

# **Chrom-Carbenkomplexe von *D*-Glucal und *D*-Galactal:**

Darstellung, Benzanellierung und Cyclopropanierung

## **Dissertation**

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

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

**Frank Otto**

aus Merzig/Saar

Bonn im Januar 2005

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

- 1. Referent: Prof. Dr. Karl Heinz Dötz (erster Gutachter)
- 2. Referent: Prof. Dr. Fritz Vögtle (zweiter Gutachter)
- 3. Referent: Dr. Hans Mommsen (Nebenfach Physik)

Tag der Promotion:	1. Prüfung (Referent 3):	21.10.2005
	2. Prüfung (Referent 1 und Referent 2):	25.10.2005

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn  
[http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss\\_online](http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online) elektronisch publiziert.

# VORWORT

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1999 bis Januar 2005 unter der Leitung von Prof. Dr. K. H. Dötz am Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn angefertigt.

Prof. Dr. K. H. Dötz danke ich dafür, dass er mir durch die Bereitstellung eines äußerst interessanten Themas die Anfertigung dieser Dissertation erst ermöglicht hat. Die stets fruchtbaren Diskussionen mit ihm waren für meine Arbeit immer sehr inspirierend. Des Weiteren gilt mein Dank Prof. Dr. F. Vögtle für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Bei der Arbeit an dieser Promotionsschrift haben mir viele Menschen sehr geholfen. Ihnen allen möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank sagen. Erwähnen möchte ich meine Familie, ohne deren Energie dieses ganze Projekt nicht zustande gekommen wäre, Dr. Jochen Möllman und Dr. Gunnar Bühler, die mir beim Umgang mit dem PC zur Seite standen, Dr. Joachim Stendel, Daniel Möhring und, besonders, Dr. Ulf Ritgen, die das Manuskript kritisch durchgelesen haben. Eine gesonderte Erwähnung haben sich auch meine Kollegen Alex, Jockel, Oliver, Florian, Joachim, Romain, Benjamin, Martin, Andreas, Ephraim und Thomas verdient. Auch an die Ehemaligen Dr. Bernd Nieten, Dr. Christoph Jäkel, Dr. Jan Syltemeyer, Dr. Lothar Quast, Dr. Jürgen Wolf, Dr. Markus Klumpe, Dr. Daphne Paetsch, Dr. Edite Gomes, Dr. Steffen Mittenzwey, Dr. Wilm-Christian Haase, Dr. Phillip Tomuschat und (die zur Zeit hochschwangere) Dr. Corinna Atalay sei an dieser Stelle erinnert.

Ein herzliches Dankeschön auch meinen Weggefährten vom Kreuzbund, die mir in den letzten Jahren bei meiner seelischen und moralischen Entwicklung sehr geholfen haben.

Mein besonders tief empfundener Dank gilt jedoch meinen Lebensabschnittsgefährtinnen Gabi und Angelika sowie meinen Freunden und Freundinnen Jürgen Neisius, Markus Schmiehl, Marc Maes, Dr. Ulf Ritgen, Claus Schreiber und Kerstin Hartung für ihre ständige Unterstützung und Ermutigung.

Ich hoffe, mit dieser Dissertation dem Leser das nahebringen zu können, was für mich immer die treibende Kraft für die Beschäftigung mit den Naturwissenschaften war: Die Liebe zur Chemie.

---

## *Inhaltsverzeichnis*

<b>A. Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>B. Allgemeiner Teil .....</b>	<b>4</b>
<b>1. Übergangsmetall-Carbenkomplexe .....</b>	<b>4</b>
<b>1.1 Einteilung, Bindungsverhältnis und Aufbau von Carbenkomplexen .....</b>	<b>4</b>
<b>1.2 Darstellung und Reaktivität von Carbenkomplexen .....</b>	<b>6</b>
<b>1.3 Charakteristische Reaktionen von <i>Fischer</i>-Carbenkomplexen .....</b>	<b>10</b>
1.3.1 Reaktionen gesättigter <i>Fischer</i> -Carbenkomplexe .....	10
1.3.2 Reaktionen $\alpha,\beta$ -ungesättigter <i>Fischer</i> -Carbenkomplexe .....	13
1.3.3 Templatgesteuerte Reaktionen .....	14
<b>2. [3+2+1]-Benzanellierung .....</b>	<b>15</b>
<b>3. Cyclopropanierung mit <i>Fischer</i>-Carbenkomplexen .....</b>	<b>21</b>
<b>3.1 Mechanismus, Nebenreaktionen und Reaktionssteuerung .....</b>	<b>21</b>
<b>3.2 Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung .....</b>	<b>27</b>
<b>4. Kohlenhydrate .....</b>	<b>28</b>
<b>4.1 Klassifizierung, Eigenschaften und Reaktionen .....</b>	<b>28</b>
<b>4.2 Polyoxygenierte Chromane und zuckerderivatisierte Cyclopropane .....</b>	<b>34</b>
<b>5. Übergangsmetalle in der Kohlenhydratchemie .....</b>	<b>38</b>
<b>5.1 Überblick .....</b>	<b>38</b>
<b>5.2 Chrom-Carbenkomplexe .....</b>	<b>41</b>
<b>6. Bisherige Arbeiten und Zielsetzung .....</b>	<b>44</b>

<b>C. Spezieller Teil</b> .....	<b>47</b>
<b>1. Darstellung von <math>\alpha,\beta</math>-ungesättigten <i>D</i>-Glucal- und <i>D</i>-Galactal-Carbenkomplexen</b> .....	<b>47</b>
<b>1.1 Darstellung geschützter <i>D</i>-Glucalderivate</b> .....	<b>47</b>
1.1.1 Vorbemerkungen .....	47
1.1.2 Darstellung von <b>5</b> durch reduktive Eliminierung von Thiophenol aus per-Acetyl-geschützter 1-Thiophenyl- <i>D</i> -Glucose mit C <sub>8</sub> K .....	47
1.1.3 Direktes Schützen von <i>D</i> -Glucal als 4,6- <i>O</i> -Isopropylidenacetal .....	49
1.1.4 Per-TIPS-Schützen von <i>D</i> -Glucal .....	50
1.1.5 Konformation von <i>D</i> -Glucalderivaten in Lösung .....	51
<b>1.2 Darstellung des geschützten <i>D</i>-Galactalderivates <u>11</u></b> .....	<b>54</b>
<b>1.3 C-1-Stannylierung der Verbindungen <u>5</u>, <u>9</u> und <u>11</u></b> .....	<b>59</b>
<b>1.4 Darstellung und Charakterisierung von Verbindung <u>14</u></b> .....	<b>63</b>
<b>1.5 Darstellung der Carbenkomplexe <u>16</u>, <u>17</u>, <u>18</u> und <u>19</u></b> .....	<b>65</b>
1.5.1 Carbenkomplex <b>16</b> .....	65
1.5.2 Carbenkomplex <b>17</b> .....	66
1.5.3 Carbenkomplex <b>18</b> .....	69
1.5.4 Carbenkomplex <b>19</b> .....	69
<b>1.6 Massenspektrometrische Untersuchungen an Glycalderivaten und Nachweis von Verbindung <u>20</u></b> .....	<b>74</b>
<b>2. Benzanellierungen der Carbenkomplexe <u>16</u>, <u>17</u>, <u>18</u> und <u>19</u></b> .....	<b>76</b>
2.1 Benzanellierung von Carbenkomplex <b>16</b> mit 3-Hexin .....	76
2.2 Benzanellierung von Carbenkomplex <b>16</b> mit Tolan .....	81
2.3 Benzanellierung von Carbenkomplex <b>17</b> mit 3-Hexin .....	85
2.4 Benzanellierung von Carbenkomplex <b>18</b> mit 3-Hexin .....	89
2.5 Benzanellierung von Carbenkomplex <b>19</b> mit 3-Hexin .....	90
2.6 Diastereoselektivität und mechanistische Betrachtung .....	93
<b>3. Cyclopropanierungen mit den Carbenkomplexen <u>16</u>, <u>17</u> und <u>19</u></b> .....	<b>95</b>
3.1 Darstellung von Alken <b>7</b> .....	95
3.2 Cyclopropanierung von ( <i>E</i> )-Crotonsäuremethylester .....	96
3.2.1 Cyclopropanierung mit Carbenkomplex <b>16</b> .....	96
3.2.2 Cyclopropanierung mit Carbenkomplex <b>17</b> .....	102
3.2.3 Cyclopropanierung mit Carbenkomplex <b>19</b> .....	105
3.3 Cyclopropanierung von ( <i>E</i> )-Crotonsäureethylester mit Carbenkomplex <b>17</b> .....	108
3.4 Cyclopropanierung von Alken <b>7</b> .....	110
3.4.1 Cyclopropanierung mit Carbenkomplex <b>16</b> .....	110

---

3.4.2 Cyclopropanierung mit Carbenkomplex <b>17</b> .....	112
3.5 Cyclopropanierung von $\gamma$ -Crotonolacton mit Carbenkomplex <b>17</b> .....	113
<b><i>D. Zusammenfassung und Ausblick</i></b> .....	<b>116</b>
<b>1. Darstellung der Carbenkomplexe</b> .....	<b>116</b>
<b>2. Benzenellierung</b> .....	<b>118</b>
<b>3. Cyclopropanierung</b> .....	<b>122</b>
<b><i>E. Experimenteller Teil</i></b> .....	<b>125</b>
<b>1. Vorbemerkungen</b> .....	<b>125</b>
<b>1.1 Allgemeine Arbeitstechniken</b> .....	<b>125</b>
<b>1.2 Chromatographische Verfahren</b> .....	<b>125</b>
1.2.1 Säulenchromatographie .....	125
1.2.2 Dünnschichtchromatographie .....	125
1.2.3 <i>High-Performance-Liquid-Chromatographie</i> (HPLC) .....	126
<b>1.3 Analytik</b> .....	<b>126</b>
1.3.1 IR-Spektroskopie .....	126
1.3.2 NMR-Spektroskopie .....	126
1.3.3 Massenspektrometrie .....	127
1.3.4 Elementaranalyse .....	127
<b>2. Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen</b> .....	<b>127</b>
<b>2.1 Synthesen ausgehend von <math>\alpha</math>-D-Glucose und <math>\alpha</math>-D-Galactose</b> .....	<b>127</b>
2.1.1 1,2,3,4,6-Penta- <i>O</i> -acetyl- $\alpha$ -D-glucoopyranosid ( <b>1</b> ) .....	127
2.1.2 1-Thiophenyl-1,2,3,4-tetra- <i>O</i> -acetyl- $\beta$ -D-glucoopyranosid ( <b>2</b> ) .....	128
2.1.3 1-Thiophenyl- $\beta$ -D-glucoopyranosid ( <b>3</b> ) .....	129
2.1.4 1-Thiophenyl-2,3:4,6-di- <i>O</i> -isopropyliden- $\beta$ -D-glucoopyranosid ( <b>4</b> ) .....	130
2.1.5 1,5-Anhydro-2-desoxy-4,6- <i>O</i> -isopropyliden-3- <i>O</i> -triisopropylsilyl- <i>D</i> - <i>arabino</i> -hex-1-enitol ( <b>5</b> ) .....	131
2.1.6 1,2:3,4-Di- <i>O</i> -isopropyliden- $\alpha$ -D-galactose ( <b>6</b> ) .....	132
2.1.7 Crotonsäure(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- $\alpha$ -D-galactose)ester ( <b>7</b> ) .....	133

<b>2.2 Synthese C-1-stannylierter Zucker ausgehend von <i>D</i>-Glycalen</b> .....	<b>134</b>
<b>2.2.1</b> 1,5-Anhydro-2-desoxy-4,6- <i>O</i> -isopropyliden- <i>D</i> -arabino-hex-1-enitol ( <b>8</b> ) .....	134
<b>2.2.2</b> 1,5-Anhydro-2-desoxy-3,4,6-tri- <i>O</i> -triisopropylsilyl- <i>D</i> -arabino-hex-1-enitol ( <b>9</b> ) .....	135
<b>2.2.3</b> 1,5-Anhydro-2-desoxy-4,6- <i>O</i> -isopropyliden-3- <i>O</i> -triisopropylsilyl- <i>D</i> -arabino-hex-1-enitol ( <b>5</b> ) .....	136
<b>2.2.4</b> 1,5-Anhydro-2-desoxy-6- <i>O</i> -triisopropylsilyl- <i>D</i> -lyxo-hex-1-enitol ( <b>10</b> ) .....	136
<b>2.2.5</b> 1,5-Anhydro-3,4-di- <i>O</i> -( <i>tert.</i> -butyldimethylsilyl)-2-desoxy-6- <i>O</i> -triisopropylsilyl- <i>D</i> -lyxo-hex-1-enitol ( <b>11</b> ) .....	137
<b>2.2.6</b> 1,5-Anhydro-2-desoxy-3,4,6-tri- <i>O</i> -triisopropylsilyl-1-(tri- <i>n</i> -butylstannyl)- <i>D</i> -arabino-hex-1-enitol ( <b>12</b> ) .....	139
<b>2.2.7</b> 1,5-Anhydro-2-desoxy-4,6- <i>O</i> -isopropyliden-3- <i>O</i> -triisopropylsilyl-1-(tri- <i>n</i> -butylstannyl)- <i>D</i> -arabino-hex-1-enitol ( <b>13</b> ) .....	140
<b>2.2.8</b> 1,5-Anhydro-2-desoxy-3,4,6-tri- <i>O</i> -methyl-1-(tri- <i>n</i> -butylstannyl)- <i>D</i> -arabino-hex-1-enitol ( <b>14</b> ) .....	141
<b>2.2.9</b> 1,5-Anhydro-3,4-di- <i>O</i> -( <i>tert.</i> -butyldimethylsilyl)-2-desoxy-6- <i>O</i> -triisopropylsilyl-1-(tri- <i>n</i> -butylstannyl)- <i>D</i> -lyxo-hex-1-enitol ( <b>15</b> ) .....	142
<b>2.3 Synthese der Carbenkomplexe <u>16</u>, <u>17</u>, <u>18</u> und <u>19</u></b> .....	<b>144</b>
<b>2.3.1</b> Pentacarbonyl[2-desoxy-3,4,6-tri- <i>O</i> -triisopropylsilyl- <i>D</i> -arabino-hex-1-enopyranosyl(methoxy)carben]chrom(0) ( <b>16</b> ) .....	144
<b>2.3.2</b> Pentacarbonyl[2-desoxy-4,6- <i>O</i> -isopropyliden-3- <i>O</i> -triisopropylsilyl- <i>D</i> -arabino-hex-1-enopyranosyl(methoxy)carben]chrom(0) ( <b>17</b> ) .....	145
<b>2.3.3</b> Pentacarbonyl[2-desoxy-3,4,6-tri- <i>O</i> -methyl- <i>D</i> -arabino-hex-1-enopyranosyl(methoxy)carben]chrom(0) ( <b>18</b> ) .....	146
<b>2.3.4</b> Pentacarbonyl[2-desoxy-3,4-di( <i>tert.</i> -butyl-dimethylsilyl)-6- <i>O</i> -triisopropylsilyl- <i>D</i> -lyxo-hex-1-enopyranosyl(methoxy)carben]chrom(0) ( <b>19</b> ) .....	147
<b>2.4 1,2-Di(1',5'-anhydro-2'-desoxy-4',6'-<i>O</i>-isopropyliden-3'-<i>O</i>-triisopropylsilyl-<i>D</i>-arabino-hex-1'-enitol)ethen (<u>20</u>) durch Dimerisierung von <u>17</u></b> .....	<b>148</b>
<b>2.5 Benzanellierung der Carbenkomplexe <u>16</u>, <u>17</u>, <u>18</u> und <u>19</u></b> .....	<b>148</b>
<b>2.5.1</b> Benzanellierung von Carbenkomplex <b>16</b> mit 3-Hexin .....	148
<b>2.5.1.1</b> Tricarbonyl{4a-8a- $\eta^6$ -[6,7-diethyl-5-hydroxy-8-methoxy-(2 <i>R</i> )-triisopropylsilyloxymethyl-(3 <i>S</i> ,4 <i>R</i> )-bis(triisopropylsilyloxy)chroman]}chrom(0) ( <b>21</b> ) .....	149
<b>2.5.1.2</b> 6,7-Diethyl-5-hydroxy-8-methoxy-(2 <i>R</i> )-triisopropylsilyloxymethyl-(3 <i>S</i> ,4 <i>R</i> )-bis(triisopropylsilyloxy)chroman ( <b>22</b> ) .....	149
<b>2.5.2</b> Benzanellierung von Carbenkomplex <b>16</b> mit Tolan .....	150

2.5.2.1	Tricarbonyl{4a-8a- $\eta^6$ -[6,7-diphenyl-5-hydroxy-8-methoxy-(2 <i>R</i> )-triisopropylsilyloxymethyl-(3 <i>S</i> ,4 <i>R</i> )-bis(triisopropylsilyloxy)chroman]}chrom(0) ( <b>23</b> )	150
2.5.2.2	Tricarbonyl{11-16- $\eta^6$ -[6,7-diphenyl-5-hydroxy-8-methoxy-(2 <i>R</i> )-triisopropylsilyloxymethyl-(3 <i>S</i> ,4 <i>R</i> )-bis(triisopropylsilyloxy)chroman]}chrom(0) ( <b>24</b> )	151
2.5.2.3	6,7-Diphenyl-5-hydroxy-8-methoxy-(2 <i>R</i> )-triisopropylsilyloxymethyl-(3 <i>S</i> ,4 <i>R</i> )-bis(triisopropylsilyloxy)chroman ( <b>25</b> )	152
2.5.3	Benzanellierung von Carbenkomplex <b>17</b> mit 3-Hexin	152
2.5.3.1	Tricarbonyl{4a-8a- $\eta^6$ -[6,7-diethyl-5-hydroxy-8-methoxy-(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> )-(buta-3',3'-dimethyl-2',4'- <i>O</i> -1',4'-diyl)-(4 <i>R</i> )-(triisopropylsilyloxy)chroman]}chrom(0) ( <b>26a</b> , <b>26b</b> )	153
2.5.3.2	6,7-Diethyl-5-hydroxy-8-methoxy-(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> )-buta-3',3'-dimethyl-2',4'- <i>O</i> -1',4'-diyl-(4 <i>R</i> )-(triisopropylsilyloxy)chroman ( <b>27</b> )	154
2.5.4	Benzanellierung von Carbenkomplex <b>18</b> mit 3-Hexin: Tricarbonyl{4a-8a- $\eta^6$ -[6,7-diethyl-5-hydroxy-8-methoxy-(2 <i>R</i> )-methoxymethyl-(3 <i>S</i> ,4 <i>R</i> )-bis(methoxy)chroman]}chrom(0) ( <b>28</b> )	154
2.5.5	Benzanellierung von Carbenkomplex <b>19</b> mit 3-Hexin: Tricarbonyl{4a-8a- $\eta^6$ -[6,7-diethyl-5-hydroxy-8-methoxy-(2 <i>R</i> )-triisopropylsilyloxymethyl-(3 <i>R</i> ,4 <i>R</i> )-bis( <i>tert.</i> -butyldimethylsilyloxy)chroman]}chrom(0) ( <b>29</b> )	155
2.6	Cyclopropanierungen mit Carbenkomplexe <b>16</b> , <b>17</b> und <b>19</b>	156
2.6.1	Cyclopropanierungen von ( <i>E</i> )-Crotonsäuremethylester	156
2.6.1.1	1,5-Anhydro-1-(7-methoxy-8,9- <i>trans</i> -8-methoxycarboxyl-9-methylcyclopropyl)-2-desoxy-3,4,6-tri- <i>O</i> -triisopropylsilyl- <i>D</i> -arabino-hex-1-enitol ( <b>30a</b> , <b>30b</b> , <b>30c</b> , <b>30d</b> )	156
2.6.1.2	1,5-Anhydro-1-(7-methoxy-8,9- <i>trans</i> -8-methoxycarboxyl-9-methylcyclopropyl)-2-desoxy-4,6- <i>O</i> -isopropyliden-3- <i>O</i> -triisopropylsilyl- <i>D</i> -arabino-hex-1-enitol ( <b>31a</b> , <b>31b</b> , <b>31c</b> , <b>31d</b> )	158
2.6.1.3	1,5-Anhydro-3,4-di- <i>O</i> -( <i>tert.</i> -butyldimethylsilyl)-1-(7-methoxy-8,9- <i>trans</i> -8-methoxycarboxyl-9-methylcyclopropyl)-2-desoxy- <i>D</i> -lyxo-hex-1-enitol ( <b>32a</b> , <b>32b</b> , <b>32c</b> , <b>32d</b> )	160
2.6.2	Cyclopropanierung von Crotonsäureethylester mit Carbenkomplex <b>17</b> : 1,5-Anhydro-1-(8,9- <i>trans</i> -8-ethoxycarboxyl-7-methoxy-9-methylcyclopropyl)-2-desoxy-4,6- <i>O</i> -isopropyliden-3- <i>O</i> -triisopropylsilyl- <i>D</i> -arabino-hex-1-enitol ( <b>33a</b> , <b>33b</b> )	161
2.6.3	Cyclopropanierungen von Alken <b>7</b>	163



2.6.3.1	1,5-Anhydro-1-(8,9- <i>trans</i> -8-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- $\alpha$ - <i>D</i> -galactopyranosyl)carboxyl-7-methoxy-9-methyl)cyclopropyl-2-desoxy-3,4,6-tri- <i>O</i> -triisopropylsilyl- <i>D</i> -arabino-hex-1-enitol ( <b>34</b> ) .....	163
2.6.3.2	1,5-Anhydro-1-(8,9- <i>trans</i> -8-(1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- $\alpha$ - <i>D</i> -galactopyranosyl)carboxyl-7-methoxy-9-methyl)cyclopropyl)-2-desoxy-4,6- <i>O</i> -isopropyliden-3- <i>O</i> -triisopropylsilyl- <i>D</i> -arabino-hex-1-enitol ( <b>35</b> ) .....	164
2.6.4	Cyclopropanierung von $\gamma$ -Crotonolacton mit Carbenkomplex <b>17</b> : 1,5-Anhydro-2-desoxy-1-(7-methoxy-12- <i>O</i> -[3.1.0]-hexan-11-onyl)-4,6- <i>O</i> -isopropyliden-3- <i>O</i> -triisopropylsilyl- <i>D</i> -arabino-hex-1-enitol ( <b>36a</b> , <b>36b</b> ) .....	164

## F. Anhang

<b>Anhang A:</b>	<b>Röntgenstrukturanalysen</b> .....	<b>166</b>
<b>A-1:</b>	Pentacarbonyl[2-desoxy-4,6- <i>O</i> -isopropyliden-3- <i>O</i> -triisopropylsilyl- <i>D</i> -arabino-hex-1-enopyranosyl(methoxy)carben]chrom(0) ( <b>17</b> ) .....	166
<b>A-2:</b>	Tricarbonyl{4a-8a- $\eta^6$ -[6,7-diethyl-5-hydroxy-8-methoxy-(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> )-(buta-3',3'-dimethyl-2',4'- <i>O</i> -1',4'-diyl)-(4 <i>R</i> )-(triisopropylsilyloxy)chroman]}-chrom(0) ( <b>26a</b> ) .....	172
<b>Anhang B:</b>	<b>Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen</b> .....	<b>181</b>
<b>Anhang C:</b>	<b>Liste der literaturbekannten Verbindungen</b> .....	<b>183</b>
<b>Anhang D:</b>	<b>Liste der nummerierten Verbindungen</b> .....	<b>184</b>
<b>Anhang E:</b>	<b>Ausgewählte Kernresonanzspektren</b> .....	<b>187</b>
<b>E-1:</b>	$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von Verbindung <b>16</b> in $\text{CDCl}_3$ .....	187
<b>E-2:</b>	$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ von Verbindung <b>16</b> in $\text{CDCl}_3$ .....	188
<b>E-3:</b>	$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von Verbindung <b>17</b> in $\text{CDCl}_3$ .....	189
<b>E-4:</b>	$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ von Verbindung <b>17</b> in $\text{CDCl}_3$ .....	190
<b>E-5:</b>	$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ von Verbindung <b>18</b> in $\text{CDCl}_3$ .....	191
<b>E-6:</b>	$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von Verbindung <b>19</b> bei 243 K in $d_8$ -Toluen .....	192
<b>E-7:</b>	$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ von Verbindung <b>19</b> bei 243 K in $d_8$ -Toluen .....	193
<b>E-8:</b>	$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von Verbindung <b>21</b> in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .....	194
<b>E-9:</b>	$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ von Verbindung <b>21</b> in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .....	195

---

<b>E-10:</b>	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>22</b> in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .....	196
<b>E-11:</b>	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>22</b> in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .....	197
<b>E-12:</b>	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>23</b> (neben Verbindung <b>25</b> ) in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .....	198
<b>E-13:</b>	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>23</b> (neben Tolan) in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .....	199
<b>E-14:</b>	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>24</b> (neben Verbindung <b>25</b> ) in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .....	200
<b>E-15:</b>	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>24</b> (neben Verbindung <b>25</b> ) in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .....	201
<b>E-16:</b>	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>25</b> in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .....	202
<b>E-17:</b>	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>25</b> in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .....	203
<b>E-18:</b>	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>26a</b> in $\text{CDCl}_3$ .....	204
<b>E-19:</b>	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>26a</b> in $\text{CDCl}_3$ .....	205
<b>E-20:</b>	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>27</b> in $\text{CDCl}_3$ .....	206
<b>E-21:</b>	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>27</b> in $\text{CDCl}_3$ .....	207
<b>E-22:</b>	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eines Gemisches aus Verbindung <b>26a</b> , <b>26b</b> und <b>27</b> in $\text{CDCl}_3$ .....	208
<b>E-23:</b>	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eines Gemisches aus Verbindung <b>26a</b> , <b>26b</b> und <b>27</b> in $\text{CDCl}_3$ .....	210
<b>E-24:</b>	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>29</b> bei Raumtemperatur in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .....	212
<b>E-25:</b>	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>29</b> bei Raumtemperatur in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .....	213
<b>E-26:</b>	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>30a</b> und <b>30b</b> in $\text{CDCl}_3$ .....	214
<b>E-27:</b>	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>30a</b> und <b>30b</b> in $\text{CDCl}_3$ .....	216
<b>E-28:</b>	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>30c</b> und <b>30d</b> in $\text{CDCl}_3$ .....	217
<b>E-29:</b>	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>30c</b> und <b>30d</b> in $\text{CDCl}_3$ .....	219
<b>E-30:</b>	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>31a</b> in $d_6$ -Benzen .....	220
<b>E-31:</b>	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>31a</b> in $d_6$ -Benzen .....	222
<b>E-32:</b>	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>31b</b> in $d_6$ -Benzen .....	223
<b>E-33:</b>	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>31b</b> in $d_6$ -Benzen .....	224
<b>E-34:</b>	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>31c</b> und <b>31d</b> in $d_6$ -Benzen .....	225
<b>E-35:</b>	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>31c</b> und <b>31d</b> in $d_6$ -Benzen .....	227
<b>E-36:</b>	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>32a</b> und <b>32b</b> bei 358 K in $d_8$ -Toluen .....	228
<b>E-37:</b>	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>32a</b> und <b>32b</b> bei 358 K in $d_8$ -Toluen .....	229
<b>E-38:</b>	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>32c</b> und <b>32d</b> bei 358 K in $d_8$ -Toluen .....	230
<b>E-39:</b>	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>32c</b> und <b>32d</b> bei 358 K in $d_8$ -Toluen .....	231
<b>E-40:</b>	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>33a</b> in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .....	232
<b>E-41:</b>	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>33a</b> in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .....	233
<b>E-42:</b>	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>33b</b> neben eines weiteren in Spuren vorhandenen Isomers in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .....	234
<b>E-43:</b>	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>33b</b> in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .....	237
<b>E-44:</b>	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>36a</b> und <b>36b</b> in $\text{CDCl}_3$ .....	238
<b>E-45:</b>	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>36a</b> und <b>36b</b> in $\text{CDCl}_3$ .....	239

---

## A. EINLEITUNG

Neben der Biologie und der Physik ist die Chemie die dritte große naturwissenschaftliche Disziplin. Im Verlauf der letzten Jahrzehnte hat sie sich, parallel zu den Fortschritten in den Bereichen Datenverarbeitung und Verfahrenstechnik, zu einer bedeutenden volks- und betriebswirtschaftlichen Größe entwickelt. Entsprechend groß ist das Interesse daran, fundierte Kenntnisse über die Möglichkeiten von Stoffumwandlungen mit dem Ziel der Veredelung sowie von Reaktionsmechanismen zu gewinnen und eine breit gefächerte Palette an Chemikalien und Reaktionswegen zur Verfügung zu haben. Hierzu hat sich die Chemie in verschiedene Teilbereiche wie etwa der Naturstoff- oder Totalsynthese,<sup>1</sup> der supramolekularen Chemie,<sup>2</sup> der metallorganischen Chemie<sup>3</sup> oder der Kohlenhydratchemie<sup>4</sup> aufgeteilt.

Die große Anzahl von Metallen, die in verschiedenen Oxidationsstufen auftreten, und, damit verbunden, die Skala der Atom- bzw. Ionenradien, die verschiedenen Möglichkeiten der zur Koordination von Atomen oder Molekülen verfügbaren Orbitale hinsichtlich ihrer Geometrie, ihres jeweiligen energetischen Niveaus und ihres Besetzungszustandes sowie die immer größer werdende Auswahl an sterisch und elektronisch für den jeweiligen Verwendungszweck optimierten Liganden, haben die metallorganische Chemie zu einem eigenständigen Forschungszweig im Rahmen der Chemie heranreifen lassen. Die wichtigsten Anwendungsbereiche finden sich bei der Gestaltung von katalytisch und/oder stereoselektiv verlaufenden Synthesen an Metallzentren als Templat mit maßgeschneiderten Liganden zur räumlichen Strukturierung der Koordinationssphäre.<sup>3</sup> Gewürdigt wurde dies unter anderem 2001 durch die Vergabe des *Nobel-Preises* in Chemie an *W. S. Knowles* und *R. Noyori* für ihre Arbeiten auf dem Gebiet der enantioselektiven katalytischen Hydrierung sowie an *K. B. Sharpless* für die Entwicklung metallorganischer Katalysatoren zur enantioselektiven Oxidation.<sup>5</sup>

So ist es nicht verwunderlich, dass sich metallorganische Reaktionen bei der industriellen Produktion von Feinchemikalien in verschiedenen Bereichen etablieren konnten. Als wichtige

---

<sup>1</sup> Vergleiche dazu etwa: K. C. Nicolaou, *Classics in Total Synthesis*, VCH, Weinheim **1992**.

<sup>2</sup> Vergleiche dazu etwa: F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, B. G. Teubner, Stuttgart **1992**.

<sup>3</sup> Vergleiche dazu etwa: a) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA **1987**; b) C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, B. G. Teubner, Stuttgart **1993**; c) L. S. Hegedus, *Organische Chemie mit Übergangsmetallen*, VCH, Weinheim **1995**.

<sup>4</sup> Vergleiche dazu etwa: J. Lehmann, H. G. Redlich, *Kohlenhydrate – Chemie und Biologie*, 2. neubearbeitete und erweiterte Auflage, VCH, Weinheim **1996**.

