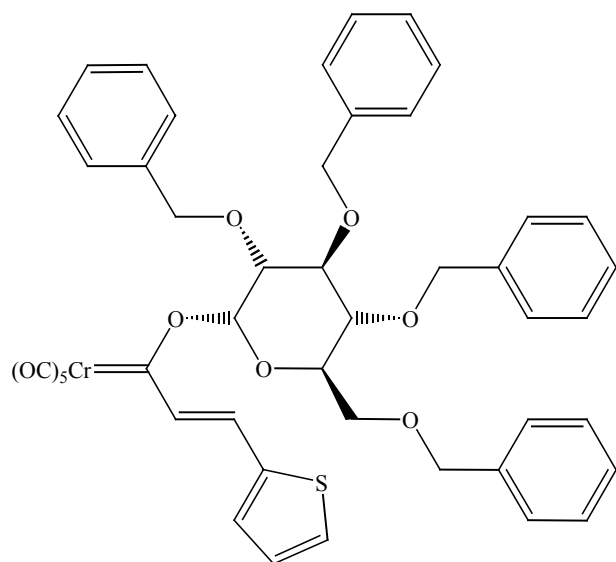
$^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, CDCl_3



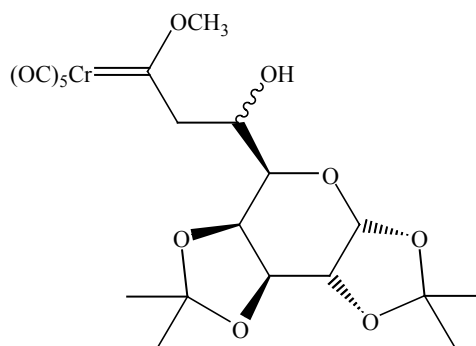
4. Liste der nummerierten Verbindungen

**1****1a**M = Cr **15**M = W **44****2****3****4****16****5****6****7**