<sup>5</sup> Für Details siehe folgende Nobelvorträge: a) W. S. Knowles, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2096; b) R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108; c) K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2126.

Beispiele sind hier die Polymerisation von Ethylen bzw. Propylen mit den klassischen Titan-<sup>6</sup> oder den moderneren Metallocenkatalysatoren,<sup>7</sup> der *Monsanto*-Prozess,<sup>8</sup> die Mentholsynthese<sup>9</sup> oder das *Wacker*-Verfahren zu nennen.<sup>10</sup> Aus dem Laboralltag sind Übergangsmetallvermittelte Templatreaktionen wie die *Pauson-Khand*-Reaktion<sup>11</sup> oder die Benzanellierung von Carbenkomplexen,<sup>12</sup> die Kupplungsreaktionen nach *Stille*,<sup>13</sup> *Suzuki*<sup>14</sup> oder *Heck*,<sup>15</sup> sowie die C-C-Verknüpfungen nach *McMurry*<sup>16</sup> oder durch Olefinmetathese<sup>17</sup> ebenfalls nicht mehr wegzudenken.

Zur Synthese immer anspruchsvollerer Zielmoleküle ist die Entwicklung immer speziellerer Synthesestrategien notwendig. Dennoch ist interdisziplinäres Denken oft der Schlüssel zu einer erfolgreichen Synthese.

Von Bedeutung für den metallorganisch arbeitenden Chemiker ist der „Chiral Pool“, der auf natürlichem Weg entstandene chirale Moleküle als Auxiliar für asymmetrische Synthesen zur Verfügung stellt. Eine besonders umfangreiche Klasse chiraler Naturstoffe ist die der Kohlenhydrate. Es wurde sogar der Begriff *Glycoscience*<sup>18</sup> geprägt, um die enorme Bedeutung von Zuckermolekülen für Kommunikationsprozesse auf zellulärer Ebene bei Prozessen wie Entzündungen<sup>19</sup>, HIV-Infektionen<sup>20</sup> oder der Erkennung von Blutgruppen<sup>21</sup> zu

<sup>6</sup> a) G. Ziegler, E. Holzmann, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541; b) G. Natter, *Sci. Am.* **1961**, 205, 33.

<sup>7</sup> H.-H. Brinzinger, D. Fischer, R. Mühlhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255.

<sup>8</sup> a) D. Forster, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, 17, 255; b) W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 106.

<sup>9</sup> K. Tani, P. Yamagata, S. Akutabaga, H. Kumbayashi, T. Taketomi, R. Noyori, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5200.

<sup>10</sup> P. W. M. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, P. Dierkes, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2741.

<sup>11</sup> a) D. C. Billington, P. L. Pauson, *Organometallics* **1982**, 1, 1560; b) N. E. Schore, *Org. React.* **1991**, 40, 1.

<sup>12</sup> Siehe hierzu Kapitel **B-2** und **C-2**.

<sup>13</sup> a) J. K. Stille, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 1771; b) T. N. Mitchell, *Synthesis* **1992**, 803.

<sup>14</sup> a) A. Suzuki, *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 178; b) A. Suzuki, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 1749; c) A. Suzuki, *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 629.

<sup>15</sup> R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5518; b) R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London **1985**; c) A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2473.

<sup>16</sup> a) J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1513; b) A. Fürstner, B. Bogdanovic, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2582.

<sup>17</sup> a) J. S. Moore in *Comprehensive Organomet. Chem. II*, Vol. 12, Pergamon Press, Oxford **1995**, 1209; b) M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2124; c) R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, 54, 4413.

<sup>18</sup> Siehe auch: a) A. Fernández-Mayoralas, W.-D. Fessner, U. Gambert, M. von Itzstein, T. Kappes, V. Křen, S. Oscarson, M. Petersen, B. Sauerbrei, J. Thiem, R. J. Thomson, H. Waldmann, M. T. Zanetti, T. Ziegler in *Glycoscience – Synthesis of Oligosaccharides and Glycoconjugates* (Hrsg.: H. Driguez, J. Thiem), *Top. Curr. Chem.* **1997**, 186, 1–239; b) J. M. Beau, P. Boullanger, A. de Raadt, H. Driguez, M. Ebner, C. W. Eckhart, T. Gallagher, I. Lundt, F. Nicotra, R. Roy, R. V. Stick in *Glycoscience – Synthesis of Substrate Analogs and Mimetics* (Hrsg.: H. Driguez, J. Thiem), *Top. Curr. Chem.* **1997**, 187, 1–321.

<sup>19</sup> R. P. McEver, K. L. Moore, R. D. Cummings, *J. Biol. Chem.* **1995**, 270, 11025.

<sup>20</sup> E. DeClercq, *Pure Appl. Chem.* **1998**, 3, 567.

beschreiben. Die Kombination von Zuckerchemie und metallorganischer Chemie birgt somit Vorteile für beiden Seiten: Die Zuckerchemie profitiert durch die vielseitigen Synthesemethoden des Metallorganikers zur Darstellung neuer Verbindungsklassen mit bioaktivem Potential, die Metallorganik erhält im Gegenzug neue chirale Auxiliare zur Verfeinerung der stereoselektiven Synthesereaktionen.

Im Grenzgebiet zwischen Biochemie und metallorganischer Chemie ist vor einiger Zeit der Begriff „biometallorganische Chemie“, vor allem im Zusammenhang mit Aminosäuren und Peptiden, geprägt worden.<sup>22</sup> Zur Zusammenführung der Metallorganik mit den synthetischen Möglichkeiten der Kohlenhydratchemie sind bislang jedoch nur sehr wenige Ansätze veröffentlicht worden.<sup>23</sup>

In der folgenden Arbeit sollen die eigenen Ergebnisse auf einem Teilgebiet der präparativen metallorganischen Zuckerchemie vorgestellt werden.

---

<sup>21</sup> J. B. Lowe in *The Molecular Basis of Blood Diseases* (Hrsg.: G. Stamatoyannopoulos, A. W. Nienhuis, P. W. Majerus, H. Varmus), Saunders, Philadelphia **1987**, 293.

<sup>22</sup> K. Severin, R. Bergs, W. Beck, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1722. Zur Symposienreihe ISBOMC (*International Symposium on Bio-Organometallic Chemistry*) siehe: a) *J. Organomet. Chem.* (Hrsg.: R. D. Adams), Elsevier, Amsterdam, London, New York, Oxford, Paris, Shannon, Tokyo **2003**, *668*, 1-144 zum Symposium 2002 in Paris und b) *J. Organomet. Chem.* (Hrsg.: R. D. Adams), Elsevier, Amsterdam, Boston, Jena, London, New York, Oxford, Paris, Philadelphia, San Diego, St. Louis **2004**, *689*, 4653-4876 zum Symposium 2004 in Zürich.

<sup>23</sup> Siehe hierzu: Kapitel **B-5** und **C**.

---

## B. ALLGEMEINER TEIL

### 1. Übergangsmetall-Carbenkomplexe

Die erste Synthese eines Übergangsmetall-Carbenkomplexes gelang *Fischer* und *Maasböl* 1964.<sup>24</sup> Kennzeichnend für diese Verbindungsklasse ist eine formale Doppelbindung zwischen dem Metallatom und dem Kohlenstoffatom. Betrachtet man diese Bindung unter dem Gesichtspunkt der Donor/Akzeptor-Wechselwirkungen als koordinativ, so kommt dem Kohlenstoffatom ein freies Elektronenpaar zu; es wird als das „Carbenkohlenstoffatom“ bezeichnet. Dieses ist trigonal-planar substituiert, die Hybridisierung kann in etwa mit  $sp^2$  beschrieben werden. Aufgrund der großen Bandbreite organischer Verbindungen, die ein solches Carbenkohlenstoffatom enthalten können, und der großen Anzahl an Koordinationsmöglichkeiten der verschiedenen in Frage kommenden Übergangsmetallatome oder -ionen handelt es sich bei den Metall-Carbenkomplexen um eine äußerst umfangreiche Verbindungsklasse mit großem Einfluss auf die moderne präparative organische Chemie.<sup>25</sup> Als Bezeichnung für Übergangsmetall-Alkylidenkomplexe soll in dieser Arbeit der anschaulichere Begriff „Carbenkomplex“ verwendet werden.

#### 1.1 Einteilung, Bindungsverhältnis und Aufbau von Carbenkomplexen

Grundsätzlich unterscheidet man zwei Arten von Carbenkomplexen: Die Verbindungen des *Schrock*-Typs<sup>26</sup> mit einem nucleophilen Carbenkohlenstoffatom und die des *Fischer*-Typs<sup>27</sup>, bei denen das Carbenkohlenstoffatom als elektrophil anzusehen ist (**Abb. B-1**).

---

<sup>24</sup> E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 645.

<sup>25</sup> Für Reviews und Buchbeiträge siehe etwa: a) K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 573; b) S. W. Kirtley in *Comprehensive Organometallic Chemistry: The Synthesis, Reactions and Structures of Organometallic Compounds*, Vol. 3 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford **1984**, 783; c) W. D. Wulff in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol 5 (Hrsg.: M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, Oxford **1991**, 1065; d) J. Barluenga, *Pure Appl. Chem.* **1991**, 68, 543; e) L. S. Hegedus, *Tetrahedron* **1997**, 53, 4105; f) R. Aumann, H. Nienaber, *Adv. Organomet. Chem.* **1997**, 41, 163; g) F. Zaragoza-Dörwald, *Metal Carbenes in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim **1999**; h) R. Aumann, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 17; i) A. de Meijere, H. Schirmer, M. Duetsch, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4124; j) M. A. Sierra, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3591; k) M. Gómez-Gallego, M. J. Mancheño, P. Ramírez, C. Piñar, M. A. Sierra, *Tetrahedron* **2000**, 56, 4893; l) K. H. Dötz, H. C. Jahr in *Carbene Chemistry – From Fleeting Intermediates to Powerful Reagents* (Hrsg.: G. Bertrand), Fontis Media- Marcel Dekker, Lausanne-New York **2002**, 1231.

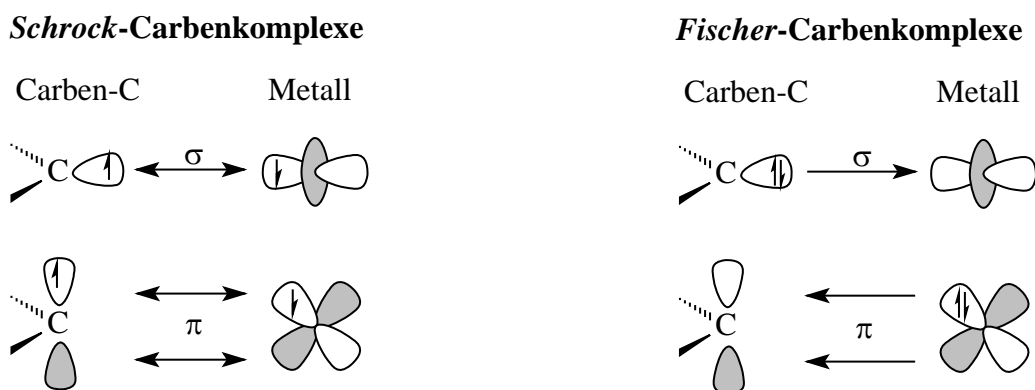
<sup>26</sup> a) S. J. McLain, C. D. Wood, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3915; b) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 98.

<sup>27</sup> E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 651.



**Abb. B-1:** Beispiel für Carbenkomplexe des *Schrock*- und des *Fischer*-Typs.

Charakteristisch für *Schrock*-Carbenkomplexe ist ein „frühes Übergangsmetall“ (3., 4. und 5. Nebengruppe) mit hoher Oxidationsstufe sowie Liganden mit guten  $\pi$ -Donoreigenschaften, wohingegen *Fischer*-Carbenkomplexe zumeist ein „spätes Übergangsmetall“ (1., 2., 6., 7. und 8. Nebengruppe) mit niedriger Ladung aufweisen und gute  $\pi$ -Akzeptoren als Liganden tragen. Zur Stabilisierung ist das Carbenkohlenstoffatom von *Fischer*-Carbenkomplexen zumeist donorsubstituiert. **Abb. B-2** zeigt die zur Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung führenden Orbitalwechselwirkungen.



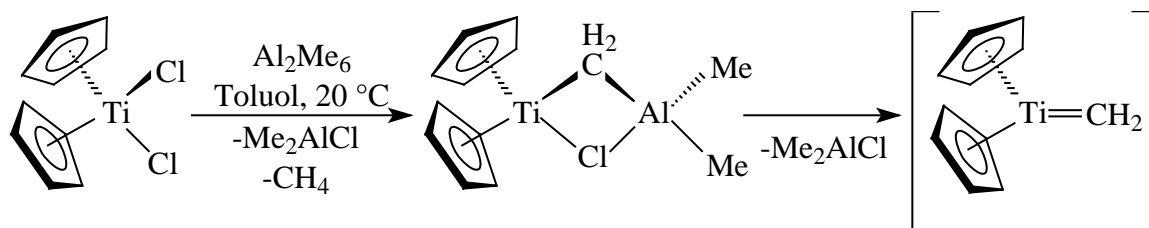
**Abb. B-2:** Orbitalwechselwirkungen in *Schrock*- und *Fischer*-Carbenkomplexen.

Demnach kann die Bindung von *Schrock*-Carbenkomplexen als eine Wechselwirkung zweier Triplett-Fragmente angesehen werden, während bei den *Fischer*-Carbenkomplexen eher  $\sigma$ -Donator/ $\pi$ -Akzeptor-Wechselwirkung zwischen einem  $d_{z^2}$ -Orbital des Zentralmetalls und einem Singulett-Carben vorliegen.<sup>28</sup> Die experimentellen Daten deuten daraufhin, dass das Carbenkohlenstoffatom ein schlechterer  $\pi$ -Akzeptor und ein besserer  $\sigma$ -Donor ist als etwa die Carbonylliganden, die bei den *Fischer*-Carbenkomplexen der Metalle der sechsten Nebengruppe häufig die Koordinationssphäre des Metalls absättigen.

<sup>28</sup> S. E. Vyboishchikov, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1428.

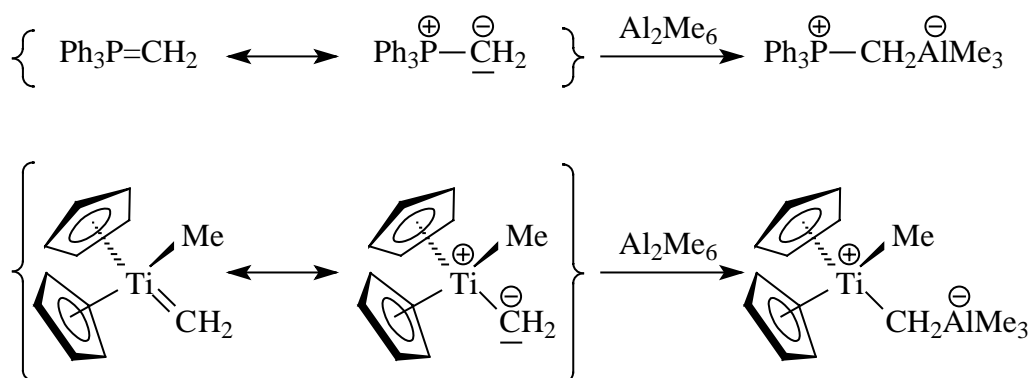
## 1.2 Darstellung und Reaktivität von Carbenkomplexen

Der synthetisch wohl wichtigste *Schrock*-Carbenkomplex ist das *Tebbe*-Reagenz,<sup>29</sup> das sich bei schwierigen Methylierungen, für die *Wittig*-Reagenzien nur wenig geeignet sind (etwa die Transformation von  $\gamma$ -Lactonen in Enoether)<sup>30</sup>, oftmals bewährt hat.<sup>31</sup> Es wird aus Dicyclopentadienyltitandichlorid und Trimethylaluminium *in situ* hergestellt. Als eigentliches Methylentransferreagenz ist der Alkylidenkomplex zu betrachten, der sich aus *Tebbe*-Reagenz durch Abspaltung von Dimethylaluminiumchlorid bildet (**Abb. B-3**).



**Abb. B-3:** Darstellung von *Tebbe*-Reagenz als typischer *Schrock*-Carbenkomplex.

*Schrock*-Carbenkomplexe reagieren hierbei wie Metall-Ylide. Die Analogie zwischen den *Wittig*-Reagenzien und Metall-Yliden ist in **Abb. B-4** gezeigt.



**Abb. B-4:** Vergleich von Ylid-Struktur und Reaktivität zwischen *Wittig*-Reagenzien und *Tebbe*-Reagenz.

Zur Darstellung von *Fischer*-Carbenkomplexen mit Metallen der sechsten Nebengruppe haben sich im Laboralltag die von *Fischer* entdeckte und nach ihm benannte *Fischer*-Route<sup>24</sup> sowie die Methode nach *Semmelhack* und *Hegedus*<sup>32</sup> als besonders wertvoll erwiesen.

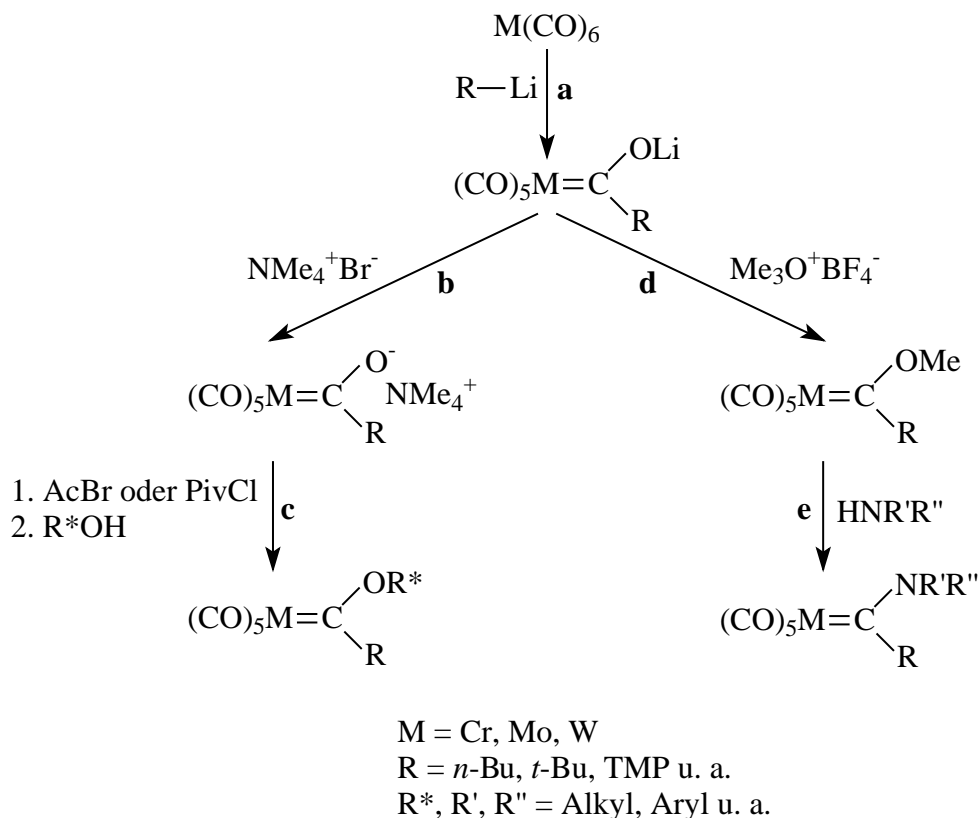
<sup>29</sup> F. N. Tebbe, G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611.

<sup>30</sup> C. S. Wilcox, G. W. Long, H. Suh, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 395.

<sup>31</sup> Übersicht: S. H. Pine, *Org. React.* **1993**, *43*, 1.

<sup>32</sup> a) K. Öfele, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 1032; b) M. F. Semmelhack, G. R. Lee, *Organometallics* **1987**, *6*, 1839; c) R. Imwinkelried, L. S. Hegedus, *Organometallics* **1988**, *7*, 702; d) M. A. Schwindt, T. Lejon, L. S. Hegedus, *Organometallics* **1990**, *9*, 2814.





**Abb. B-5:** Fischer-Route zur Darstellung von Carbenkomplexen der Metalle der sechsten Nebengruppe.

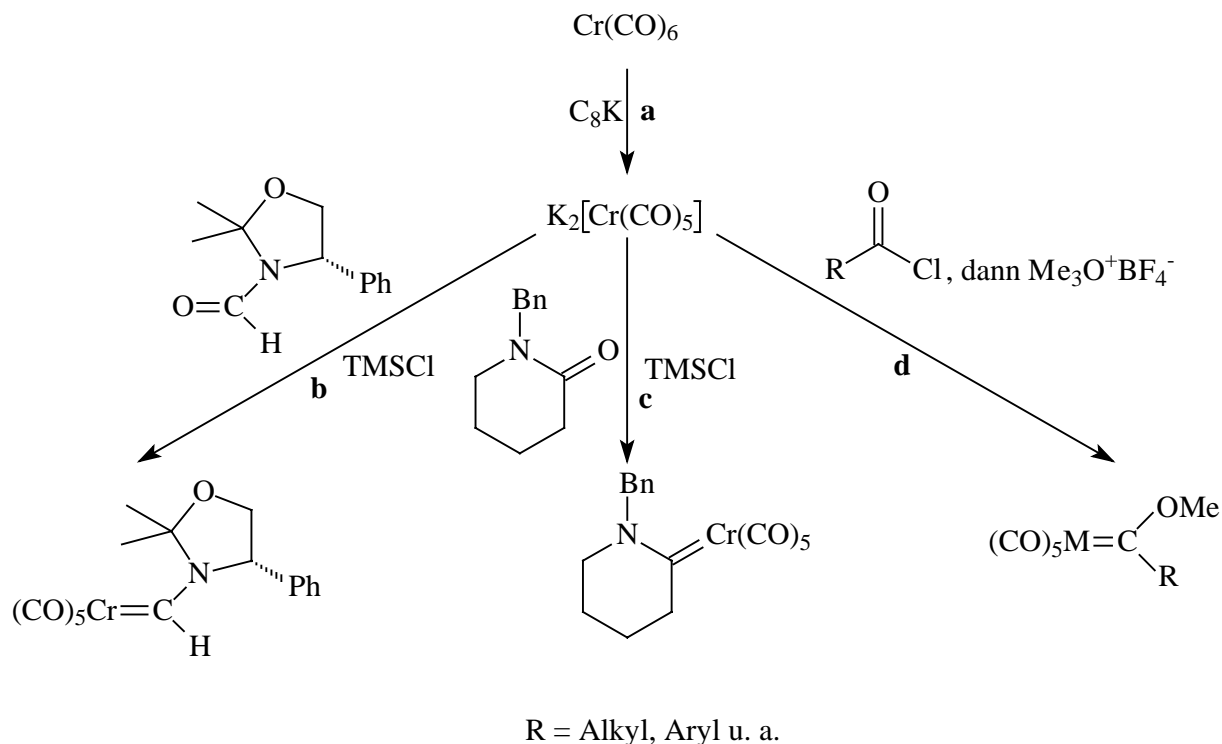
In **Abb. B-5** ist die *Fischer-Route*<sup>24</sup> schematisch dargestellt. Dabei wird das Hexacarbonyl des entsprechenden Metalls (Chrom, Molybdän, Wolfram) zunächst mit einer Lithiumorganischen Verbindung zum Acylmetallat umgesetzt (**a**). Dieses kann entweder, ausgehend von dem als Zwischenstufe mit Tetramethylammoniumbromid darstellbaren Tetramethylammoniumsalz (**b**),<sup>33</sup> mit einer Vielzahl hochfunktionalisierter Alkohole zu den gewünschten Alkoxy-carbenkomplexen umgesetzt (**c**)<sup>34</sup> oder nach Alkylierung mit einem *Meerwein*-Salz ( $\text{R}_3\text{OBF}_4$ , R = Methyl oder Ethyl) als hartem Alkylierungsreagenz<sup>35</sup> (**d**) und anschließender Aminolyse mit diversen Aminen in die gewünschten Aminocarbenkomplexe überführt werden (**e**).<sup>36</sup>

<sup>33</sup> 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.

<sup>34</sup> a) J. Barluenga, J. Monserrat, J. Flórez, S. García-Granda, E. Martin, *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.

<sup>35</sup> R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.

<sup>36</sup> a) E. O. Fischer, U. Klabunde, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7141; b) E. O. Fischer, M. Leupold, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 599; c) D. B. Grotjahn, K. H. Dötz, *Synlett* **1991**, 381; d) M. A. Schwindt, J. R. Miller, L. S. Hegedus, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *413*, 143; e) H. Werner, E. O. Fischer, B. Heckel, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, 367; f) C. F. Bernasconi, C. Whitesell, R. A. Johnson, *Tetrahedron* **2000**, *122*, 4917.

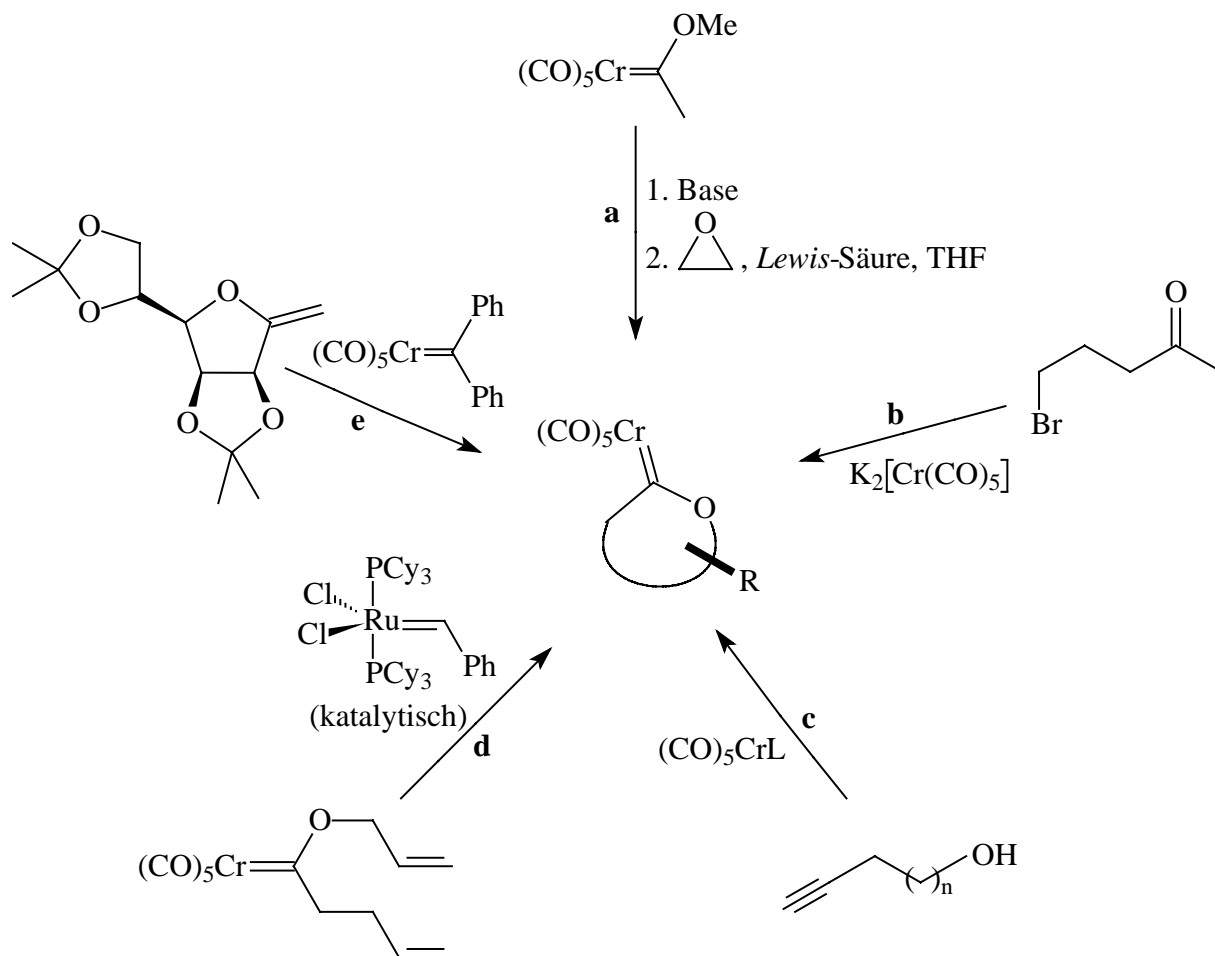


**Abb. B-6:** Hegedus-Semmelhack-Route zur Darstellung von Carbenkomplexen der Metalle der sechsten Nebengruppe.

Der andere Zugang zu *Fischer*-Carbenkomplexen der Metalle der sechsten Nebengruppe, die *Semmelhack-Hegedus*-Route<sup>32</sup> (**Abb. B-6**), geht von dem aus Hexacarbonylchrom(0) und Kaliumgraphit der Stöchiometrie  $C_8K$  gebildeten Metallcarbonylat  $K_2[Cr(CO)_5]$  aus (**a**). Da das Metallcarbonylat weniger basisch ist als die bei der *Fischer*-Route verwendeten lithiumorganischen Verbindungen,<sup>37</sup> ist die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen bei der Generierung von Carbenkomplexen hier größer. Säureamide werden vom Dianion am Carbonylkohlenstoffatom nucleophil angegriffen. Eine nachfolgende Desoxygenierung mit Trimethylsilylchlorid als Oxophil eröffnet so einen eleganten Zugang zu Oxazolylicarbenkomplexen (**b**) oder zu lactamanalogen Strukturen (**c**). Die Reaktion mit Säurechloriden gefolgt von Methyl-*Meerwein*-Salz liefert die entsprechenden Methoxycarbenkomplexe (**d**).

Um zu demonstrieren, wie reichhaltig die Palette an Reaktionen zur Darstellung von Carbenkomplexen ist, sollen hier noch einige spezielle Methoden zur Generierung cyclischer Alkoxy Spezies erwähnt werden (**Abb B-7**). 1974 publizierte *Casey* eine Methode zur Synthese von Furanosylidenkomplexen durch Umsetzung eines  $\alpha$ -deprotonierten Carbenkomplexes

<sup>37</sup> K. H. Dötz, M. Klumpe, M. Nieger, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 691.



**Abb. B-7:** Methoden zur Darstellung cyclischer Carbenkomplexe.

mit Epoxiden.<sup>38</sup> Sie konnte später durch den Zusatz von *Lewis*-Säuren und Reaktionsführung in Tetrahydrofuran deutlich verbessert werden (a).<sup>39</sup> Ebenfalls zu cyclischen Carbenkomplexen führt die Addition von Pentacarbonylmetall dianionen an  $\gamma$ -halogenierte Carbonsäurechloride (b).<sup>40</sup> Mildere Reaktionsbedingungen wurden entwickelt, um hochfunktionalisierte Liganden in Carbenkomplexe einzubringen. Unter diesem Gesichtspunkt sind die Cyclisierung von Alkinolen am Metalltemplat (c)<sup>41</sup> und die rutheniumkatalysierte Ringschlussmeta-

<sup>38</sup> a) C. P. Casey, R. L. Anderson, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 73, C28; b) C. P. Casey, W. R. Brunsvold, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 102, 175.

<sup>39</sup> L. Lattuada, E. Licandro, S. Maiorana, A. Papagni, *Organometallics* **1991**, 10, 807.

<sup>40</sup> C. W. Rees, E. von Angerer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 420.

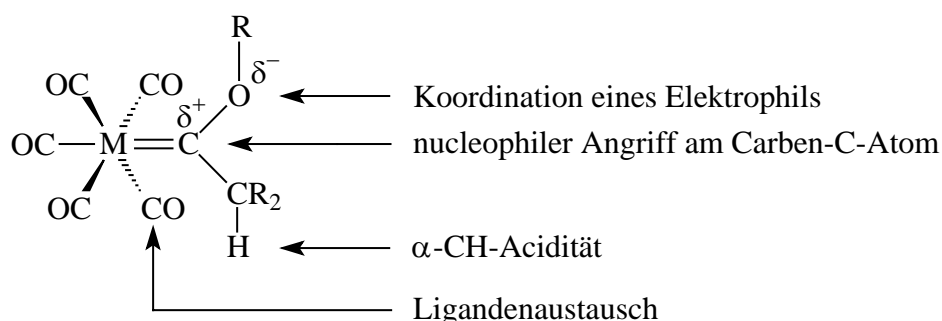
<sup>41</sup> a) B. Weyershausen, K. H. Dötz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1057; b) K. H. Dötz, W. Sturm, *Organometallics*, **1987**, 6, 1424; c) A. Parlier, H. Rudler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 514; d) E. Fritsch, T. Kerscher, K. Pollborn, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 460, C25.

these von acyclischen Vorläufern (**d**)<sup>42</sup> zu nennen. Durch stöchiometrische Metathese von *exo*-Enolethern ist sogar die Synthese glycosidischer Furanosylidenkomplexe möglich.<sup>43</sup>

Gemäß dem von *Hoffmann* entwickelten Konzept der Isolobalität<sup>44</sup> weisen Carbenkomplexe eine zu den Carbonsäurederivaten analoge Reaktivität auf. Durch den metallorganischen Charakter der Carbenkomplexe wird dieses Spektrum noch beträchtlich erweitert. Da dieses Gebiet sehr vielseitig ist, wird im Rahmen dieser Arbeit den charakteristischen Reaktionen ein eigenes Kapitel (**Kap. B-1.3**) gewidmet.

## 1.3 Charakteristische Reaktionen von *Fischer*-Carbenkomplexen

### 1.3.1 Reaktionen gesättigter *Fischer*-Carbenkomplexe



**Abb. B-8:** Reaktionszentren der Übergangsmetall-Carbenkomplexen der sechsten Nebengruppe.

**Abb. B-8** zeigt die verschiedenen Reaktionszentren von Übergangsmetall-Carbenkomplexen der Elemente der sechsten Nebengruppe. Zunächst bietet das elektronegativere Heteroatom (hier: das Sauerstoffatom der Alkoxygruppe R–O) mit seinen freien Elektronenpaaren die Möglichkeit zur Koordination eines Elektrophils. Auf diese Art und Weise ist es möglich, die Aktivierungsenergie einer Reaktion durch Hinzugabe von *Lewis*-Säuren herabzusetzen. Thiole oder Amine greifen als Nucleophile hingegen am positiv polarisierten Carbenkohlenstoffatom an. Das zum Carbenkohlenstoffatom  $\alpha$ -ständige Kohlenstoffatom ist stark CH-acid.<sup>45</sup> Somit können Carbenkomplexe leicht durch Basen deprotoniert und in die

<sup>42</sup> J. Sültemeyer, K. H. Dötz, H. Hupfer, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 606, 26; b) J. Sültemeyer, *Dissertation*, Universität Bonn **2000**.

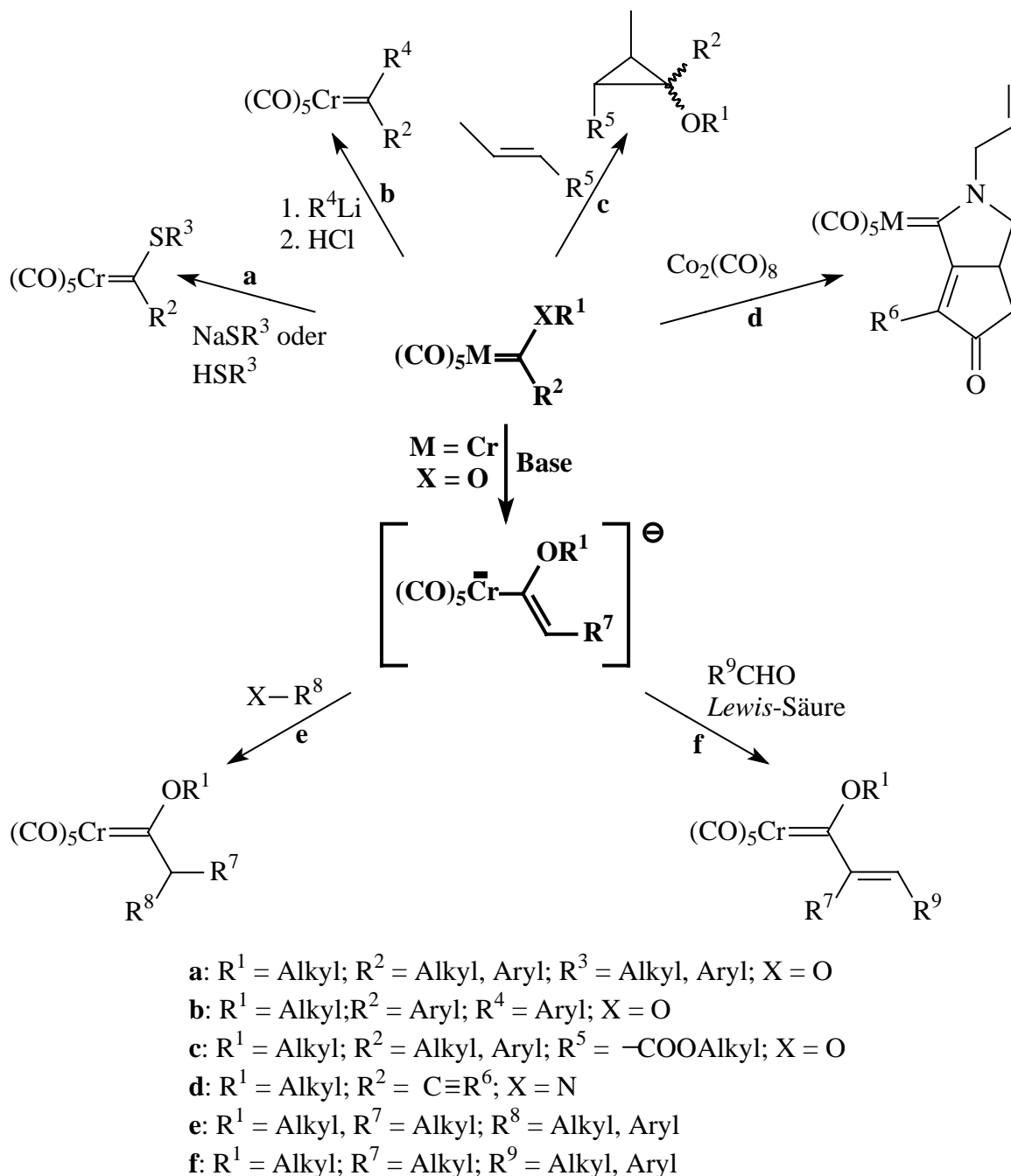
<sup>43</sup> a) W.-C. Haase, M. Klumpe, M. Nieger, K. H. Dötz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1217; b) W.-C. Haase, M. Nieger, K. H. Dötz, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2014; c) W.-C. Haase, *Dissertation*, Universität Bonn **1999**.

<sup>44</sup> a) R. Hoffmann, *Science* **1981**, 211, 955; b) R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 725; c) F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 85.

<sup>45</sup> a) C. G. Kreiter, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 402; b) C. F. Bernasconi, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 299; c) C. F. Bernasconi, W. Sun, *Organometallics* **1997**, 16, 1926; d) C. F. Bernasconi, A. E. Leyes, *J. Am. Chem.*

korrespondierenden Anionen überführt werden. Während die obengenannten Punkte stark an die Chemie der isolobalen Carbonsäurederivate erinnert, ist die Ligandenaustauschreaktion ein typisch metallorganisches Phänomen.

Einige wichtige Reaktionen von gesättigten Carbenkomplexen sind in **Abb. B-9** gezeigt.



**Abb. B-9:** Ausgewählte Reaktionen gesättigter Carbenkomplexe der Elemente der sechsten Nebengruppe.

*Soc.* **1997**, *119*, 5169; e) C. F. Bernasconi, W. Sun, L. García-Río, K. Yan, K. W. Kittredge, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5583; f) C. F. Bernasconi, A. E. Leyes, M. L. Ragains, Y. Shi, H. Wang, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8632; g) C. F. Bernasconi, M. Ali, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3039.

Reaktionen von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbenkomplexen werden nachfolgend gesondert behandelt. Neben der bereits erwähnten Aminolyse (vergleiche **Abb. B-5 e**) können Carbenkomplexe durch Thiolyse auch in Thiocarbenkomplexe überführt werden (**a**).<sup>46</sup> Auch Diarylcarbenkomplexe sind auf ähnliche Art und Weise erhältlich (**b**).<sup>47</sup> Beispiele für templatgesteuerte Reaktionen sind der Einsatz von Carbenkomplexen als Cyclopropanierungsreagenz (**c**)<sup>48</sup> oder die an Alkinylkomplexen verlaufende *Pauson-Khand*-Reaktion (**d**).<sup>49</sup>

Für viele Reaktionen ist die Überführung des Carbenkomplexes in ein Vinylchromat durch eine vorgeschaltete  $\alpha$ -Deprotonierung der erste Reaktionsschritt. Die anionische Form kann als Bis-(triphenylphosphoranyl)iminium-Salz<sup>50</sup> oder mittels Kronether-komplexiertem Kalium<sup>51</sup> als Gegenion isoliert werden. In letzterem Fall ließ sich auch eine Röntgenstrukturuntersuchung an Einkristallen durchführen. Eine Steigerung der Nucleophilie lässt sich durch Austausch von Carbonylliganden durch Triphenylphosphan erreichen.<sup>52</sup> Verschiedene Elektrophile wie Halogenalkane oder Alkyltrifluormethansulfonate können mit Vinylchromaten zu den entsprechend alkylierten Verbindungen umgesetzt werden (**e**).<sup>53</sup> In Gegenwart von *Lewis*-Säuren sind Aldol-Kondensationen mit Aldehyden zu  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Komplexen möglich, die entsprechenden Ketone liefern unter analogen Bedingungen nur unbefriedigende Ergebnisse (**f**).<sup>54</sup>

---

<sup>46</sup> a) E. O. Fischer, M. Leupold, C. G. Kreiter, J. Müller, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 150; b) C. T. Lam, C. F. Senoff, J. E. H. Ward, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *70*, 273; c) C. F. Bernasconi, G. S. Perez, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12441.

<sup>47</sup> a) C. P. Casey, T. J. Burkhard, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5833; b) C. P. Casey, T. J. Burkhard, C. A. Bonnell, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2127; c) E. O. Fischer, W. Held, F. R. Kreißl, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 656.

<sup>48</sup> Siehe hierzu: Kapitel **B-3** und **C-3**.

<sup>49</sup> a) F. Camps, J. M. Moreto, S. Ricart, J. M. Vinas, *Angew. Chem.* **1991**, *109*, 1540; b) K. H. Dötz, J. Christoffers, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, C58.

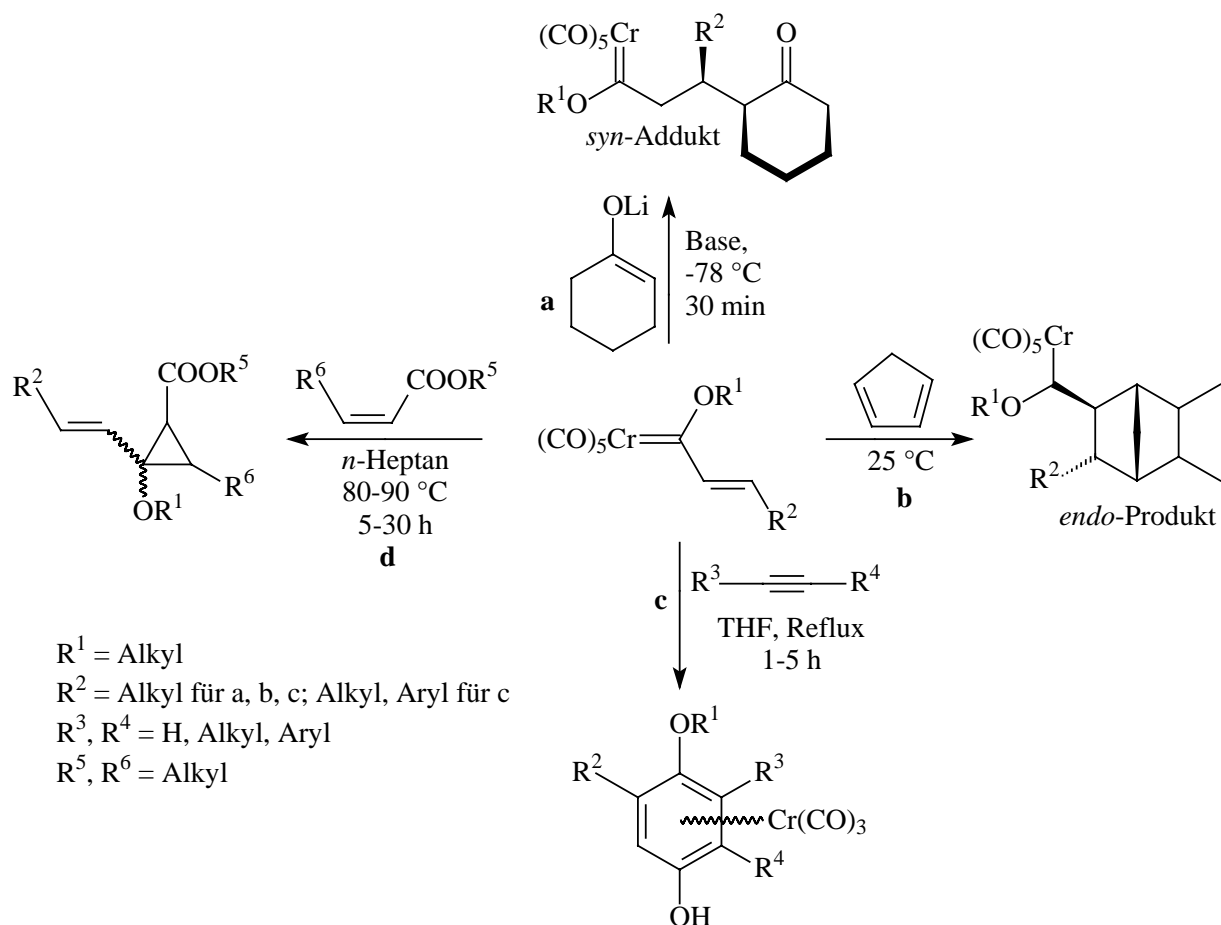
<sup>50</sup> C. P. Casey, W. R. Brunsvold, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *118*, 3129.

<sup>51</sup> P. Veya, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1994**, *13*, 214.

<sup>52</sup> Y. C. Xu, W. D. Wulff, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3263.

<sup>53</sup> a) S. R. Amin, S. S. Sawant, V. G. Puranik, A. Sarkar, *Organometallics* **1995**, *14*, 3617; b) C. P. Casey, W. R. Brunsvold, D. M. Scheck, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3059; c) W. D. Wulff, B. A. Anderson, L. D. Isaacs, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4061.

<sup>54</sup> a) C. P. Casey, R. A. Boggs, R. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8947; b) C. P. Casey, R. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1230; c) C. P. Casey, R. L. Anderson, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *73*, C28; d) C. P. Casey, W. R. Brunsvold, D. M. Scheck, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3059.

1.3.2 Reaktionen  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Fischer-Carbenkomplexe

**Abb. B-10:** Typische Reaktionen von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbenkomplexen.

In **Abb. B-10** sind Reaktionen von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbenkomplexen aufgeführt. Diese können, wie die isolobalen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureester, an *Michael*-Akzeptoren addiert werden (**a**).<sup>55</sup> Mit chiral modifizierten Alkoxy-carbenkomplexen können bei dieser Reaktion Diastereomenüberschüsse von über 99 % erzielt werden.<sup>55b</sup> Des Weiteren können  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbenkomplexe als Dienophil in *Diels-Alder*-Reaktionen eingesetzt werden (**b**).<sup>56</sup> Die metallorganische Variante dieser Reaktion läuft oft schneller ab als vergleich-

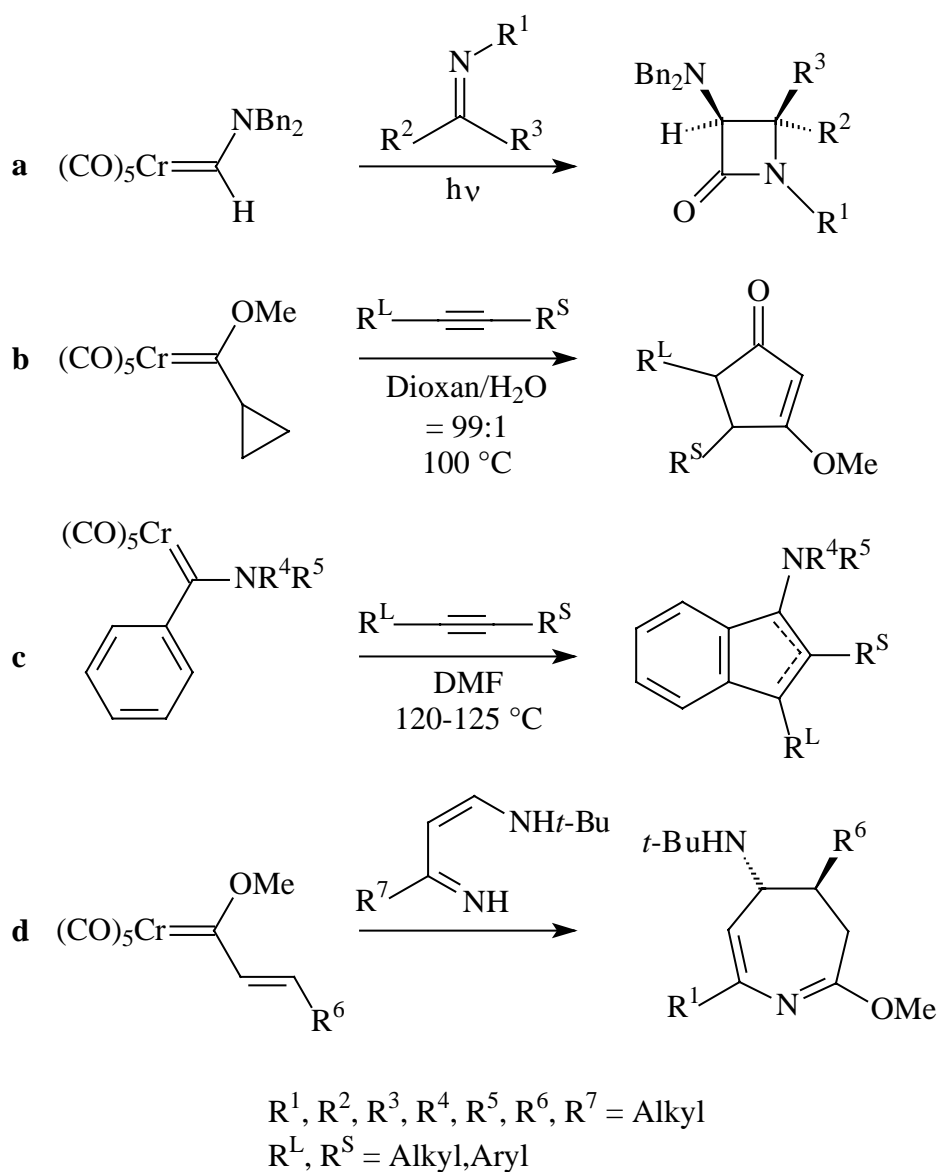
<sup>55</sup> a) J. Barluenga, J. M. Montserrat, J. Flórez, S. García-Granda, E. Martín, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1451;

b) J. Barluenga, J. M. Montserrat, J. Flórez, S. García-Granda, E. Martín, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 236.

<sup>56</sup> a) W. D. Wulff, D. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6726; b) W. D. Wulff, D. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7565; c) K. H. Dötz, W. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, C23; d) W. D. Wulff, P. C. Tang, K. S. Chan, J. S. McCallum, D. C. Yang, S. R. Gilbertson, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5813; e) K. H. Dötz, W. Kuhn, G. Müller, B. Huber, H. G. Alt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 826; f) W. D. Wulff, W. E. Bauta, R. W. Kaesler, P. J. Lankford, R. A. Miller, C. K. Murray, D. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3642; g) W. D. Wulff, T. S. Powers, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2381; h) H. Adam, T. Albrecht, J. Sauer,

bare Reaktionen mit organischen Edukten. Der Benzanellierung (c)<sup>57</sup> und der Cyclopropa-  
nierung<sup>58</sup>, die in **Abb. B-10** am Beispiel der Umsetzung eines Carbenkomplexes mit einem  
elektronenreichen Alken gezeigt ist (d), sind im Rahmen dieser Arbeit eigene Kapitel  
gewidmet.

### 1.3.3 Templatgesteuerte Reaktionen



**Abb. B-11:** Auswahl an templatgesteuerten Reaktionen von Carbenkomplexen.



Wegen ihrer herausragenden Bedeutung für die hier vorgestellten Arbeiten solle auf zwei templatgesteuerte Reaktionen, die Benzanellierung<sup>57</sup> und die Cyclopropanierung,<sup>58</sup> nicht an dieser Stelle, sondern in eigenen Kapiteln näher eingegangen werden.

In **Abb. B-11** sind einige templatgesteuerte Cyclisierungsreaktionen von Carbenkomplexen unter Beteiligung des Carbenliganden dargestellt. So ist durch Photocarbonylierung die Synthese eines ketenanalogen Synthons möglich, das [2+2]-Cycloadditionsreaktionen mit Iminen zu  $\beta$ -Lactamringen eingehen kann (**a**). Durch die effiziente Abschirmung einer Seite des Ketens verlaufen viele Reaktionen nicht nur in sehr guten Ausbeuten, sondern auch hoch diastereoselektiv.<sup>59</sup>  $\beta$ -Lactone können durch Reaktion von Propargylethern mit ungesättigten Carbenkomplexen gewonnen werden.<sup>60</sup> Des Weiteren gibt es viele Möglichkeiten, fünfgliedrige Carbocyclen aufzubauen. So reagieren Cyclopropylcarbenkomplexe mit Alkinen gemäß einer [2+2+1]-Cycloaddition zu Cyclopentenonen (**b**). Die thermodynamische Triebkraft für diese Reaktion ist die Abspaltung von Ethylen. Auch kondensierte Ringsysteme wie Indenderivate lassen sich durch [3+2]-Cycloaddition, ausgehend von Arylaminocarbenkomplexen und einem Alkin, herstellen (**c**). Diese Reaktion, die bei hohen Temperaturen in Dimethylformamid glatt verläuft, weist Analogien zur [3+2+1]-Benzanellierung auf, die in **Kap. B-2** näher betrachtet werden soll. Auch der Aufbau von siebengliedrigen Heterocyclen ist möglich. So ist durch Reaktion von elektronenreichen und somit nucleophilen 1-Aza-Dienen, wie aminosubstituierten Dienen<sup>61</sup> oder Dienolaten<sup>62</sup>, der Zugang zur Reihe der Azepame durch [4+3]-Cycloaddition möglich (**d**). Von der Darstellung eines achtegliedrigen Carbocyclus wurde ebenfalls berichtet.<sup>63</sup>

## 2. [3+2+1]-Benzanellierung

Bei der Benzanellierung handelt es sich formal um eine [3+2+1]-Cycloaddition, bei der drei Komponenten, ein  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Chrom-Carbenkomplex des *Fischer*-Typs, ein Molekül CO aus der Ligandensphäre und ein Alkin, in einem Reaktionsschritt zu einem Tricarbo-

---

<sup>57</sup> Siehe hierzu: Kapitel **Kap. B-2** und **Kap. C-2**.

<sup>58</sup> Siehe hierzu: Kapitel **Kap. B-3** und **Kap. C-3**.

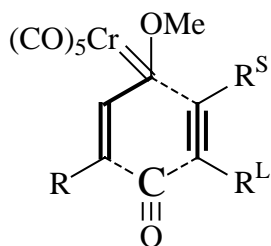
<sup>59</sup> a) L. S. Hegedus, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4105.

<sup>60</sup> a) J. P. A. Harrity, N. M. Heron, W. J. Kerr, S. McKendry, D. Middlemiss, J. S. Scott, *Synlett* **1996**, 1184; b) J. P. A. Harrity, W. J. Kerr, D. Middlemiss, J. S. Scott, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *532*, 219; c) J. J. Caldwell, W. J. Kerr, S. McKendry, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3485; d) J. J. Cardwell, J. P. A. Harrity, N. M. Heron, W. J. Kerr, S. McKendry, D. Middlemiss, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3841.

<sup>61</sup> a) D. F. Harvey, D. M. Sigano, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 271; b) J. Barluenga, F. Aznar, M. Fernández, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1629.

<sup>62</sup> J. Barluenga, J. Alonso, F. Rodríguez, F. Fanañas, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2556.

<sup>63</sup> J. Barluenga, F. Aznar, M. A. Palimero, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4514.



$R^S$ : kleinerer Substituent des Alkins (Alkyl, Aryl)

$R^L$ : größerer Substituent des Alkins (Alkyl, Aryl)

**Abb. B-12:** Formale Bildung von Hydrochinonen durch [3+2+1]-Benzanellierung von Carbenkomplexen.

nylchrom(0)-komplexierten Hydrochinonderivat<sup>64</sup> cyclisiert werden können (**Abb. B-12**).

Die Benzanellierung weist Regioselektivität im Bezug auf den Einbau des Alkinbausteins in der Form auf, dass das mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten ( $R^S$  in **Abb. B-12**) versehene Kohlenstoffatom des Alkins mit dem Carbenkohlenstoffatom verknüpft wird. So liefern terminale Alkine die besten Ergebnisse,<sup>65</sup> wohingegen die Regioselektivität sich beim Einsatz zinnsubstituierter Alkine aus elektronischen Gründen umkehrt.<sup>66</sup> Auch durch eine intramolekulare Reaktionsführung kann eine umgekehrte Regioselektivität erzwungen werden.<sup>67</sup> Der in der Literatur akzeptierte Mechanismus<sup>68</sup> ist in **Abb. B-13** skizziert. Demnach ist der initiiierende Schritt die Abspaltung eines Moleküls CO aus der Ligandensphäre des Carbenkomplexes (**a**), was in der Regel thermisch geschieht aber auch auf photochemischem Weg<sup>69</sup> oder unter „Dry-State-Adsorption“-Bedingungen erfolgen kann.<sup>70</sup> Dieser reversible Schritt ist dabei geschwindigkeitsbestimmend.<sup>71</sup> Anschließend wird die nun frei werdende Koordinationsstelle von dem Alkin besetzt (**b**),<sup>72</sup> das dann regioselektiv unter

<sup>64</sup> K. H. Dötz, J. Stendel in *Modern Arene Chemistry* (Hrsg.: D. Astruc), Wiley-VCH, Weinheim **2002**, 250.

<sup>65</sup> a) K. H. Dötz, J. Mühlemeier, U. Schubert, O. Orama, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 247, 187; b) W. D. Wulff, P. C. Tang, J. S. McCallum, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7677; c) W. D. Wulff, K. S. Chan, P. C. Tang, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 2293.

<sup>66</sup> S. Chamberlein, M. L. Waters, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3113.

<sup>67</sup> M. F. Gross, M. G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10921.

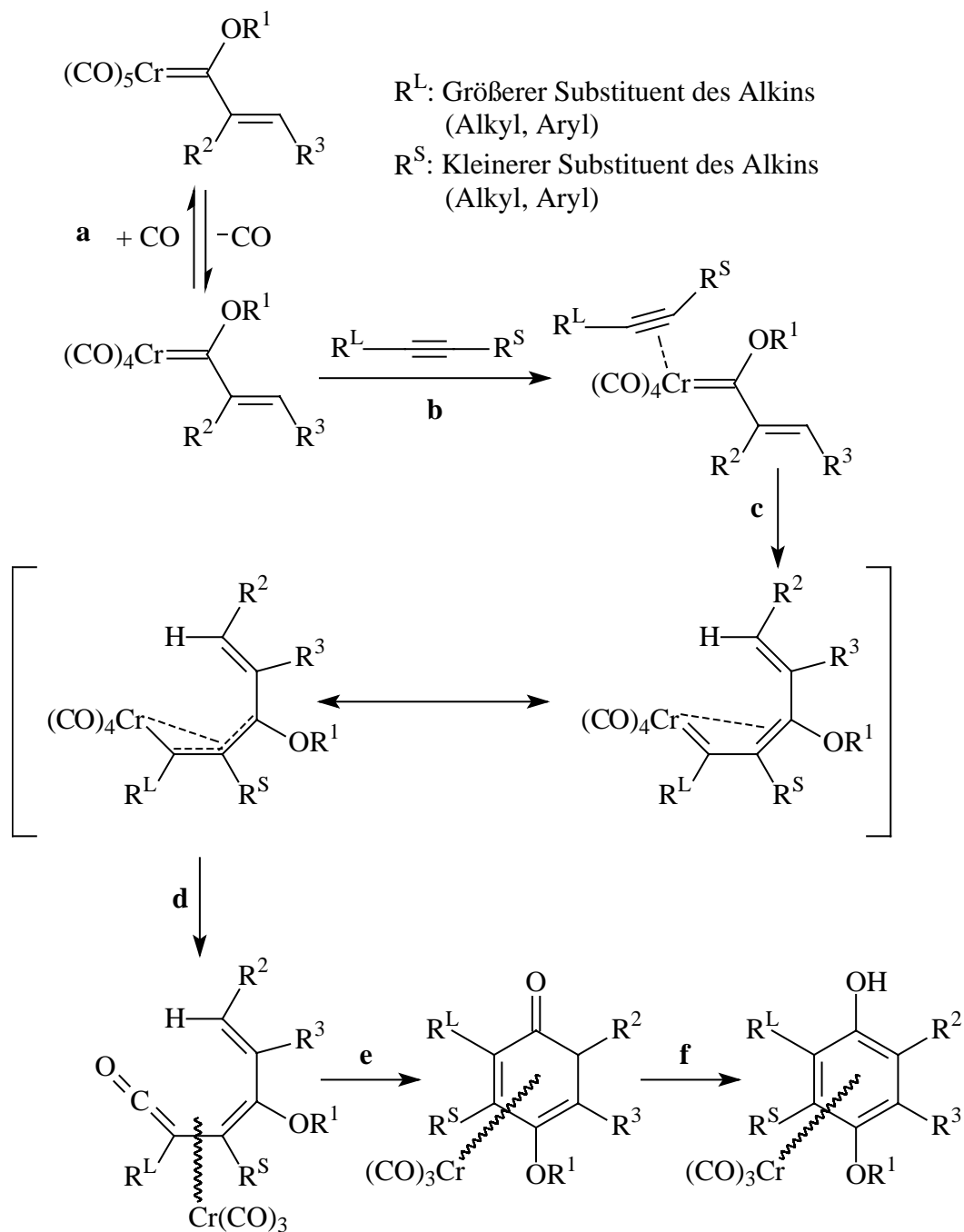
<sup>68</sup> a) H. Fischer, J. Mühlemeier, R. Märkl, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 1355; b) P. Hofmann, M. Hämmerle, *Angew. Chem.* **1989**, 27, 5915; c) P. Hofmann, M. Hämmerle, G. Unfried, *New J. Chem.* **1991**, 15, 769; d) J. Möllman, G. Frenking, K. H. Dötz, unveröffentlichte Ergebnisse; e) M. Gleichmann, B. A. Heß, K. H. Dötz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10551.