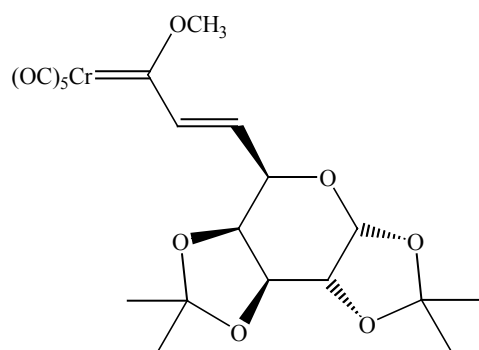




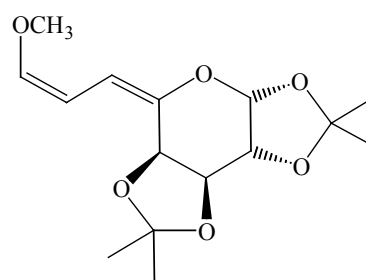
14



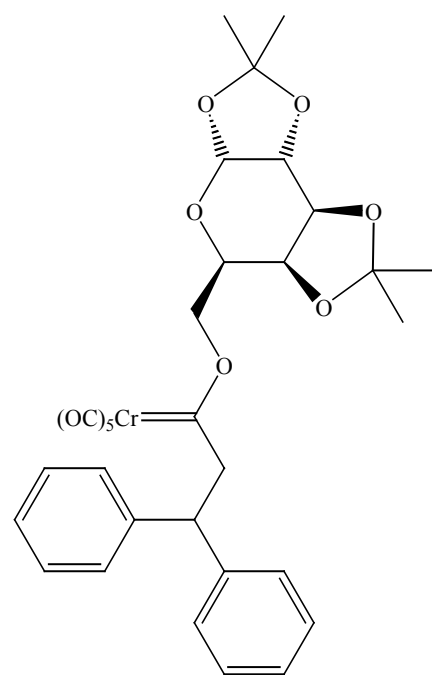
17



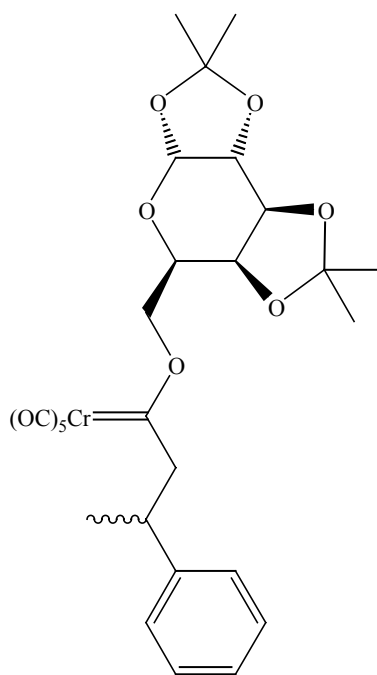
18



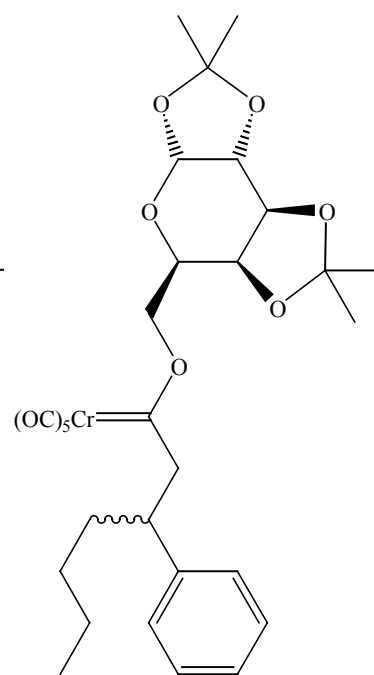
19



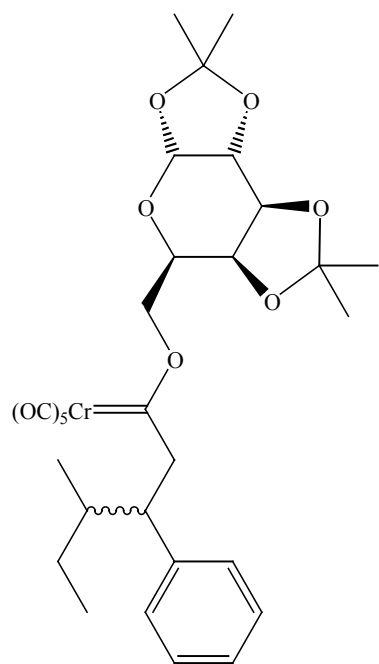