<sup>69</sup> K. S. Chan, G. A. Peterson, T. A. Brankvold, K. L. Faron, C. A. Challener, C. Hyldahl, W. D. Wulff, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 334, 9.

<sup>70</sup> J. P. A. Harrity, W. J. Kerr, D. Middlemiss, *Tetrahedron* **1993**, 49, 2995.

<sup>71</sup> a) M. Torrent, M. Durant, M. Solà, *Organometallics* **1998**, 17, 1492; b) H. Fischer, P. Hofmann, *Organometallics* **1999**, 18, 2590.

<sup>72</sup> K. H. Dötz, T. Schäfer, F. Knoll, K. Harms, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1257; b) K. H. Dötz, S. Siemoneit, F. Hohmann, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 541, 285; c) F. Hohmann, S. Siemoneit, M. Nieger, S. Kotila, K. H. Dötz, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 853.



**Abb. B-13:** Derzeit angenommener Mechanismus der [3+2+1]-Benzanellierung.

Ausbildung eines Tetracarbonyl- $\eta^2$ -vinylcarbenkomplexes in die Metall-Carben-Bindung inseriert (c).<sup>73</sup> In einem zweiten Insertionsschritt, bei dem sich ein Carbonylligand vom

<sup>73</sup> J. Barluenga, F. Aznar, I. Gutiérrez, A. Martín, S. García-Granda, M. A. Llorca-Baragano, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1314.

Chromatom löst und in die Chrom-Carben-Bindung eingebaut wird,<sup>74</sup> bildet sich ein Tricarbo-nylchrom(0)-komplexiertes Vinylketen (**d**), das über Abfangreaktionen<sup>75</sup> oder durch Isolierung in Form stabiler Vinylketenkomplexe<sup>76</sup> eindeutig nachgewiesen werden kann. Nun cyclisiert das Molekül zu einem Tricarbonylchrom(0)-komplexierten Cyclohexadienon (**e**), von dem ein analoger Molybdänkomplex in Substanz erhalten wurde.<sup>77</sup> Eine 1,3-H-Verschiebung schließt den Aufbau des aromatischen Hydrochinongerüsts ab (**f**). Oft ist dabei das primäre Reaktionsprodukt, ein Hydrochinonmonomethylether-Tricarbonylchrom(0)-Komplex, in reiner Form gewinnbar.

Die Benzanellierung wurde erstmals von Dötz<sup>78</sup> beschrieben. Ihre vielseitige Verwendbarkeit in der präparativen Chemie konnte unter anderem durch die Totalsynthese verschiedener Naturstoffe, wie Vitaminen der K- bzw. E-Reihe<sup>79</sup> und Antibiotikaderivaten wie Daunomycinonen,<sup>80</sup> Fredericamycin A,<sup>81</sup> Nanaomycin A bzw. Desoxyfrenolicin<sup>82</sup> sowie Verbindungen aus der Reihe der Furanocumarine<sup>83</sup>, demonstriert werden. Auch dendritische Verbindungen<sup>84</sup>, Cyclophangerüste<sup>85</sup> und Helicene konnten auf diese Weise aufgebaut werden,<sup>86</sup> des Weiteren auch Biphenanthrenkomplexe<sup>87</sup> durch bidirektionale Reaktion.

Neben dem bereits erwähnten regioselektiven Einbau des Alkinbausteins bietet die Benzanellierung noch weitere Möglichkeiten einer stereoselektiven Reaktionsführung. So stellt der aromatische Ring, wenn dieser zwei oder mehr verschiedene Substituenten in *ortho*- oder *meta*-Stellung aufweist, die Referenzebene für das primäre planar chirale Produkt, den Tricar-

---

<sup>74</sup> a) K. H. Dötz, B. Fügen-Köster, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1449; b) K. H. Dötz, J. Mühlemeier, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 2023.

<sup>75</sup> K. H. Dötz, W. Sturm, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *285*, 205.

<sup>76</sup> a) K. H. Dötz, B. Fügen-Köster, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1449; b) J. Klimes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2606; c) B. A. Anderson, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1685.

<sup>77</sup> W. D. Wulff, B. M. Bax, T. A. Brandvold, K. S. Chan, A. M. Gilbert, R. P. Hsung, *Organometallics*, **1994**, *13*, 102.

<sup>78</sup> K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 672.

<sup>79</sup> a) K. H. Dötz, I. Pruskil, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *209*, C4; b) K. H. Dötz, I. Pruskil, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1278; c) K. H. Dötz, W. Kuhn, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 750.

<sup>80</sup> a) K. H. Dötz, M. Popall, *Tetraheron* **1985**, *41*, 5797; b) K. H. Dötz, M. Popall, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 665; c) W. D. Wulff, Y.-C. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2312.

<sup>81</sup> D. L. Boger, O. Hüter, M. Mbiya, M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11839.

<sup>82</sup> M. F. Semmelhack, J. J. Bozell, T. Sato, W. D. Wulff, E. Spiess, A. Zask, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5850.

<sup>83</sup> W. D. Wulff, J. S. McCallum, F. A. Kunng, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7419.

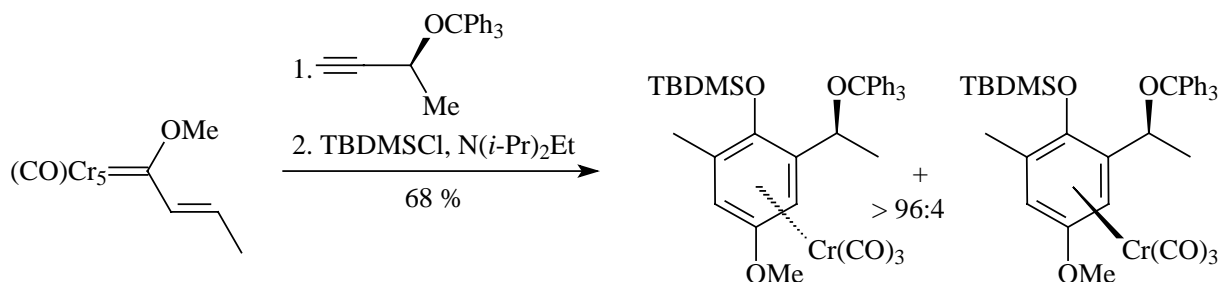
<sup>84</sup> L. Quast, M. Nieger, K. H. Dötz, *Organometallics* **2000**, *19*, 2179.

<sup>85</sup> a) K. H. Dötz, A. Gerhardt, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *578*, 223; b) S. Mittenzwey, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 39.

<sup>86</sup> a) F. Vögtle, S. Grimme, J. Hormes, K. H. Dötz, N. Krause, *DFG: Interactions in Molecules*, Wiley **2003**, 258; b) J. Schneider, *Dissertation*, Universität Bonn, in Vorbereitung.

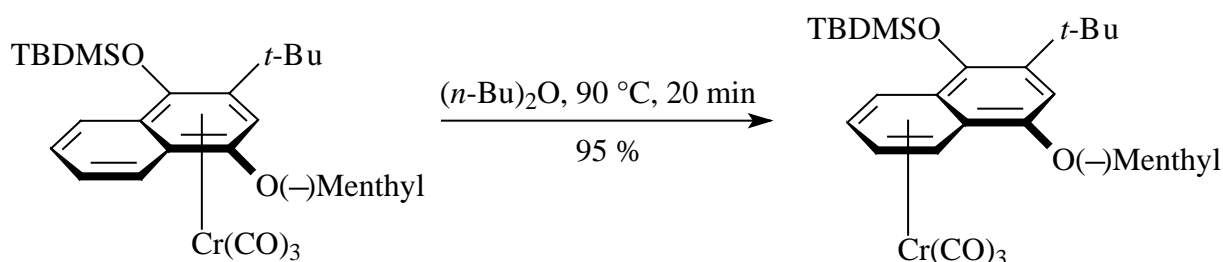
<sup>87</sup> a) P. Tomuschat, L. Kröner, E. Steckhan, M. Nieger, K. H. Dötz, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 700; b) E. Gräff, *Dissertation*, Universität Bonn, in Vorbereitung.

bonylchrom(0)-Komplex, dar.<sup>88, 89</sup> Zur Reaktionssteuerung kann die chirale Information entweder am Alkin, am Carbenkomplex oder an dessen Heteroatom angebracht werden. **Abb. B-14** zeigt ein Beispiel für die Reaktion eines chiralen Propargylethers.<sup>89</sup>



**Abb. B-14:** Diastereoselektive Benzanellierung am Beispiel der Reaktion eines chiralen Propargylethers.

Die Reaktion liefert beide Diastereomere in einem Verhältnis von über 96:4, was einem d.e. von > 92 % entspricht. Des weiteren liefern komplexierte Benzanellierungsprodukte kondensierter Aromaten gute Modellsysteme für die Untersuchung von haptotropen Wanderungen (**Abb. B-15**)<sup>90, 91</sup>.



**Abb. B-15:** Haptotrope Metallwanderung an einem durch Benzanellierung dargestellten Tricarbonylchrom(0)-Komplex.

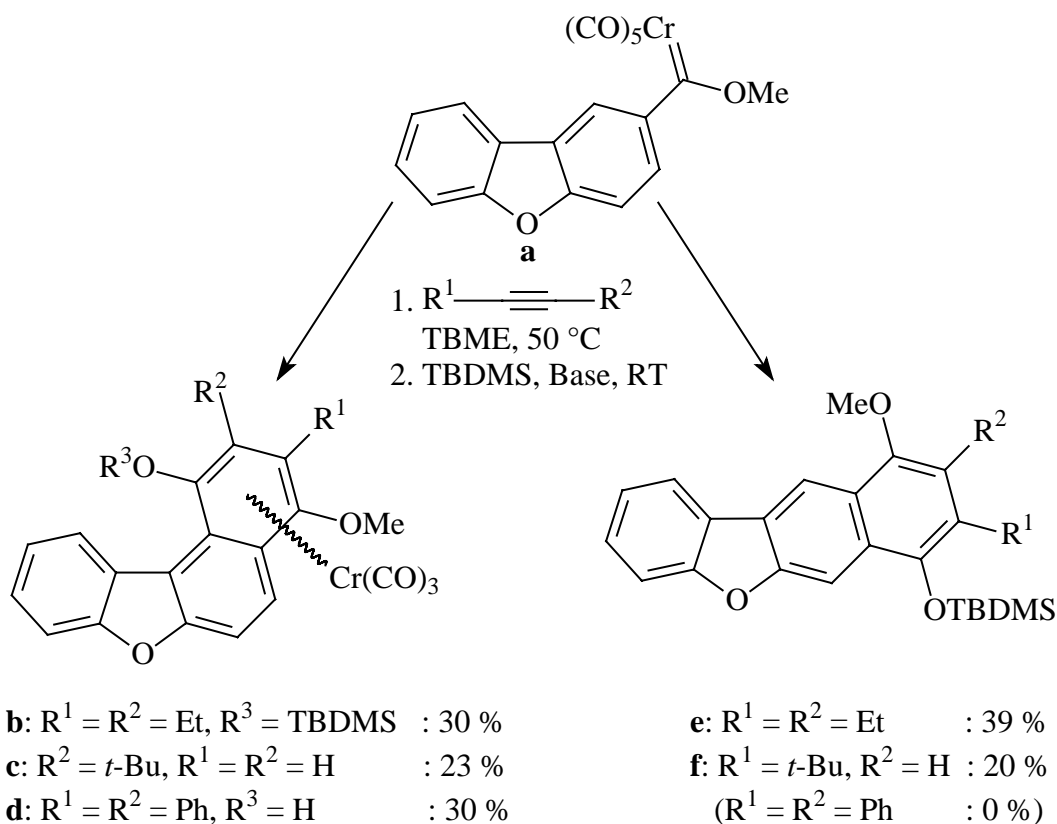
<sup>88</sup> a) R. P. Hsung, W. D. Wulff, C. A. Challener, *Synthesis* **1996**, 773; b) R. P. Hsung, W. D. Wulff, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6449; c) R. L. Beddoes, J. D. King, P. Quayle, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3027; d) R. P. Hsung, W. D. Wulff, S. Chamberlin, Y. Liu, R.-Y. Liu, H. Wang, J. F. Quinn, S. L. B. Wang, A. L. Rheingold, *Synthesis* **2000**, 200.

<sup>89</sup> K. H. Dötz, C. Stinner, M. Nieger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2535.

<sup>90</sup> K. H. Dötz, C. Stinner, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 1751.

<sup>91</sup> a) Y. F. Oprunenko, N. G. Akhmedov, D. N. Roznyakovsky, Y. A. Ustynyuk, N. A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *583*, 136; b) Y. Oprunenko, S. Malyugina, P. Nesterenko, D. Mityuk, O. Malyshev, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *597*, 42; c) K. H. Dötz, N. Szesni, M. Nieger, K. Nättinen, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *671*, 58; d) H. C. Jahr, M. Nieger, K. H. Dötz, *Chem. Commun.* **2003**, 2866; e) J. Stendel, *Dissertation*, Universität Bonn **2004**; f) K. H. Dötz, H. C. Jahr, *Chem. Rec.* **2004**, *4*, 61; g) K. H. Dötz, B. Wenzel, H. C. Jahr in *Templates in Chemistry – Chromium-templated Benzannulation and haptotropic Metal Migration* (Hrsg.: F. Vögtle, K. H. Dötz, C. Schalley), *Top. Curr. Chem.* **2005**, in Druck.

Einen weiteren regiochemischen Aspekt stellt die Konkurrenz zwischen angularer und linearer Anellierung dar, wobei das angularre Produkt in den meisten Fällen dominiert (**Abb. B-16**).<sup>92</sup>



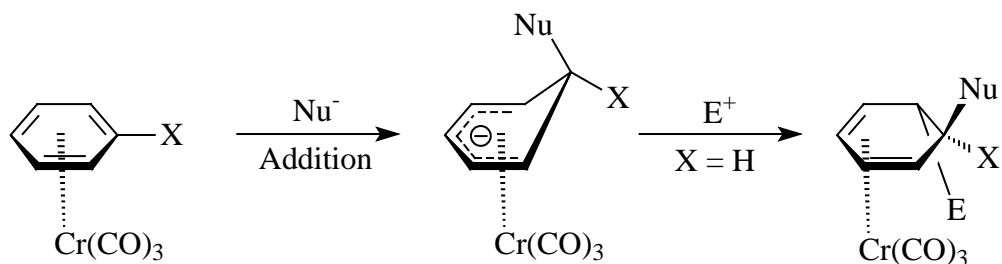
**Abb. B-16:** Bildung des angularen und des linearen Anellierungsproduktes

Demnach entsteht bei der Reaktion von Dibenzofurancarbenkomplex **a** mit 3-Hexin und *t*-Butylacetylen sowohl das angularre (**b**: 30 % TBDMS-geschützt für 3-Hexin, **c**: 23 % ungeschützt für *t*-Butylacetylen) als auch das lineare (**e**: 39 % TBDMS-geschützt für 3-Hexin, **f**: 20 % ungeschützt für *t*-Butylacetylen) Produkt. Unter Verwendung von Tolan als Alkinkomponente kann nur die angularre Verbindung (**d**: 30 % TBDMS-geschützt) isoliert werden. Tricarbonylchrom(0)-Komplexe sind nur bei angularer Anellierung gewinnbar.

Interessant sind die bei der Benzanellierung entstehenden Tricarbonylchrom(0)-Komplexe auch in präparativer Hinsicht, da bei diesen durch den starken  $\pi$ -Akzeptor-Charakter des Metallatoms die Reaktivität des Aromaten umgepolt ist, was bedeutet, dass der Aromat elektrophil reagiert und mit Nucleophilen umgesetzt werden kann (**Abb. B-17**).<sup>93</sup>

<sup>92</sup> H. C. Jahr, M. Nieger, K. H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 641, 185.

<sup>93</sup> Übersichten: a) V. N. Kalilil, *Russ. Chem. Rev.* **1987**, 56, 682; b) M. Uemura, *Adv. Met. Org. Chem.* **1991**, 2, 195; c) M. F. Semmelhack in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: B. M. Trost), Pergamon Press, Oxford **1991**, 4, 517.



**Abb. B-17:** Nucleophiler Angriff an einen Tricarbonylchrom(0)-komplexierten Aromaten mit anschließender elektrophilen Substitution.

Dabei erfolgt der Angriff des Nucleophils bevorzugt von der dem Chromatom abgewandten Seite. Das intermediär entstehende Anion kann mit einem Elektrophil weiterreagieren, wobei ein *trans*-substituiertes, komplexiertes Cyclohexadien entsteht, das den als Elektrophil addierten Rest auf der dem Metallatom zugewandten Seite trägt.

### 3. Cyclopropanierung mit *Fischer*-Carbenkomplexen

#### 3.1 Mechanismus, Nebenreaktionen und Reaktionssteuerung

Allgemein ist die Übertragung eines Carbenkohlenstoffatoms auf ein Alken die weitaus wichtigste Methode zur Darstellung von Cyclopropanen. In der organischen Chemie werden diese Carbene *in situ* generiert, beispielsweise durch Abspaltung von Stickstoff aus Diazoverbindungen.<sup>94</sup> Eine der bedeutendsten Standardmethoden zur Cyclopropanierung, die *Simmons-Smith-Reaktion*<sup>95</sup>, bei der die Bereitstellung des Carben-Analogons durch Insertion eines Zinkatoms in die C-I-Bindung von Methyleneiodid erfolgt, führt unmittelbar in das Gebiet der metallorganischen Chemie. Schon früh wurde das Potential der *Fischer*-Carbenkomplexe zur Cyclopropanierung erkannt und eingehend untersucht.<sup>96</sup> Zur optimalen Durchführung ist die Einstellung der thermodynamischen Parameter „Temperatur“ (oft 80-90 °C) und,

<sup>94</sup> T. Hudlicky, F. J. Kosyik, D. M. Dochwat, G. L. Cantrell, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2911.

<sup>95</sup> H. E. Simmons, T. L. Cairns, S. A. Vladuchick, C. M. Hoiness, *Org. React.* **1973**, *20*, 1.

<sup>96</sup> a) K. H. Dötz, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1273; b) B. Dorrer, E. O. Fischer, W. Kalbfus, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *81*, C20; c) M. D. Cooke, E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *56*, 279; d) C. P. Casey, S. W. Polichnowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6097; e) C. P. Casey, L. D. Albin, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2533; f) C. P. Casey, H. I. Tuinstra, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2270; g) C. P. Casey, S. W. Polichnowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7282; h) C. P. Casey, A. B. Shusterman, N. W. Vollendorf, K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2417; i) C. P. Casey, N. W. Vollendorf, K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3754; j) C. P. Casey, A. J. Shusterman, *Organometallics* **1985**, *4*, 736.

wenn erforderlich, „CO-Druck“ sowie die Wahl eines geeigneten Lösemittels (oft werden unpolare Solventien wie *n*-Hexan, *n*-Heptan oder Cyclohexan verwendet) von immanenter Bedeutung, da auf dem Reaktionsweg thermodynamische Gleichgewichte durchschritten werden, die zur bevorzugten Ausbildung von Nebenprodukten führen können.<sup>97</sup> Eine oft beobachtete Reaktion, vor allem bei Verwendung von elektronenreichen Alkenen, ist die Olefin-Metathese.<sup>98</sup> Für die Cyclopropanierung werden je nach der Elektrophilie des Carbenkomplexes und abhängig von den Reaktionsbedingungen zwei unterschiedliche Mechanismen angenommen.

Der erstere, der sogenannte *assoziative Mechanismus*, wird durchlaufen, wenn eine CO-Abspaltung durch die Reaktionsbedingungen unterdrückt wird. Man findet ihn häufig für sehr elektrophile Carbenkomplexe, wie Pentacarbonyl(methylen)chrom(0) oder Pentacarbonyl(benzyliden)wolfram(0),<sup>99</sup> wo er auch durch kinetische und thermodynamische Untersuchungen sowie Deuterierungsexperimente untermauert werden konnte. Man nimmt an, dass zunächst das Carbenkohlenstoffatom vom nucleophilen Ende eines elektronenreichen Alkens angegriffen und im Anschluss daran über eine zwitterionische Zwischenstufe ohne Aufweitung der Koordinationssphäre am Metall durch einen Rückseitenangriff der Dreiring gebildet wird.

Bei der zweiten Variante spricht man vom *dissoziativen Mechanismus*, da bei erhöhter Temperatur die Reaktionssequenz durch Abspaltung eines Carbonylliganden initiiert wird. Cyclopropanierungen mit *Fischer*-Alkoxy-carbenkomplexen laufen in der Regel nach diesem Mechanismus ab.

**Abb. B-18** zeigt mechanistische Vorschläge, die auf von *Casey* durchgeführten kinetischen Untersuchungen bei der intramolekularen Cyclopropanierung mit Wolfram-Carbenkomplexen zurückgehen.<sup>100</sup> So läuft bei hohem Kohlenmonoxidruck in koordinierenden Lösemitteln nur Prozess **A** ab, indem zunächst gemäß einer [2+2]-Cycloaddition ein Metallacyclobutan entsteht (**a**). Das Wolframatom weist hier die Koordinationszahl sieben auf. Aus diesem instabilen Zwischenprodukt entsteht nun durch eine stereospezifische reduktive Eliminierung das Cyclopropan (**b**). Das bei Prozess **A** entstehende Pentacarbonylwolfram(0)-Fragment kann nun Prozess **B**, die irreversible Abspaltung eines Carbonylliganden aus dem Eduktkomplex, initiieren, woraufhin die Doppelbindung des (*E*)-Alkens intramolekular an das Metall koordiniert wird (**c**). Das nun durch eine [2+2]-Cycloaddition gebildete Metallacyclobutan (**d**) steht über eine Zwischenstufe des Reaktionsverlaufs der Metathese (**e**) – die Metathesepro-

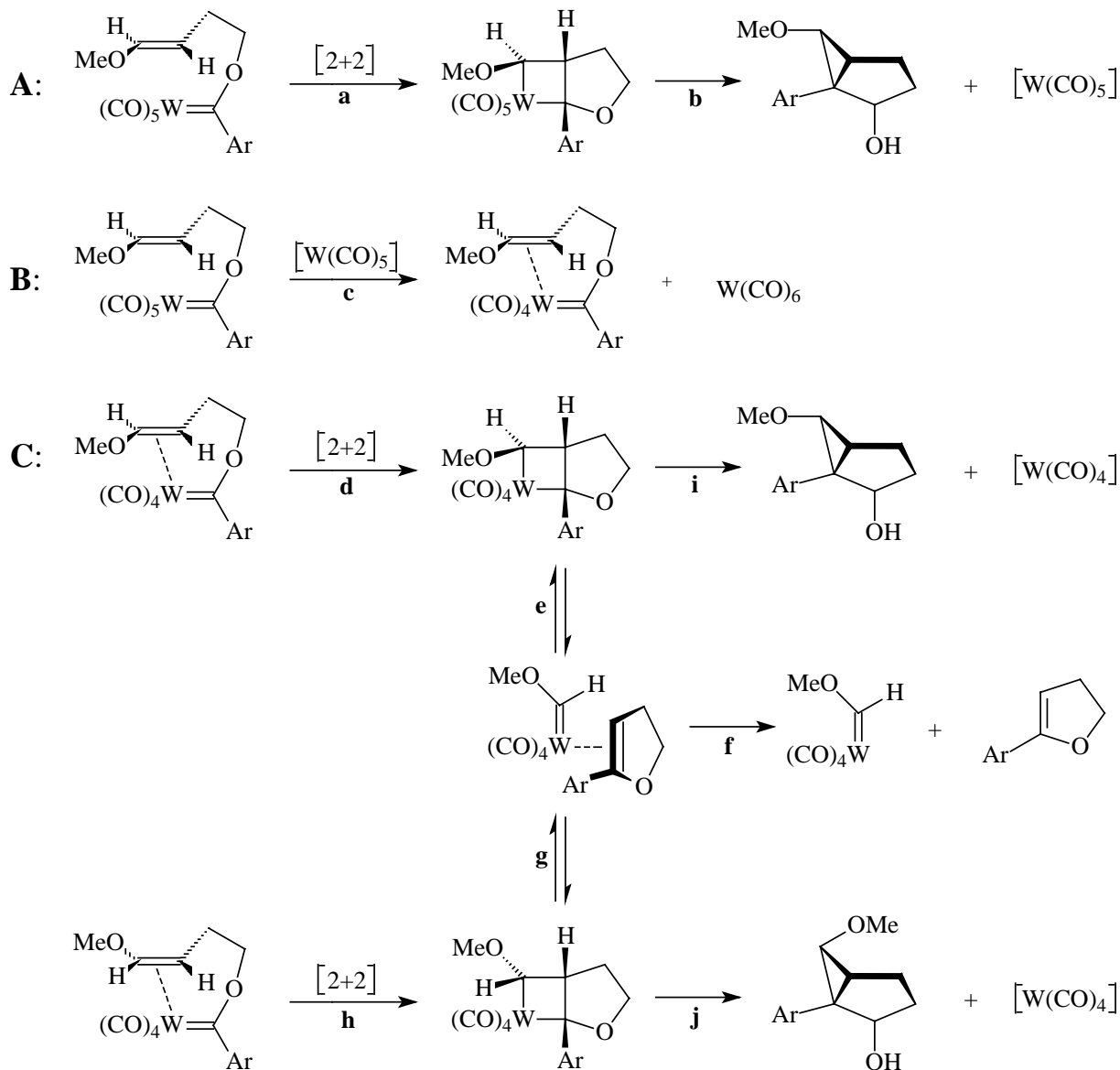
<sup>97</sup> a) A. Wienand, H.-U. Reißig, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 957; b) M. Buchert, M. Hoffmann, H.-U. Reißig, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 605.

<sup>98</sup> a) E. O. Fischer, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3966; b) E. O. Fischer, B. Dorrer, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 1156.

<sup>99</sup> M. Jaeger, M. H. Prosenc, C. Sontag, H. Fischer, *New J. Chem.* **1995**, *19*, 911.

<sup>100</sup> C. P. Casey, N. L. Hornung, W. P. Kosar, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4908.





**Abb. B-18:** Mechanistische Studie der Cyclopropanierung am Beispiel eines Pentacarbonylwolfram(0)-Komplexes.

dukte können nach beendeter Reaktion nachgewiesen werden (**f**) – im Gleichgewicht mit dem stereoisomeren Metallacyclobutan (**g**), das bei analoger Reaktion des (*Z*)-Alkens ebenfalls entsteht (**h**). Die Bildung des Cyclopropanes geschieht jeweils durch Extrusion von Tetracarbonylwolfram(0) aus dem jeweiligen Metallacyclobutan (**i**, **j**). Das bei der Metathese (**f**) entstehende Tetracarbonyl kann in Reaktionsschritt **c** die Rolle von  $\text{W}(\text{CO})_5$  übernehmen. Somit verläuft die Umsetzung nach einer Induktionsperiode autokatalytisch, und die Metathese wird zur Hauptreaktion, wenn die Generierung des Autokatalysators nicht durch einen erhöhten CO-Druck zurückgedrängt wird.

Auch zur Cyclopropanierung von elektronenarmen Alkenen mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbenkomplexen, bei der eine [3+2]-Cycloaddition als Nebenreaktion beobachtet werden kann,

wurde eine lösemittelabhängige Studie durchgeführt. Hier können ebenfalls die Ergebnisse durch eine Koordinationsaufweitung bei der Cyclopropanierungsreaktion erklärt werden.<sup>101</sup> Weiss konnte die Ergebnisse der Casey-Studie bestätigen, als er Metathesereaktionen von Enolethern durchführte.<sup>102</sup> Trotz dieser Übereinstimmungen wurden auch Ergebnisse gefunden, die mit der Casey-Studie nicht ohne weiteres in Einklang zu bringen sind. So hat Barluenga in dem zur Koordination befähigten Lösemittel Tetrahydrofuran  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aminocarbenkomplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram durch Metathese dargestellt.<sup>103</sup> Auch Bisarylkomplexe wurden in Cyclopropanierungs-<sup>104</sup> sowie Metathesereaktionen<sup>102, 105</sup> untersucht.

Auch die chromkatalysierte Cyclopropanierung von Alkenen mit aliphatischen Diazoverbindungen erwies sich als möglich.<sup>106</sup> Der Katalysezyklus ist in **Abb. B-19** gezeigt. Zunächst bildet sich durch Abspaltung des Cyclooctenliganden Pentacarbonylchrom(0) (**a**), durch welches das die Diazogruppe tragende Kohlenstoffatom elektrophil angegriffen wird. Der hochreaktive Fluorencarbenkomplex, der spektroskopisch nachgewiesen werden konnte,<sup>107</sup> bildet sich dann intermediär durch Abspaltung von Stickstoff (**b**). Bei der Übertragung des Carbenfragmentes auf das Alken bildet sich der Pentacarbonylchrom(0)-Komplex zurück (**c**), und der Zyklus kann von neuem beginnen. Eine Reihe weiterer Hinweise sprechen für einen wie oben beschriebenen Reaktionsverlauf: Zum einen ist die hohe asymmetrische Induktion bei der Verwendung chiral modifizierter Metallkomplexe zu nennen, die eine enge räumlich Anordnung von Alken, Metallkomplex und Carben im seitendifferenzierenden Schritt voraussetzt.<sup>108</sup> Auch die Reaktivitäts-Selektivitäts-Korrelation zwischen  $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ -kataly-

<sup>101</sup> M. Hoffmann, H.-U. Reißig, *Synlett* **1995**, 625.

<sup>102</sup> K. Weiss, K. Hoffmann, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 255, C24-26.

<sup>103</sup> J. Barluenga, F. Aznar, A. Martin, *Organometallics* **1995**, 14, 1429.