20



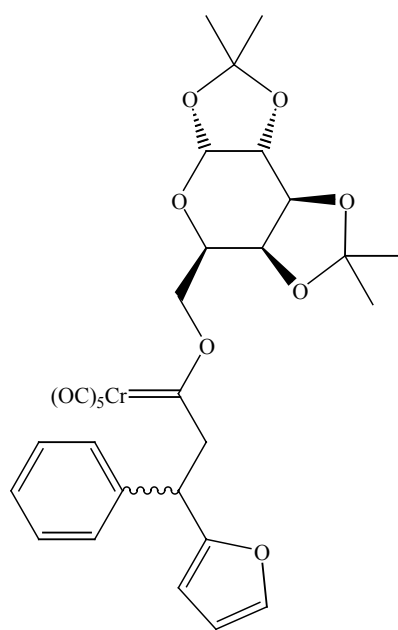
21



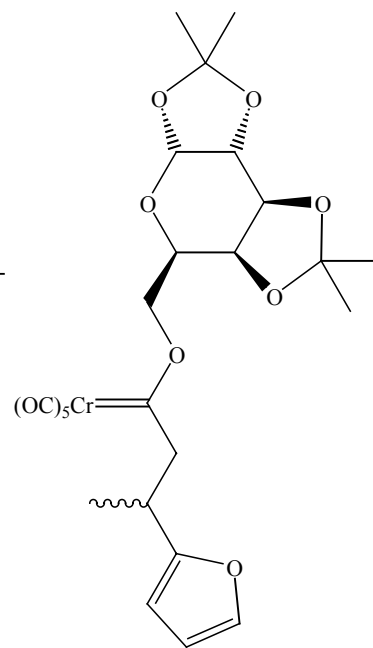
22



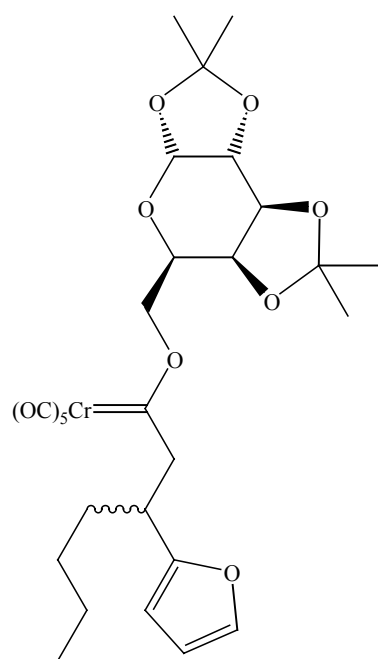
23



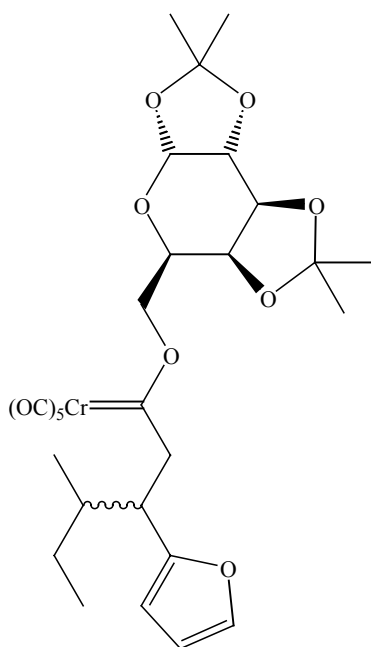
24



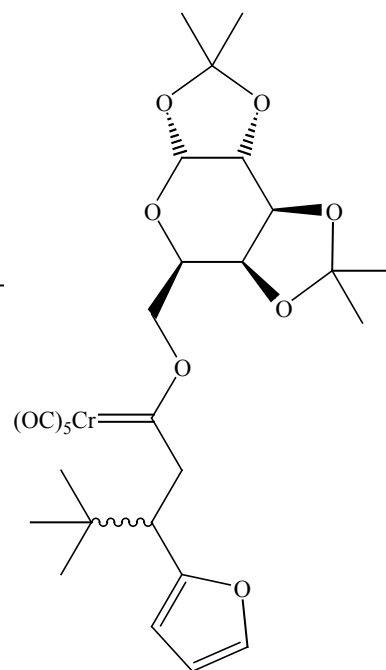
25