<sup>104</sup> a) C. P. Casey, S. W. Polichnowsky, A. J. Shusterman, C. R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 7282;

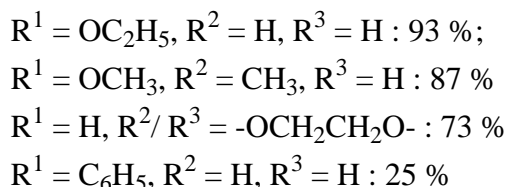
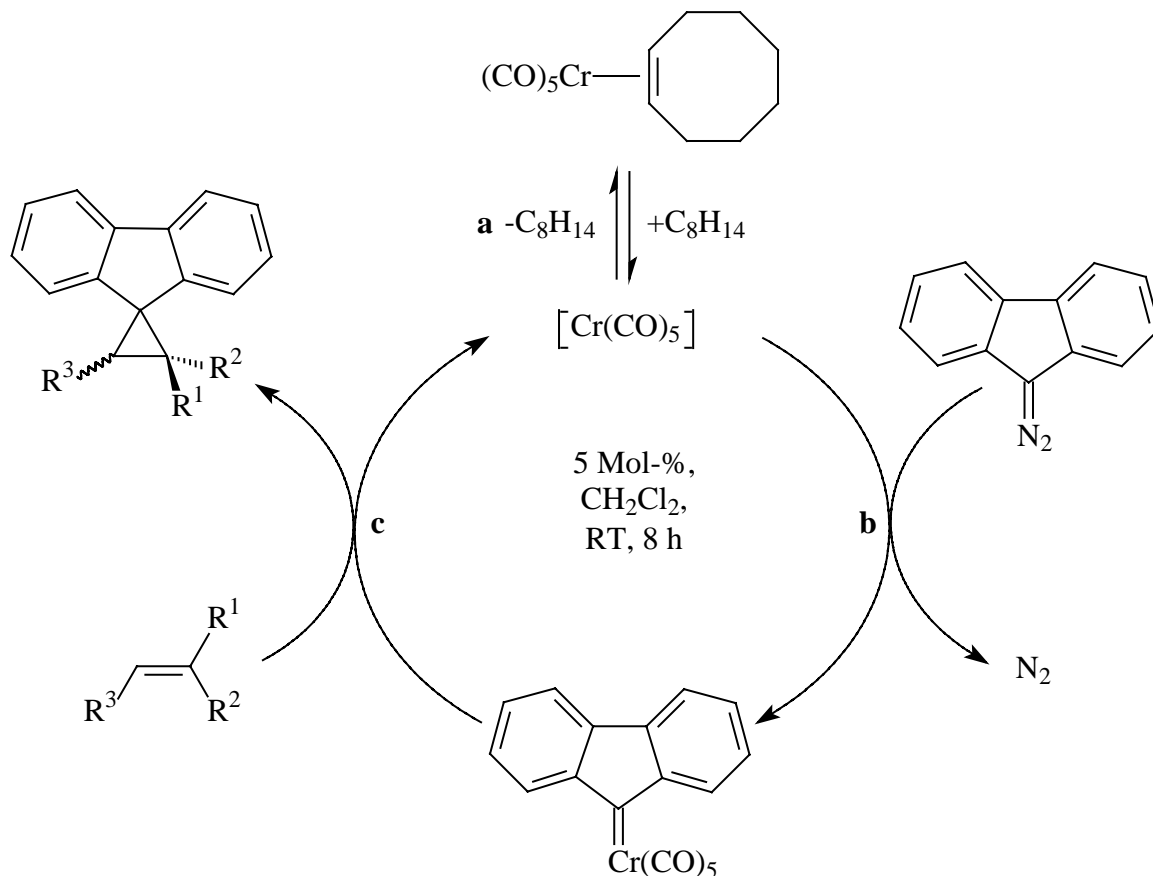
b) H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 684.

<sup>105</sup> a) C. P. Casey, H. E. Tuinstra, M. C. Saeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 608; b) C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7808; c) J. Levisalles, H. Rudler, D. Villemin, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 146, 259; d) J. Levisalles, H. Rudler, D. Villemin, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 115, C1-4; e) K. Weiss, P. Kindl, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 616; g) W. Held, *Dissertation*, Technische Universität München, **1977**.

<sup>106</sup> a) M. P. Doyle in *Comprehensive Organometallic Chemistry 2*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, New York **1995**, 387; b) S. D. Burke, P. A. Grieco, *Org. React. (NY)* **1979**, 26, 361; c) M. P. Doyle, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 919; d) A. Padwa, K. E. Krumpke, *Tetrahedron* **1992**, 48, 5385.

<sup>107</sup> a) J. Pfeiffer, K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2948; b) J. Pfeiffer, M. Nieger, K. H. Dötz, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1011.

<sup>108</sup> a) H.-U. Reißig in *Methods of Organic Chemistry (Houben/Weyl)*, Vol. E21c (Hrsg.: G. Helmchen, R. W. Hoffmann, J. Mulzer, E. Schaumann), 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1995**, 3179; b) A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 339; c) M. P. Doyle in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, New York **1993**, 63; d) T. Aratani, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 1839.



**Abb. B-19:** Katalysezyklus der Cyclopropanierung von elektronenreichen Alkenen mit Diazofluorenyliden-Carbenkomplexen.

sierten Reaktionen und  $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}]$  lassen auf ähnliche Mechanismen beider Reaktionstypen schließen.<sup>109</sup> Des weiteren zeigen die Synthese stabiler Carbenkomplexe aus Diazoalkanen<sup>110</sup> und die Synthese von Cyclopropanen die prinzipielle Möglichkeit dieses Reaktionsverlaufes.<sup>111</sup> Auch wurde zur [2+1]-Cycloaddition von Diazoessigsäureethylester an

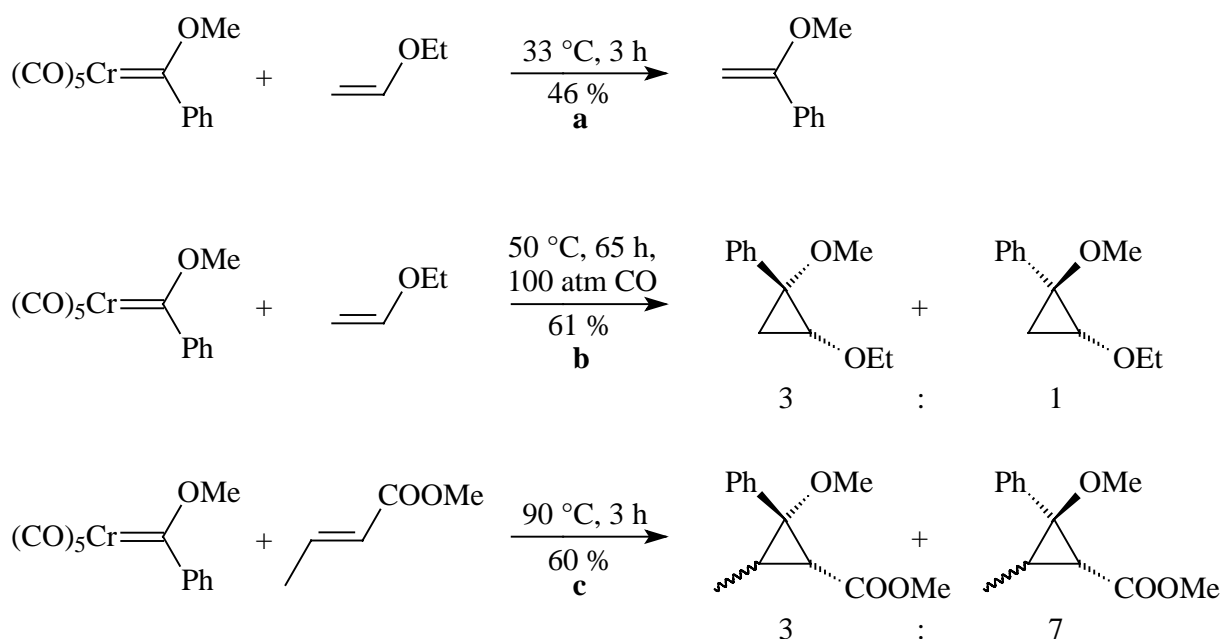
<sup>109</sup> a) M. P. Doyle, J. H. Griffin, V. Bagheri, R. L. Dorow, *Organometallics* **1984**, 3, 53; b) M. P. Doyle, R. L. Dorow, W. E. Buhro, J. F. Griffin, W. H. Tamblin, M. L. Trudelli, *Organometallics* **1984**, 3, 44.

<sup>110</sup> a) W. A. Hermann, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 855; b) W. A. Hermann, J. L. Hubbard, I. Bernal, J. D. Korp, B. L. Haymore, G. L. Hillhouse, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2978; c) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2179; d) P. Schwab, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 100.

<sup>111</sup> M. Brookhart, W. D. Studabaker, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 411.

Styren ein Rutheniumkatalysator synthetisiert, der zu hohen Enantiomerenüberschüssen führt. In Abwesenheit von Styren ist der intermediär gebildete Carbenkomplex isolierbar, der nach Zugabe des Alkens die Reaktion ebenfalls katalysiert.<sup>112</sup> In einer theoretischen Studie wurde die Frage behandelt, ob Metallcarbene oder Carbenoidkomplexe die eigentliche aktive Form bei der Cyclopropanierung und Olefinmetathese darstellen.<sup>113</sup> Die chromvermittelte Übertragung des Carbenkohlenstoffatoms von aus Diazoverbindungen gewonnenen Metallkomplexen konnte auf Enamine<sup>114</sup> und auf 1-Alkoxy-1,3-diene übertragen werden. Bei der letztgenannten Reaktion, eine Chrom(0)-katalysierte Variante mit hoher Regio- und Diastereoselektivität, wurden Diazoarylessigsäureester als Carbenvorläufer eingesetzt.<sup>115</sup>

Bei der Cyclopropanierung reagieren drei  $sp^2$ -hybridisierte diastereogene Atome, der Carbenkohlenstoff und ein Alken, gemäß einer formalen [2+1]-Cycloaddition zu einem gesättigten Dreiring. Es entstehen drei neue Stereozentren, deren gezielter Aufbau eine große Herausforderung in der Cyclopropanierungschemie darstellt.<sup>116</sup> In **Abb. B-20** wird an einem Beispiel gezeigt, wie durch Variation thermodynamischer Parameter und Wahl eines adäquaten Alkens der Reaktionsweg zu verschiedenen Produkten bzw. Stereoisomeren gesteuert werden kann.



**Abb. B-20:** Einfluss von Alken, Temperatur, CO-Druck und Reaktionsdauer auf die Produktzusammensetzung bei der Cyclopropanierung.

<sup>112</sup> a) H. Nishiyama, Y. Itoh, H. Matsumoto, Y. Sugawara, K. Itoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, 68, 1247;

b) S.-B. Park, N. Sakata, H. Nishiyama, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 3003.

<sup>113</sup> F. Bernardi, A. Bottoni, G. P. Miscione, *Organometallics* **2000**, 19, 5529.

<sup>114</sup> J. Wolf, *Dissertation*, Universität Bonn **2002**.

<sup>115</sup> K. H. Dötz, N. Hahn, M. Nieger, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1049.

<sup>116</sup> H. Lebel, J.-F. Marcoux, C. Molinaro, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 977.

So reagiert Phenylmethoxypentacarbonylchrom(0) mit einem elektronenreichen Enolether etwas oberhalb von Raumtemperatur innerhalb von drei Stunden zum Metatheseprodukt (**a**), wohingegen die gleichen Edukte bei 50 °C und einem Kohlenmonoxidruck von 100 atm bei deutlich längerer Reaktionszeit (65 h) zwei stereoisomere Cyclopropanierungsprodukte ergeben (**b**), und zwar in einem Verhältnis von 3:1 zugunsten des Isomers mit *cis*-ständigen Alkoxygruppen. Die Diastereoselektivität verändert sich zugunsten des Produktes, bei dem der über das Alken neu hinzukommende Rest *trans* zur Methoxygruppe orientiert ist (Verhältnis = 3:7), wenn ein elektronenarmes Alken wie Crotonsäuremethylester ohne Kohlenmonoxidruck bei 90 °C umgesetzt wird. Bei dieser hohen Temperatur ist die Reaktion nach wenigen Stunden abgeschlossen.<sup>117</sup>

### 3.2 Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung

Dem *Walsh*-Modell<sup>118</sup> zufolge können die Bindungsverhältnisse in Cyclopropanen so beschrieben werden, dass die Hybridisierung der Kohlenstoffatome annähernd  $sp^2$  beträgt. Somit überlappen entlang der Ringebene nicht  $sp^3$ -, sondern p-Orbitale, und es kommt zu einer zusätzlichen zentrosymmetrischen Überlappung von  $sp^2$ -Orbitalen. Diese besondere Bindungssituation, die durch die hohe Ringspannung erzwungen wird, ist verantwortlich dafür, dass der Chemie der Cyclopropane in der organischen Chemie ein Sonderstatus zukommt.

Eine der interessantesten Reaktionen von Vinylcyclopropanen ist die Umlagerung in Cyclopentene.<sup>97, 101, 119</sup> Die Regiochemie ist durch den Bruch der schwächsten Cyclopropanbindung und Wanderung eines dem Vinylrest benachbarten Ringkohlenstoffatoms gegeben. Die Aktivierungsenergie ( $E_a$ ) der thermischen Umlagerung<sup>120</sup> liegt um etwa 54 kJ/mol niedriger als die Aktivierungsenergie für die *cis/trans*-Isomerisierung von Vinyl-1,2- $d_2$ -Cyclopropanen,<sup>121</sup> eine Differenz, die der Resonanzenergie des Allylradikals sehr ähnlich ist (**Abb. B-21**). So wird angenommen, dass das allyl-stabilisierte 2-(*Z*)-penten-1,5-diyl-Diradikal eine durch thermische Spaltung der C-1–C-2-Bindung entstehende Zwischenstufe der Umlagerung darstellt, wohingegen das stereoisomere 2-(*E*)-penten-1,5-diyl-Diradikal nicht

<sup>117</sup> a) K. H. Dötz, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1356; b) E. O. Fischer, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1356.

<sup>118</sup> A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.* **1949**, *45*, 179.

<sup>119</sup> a) E. Vogel, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 4; b) C. G. Overberger, A. E. Borchert, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1007; c) J. E. Baldwin, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1197; d) N. Hahn, *Dissertation*, Universität Bonn **2004**.

<sup>120</sup> a) M. C. Flowers, H. M. Frey, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3547; b) C. A. Wellington, *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 1671; c) D. K. Lewis, D. J. Charney, B. L. Kalra, A.-M. Plate, M. H. Woodward, *J. Chem. Phys.* **1997**, *101*, 4097.

<sup>121</sup> a) B. S. Rabinovitch, E. W. Schlag, K. B. Wiberg, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 504; b) E. W. Schlag, B. S. Rabinovitch, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5996.



Abb. B-21: Angenommene Allylradikalintermediate bei der Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung.

zum Cyclopenten führt.<sup>122</sup> Alternativ kann die Reaktion, gemäß den *Woodward-Hoffmann-Regeln*,<sup>123</sup> als eine [1,3]-sigmatrope Umlagerung betrachtet werden.

Ein metallorganisches Analogon dieser Reaktion, die eine CO-Insertion einschließende, thermisch verbotene und photochemisch erlaubte, ( $\pi 2_s + \sigma 2_s$ )-Transformation von Cyclopropyl-*n*-butyloxypentacarbonylchrom(0) in Cyclopentenon, ist in **Abb. B-22** gezeigt.<sup>124</sup>

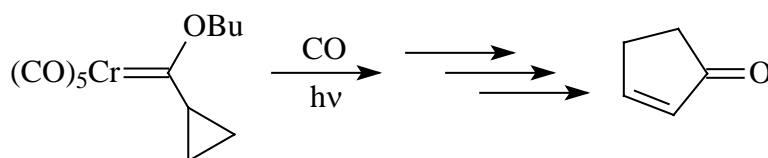


Abb. B-22: Beispiel für eine der Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung analoge Reaktion an einem Carbenkomplex.

## 4. Kohlenhydrate

### 4.1 Klassifizierung, Eigenschaften und Reaktionen

Neben den Aminosäuren und den Lipiden stellen die Kohlenhydrate die dritte Familie von Verbindungen mit herausragender Bedeutung für die Prozesse des Lebens dar.<sup>125</sup> Ihre Klassi-

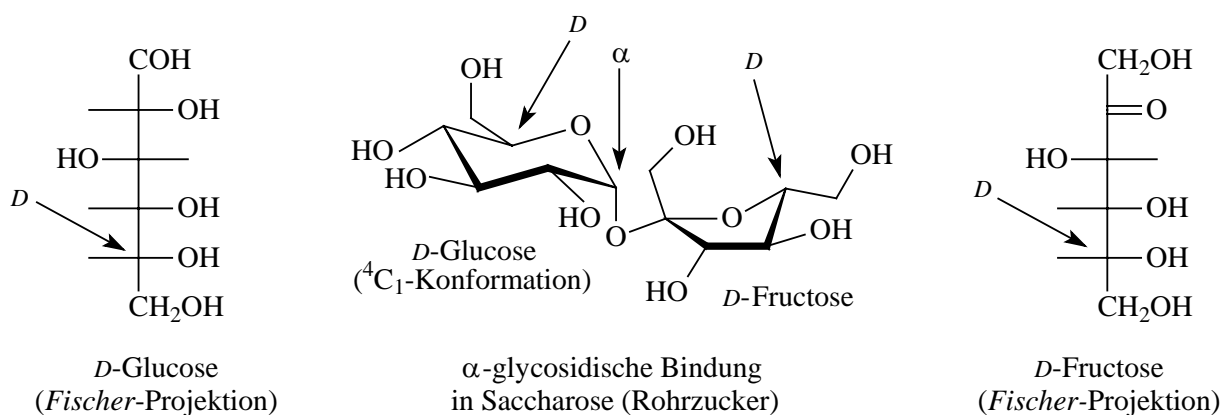
<sup>122</sup> a) W. von E. Döring, W. R. Roth, *Angew. Chem* **1963**, 75, 27; b) W. von E. Döring, W. R. Roth, *Tetrahedron* **1963**, 19, 715; c) H. M. Frey, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1966**, 4, 147; d) H. M. Frey, R. Walsh, *Chem. Rev.* **1969**, 8, 781.

<sup>123</sup> a) R. B. Woodward, R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie, Weinheim **1970**; b) R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 797.

<sup>124</sup> W. H. Moser, L. S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7873.

<sup>125</sup> a) M. Sharon, H. Lis, *Spektrum der Wissenschaften*, März **1993**; b) Y. C. Lee, R. T. Lee, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 321; c) C.-H. Wong, R. L. Halcomb, Y. Ichikawa, T. Kajimoto, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 453; d) C.-H. Wong, R. L. Halcomb, Y. Ichikawa, T. Kajimoto, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 569; e) E. E. Simanek, G. J. McGarvey, J. A. Jablonowski, C.-H. Wong, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 833; f) P. Sears, C.-H. Wong, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2446; g) B. G. Davis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1999**, 3215; h) T. K. Lindhorst, *Chem. Unserer Zeit* **2000**, 34, 38; i) J. Liu, C.-H. Wong, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1162; j) T. K. Ritter, K.-K. T. Mong, H. Liu, T. Nakatani, C.-H. Wong, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4805; k) C.-Y. Wu, C. F. Chang, J. S.-Y. Chen, C.-H. Wong, C.-H. Lin, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4809.

fizierung berücksichtigt vier strukturelle Merkmale: Die Länge der zentralen Kohlenstoffkette (Triosen, Tetrosen, Pentosen usw.), offenkettige Zucker bzw. die Art der Cyclisierung (Furanosen, Pyranosen usw.), die Position der Carbonylgruppe in der offenkettigen Form (Aldosen, Ketosen) sowie die Anzahl der Monomere, die zu einem Kohlenhydrat verknüpft sind (z.B. Mono-, Di-, usw., Oligo-, Polysaccharide). Darüber hinaus sind noch etliche Variationen der Grundgerüste wie desoxygenierte Derivate (Austausch der Hydroxygruppe durch Wasserstoff) oder heteroatomsubstituierte Derivate (Austausch von Sauerstoff durch Stickstoff, Schwefel, Halogen oder Phosphor) bekannt. An den Hydroxygruppen können alle für alkoholische Funktionen bekannten Reaktionen wie Veretherung, Veresterung, Substitution und Oxidation durchgeführt werden.<sup>126</sup> Für die Namensgebung von Zuckermolekülen ebenfalls von Bedeutung ist das in der in *Fischer-Projektion* endständige Chiralitätszentrum. Es entscheidet, ob es sich um einen Zucker der *D*-Reihe (Hydroxyfunktion rechts) oder *L*-Reihe (Hydroxyfunktion links) handelt (**Abb. B-23**).



**Abb. B-23:** D-Glucose und L-Fructose und deren  $\alpha$ -glycosidisch verbundene Form Saccharose (Rohrzucker).

Eine große Bedeutung kommt dem Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe zu. Bei cyclischen Verbindungen spricht man vom anomeren Stereozentrum. Eine hier geknüpfte Bindung wird als *glycosidisch* bezeichnet, der hier angebundene Rest als *Aglycon*. Je nach der Konfiguration an diesem Stereozentrum unterscheidet man  $\alpha$ -Anomere (Hydroxygruppe in der <sup>4</sup>C<sub>1</sub>-Konformation axial) und  $\beta$ -Anomere (Hydroxygruppe in der <sup>4</sup>C<sub>1</sub>-Konformation äquatorial). Ein wichtiges Forschungsgebiet stellt die stereoselektive Knüpfung derartiger

<sup>126</sup> a) H. Ogura, A. Hasegawa, T. Suami, *Carbohydrates: Synthetic Methods and Application in Medicinal Chemistry*, VCH, Weinheim **1992**; b) P. Collins, R. Ferrier, *Monosaccharides: Their Chemistry and Their Role in Natural Products*, Wiley, Chichester, England **1995**; c) S. H. Khan, R. A. O'Neill, *Modern Methods in Carbohydrate Synthesis*, Harwood Academic Publishers, Amsterdam **1996**; d) B. Fraser-Reid, K. Tatsuta, J. Thiem, *Glycoscience, Chemistry and Chemical Biology I-III*, Springer, Berlin **2001**.

Glycosidbindungen dar.<sup>127</sup> Typisch für natürliche Glycoside ist etwa eine Verknüpfung des Sauerstoffatoms an C-4 des einen Zuckers mit dem anomeren Kohlenstoffatom eines weiteren. Auf diese Art und Weise sind z.B. *D*-Glucose und *L*-Fructose  $\alpha$ -glycosidisch zu einem Disaccharid, der Saccharose (Rohrzucker), verknüpft (**Abb. B-23**).

Die klassische Methode zur *O*-Glycosidierung<sup>128</sup> ist die *Königs-Knorr*-Synthese.<sup>129</sup> Heutzutage stehen zahlreiche Glycosyl-Donoren (Reaktanden die als Aglycon gebunden werden) und Glycosyl-Akzeptoren (Reaktanden, an deren anomeres Kohlenstoffatom das Aglycon gebunden wird) zur Verfügung, die mit hohen Ausbeuten unter milden Bedingungen reagieren.<sup>130</sup> So hat *Schmidt*, aufbauend auf der von *Sinay* veröffentlichten Glycosidierung über ein N-Methylacetimidat<sup>131</sup>, eine vielseitig anwendbare Methode entwickelt, bei der ein C-1-Trichloracetimidat als Glycosyl-Akzeptor Verwendung findet (**Abb. B-24 A**).<sup>132</sup> Eine Reihe weiterer Verfahren zur Knüpfung von *O*-glycosidischen Bindungen unter milden Bedingungen wurden entwickelt.<sup>127a, 133</sup> Universell einsetzbar ist die Glycalepoxidmethode (**Abb. B-24 B**), die, aufbauend auf der von *Lemieux*<sup>134</sup> und *Thiem*<sup>135</sup> vorgestellten Iodglycosi-

<sup>127</sup> Übersichten: a) J. Banoub, P. Boullanger, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1167; b) K. Toshima, K. Tatsuka, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1503; c) P. H. Seeberger, M. T. Bilodeau, S. J. Danishefsky, *Aldrichim. Acta* **1997**, 30, 75.

<sup>128</sup> Übersichten: a) K. Toshima, K. Tatsuta, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1503; b) K. Toshima, *Carbohydr. Res.* **2000**, 327, 15.

<sup>129</sup> a) W. Königs, E. Knorr, *Chem. Ber.* **1901**, 34, 957; b) G. Ekborg, B. Lindberg, J. Lonngren, *Acta. Chem. Scan.* **1972**, 26, 3287; c) T. Hori, S. Sugita, S. Ando, M. Kuwahara, K. Kumauchi, E. Sugie, O. Itasaka, *J. Biol. Chem.* **1981**, 256, 10979; d) F. W. Lichtenthaler, U. Klares, M. Lergenmuller, S. Schwidetzky, *Syntheses* **1992**, 179; e) E. Kaji, F. W. Lichtenthaler, *Trends Glycosci. Glycotech.* **1993**, 5, 121.

<sup>130</sup> a) J.-L. Maloisel, A. Vasella, B. M. Trost, D. L. van Vranken, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1099; b) R. L. Halcomb, S. H. Boyer, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 314; c) K. C. Nicolaou, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1462; d) J. Rademann, R. R. Schmidt, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 3650; e) M. Petitou, P. Duchaussoy, P.-A. Driguez, G. Jaurand, J.-P. Hèrault, J.-C. Lormeau, C. A. A. van Boeckel, J.-M. Herbert, *Angew. Chem.* **1988**, 110, 3186; f) A. P. Higson, Y. E. Tsvetkov, M. A. J. Ferguson, A. V. Nicolaev, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I* **1998**, 2587.

<sup>131</sup> a) J. R. Pougny, P. Sinay, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4073; b) J. R. Pougny, J. C. Jacquinet, M. Nassr, D. Duchet, M. L. Milat, P. Sinay, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6762.

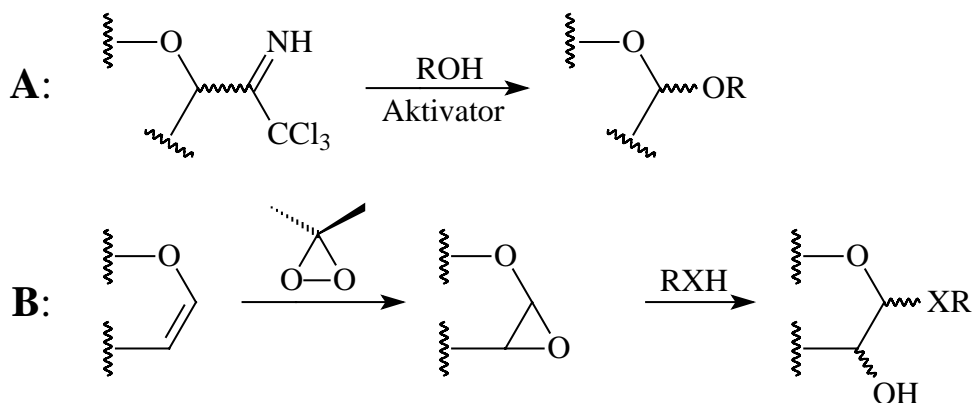
<sup>132</sup> R. R. Schmidt, M. G. Hofmann, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 409; b) R. R. Schmidt in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 6 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, Oxford **1991**, 33.

<sup>133</sup> a) K. Toshima, K. Tatsuka, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1503; b) J. Rademann, R. R. Schmidt, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 3650; c) M. Petitou, P. Duchaussoy, P. A. Driguez, G. Jaurand, J. P. Hèrault, J. C. Lormeau, C. A. A. van Boeckel, J. M. Herbert, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3186; d) A. P. Higson, Y. E. Tsvetkov, M. A. J. Ferguson, A. V. Nicolaev, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I* **1998**, 2587; e) J. L. Maloisel, A. Vasella, B. M. Trost, D. L. van Vranken, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1099; f) R. L. Halcomb, S. H. Boyer, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 314; g) K. C. Nicolaou, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1462.

<sup>134</sup> a) R. U. Lemieux, S. Levine, *Can. J. Chem.* **1964**, 42, 1473; b) R. U. Lemieux, A. R. Mogan, *Can. J. Chem.* **1965**, 43, 2190.

<sup>135</sup> a) J. Thiem, H. Karl, J. Schenter, *Synthesis* **1978**, 696; b) J. Thiem, H. Karl, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4999.





**Abb. B-24:** Trichloroacetamid-Methode (A) und Glycalepoxidmethode (B) zur *O*-Glycosidierung.

dierung, von *Danishefsky* entwickelt wurde.<sup>136</sup> Der Vorteil, der diese Methode zu einem wichtigen Werkzeug für zahlreiche Totalsynthesen gemacht hat, ist die große Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, so dass beispielsweise komplizierte Schutzgruppenstrategien entfallen. Von *Seeberger* schließlich stammen Ansätze, die Synthese von Oligosacchariden zu automatisieren.<sup>136b, 137</sup>

Die stereoselektive Knüpfung von *C*-glycosidischen Bindungen haben im Verlauf der letzten Jahre enorm an Bedeutung gewonnen.<sup>138</sup> Viele Naturstoffe enthalten *C*-Aryl-<sup>139</sup> (Vineomycin<sup>140</sup>, Aquayamycin<sup>141</sup>, Papulacandin<sup>142</sup>), über kondensierte Pyran-Strukturen (Herbicidine)<sup>143</sup> oder komplexer durch marine Polyether-Antibiotika (Brevetoxine)<sup>144</sup>

<sup>136</sup> a) S. J. Danishefsky, M. T. Bilodeau, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1482; b) P. H. Seeberger, M. T. Bilodeau, S. J. Danishefsky, *Aldrichim. Acta.* **1997**, *30*, 75.

<sup>137</sup> O. J. Plante, E. R. Palmacci, P. H. Seeberger, *Science* **2001**, *291*, 1523.

<sup>138</sup> a) M. H. D. Postema, *C-Glycosid Synthesis*, CRC Press, London **1995**; b) J. M. Beau, T. Gallagher, *Top. Curr. Chem.* **1997**, *187*, 1; c) F. Nicotra, *Top. Curr. Chem.* **1997**, *187*, 55.

<sup>139</sup> a) M. A. Tius, J. Gomez-Galeno, X.-Q. Gu, J. H. Zaidi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5775; b) R. W. Friesen, R. W. Loo, C. F. Sturino, *Can. J. Chem.* **1994**, *72*, 1262; c) E. Dubois, J.-M. Beau, *Carbohydr. Res.* **1992**, *228*, 103; d) K. A. Parker, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 2135; e) K. A. Parker, A. T. Georges, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 497.

<sup>140</sup> a) S. Omura, H. Tanaka, R. Oiwa, J. Awaja, R. Masuma, K. Tanaka, *J. Antibiot.* **1977**, *30*, 908; b) N. Imamura, K. Katinuma, N. Ikekawa, H. Tanaka, S. Omura, *J. Antibiot.* **1981**, *34*, 1517.

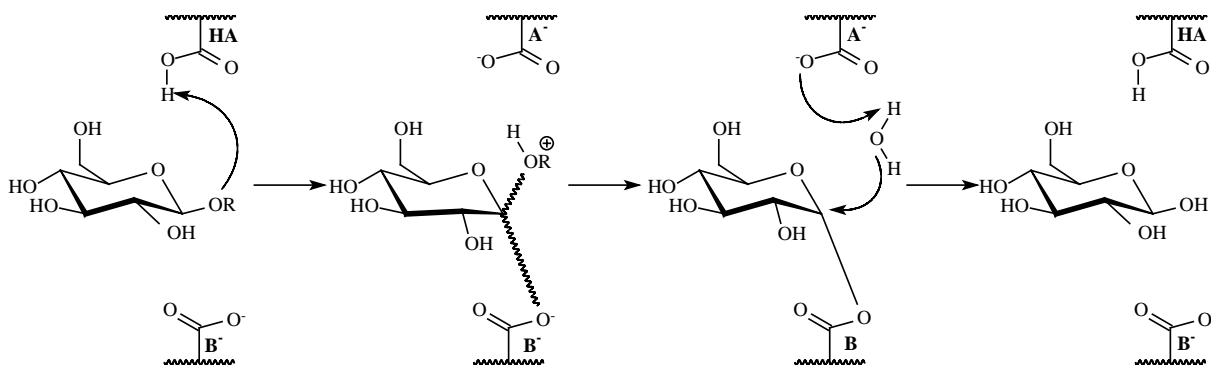
<sup>141</sup> a) M. Sezaki, T. Hara, S. Ayukawa, T. Takeuchi, Y. Okami, M. Hamada, T. Nagatsu, H. Umezawa, *J. Antibiot.* **1968**, *21*, 91; b) M. Sezaki, S. Kondo, K. Maeda, H. Umezawa, M. Ohno, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 5171.