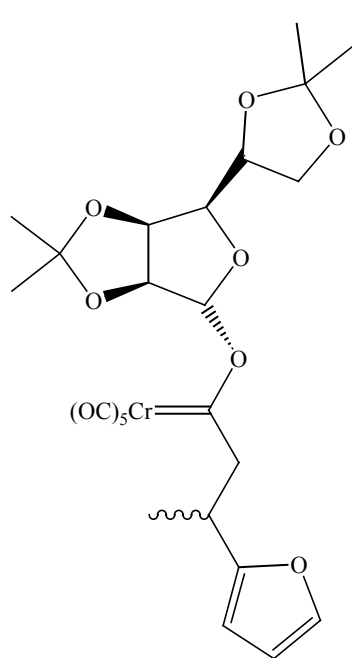
26



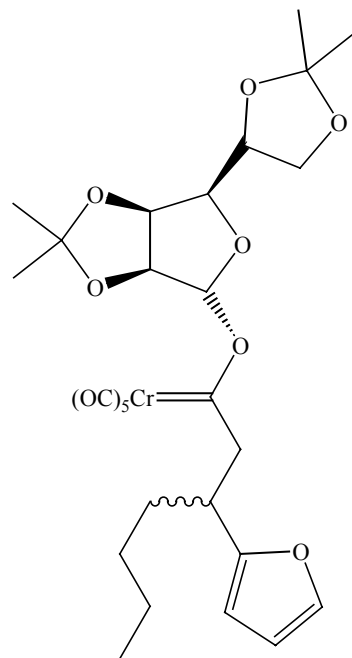
27



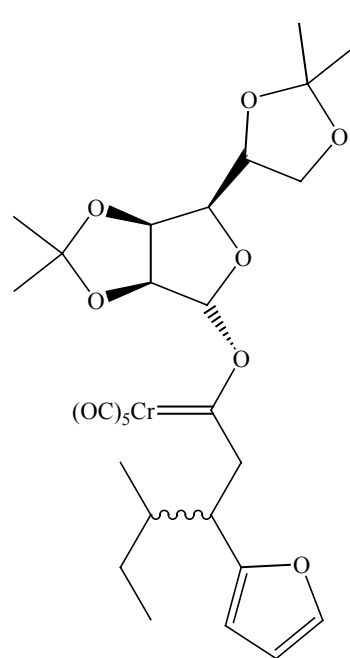
28



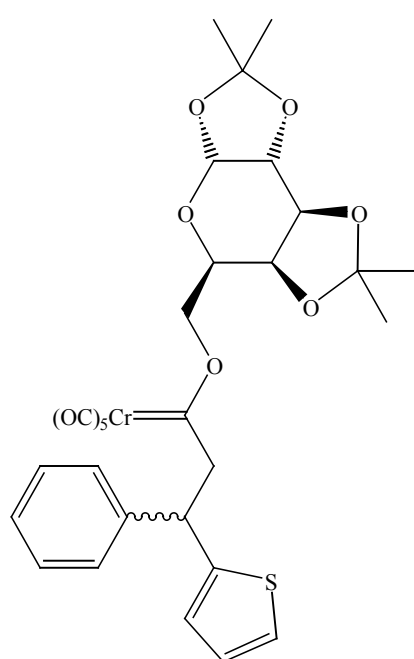
29



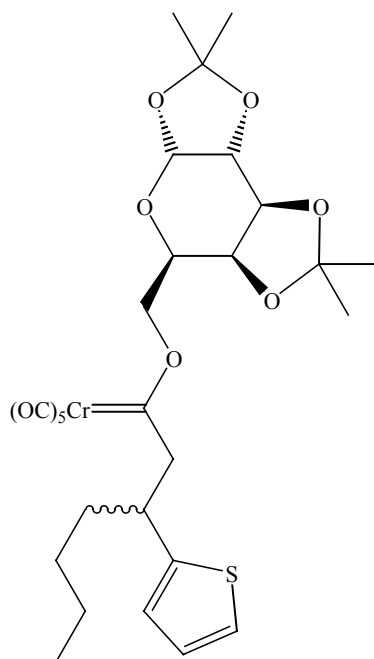
30



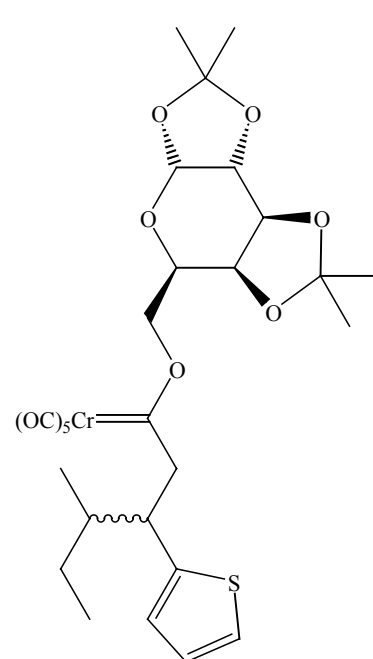