<sup>142</sup> a) P. Traxler, J. Gruner, J. A. L. Auden, *J. Antibiot.* **1977**, *30*, 289; b) P. Traxler, W. Tosch, O. Zak, *J. Antibiot.* **1987**, *40*, 1146.

<sup>143</sup> J. R. Bearder, M. L. Dewis, D. A. Whiting, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 227.

<sup>144</sup> a) K. C. Nicolaou, M. E. Bunnage, D. G. McGarry, S. Shi, P. K. Somers, P. A. Wallace, X.-J. Chu, K. A. Agrios, J. L. Gunzner, Z. Yang, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 599; b) K. C. Nicolaou, P. A. Wallace, S. Shi, M. A. Ouellette, M. E. Bunnage, J. L. Gunzner, K. A. Agrios, G.-Q. Shi, Z. Yang, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 618; c) K. C. Nicolaou, G.-Q. Shi, J. L. Gunzner, P. Gärtner, P. A. Wallace, M. A. Ouellette, S. Shi, M. E. Bunnage,

C-glycosidisch gebundene Bausteine. Auch die Naturstoffe Palytoxin<sup>145</sup> und Spongistatin<sup>146</sup> gehören in diese Reihe von Verbindungen. Im Hinblick auf die Synthese von Kohlenhydrat-Mimetika für den Eingriff in biochemische Prozessen sind, neben den Iminozuckern, die äußerst hydrolysestabilen C-Glycoside, die ein kleines, starres Aglycon enthalten,<sup>147</sup> interessant. So verläuft die Wechselwirkung von konformationserhaltenden Glycosidasen oder Glycosyltransferasen durch reversible Bindung des Zuckers an die Rezeptoren des Proteins (**A**, **B** in **Abb. B-25**) mit nachfolgender Hydrolyse.



**Abb. B-25:** Mechanismus der Katalyse für konfigurationserhaltende Glycosidasen nach Koshland.<sup>148</sup>

Durch Anbinden eines C-Glycosids kann das Enzym inhibiert werden. Diese Inhibierung kann entweder den Grundzustand oder den Übergangszustand der Glycosidasereaktion betreffen.<sup>149</sup>

Viele C-1-Glycosidierungen basieren auf *Grignard*-Reaktionen an metallierten Spezies. Die erste Synthese eines C-Disaccharids gelang *Sinaÿ* durch Addition eines lithiierten Alkins an ein Lacton und anschließende Desoxygenierung sowie Hydrolyse.<sup>150</sup> Von *Sinaÿ* stammt auch die in **Abb. B-26** gezeigte Synthese.<sup>151</sup> Dabei wird ein in C-2-Position monoentschütztes, von der Glucose stammendes Selenglycosid mit einem in C-6-Position monoentschützten 4-*exo*-Methylen-1-*O*-methyl-Glucosederivat über eine Silylbrücke so verknüpft,

K. A. Agrios, C. A. Veale, C.-K. Hwang, J. Hutchinson, C. V. C. Prasad, W. W. Ogilvie, Z. Yang, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 628; d) K. C. Nicolaou, J. L. Gunzner, G.-Q. Shi, K. A. Agrios, P. Gärtner, Z. Yang, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 646.

<sup>145</sup> M. D. Lewis, J. K. Cha, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4976.

<sup>146</sup> a) L. Paterson, L. E. Keown, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 5723; b) A. B. Smith III, L. Zhuang, C. S. Brook, A. M. Boldi, M. D. McBriat, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 8667.

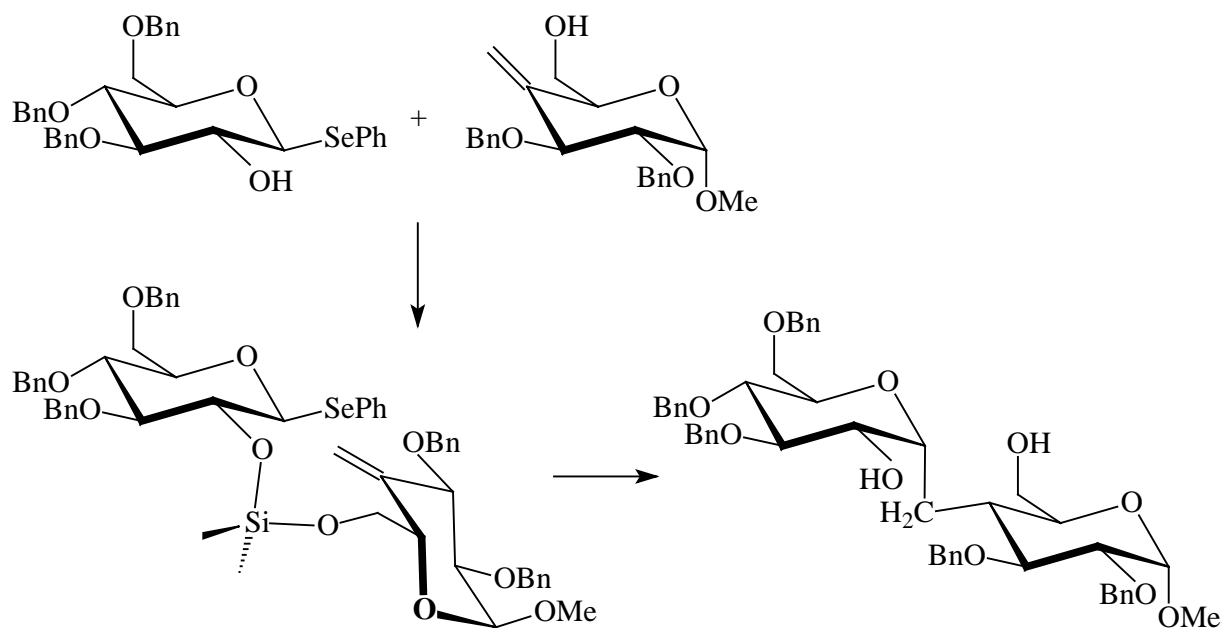
<sup>147</sup> T. D. Heightman, A. T. Vasalla, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 794.

<sup>148</sup> D. E. Koshland, *Biol. Rev.* **1953**, 28, 416.

<sup>149</sup> D. L. Zechel, S. G. Withers, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 11.

<sup>150</sup> D. Rouzaud, P. Sinaÿ, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1353.

<sup>151</sup> Y. C. Xin, J.-M. Mallet, P. Sinaÿ, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 864.



**Abb. B-26:** Darstellung von  $\alpha$ -1,4-C-Diglycoside nach Sinaÿ

dass in Gegenwart von Azobisisobutyronitril und  $n$ -Bu<sub>3</sub>SnH eine Cyclisierung stattfindet. Desilylierung liefert dann das freie  $\alpha$ -verknüpfte 1,4-C-Glycosid mit einer Ausbeute von 40 %. Weitere Anwendungsbeispiele für die Chemie von Sinaÿ wurden veröffentlicht.<sup>152</sup>

Eine Wittig-Strategie zur  $\beta$ -1,6-C-glycosidischen Verknüpfung von Glucose- und Galactosebausteinen wurde von Marra und Donadoni entwickelt (**Abb. B-27**).<sup>153</sup> Hierbei wird in einer mehrstufigen Synthese, ausgehend von einem Glucose-Thiazolglycosid, ein Kohlenhydrat-C-1-Phosphorylid erzeugt, das dann mit dem entsprechenden C-6-Galactosealdehyd gekuppelt wird. Weiter Beispiele für die Darstellung von C-Glycosiden<sup>154</sup> finden sich bei Kishi in Totalsynthesen von Oligosacchariden<sup>155</sup> und bei Armstrong, der die Brücke zwischen den verknüpften Zuckerbausteinen mit weiteren Kohlenhydrateinheiten versah.<sup>156</sup>

<sup>152</sup> a) B. Vauzeilles, D. Cravo, J.-M. Mallet, P. Sinaÿ, *Synlett* **1993**, 522; b) A. Chénéde, E. Perrin, E. D. Rekaï, P. Sinaÿ, *Synlett* **1994**, 420; c) A. Mallet, J.-M. Mallet, P. Sinaÿ, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, 5, 2593; d) G. Rubinstein, J. Esnault, J.-M. Mallet, P. Sinaÿ, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 1327; e) A. Helmboldt, M. Petitou, J.-M. Mallet, J.-P. Héroult, J.-C. Lormeau, P. A. Driguez, J.-M. Herbert, P. Sinaÿ, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1997**, 7, 1507; f) P. Sinaÿ, *Pure Appl. Chem.* **1997**, 69, 459; g) G. Rubinstein, J.-M. Mallet, P. Sinaÿ, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 3697.

<sup>153</sup> a) A. Donadoni, H. M. Zuurmond, A. Boscarato, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 8114; b) A. Donadoni, M. Kleband, H. Zuurmond, A. Marra, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 7991.

<sup>154</sup> a) R. M. Adlington, J. E. Baldwin, A. Basak, R. P. Kozyrod, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 944; b) B. Giese, M. Hoch, C. Lamberth, R. R. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 1375; c) R. M. Bimwala, P. Vogel, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 2076; d) O. Martin, W. Lai, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 176.

<sup>155</sup> a) Y. Wang, S. A. Babirad, Y. Kishi, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 468; b) Y. Wang, P. G. Goegkjian, D. M. Ryckman, W. H. Miller, S. A. Babiras, Y. Kishi, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 482; c) T. Haneder,

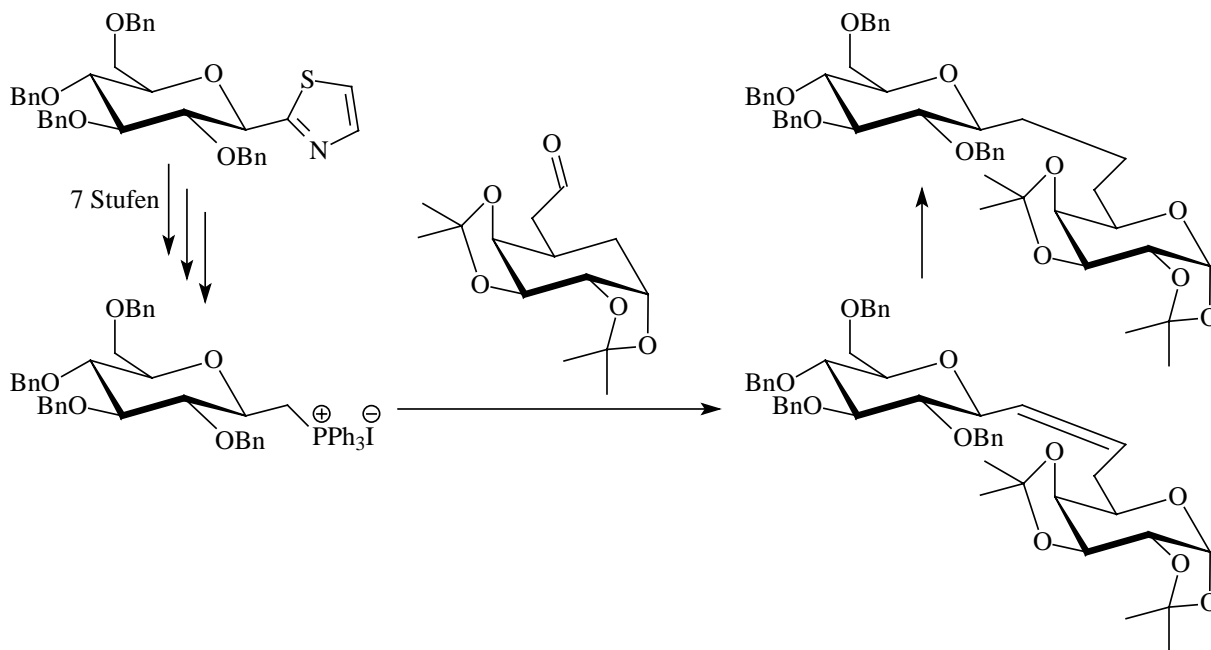


Abb. B-27: Knüpfung einer C-glycosidischen Bindung nach Marra und Donadoni.

## 4.2 Polyoxygenierte Chromane und zuckerderivatisierte Cyclopropane

1973 wurde von Closse und Sieg das (+)-Cryptosporin gewonnen, ein Metabolit des Pilzes *Cryptospora Pinicola* L (Abb. B-28).<sup>157</sup> Es zeigt eine inhibierende Aktivität auf Gram-positive Bakterien und gehört somit zur Familie der antibiotisch wirksamen Substanzen. Die minimale Hemmkonzentration des von Krohn synthetisierten 6-Desoxy-(–)-Cryptosporins (Abb. B-28) gegenüber *Staphylococcus aureus* beträgt 50 ppm.

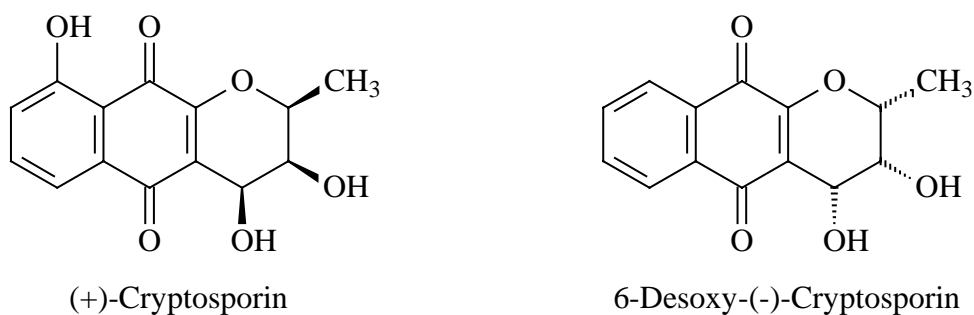


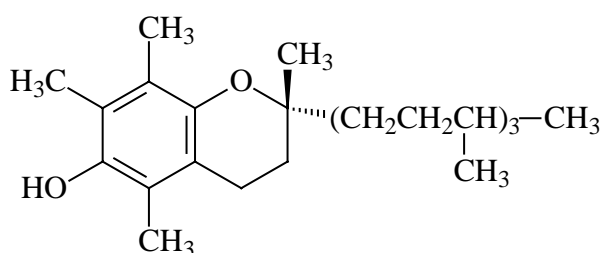
Abb. B-28: (+)-Cryptosporin und 6-Desoxy-(–)-Cryptosporin

P. G. Goekjian, S. H. Kim, Y. Kishi, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 490; d) A. Wie, A. Haudrechi, C. Audin, H.-S. Jun, N. Haudrechy-Bretel, Y. Kishi, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2160.

<sup>156</sup> a) D. P. Sutherlin, R. W. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9802; b) D. P. Sutherlin, R. W. Armstrong, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5267.

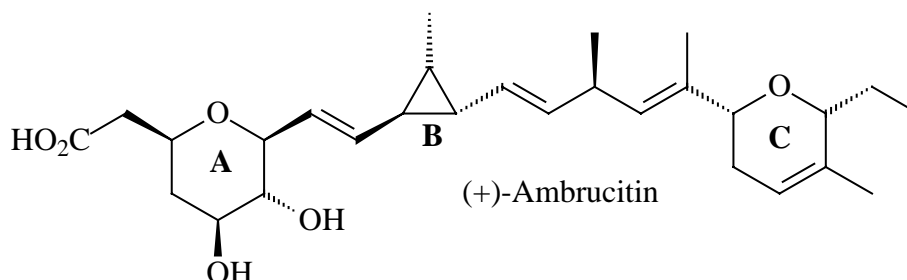
<sup>157</sup> A. Closse, H.-P. Sieg, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 619.

Der Schlüsselschritt der Synthese ist die *cis*-Hydroxylierung des korrespondierenden Naphthopyrans.<sup>158</sup> Die erste Totalsynthese und damit die Bestätigung der in **Abb. B-28** wiedergegebenen Struktur gelang schließlich *Vasella* durch konvergente Synthese eines Sulfonyl-lactons neben einem 1-Nitroglycal und anschließende Verknüpfung in Gegenwart von LDA.<sup>159</sup> Der dem polyoxygenierten Ring zu Grunde liegende Zucker ist die *L*-Fucose. Vitamin E weist ebenfalls eine auf dem Chromangerüst basierende Struktur auf (**Abb. B-29**).



**Abb. B-29:** Vitamin E

In einigen Naturstoffen, wie beispielsweise dem (+)-Ambrucitin (**Abb. B-30**),<sup>160</sup> ist ein von einem Kohlenhydrat abgeleitetes Strukturelement mit einem Cyclopropanring verknüpft.



**Abb. B-30:** (+)-Ambrucitin.

1977 wurde (+)-Ambrucitin aus dem Myxobakterium *Polyangium cellulorum* var. *Fulvum* isoliert,<sup>161</sup> es zeigt orale *in vivo* Aktivität gegen Phagen wie *Coccidioides immitis*, *Histoplasma capsulatum* und *Blastomyces dermatitidis*.<sup>161, 162</sup> Zur Zeit sind vier

<sup>158</sup> K. Krohn, G. Brückner, H.-P. Tietjen, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 1284.

<sup>159</sup> W. Brade, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 1649.

<sup>160</sup> a) D. T. Connor, M. von Strandtmann, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4606; b) V. Michelet, K. Adiey, S. Tanier, G. Dujardin, J.-P. Genêt, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2947.

<sup>161</sup> a) S. M. Ringel, R. C. Greenough, S. Roemer, D. Connor, A. L. Gutt, B. Blair, G. Kanter, M. von Strandtmann, *J. Antibiot.* **1977**, *30*, 371; b) Beschrieben in: *The third International Coccidioidomycosis Symposium*, Juni **1977**, 318.

<sup>162</sup> a) D. T. Connor, M. von Strandtmann, *J. Med. Chem.* **1979**, *22*, 1055; b) D. T. Connor, M. von Strandtmann, *J. Med. Chem.* **1979**, *22*, 1144; c) D. T. Connor, S. Klutcho, M. von Strandtmann, *J. Antibiot.* **1979**, *32*, 368; d) S. Shadomy, D. M. Dixon, H. J. Shadomy, A. Espinel-Ingroff, G. E. Wagner, T. M. Kerkerling, *Excerpta Med.* **1980**, *480*, 283.

Tolalsynthesen publiziert, und zwar von den Arbeitskreisen Kende,<sup>163</sup> Martin<sup>164</sup>, Lee<sup>165</sup> und Jacobsen<sup>166</sup>. Alle beruhen auf einer konvergenten Synthesestrategie, das heißt, die Ringe A, B und C werden jeweils zunächst voneinander getrennt aufgebaut und erst dann miteinander verknüpft.

Auch andere cyclopropanierte Zucker wurden durch chemische Synthesen dargestellt. Berichtet wurde von 2,3-anellierten Cyclopropan-Monosacchariden<sup>167</sup> und -Nucleosiden<sup>168</sup> sowie von 1,2-anellierten Cyclopropanen, die  $\alpha,\beta$ -selektiv durch Simmons-Smith-Reaktion bzw. Dichlorcarbenaddition<sup>169</sup> oder später durch rhodiumkatalysierte Cyclopropanierung<sup>170</sup> von Glycalen hergestellt wurden. Synthesen von 2-<sup>171</sup>, 3-<sup>172</sup>, 4-<sup>172b</sup> und 5-<sup>173</sup> Spirocyclopropylglycosiden, potentiellen Bausteinen von Glycosidase-, „Suizid“-Inhibitoren, gelangen ebenfalls, vor allem durch Dihalocarben- oder Diazoalkanaddition an *exo*-Glycale.

Als wirkungsvolle zuckerfunktionalisierte Cyclopropanierungsreagenzien haben sich Glucopyranosylidendiazirine<sup>174</sup> und *N*-Tosyl-glucono-1,5-lactonhydrazone<sup>175</sup> bewährt. Sie reagieren in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 50 °C glatt mit Ausbeuten von bis zu 80 %. In **Abb. B-31** sind einige Beispiele für solche Reaktionen gezeigt.

---

<sup>163</sup> a) A. S. Kende, Y. Fujii, J. S. Mendoza, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9645; b) A. S. Kende, J. S. Mendoza, Y. Fujii, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8015; c) J. S. Mendoza, A. S. Kende, *Recent Prog. Chem. Synth. Antibiot. Relat. Microb. Prod.* **1993**, 405.

<sup>164</sup> T. A. Kirkland, J. Colucci, L. S. Geraci, M. A. Marx, M. Schneider, D. E. Kaelin, Jr, S. F. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12432.

<sup>165</sup> E. Lee, S. J. Choi, H. Kim, H. O. Han, Y. K. Kim, S. J. Min, S. H. Son, S. M. Lim, W. S. Jang, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 184.

<sup>166</sup> P. Liu, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10772.

<sup>167</sup> H. H. Baer, F. Linhardt, H. R. Hanna, *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 3087.

<sup>168</sup> a) J. Balzarini, M.-J. Pérez-Pérez, A. San-Félix, M. J. Camarasa, T. C. Bathurst, P. J. Barr, E. De Clerc, *J. Biol. Chem.* **1992**, *267*, 11831; b) A. R. Beard, P. I. Butler, J. Maun, N. K. Partlett, *Carbohydr. Res.* **1990**, *205*, 87.

<sup>169</sup> R. Murali, C. V. Ramana, N. Nagarajan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 217.

<sup>170</sup> C. M. Timmers, M. A. Leeuwenburgh, J. C. Verheijen, G. A. van. de. Marel, J. H. van. Boom, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 49.

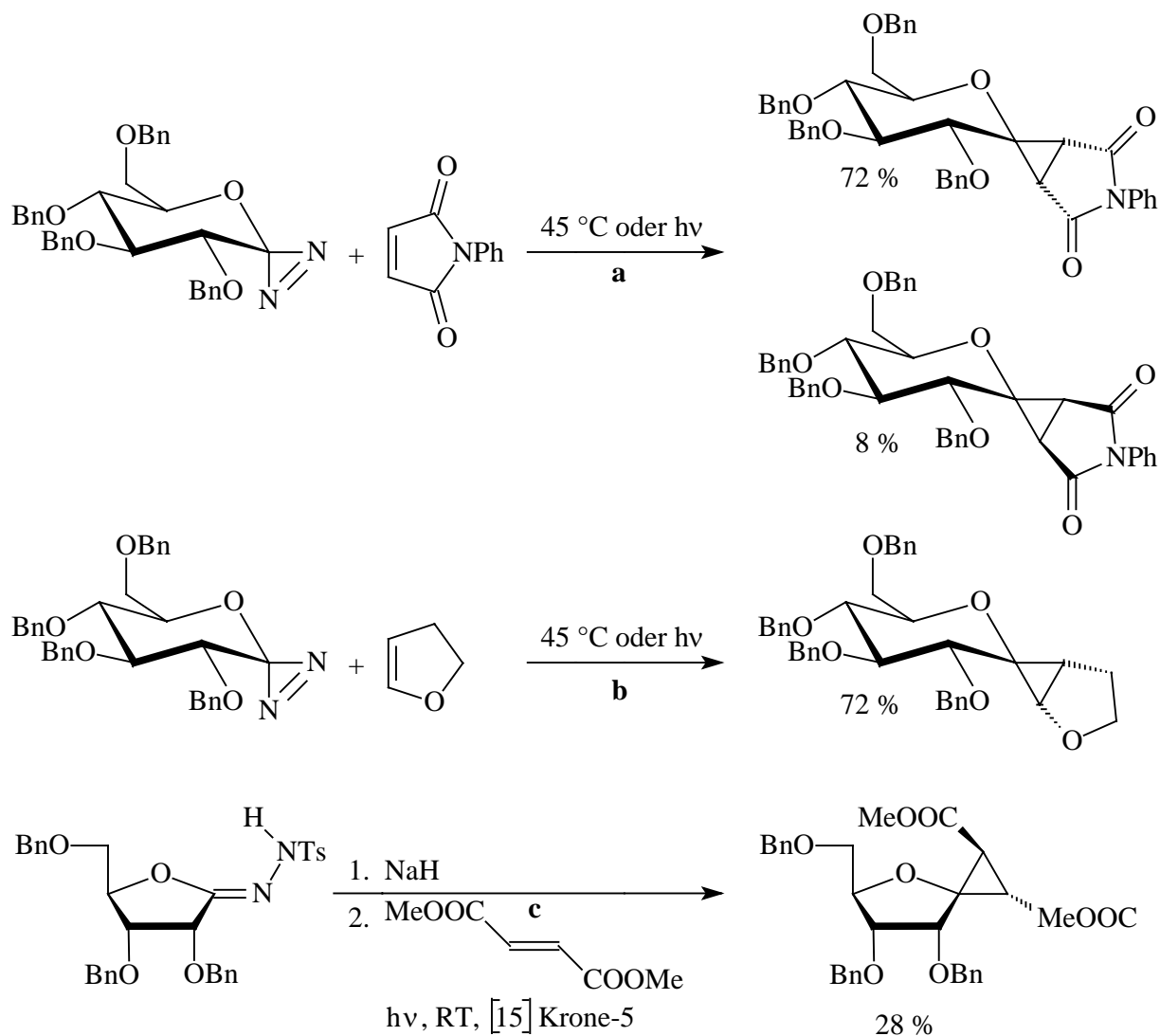
<sup>171</sup> a) R. C. Petter, D. G. Powers, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 659; b) R. C. Petter, G. Kumaravel, D. G. Powers, C.-T. Chang, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 449; c) S. Czernecki, L. Mulard, J.-M. Valéry, A. Commerçon, *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 413; d) V. Samano, M. J. Robbins, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4007.

<sup>172</sup> a) J. M. J. Tronchet, B. Gentile, J. Tronchet, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 1817; b) V. Samano, M. J. Robbins, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3445.

<sup>173</sup> a) P. Duchaussoy, P. DiCesare, B. Gross, *Synthesis* **1979**, 198; b) P. A. Aubry, J. Protas, P. Duchaussoy, P. DiCesare, *Acta Cryst.* **1981**, *B37*, 1477; c) R. Huber, L.-P. Molleyres, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 1329.

<sup>174</sup> a) A. Vasella, C. A. A. Waldraff, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1767; b) A. Vasella, C. Witzig, R. Husi, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1362.

<sup>175</sup> S. E. Mangholz, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 2100.



**Abb. B-31:** Darstellung von C-1-spiro-cyclopropanierten Kohlenhydraten nach Vasella.

So stellt die Cyclopropanierung des elektronenarmen Alkens *N*-Phenylmaleimid (**a**), bei der zwei diastereomere Cyclopropane im Verhältnis 9:1 entstehen, den seltenen Fall einer stereoselektiv verlaufenden Reaktion dieser Art dar (die analoge Reaktion von Fumarsäuredimethylester, Maleinsäuredimethylester und Acetonitril verläuft ohne nennenswerte Diastereoselektivität).<sup>176</sup> Aber auch elektronenreiche Alkene können mit Glycosylidendiazirinen cyclopropaniert werden. So liefert die thermisch oder photochemisch ablaufende Reaktion von Dihydrofuran (**b**) oder Dihydropyran spezifisch nur ein Diastereomer. Die Ausbeute hängt von den verwendeten Schutzgruppen ab. Wird 1-Methyldihydropyran als Alkenkomponente

<sup>176</sup> A. Vasella, C. A. A. Waldruff, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 585.

verwendet, geht die Stereoselektivität verloren.<sup>177</sup> Auch Cyclopropanierungen mit Furanosylidenen sind in der Literatur beschrieben worden (**c**).<sup>178</sup> Als Carbenvorläufer werden hier die, im Gegensatz zu den nicht isolierbaren Furanosylidendiazirinen, stabilen *N*-Tosyl-glycono-1,4-lactonhydrazone eingesetzt. Die Reaktion verläuft zwar mit nur geringer Ausbeute (< 40 %), dafür ist aber die Diastereoselektivität bei Verwendung von *N*-Phenylmaleimid hoch. Mit Fumarsäuredimethylester als Alkenkomponente wird sogar nur ein stereoisomeres Cyclopropan im Produktgemisch gefunden.

Auch kohlenhydratderivatisierte *Fischer*-Carbenkomplexe wurden erfolgreich als Carben-Übertragungsreagenzien eingesetzt.<sup>179</sup> **Abb. B-32** zeigt die Umsetzung eines Mannofuranosylidenkomplexes mit verschiedenen elektronenreichen Alkenen, dem Ethyl- bzw. Methylester von (*E*)-Crotonsäure (**A**) sowie den Diethylestern von Malein- bzw. Fumarsäure (**B**). Im Fall von (*E*)-Crotonsäureestern wird fast ausschließlich das 1,1'-Spirocyclopropan gefunden (bei Verwendung des Ethylesters fanden sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum Spuren eines Minderisomers), in dem die aus der Säure resultierende Methylgruppe *trans* zur Carboxylgruppe orientiert ist. Erstaunlicherweise liegt bei identischen Reaktionsbedingungen (105 °C, 48 h, *n*-Heptan) die Ausbeute für den Ethylester mit 84 % gegenüber 45 % für den Methylester deutlich höher. Bei der Cyclopropanierung der Dicarbonsäuren bleibt die Übertragung der Stereochemie gemäß (*E*) (Alken) → *trans* (Cyclopropan) nicht erhalten. Man findet jeweils ein Gemisch aus drei Stereoisomeren, wobei entsprechend den bei **A** gefundenen Ergebnissen für Maleinsäure das *cis*- (**b**) und für die Fumarsäure eines der *trans*-Produkte (**a**, **b**) überwiegt.

## 5. Übergangsmetalle in der Kohlenhydratchemie

### 5.1 Überblick

Einer der ersten Berichte über ein Übergangsmetallmodifiziertes Kohlenhydrat stammt von *Rosenthal*.<sup>180</sup> Er ersetzte das Halogenatom in 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- $\alpha$ -*D*-glucopyranosylbromid durch ein  $\beta$ -anomeres Cobaltatom, das mit drei Carbonyl- und einem Triphenylphosphanliganden versehen war. Analog, lediglich die Acetylgruppen mussten durch die stabileren Methylgruppen ersetzt werden, wurden in den 1980er Jahren Eisen-Cyclopentadienylverbindungen hergestellt.<sup>181</sup> Nach Überführung der sechs Amino-Gruppen von Neomycin B in Nitrileinheiten konnte die Palette der an Zucker gebundenen Metalle durch Komplexierung

<sup>177</sup> C. Waldruff, B. Bernet, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 1882.

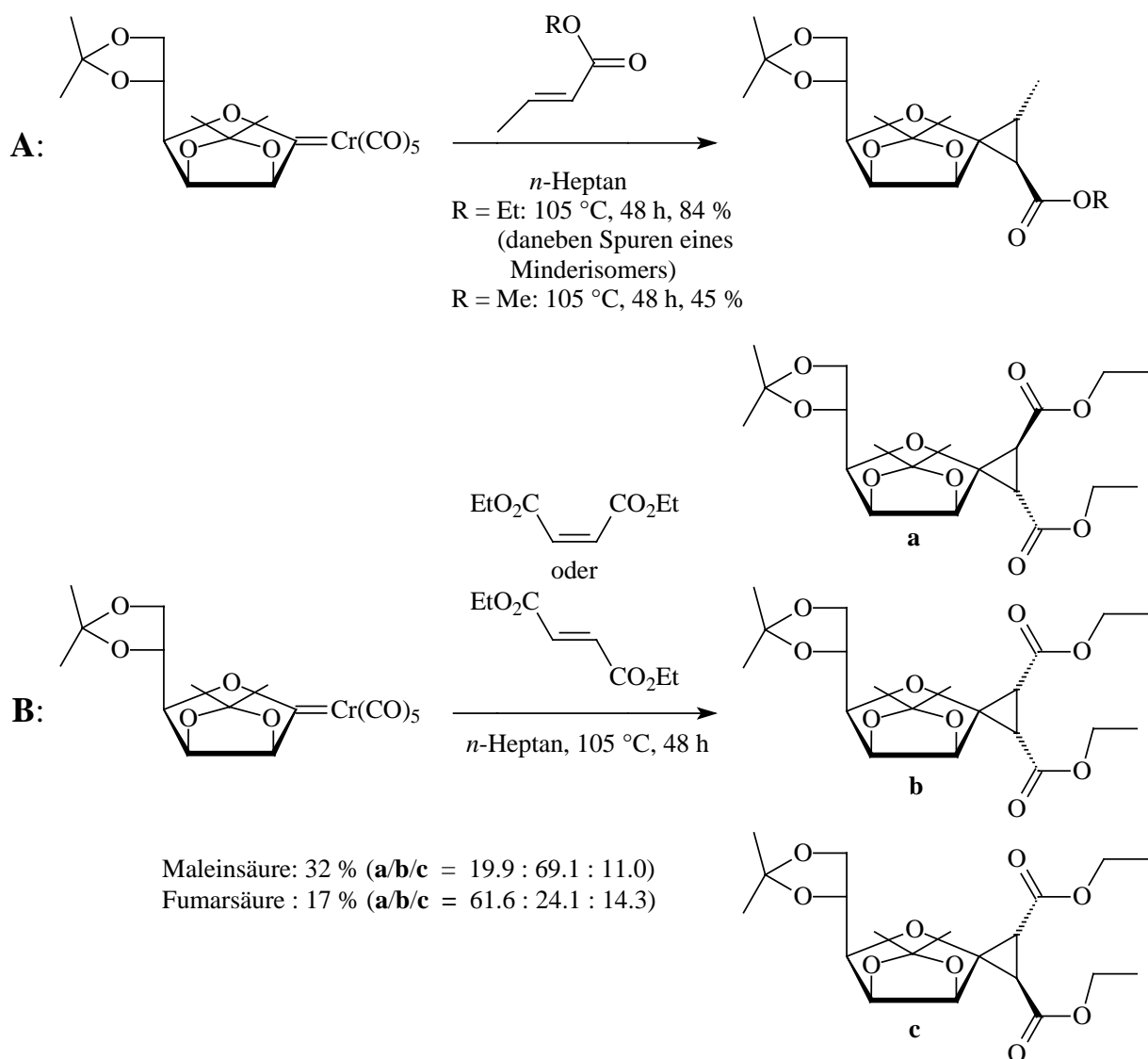
<sup>178</sup> S. E. Mangholz, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1020.

<sup>179</sup> W.-C. Haase, M. Nieger, K. H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *684*, 153.

<sup>180</sup> A. Rosenthal, H. J. Koch, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 871.

<sup>181</sup> G. L. Trainor, B. E. Smart, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2447.





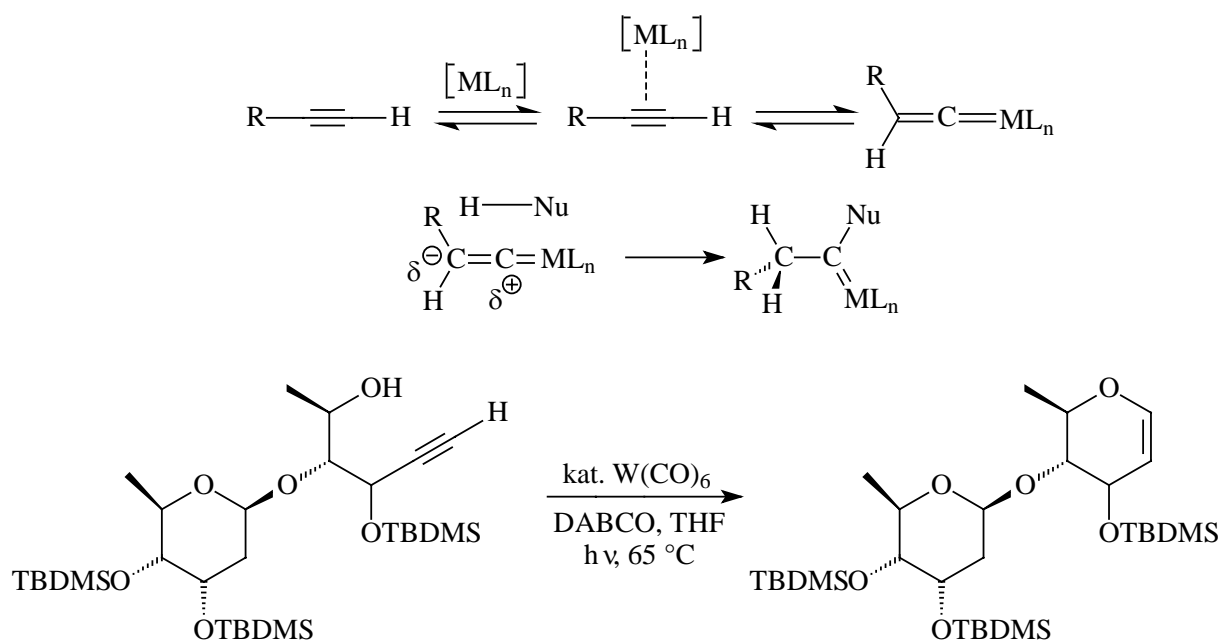
**Abb. B-32:** Mannofuranosylidenkomplexe als Cyclopropanierungsreagenz für Croton- Malein- und Fumarsäure-ester.

von Au, Cr, Rh, Ir, Ru, Pd, und Pt erweitert werden.<sup>182</sup> Auch *Fischer* interessierte sich für die sterischen Eigenschaften von Zuckern und synthetisierte einen Phenylmannofuranosylidenoxycarbenkomplex von Mangan, der als Coliganden eine Carbonyl- und eine Cyclopentadienyl-Einheit trägt. Er fand, dass das Sauerstoffatom an der C-2-Position des Zuckers an das Mangan koordiniert, wobei das Diastereomer, in dem die Isopropylidenschutzgruppe und der Carbonylligand räumlich voneinander getrennt waren, dominiert.<sup>183</sup>

<sup>182</sup> a) T. Pill, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 11; b) S. Krawielitzki, W. Beck, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1659.

<sup>183</sup> H. Fischer, J. Schleu, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 385.

Ein bedeutendes Forschungsfeld war die Anwendung metallorganischer Methoden zur Generierung von Glycosiden. So konnte die von *McDonald* entwickelte Alkinol-*endo*-Cyclisierung von aus terminalen Alkinen katalytisch gebildeten Carbenkomplexen der Metalle Pt, Ru, Re, Cr, Mo und W erfolgreich auf die Darstellung von *O*-Glycosiden übertragen werden, wenn der zu Glycalen führende Alkinvorläufer mit einem Sauerstoffatom der Zuckers verbunden war (**Abb. B-33**).<sup>184</sup>



**Abb. B-33:** Darstellung von Carbenkomplexen aus Alkinen nach *McDonald* und *endo*-Cyclisierung zu einem *O*-glycosidisch gebundenen Glycal.

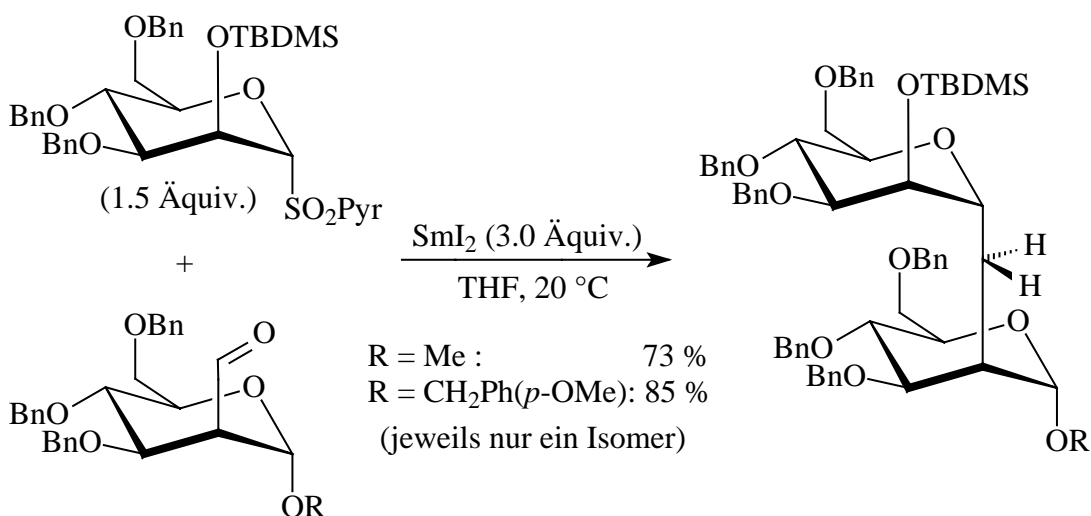
Die erste Darstellung von *C*-Glycosiden mittel metallorganischer Chemie gelang *DeShong*.<sup>185</sup> Verschiedene Edukte, wie Kohlenmonoxid, Acrylsäuremethylester oder Ethinsäuremethylester, konnten mit einem  $\beta$ -anomeren Pentacarboylmangan(0)-Carbenkomplex von pyranosidischer Glucose zu  $\beta$ -Carboxylketonen umgesetzt werden. Des weiteren sind *C*-Glycosidierungen mit den Metallen Palladium<sup>186</sup> und Samarium<sup>187</sup> bekannt. Bei letzterer

<sup>184</sup> a) F. E. McDonald, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3103; b) F. E. McDonald, K. S. Reddy, Y. Díaz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4304.

<sup>185</sup> a) P. DeShong, G. A. Slough, V. Elango, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7788; b) P. DeShong, V. Elango, *Carbohydr. Res.* **1987**, *171*, 342; c) P. DeShong, G. A. Slough, D. R. Sidler, V. Elango, P. J. Rybinski, L. J. Smith, T. A. Lessen, T. X. Le, G. B. Anderson in *Cycloaddition Reactions in Carbohydrate Chemistry* (Hrsg.: R. M. Giuliano), *ACS Symposium Series 494*, Washington DC **1992**; d) P. DeShong, E. D. Soli, G. A. Slough, D. R. Sidler, V. Elango, P. J. Rybczynski, L. J. S. Vosejka, T. A. Lessen, T. X. Le, G. B. Anderson, W. von Philipsborn, M. Vöhler, D. Rentsch, O. Zerbe, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *593*, 49.

<sup>186</sup> I. Frappa, D. J. Sinou, *Carbohydr. Chem.* **1997**, *16*, 255.

Methode wurde ein Pyridylsulfon als Vorläufer von nucleophilen Donoren mit einem Aldehyd gekuppelt (**Abb. B-34**).



**Abb. B-34:** Samariuminduzierte C-Glycosidierung nach *Beau*.

Schließlich soll noch erwähnt werden, dass auch im Arbeitskreis *Dötz* neben den Komplexen der sechsten Nebengruppe Zucker-Eisen-Komplexe dargestellt worden sind.<sup>188</sup>

## 5.2 Chrom-Carbenkomplexe<sup>189</sup>

Gemäß dem von *Semmelhack* und *Hegedus*<sup>32</sup> vorgestellten Weg wurden zunächst aus 2,3,4,6-Penta-*O*-acetyl-*D*-galactonsäurechlorid, neben Eisen-Carbenkomplexen, durch Reaktion mit K<sub>2</sub>M(CO)<sub>5</sub> (M = Cr, Mo, W) von *Dötz* auch die ersten stabilen Chrom-Carbenkomplexe synthetisiert.<sup>188</sup> Auch Untersuchungen mittels Röntgenstrukturuntersuchung konnten durchgeführt werden.<sup>190</sup> Erste cyclische Zucker-Carbenkomplexe kamen dann durch Reaktion einer C-1-propargylmodifizierten Mannose mit (THF)M(CO)<sub>5</sub> hinzu (M = Cr, W). Der so entstandene *spiro*-2-Oxacyclopentylidenkomplex wurde im Anschluss an der 2-Position *exo*-methyliert.<sup>184, 191</sup> Durch analoge Cyclisierung an offenkettigen Mannose-, Glucose-, Arabinose- und Ribosederivaten kamen dann die C-1-Oxacyclopentylidenkomplexe dieser Zucker

<sup>187</sup> a) O. Jarreton, T. Skrydstrup, J.-F. Espinosa, J. Jiménez-Barbero, J.-M. Beau, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 430; b) N. Miquel, G. Doisneau, J.-M. Beau, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4277.

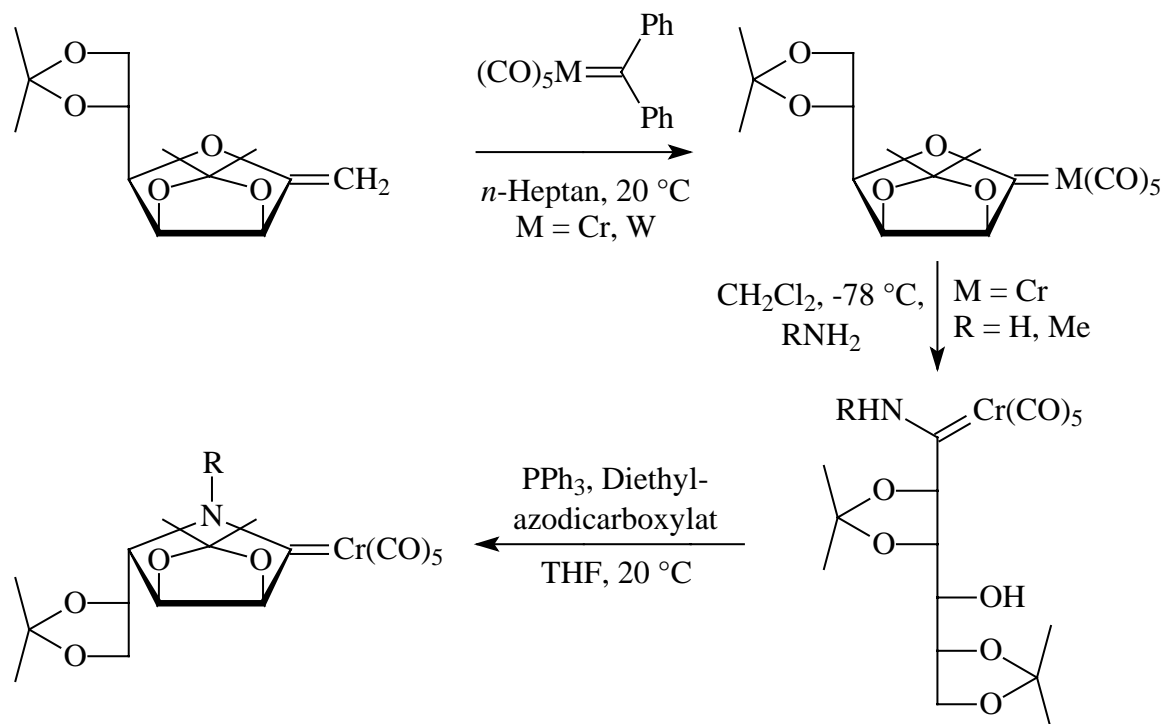
<sup>188</sup> a) R. Ehlenz, *Dissertation*, Universität Bonn **1996**; b) K. H. Dötz, W. Straub, R. Ehlenz, K. Peseke, R. Meisel, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2023.

<sup>189</sup> Übersicht: K. H. Dötz, C. Jäkel, W.-C. Haase, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617, 119.

<sup>190</sup> a) R. Ehlenz, M. Nieger, K. Airola, K. H. Dötz, *J. Carbohydr. Chem.* **1997**, 16, 1305; b) K. H. Dötz, R. Ehlenz, W. Straub, J. C. Weber, K. Airola, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 548, 91.

<sup>191</sup> a) K. H. Dötz, O. Neuß, M. Nieger, *Synlett* **1996**, 995, b) B. Weyershausen, M. Nieger, K. H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 602, 37.

hinzu.<sup>192</sup> Später folgte eine genauere Untersuchung dieser metallunterstützten Cycloisomerisierung der von Kohlenhydraten abstammenden Butinole bei der Darstellung chiraler Komplexe.<sup>193</sup> Unmittelbar an ein Kohlenstoffatom eines cyclischen Zuckers geknüpft wurde das Chrom dann zum erstenmal durch eine Metathese mit dem Diphenylcarbenkomplex an 1-*exo*-Methylenmannofuranose. Anschließende Ringöffnung mit einem Amin und Recyclisierung unter *Mitsunobu*-Bedingungen<sup>194</sup> lieferte dann den am Kohlenstoffatom C-4 epimeren Zucker (**Abb. B-35**).<sup>195</sup>



**Abb. B-35:** C-4-Epimerisierung durch Ringöffnung (Aminolyse) / Recyclisierung (*Mitsunobu*-Reaktion).

Der nächste Schritt war die Darstellung von 2,6-Imino-*D*-allonaten aus Chrom-Carben-Iminozuckern.<sup>196</sup> Die Chrom-Iminoglycoside konnten genutzt werden, um photochemisch erste Modifizierungen am anomeren Zentrum gemäß einer C-Glycosidierung durchzuführen.<sup>197</sup> Später wurde eine flexible metallorganische Route zu Iminozuckern veröffentlicht.<sup>198</sup>

<sup>192</sup> R. Ehlenz, O. Neuß, M. Teckenbrock, K. H. Dötz, *Tetrahedron* **1997**, 53, 5143.

<sup>193</sup> B. Weyershausen, M. Nieger, K. H. Dötz, *Organometallics* **1998**, 17, 1602.

<sup>194</sup> a) O. Mitsunobu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, 40, 4235; b) D. L. Hughes, *Org. React.* **1992**, 42, 335;

c) O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1.

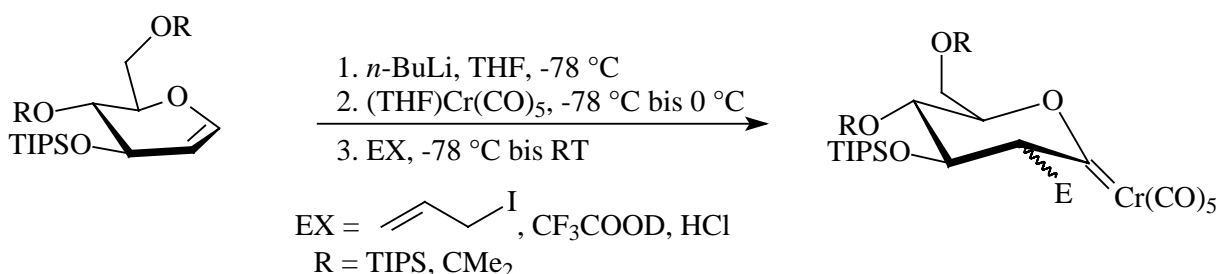
<sup>195</sup> a) K. H. Dötz, W.-C. Haase, M. Klumpe, M. Nieger, *Chem. Comm.* **1997**, 1217; b) W.-C. Haase, K. H. Dötz, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 2919; c) W.-C. Haase, M. Nieger, K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2014.

<sup>196</sup> M. Klumpe, K. H. Dötz, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 3683.

<sup>197</sup> K. H. Dötz, M. Klumpe, M. Nieger, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 691.

<sup>198</sup> C. Jäkel, K. H. Dötz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1107.

Die Benzanellierung von 2,3,4,6-*O*-Methyl-1-ethinylglucose erbrachte dann erste auf Übergangsmetallorganischem Weg erzeugte Moleküle mit *C*-glycosidisch gebundenen Aromaten.<sup>199</sup> Auch *Diels-Alder*-Reaktionen wurden an einem kohlenhydratmodifizierten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten *exo*-Methylen-Oxacyclopentylidenkomplex durchgeführt.<sup>200</sup> Durch Alkininsertion in die Chrom-Carben-Bindung von Carbenkomplexen der Mannose konnten  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Edukte für weitere *Diels-Alder*-Reaktionen zur Verfügung gestellt werden. Durch Verknüpfung der Sauerstofffunktionen des Carbens und dem Kohlenstoffatom C-6 des Zuckers wurden Disaccharide erhalten.<sup>201</sup> Die von *Friesen*<sup>202</sup> entwickelte, zu C-1-stannylierten Glycalen führende, und von *Ehlenz* zum erstenmal auf die Synthese von Glycal-Carbenkomplexen angewendete Strategie<sup>203</sup> ermöglichte dann die diastereoselektive Addition von Elektrophilen an intermediäre Chrom-Carbenkomplex-Enolate (**Abb. B-36**), wobei als Elektrophil Allyliodid, deuterierte Trifluoressigsäure und HCl verwendet wurden.<sup>204</sup>



**Abb. B-36:** Addition von elektrophilen an stannylierte Glycale

Die radikalische Addition von Epoxiden an ungesättigte Metallcarbene führte zu kohlenhydrat-modifizierten kondensierten Pyranen.<sup>205</sup> Weitere Carbenkomplexe, in denen ein<sup>206</sup> oder zwei<sup>34c</sup> Zuckerbausteine mit einem  $\alpha,\beta$ -ungesättigten System verknüpft sind, wurden ebenfalls synthetisiert. Letztere konnten erfolgreich unter Erhalt der Tricarbonylchrom(0)-Funktion zu aromatischen Systemen mit zwei Zuckereinheiten benzanelliert werden.<sup>207</sup> Anwendung als Bildner von supramolekularen Strukturen fanden Zucker-Carbenkomplexe in

<sup>199</sup> D. Paetsch, K. H. Dötz, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 487.

<sup>200</sup> B. Weyershausen, M. Nieger, K. H. Dötz, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 4206.

<sup>201</sup> K. H. Dötz, D. Paetsch, H. Le Bozec, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 589, 11.

<sup>202</sup> a) R. W. Friesen, C. F. Sturino, A. K. Daljeet, A. Kolaczewska, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 1944;

b) J. R. Bearder, M. L. Dewis, D. A. Whiting, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 227.

<sup>203</sup> a) K. H. Dötz, R. Ehlenz, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1751; b) K. H. Dötz, R. Ehlenz, D. Paetsch, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2473.

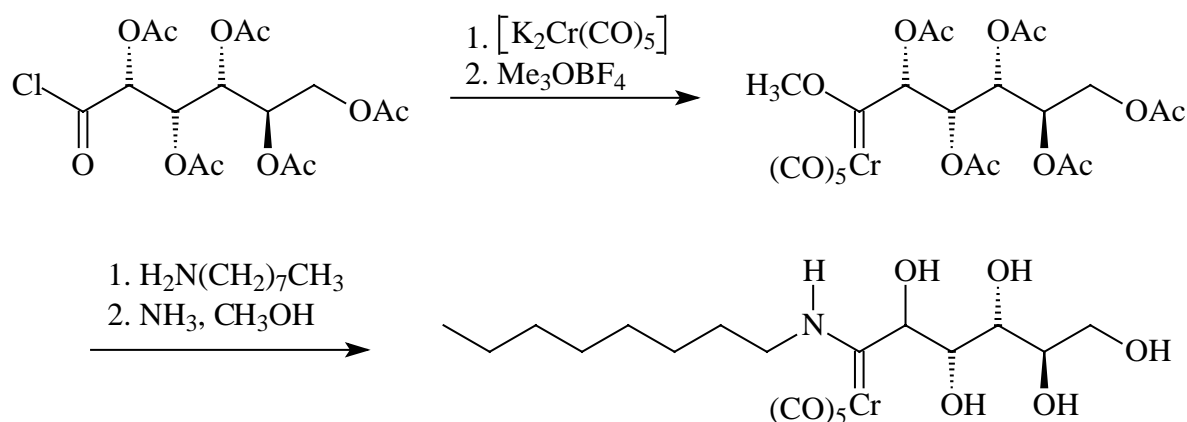
<sup>204</sup> a) C. Jäkel, K. H. Dötz, *Tetrahedron* **2000**, 56, 2167; b) M. Werner, *Dissertation*, Universität Bonn, in Vorbereitung.

<sup>205</sup> K. H. Dötz, E. Gomes da Silva, *Tetrahedron* **2000**, 56, 8291.

<sup>206</sup> E. Janes, K. H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 669, 1.

<sup>207</sup> E. Janes, M. Nieger, P. Saarenketo, K. H. Dötz, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2276.

Analogie zu ihren Carbonsäurederivaten bei der Darstellung von Organogelen (**Abb. B-37**).<sup>208</sup>



**Abb. B-37:** Beispiel für einen Carbenkomplex mit gelbildenden Eigenschaften.

## 6. Bisherige Arbeiten und Zielsetzung

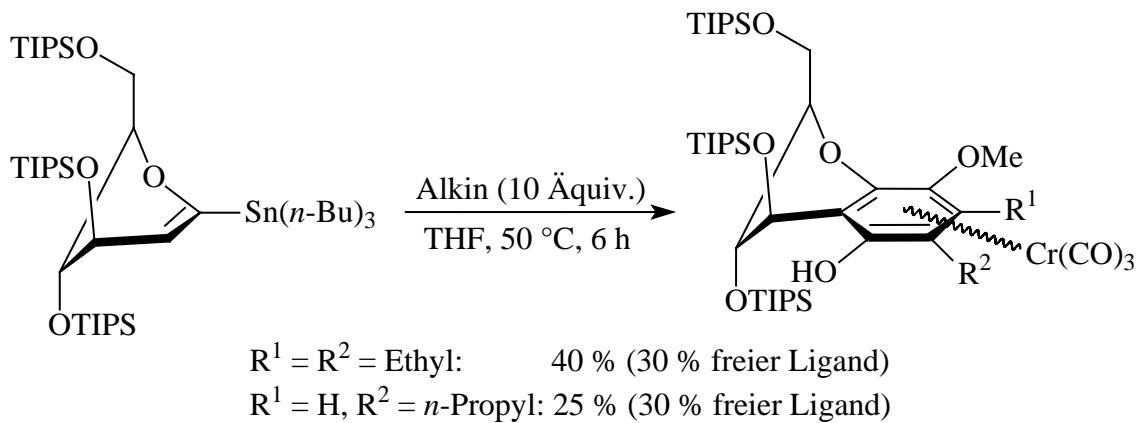
Ehlenz gelang erstmalig die Benzanellierung von aus stannylierten Vorläufern, für die ein gut ausgearbeiteter Syntheseweg beschrieben wurde,<sup>209</sup> hergestellten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Glycal-Carbenkomplexen zu Tricarbonylchrom(0)-komplexierten polyoxygenierten Chromanen (**Abb. B-38**).<sup>188a, 203</sup> Die Frage der Diastereoselektivität dieser Reaktion, also die Frage danach, ob sich das Chromatom bevorzugt auf der Ober- oder Unterseite des kondensierten Ringsystems befindet, konnte jedoch nicht abschließend beantwortet werden. Im Rahmen der diese Arbeit vorbereitenden Diplomarbeit wurde das System auf einen Isopropyliden/TIPS-geschützten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbenkomplex erweitert, bei dessen Benzanellierung neben dem freien Liganden beide Diastereomere entstehen. Ausgehend von in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommenen NMR-Spektren wurden die in **Abb. B-39** gezeigten Strukturen postuliert.<sup>210</sup> Da diese Struktur jedoch noch nicht als eindeutig gesichert gewertet werden kann, sollen im Rahmen dieser Arbeit weitere Ergebnisse vorgestellt werden, die die sterischen Verhältnisse bei der Reaktion hinsichtlich der Diastereoselektivität klären sollen.

Ebenfalls aus sterischer Sicht soll die Cyclopropanierung mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbenkomplexen (**Abb. B-40**) untersucht werden. Bei der Cyclopropanierung sind jedoch nicht nur

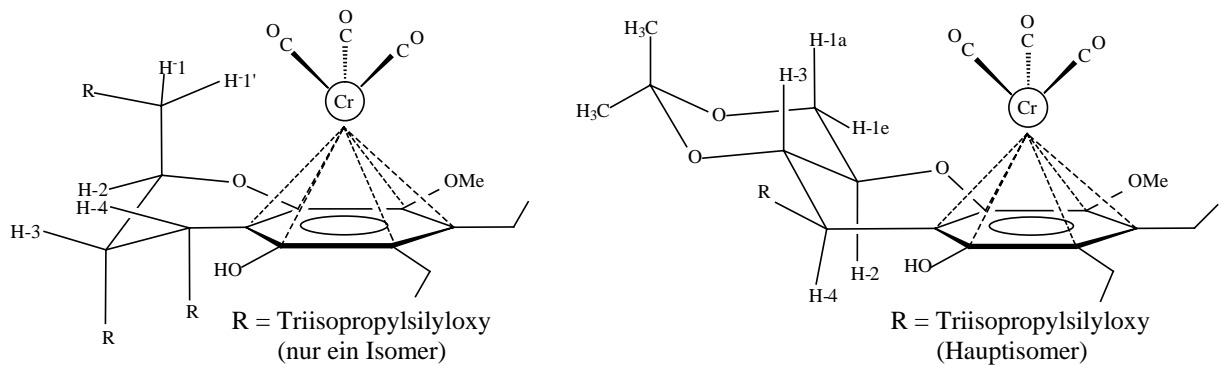
<sup>208</sup> G. Bühler, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2599.

<sup>209</sup> C. Jäkel, K. H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624*, 172.

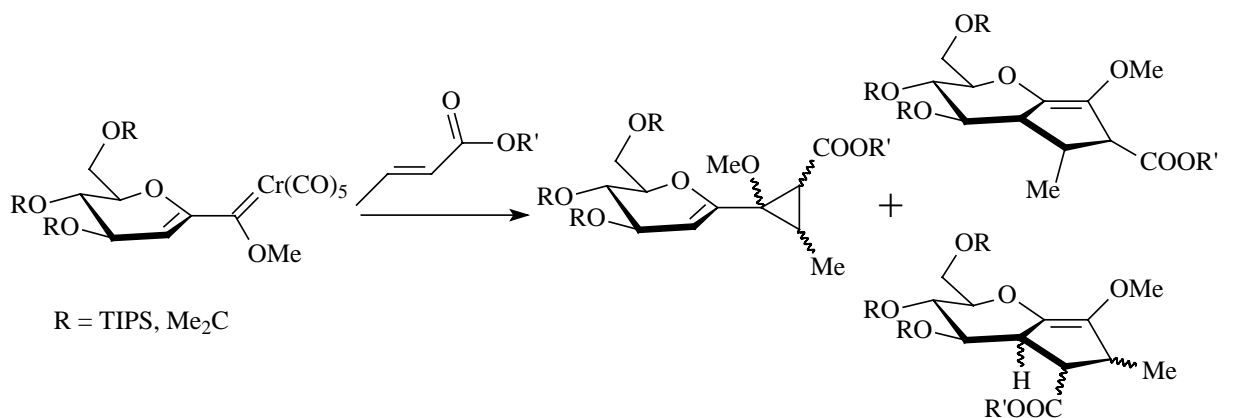
<sup>210</sup> a) F. Otto, *Diplomarbeit*, Universität Bonn **1999**; b) K. H. Dötz, F. Otto, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 77.