31



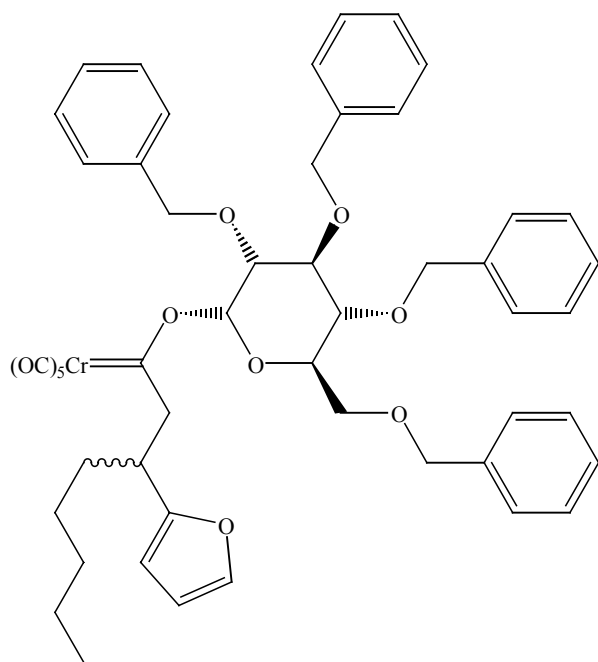
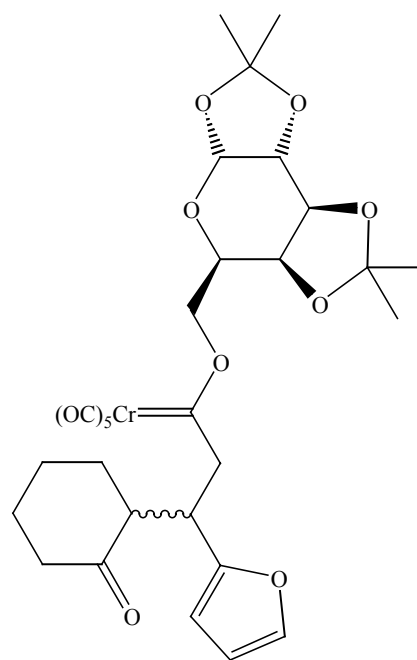
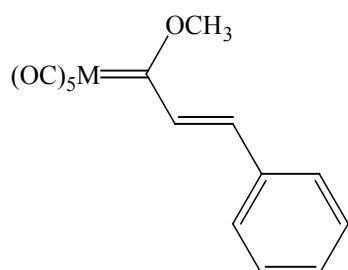
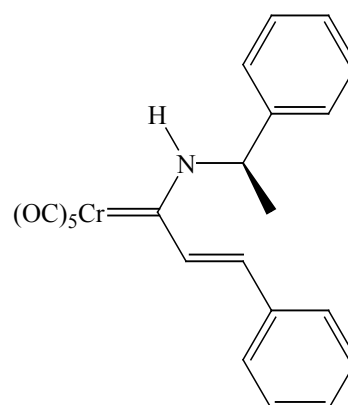
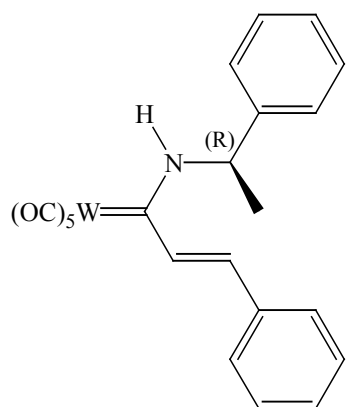
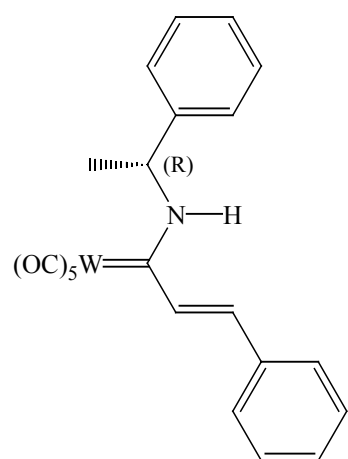
32

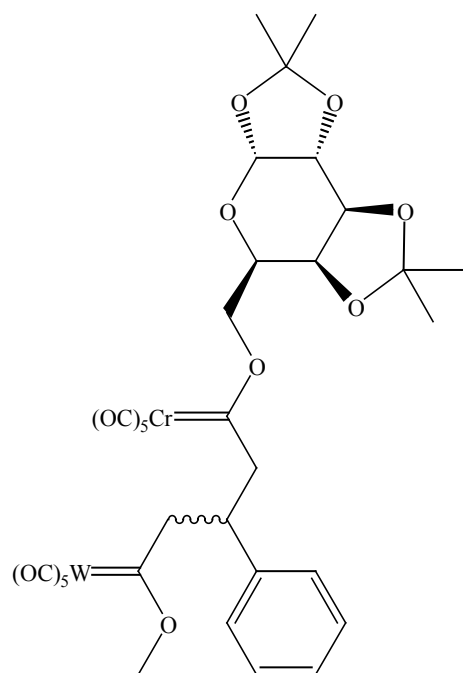


33

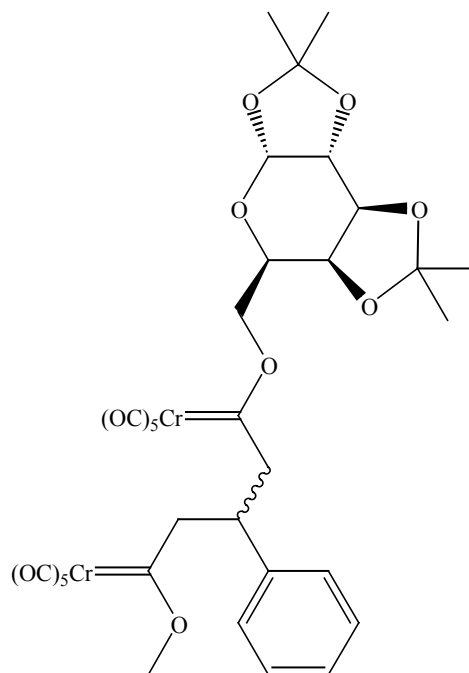


34

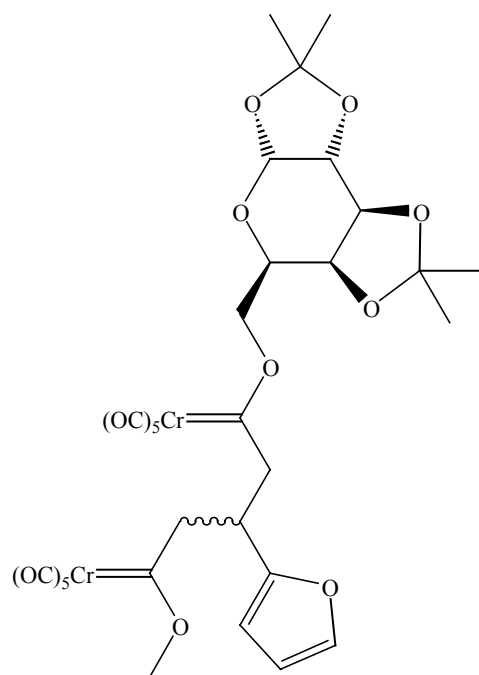
**35****36**M = Cr **37**M = W **38****39****40 a****40 b**



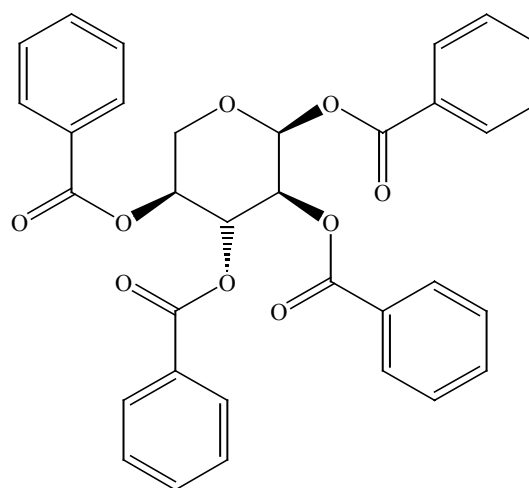
41



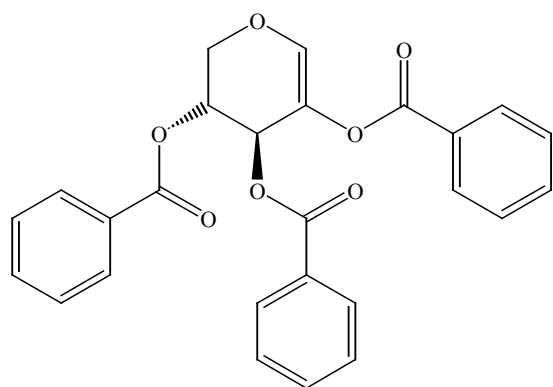
42



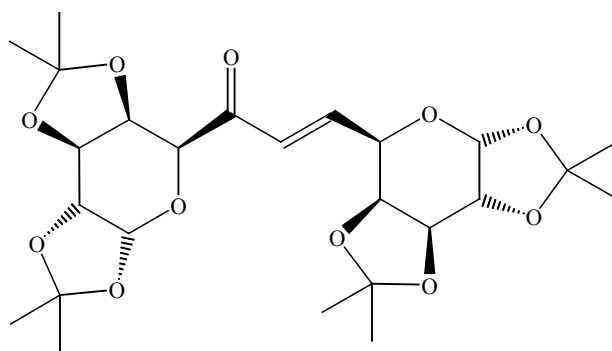
43



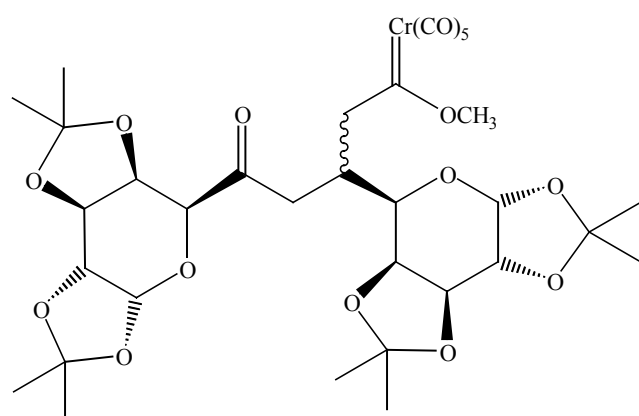
44



45



46



47