**Abb. B-38:** Benzannellierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbenkomplexen nach *Ehlenz*.



**Abb. B-39:** In der Diplomarbeit postulierte Struktur der hergestellten Tricarbonylchrom(0)-Komplexe.<sup>210</sup>



**Abb. B-40:** Mögliche Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbenkomplexen mit (*E*)-Crotonsäureestern.

die Cyclopropane selbst, sondern auch die [3+2]-Cycloadditionsprodukte bzw. die Produkte der möglichen Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung interessant. Daher ist eine Aufgabe die Reaktionsgemische auf Anwesenheit verschiedener Konstitutionsisomere und diese auf ihre Konfiguration zu untersuchen. Als elektronenarme Alkene haben sich auf dem Gebiet der Kohlenhydrate bei anderen Carbenkomplexen Crotonsäureester am besten bewährt.<sup>179</sup>

Die Cyclopropanierung bietet Möglichkeiten, mehrere Zuckerbausteine zu einem Oligosaccharid zu verknüpfen. Inwiefern diese genutzt werden können, soll ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit geklärt werden.



---

## C. SPEZIELLER TEIL

### 1. Darstellung von $\alpha,\beta$ -ungesättigten *D*-Glucal- und *D*-Galactal-Carbenkomplexen

#### 1.1 Darstellung geschützter *D*-Glucalderivate

##### 1.1.1 Vorbemerkungen

Für viele Synthesplanungen in der organischen Chemie spielt die Auswahl geeigneter Schutzgruppen eine wichtige Rolle.<sup>202</sup> Dies gilt insbesondere für die Kohlenhydratchemie, da die Hydroxygruppen aus vielen Synthesen in unterschiedlichen Reaktionsmedien unverändert hervorgehen müssen. Ein Wechsel der Schutzgruppen ist bei der Durchführung vielstufiger Reaktionsequenzen oft unerlässlich. Als geeignet für die Durchführung der *Fischer*-Route an C-1-metallierten *D*-Glucalderivaten haben sich die TIPS-Gruppe sowie das cyclische 4,6-*O*-Isopropylidenacetal erwiesen. Der kritische Schritt ist die C-1-Deprotonierung mit der starken Base *t*-BuLi, durch die Glycale in stabile Stannane überführt werden können.

##### 1.1.2 Darstellung von **5** durch reduktive Eliminierung von Thiophenol aus per-Acetylgeschützter 1-Thiophenyl-*D*-Glucose mit $C_8K$ <sup>203</sup>

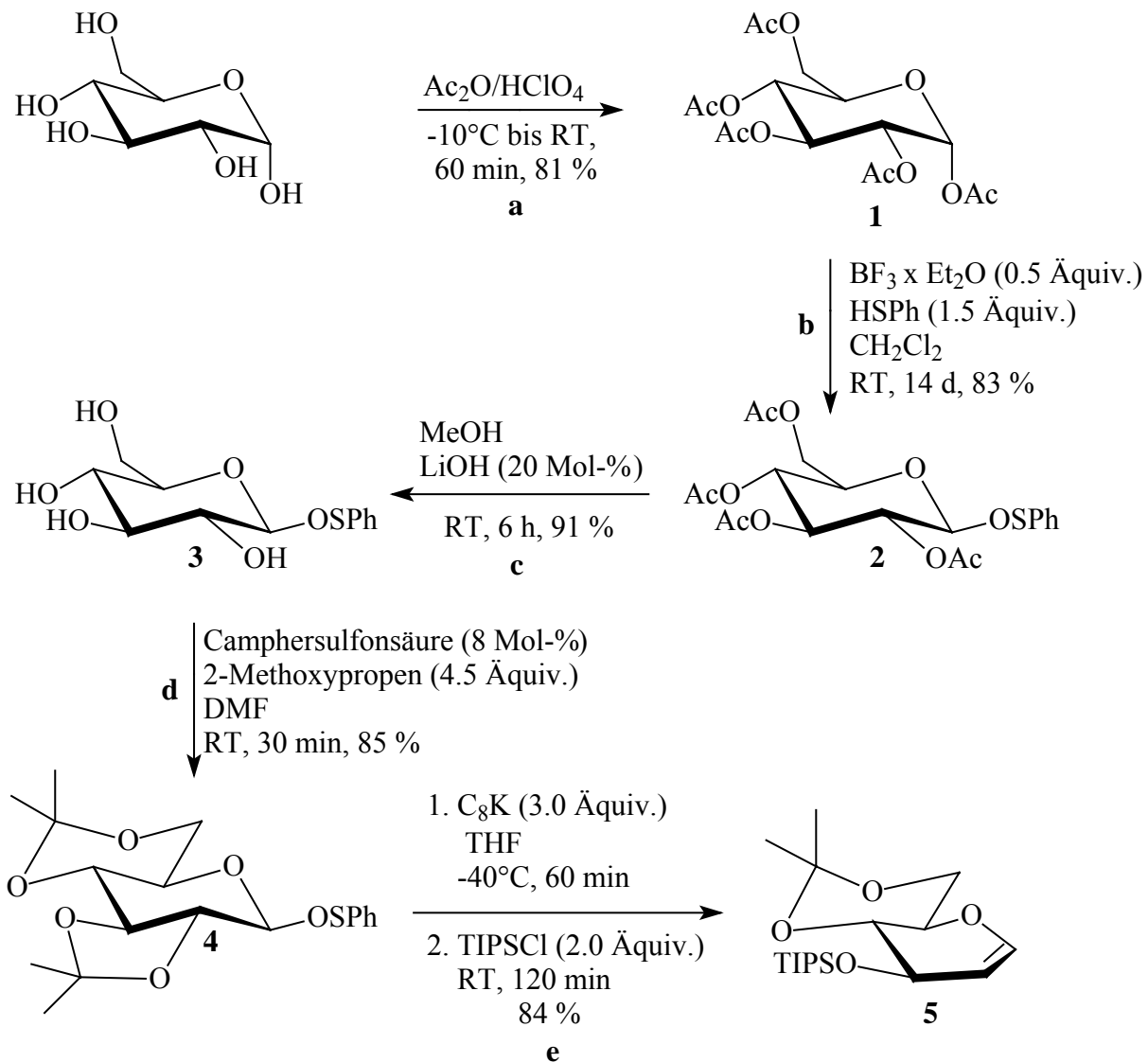
Ein allgemein gangbarer Syntheseweg zu persilylierten (per-TIPS bzw. 3,4-TBDMS-6-TIPS) oder an 3-Position silylierten 4,6-*O*-Isopropyliden-geschützten Glycalen der *D*-Glucal-, *D*-Galactal-, *D*-Allal- und *D*-Gulal-Reihe wurde beschrieben.<sup>209</sup> **Abb. C-1** zeigt diesen Weg am Beispiel der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthese von Verbindung **5**. Als Edukt wird käuflich erhältliche  $\alpha$ -*D*-Glucose eingesetzt. Durch Peracetylierung in einem 4:1-Gemisch aus Essigsäureanhydrid und Perchlorsäure (**a**) erhält man zunächst Verbindung **1**. Das  $\alpha/\beta$ -Verhältnis der Anomeren, das an dieser Stelle 4.5:1 zugunsten des  $\alpha$ -Anomers beträgt, wird, wie bei den übrigen noch zu beschreibenden Stufen auch, <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch ermittelt. Reaktionsschritt **b** stellt einen Austausch von Acetat durch Thiophenol am anomeren Zentrum dar. Durch Koordination der Acetat-Anionen an die *Lewis*-Säure BF<sub>3</sub> und den *Nachbargruppeneffekt*<sup>204</sup> – das Sauerstoffatom an C-2 blockiert durch Wechselwirkungen die  $\alpha$ -Position des intermediären Kations – gelangt man nunmehr in die Reihe der gewünschten  $\beta$ -anomeren Verbindungen (**2**, Verhältnis  $\alpha/\beta \approx 1:3$ ). Jetzt kann der Wechsel von den im neu-

---

<sup>202</sup> P. J. Kociejński, *Protecting groups*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1994.

<sup>203</sup> Übersicht: M. Yus, *Chem. Soc. Rev.* 1996, 25, 155.

<sup>204</sup> H. S. Isbell, *Am. Rev. Biochem.* 1940, 9, 65.



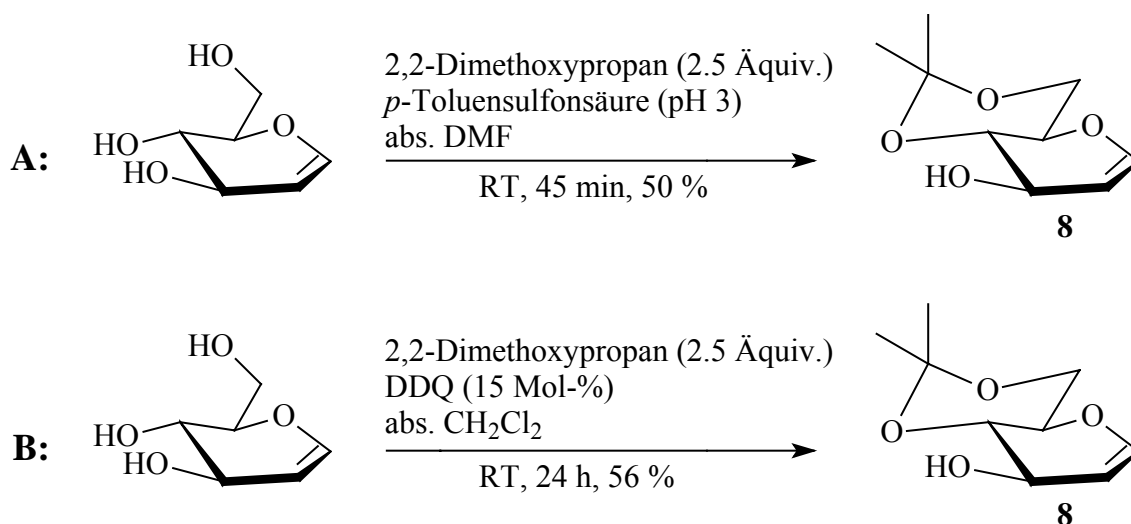
**Abb. C-1:** Darstellung des Glycalderivates **5** durch reduktive Eliminierung von Thiophenol aus Verbindung **4** mit  $\text{C}_8\text{K}$  als Reduktionsmittel. Ausgangspunkt der mehrstufigen Synthese ist  $\alpha$ -D-Glucose.

tralen bis schwach saurem Medium stabilen Acetatgruppen hin zu der im neutralen bis stark basischen Medium haltbaren cyclischen 4,6-*O*-Isopropylidenacetal-Gruppe erfolgen (**c**, **d**). Dazu behandelt man zunächst Verbindung **2** mit einer katalytischen Menge LiOH, um dann das entsch\u00fctzte Molek\u00fcl **3** mit 2-Methoxypropen in Gegenwart von Camphersulfons\u00e4ure zum bis-Acetal **4** umzusetzen. Durch die von  $\text{C}_8\text{K}$  initiierte Eliminierung von Thiophenol (**e**) wird der f\u00fcnfgliedrige Acetalring aufgebrochen, was zur Abspaltung eines \u00c4quivalentes Aceton f\u00fchrt. Die entstehende Alkoholfunktion an C-3 kann direkt durch Hinzuf\u00fcgen von zwei

Äquivalenten TIPSCl zu Verbindung **5** geschützt werden, ohne dass der Einsatz der üblichen Hilfsbase Imidazol erforderlich ist.<sup>205</sup>

Derartige reduktive Eliminierungen wurden von *Sinaÿ* zum ersten Mal auf einen C-1-Thiophenyl-derivatisierten Zucker, die bis-*O*-Isopropyliden-geschützte Galactose, übertragen. Mit Naphthyllithium als Base konnten jedoch nur 33 % Ausbeute erreicht werden.<sup>206</sup> Der erste Bericht, in dem C<sub>8</sub>K als Reduktionsmittel beschrieben wurde, stammt von *Fürstner*.<sup>207</sup> Vorteile von C<sub>8</sub>K gegenüber Naphthyllithium sind die gute Darstellbarkeit durch Rühren stöchiometrischer Mengen der Elemente bei 150 °C sowie das Ausbleiben unerwünschter Nebenreaktionen.

### 1.1.3 Direktes Schützen von *D*-Glucal als 4,6-*O*-Isopropylidenacetal



**Abb. C-2:** Zwei Möglichkeiten zum direkten Schützen von *D*-Glucal als 4,6-*O*-Isopropylidenacetal.

Zum direkten 4,6-*O*-Isopropylidenacetal-Schützen von *D*-Glucal sind die beiden in **Abb. C-2** gezeigten Methoden verwendet worden. Zum einen besteht die von *Fraser-Reid* beschriebene Möglichkeit, das Acetal mit 2,2-Dimethoxypropan in Gegenwart von *p*-Toluensulfonsäure bei pH 3 zu erzeugen (**Abb. C-2 A**).<sup>208</sup> Dieses Verfahren hat jedoch mehrere Nachteile. Zum einen konkurriert die Bildung der Zielverbindung mit der von mehreren Nebenprodukten, des Weiteren muss die Reaktion dünnschichtchromatographisch verfolgt (Laufmittel: PE/AcOEt = 1:1) und bei maximalem Überwiegen des Produkts (R<sub>f</sub> = 0.70) abgebrochen

<sup>205</sup> a) J. R. Bearder, M. L. Dewis, D. A. Whiting, *J. Chem. Soc. Perkin. I* **1995**, 227; b) E. J. Corey, H. Cho, C. Rücker, D. H. Hua, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 3455; c) Übersicht: C. Rücker, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1009.

<sup>206</sup> a) A. Fernandez-Mayoralas, A. Marra, M. Trumtel, A. Veyrieres, P. Sinaÿ, *Carbohydr. Res.* **1989**, 188, 81; b) V. Pedretti, A. Veyrieres, P. Sinaÿ, *Tetrahedron* **1990**, 46, 77.

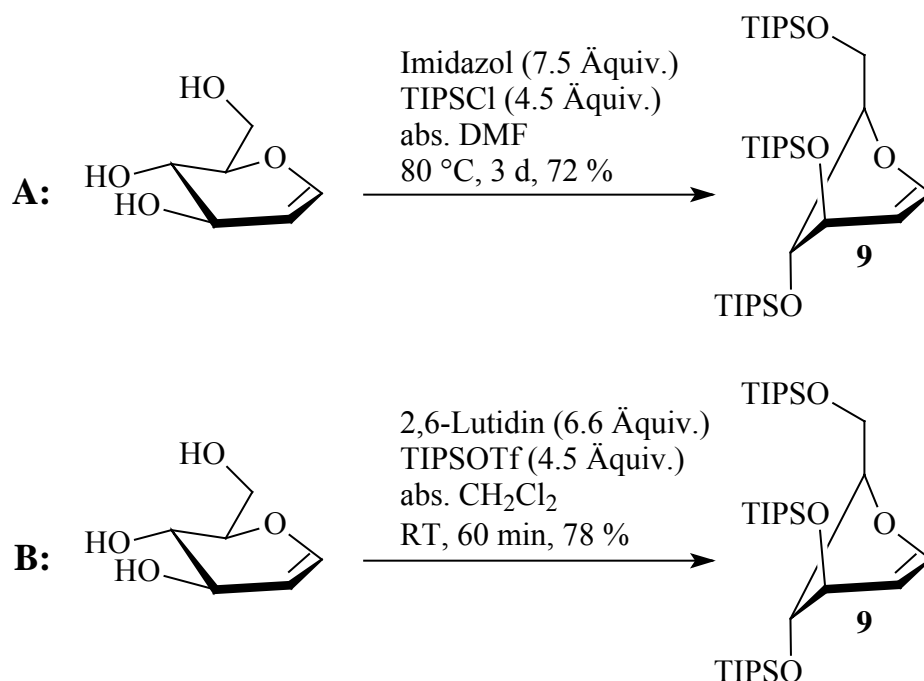
<sup>207</sup> A. Fürstner, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 1211.

<sup>208</sup> B. Fraser-Reid, D. L. Walker, Y.-K. Tam, N. L. Holder, *Can. J. Chem.* **1973**, 51, 3950.

werden. Da die Laufzeit der DCs in derselben Größenordnung liegt wie die Dauer der Reaktion, gestaltet sich dies als schwierig. Auch schwankt die Zeit, in der sich das Gleichgewicht optimal zugunsten des 4,6-*O*-Isopropylidenacetals einstellt, zwischen 30 min und 60 min. Dies zeigt, dass die Umsetzung sensibel auf kleine Änderungen von Reaktionsparametern wie Konzentration, Gehalt an Wasser oder pH-Wert reagiert. Die Literaturausbeute beträgt 44 %, <sup>208</sup> sie hat sich jedoch als nur schwer reproduzierbar erwiesen (Im Experiment schwankte die Ausbeute zwischen 15 % und 50 %).

Ein weiterer Reaktionsweg zu Verbindung **8** ist die Umsetzung von *D*-Glucal mit 2,2-Dimethoxypropan in Gegenwart einer katalytischen Menge DDQ (**Abb. C-2 B**).<sup>209</sup> Die Reaktion gelingt nur in guten Ausbeuten, wenn trockenes Dichlormethan und frisch aus Benzen umkristallisiertes DDQ verwendet werden. Die Literaturausbeute von 95 % konnte bislang nicht reproduziert werden (eigene Ausbeute maximal 56 %). Charakteristisch ist eine bläulich-violette Verfärbung der Produktfraktion nach säulenchromatographischer Aufarbeitung. Die gemäß dieser Methode hergestellten Verbindungen sollten umgehend zur nächsten Stufe umgesetzt werden, da bei Lagerung stets Zersetzung beobachtet wurde.

#### 1.1.4 Per-TIPS-Schützen von *D*-Glucal

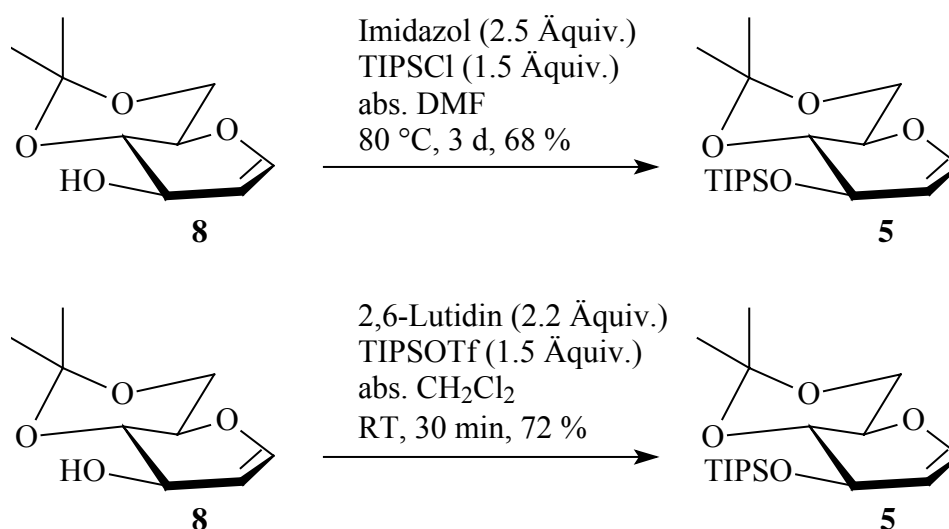


**Abb. C-3:** Möglichkeiten zum per-TIPS-Schützen von *D*-Glucal.

Zum per-TIPS-Schützen von *D*-Glycal können die beiden in **Abb. C-3** dargestellten Standardverfahren angewendet werden. Dabei wird als Silylierungsreagenz entweder TIPSCl in

<sup>209</sup> O. Kjølborg, K. Neumann, *Acta Chem. Scand.* **1993**, *47*, 843.

Gegenwart von Imidazol<sup>205a,c</sup> (**A**) oder TIPSOTf in Gegenwart von 2,6-Lutidin<sup>205b,c</sup> als Hilfsbase (**B**) eingesetzt. Beide Reaktionen führen mit ähnlich hohen Ausbeuten zu Verbindung **9**. Die Hilfsbase ist notwendig, um die bei der Reaktion frei werdende Säure (Salzsäure bzw. Trifluoressigsäure) zu binden. Dabei ist Variante **B** vorzuziehen, weil bei Variante **A** auf Grund einer *Ferrier*-Umlagerung<sup>210</sup> ein nur wenig unpolareres Nebenprodukt entsteht, das sich chromatographisch nur schwer abtrennen lässt. Beide Varianten sind auch zur Vervollständigung des Schützens von Verbindung **8** anwendbar (**Abb. C-4**), wobei auch hier die schon beim per-TIPS-Schützen erwähnten Punkte zur Geltung kommen.



**Abb. C-4:** Vollständiges Schützen von **8** mit TIPS-Gruppen.

### 1.1.5 Konformation von *D*-Glucalderivaten in Lösung

Der Halbsessel, die energetisch günstigste Konformation der Glycale, kann in zwei Formen vorliegen. Diese unterscheiden sich durch die Orientierung der Atome C-4 und C-5 zu der von den Atomen C-1, C-2, C-3 und dem Ringsauerstoffatom aufgespannten Ebene. Je nachdem welches Atom oberhalb bzw. unterhalb dieser Ebene liegt, spricht man von der <sup>4</sup>H<sub>5</sub>- oder der <sup>5</sup>H<sub>4</sub>-Konformation, wobei der hochgestellte Index das Atom oberhalb und der tiefgestellte Index das Atom unterhalb der Ebene angibt (**Abb. B-5**). Die erste NMR-spektroskopische Untersuchung wurde an peracetyliertem *D*-Glucal von *Hall* durchgeführt.<sup>211</sup> Demnach liegt diese Verbindung in der <sup>4</sup>H<sub>5</sub>-Konformation vor. Charakteristisch dafür sind die Kopplungskonstanten <sup>3</sup>J<sub>H-1H-2</sub> = 6.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-1H-3</sub> = 1.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-3</sub> = 3.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-4</sub> = 6.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-4H-5</sub> = 6.8 Hz

<sup>210</sup> a) R. J. Ferrier, N. J. Prasad, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 570; b) R. J. Ferrier, *J. Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1969**, 24, 199.

<sup>211</sup> L. D. Hall, L. F. Johnson, *Tetrahedron* **1964**, 20, 883.

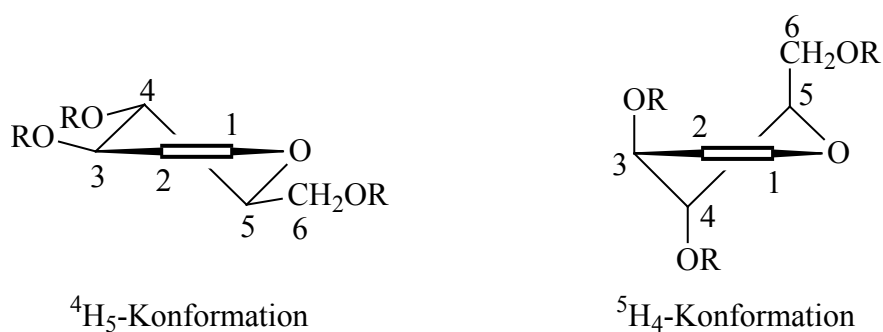


Abb. C-5:  ${}^4H_5$ - und  ${}^5H_4$ -Konformation von Glycalen.

${}^3J_{H-5H-6} = 6.3$  Hz,  ${}^3J_{H-5H-6'} = 2.4$  Hz und  ${}^2J_{H-6H-6'} = 14.0$  Hz, die sich aus der *Karplus-Conroy*-Kurve ergeben (Abb. C-6).

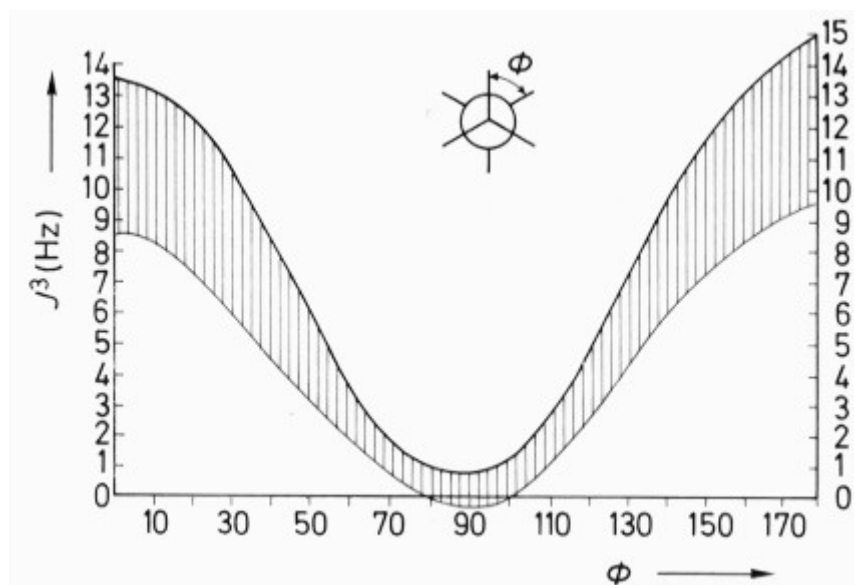


Abb. C-6: Abhängigkeit der vicinalen Kopplungskonstante  ${}^3J$  [Hz] vom Diederwinkel  $\phi$  [ $^\circ$ ] (*Karplus-Conroy*-Beziehung).

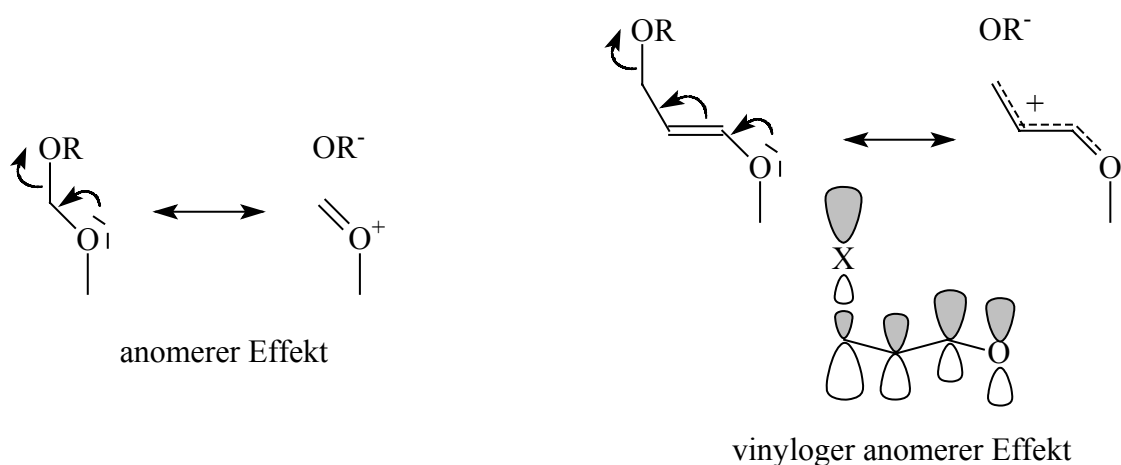
Ein ähnliches Kopplungsmuster findet sich auch bei den 3-TIPS-4,6-*O*-Isopropyliden-geschützten Verbindungen **8** und **5** sowie bei allen zukünftigen Verbindungen mit diesem Schutzgruppenmuster (**13**, **17**, **26a**, **26b**, **27**, **31a**, **31b**, **31c**, **31d**, **33a**, **33b**, **35a**, **35b**, **36a** und **36b**). Die systematische Erweiterung der Liste der Kopplungskonstanten durch Untersuchungen an verschiedenen Konfigurationsisomeren von Cunduritol (1,2,3,4-Tetrahydroxycyclohex-5-en) findet sich ebenfalls in der Literatur.<sup>212</sup> Hier zeigen sich ähnliche Kopplungskon-

<sup>212</sup> R. J. Abraham, H. Gottschalk, H. Paulsen, W. A. Thomas, *J. Chem. Soc.* **1965**, 6268.

stanten, wie sie auch für die analogen Glycale in der  ${}^4H_5$ - oder  ${}^5H_4$ -Konformation gefunden werden. Weitere Untersuchungen an Glycalen bestätigen diese Ergebnisse.<sup>213</sup>

Während die Sesselkonformation des gesättigte Acetalringes für alle 4,6-*O*-Isopropylidenacetal-Derivate eine  ${}^4H_5$ -Konformation voraussetzt, liegen die persilylierten Verbindungen **9**, **12**, **16**, **21**, **22**, **23**, **24**, **25**, **30a**, **30b**, **30c**, **30d**, **34a** und **34b** in der  ${}^5H_4$ -Konformation vor. Eine Erklärung für diesen Sachverhalt steht noch aus, zumal aus sterischer Sicht eine axiale Orientierung aller TIPS-Gruppen ungünstig erscheint.

Als Ansatz für eine Erklärung dieses Phänomens aus elektronischer Sicht bietet sich der sogenannte *vinylloger anomere Effekt* an (VAE, **Abb. C-7**).<sup>214</sup>

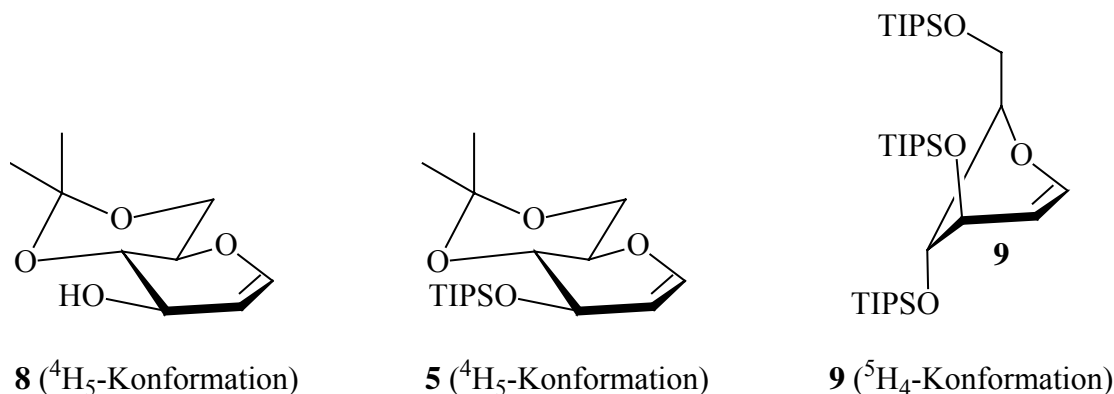


**Abb. C-7:** Stabilisierung der Glycalkonformation mit axialständigem Substituenten an C-3 (OR in Abbildung rechts) durch den vinylloger anomeren Effekt (rechts) in Analogie zum anomeren Effekt (links).

Dieser besagt, dass analog zur Stabilisierung von  $\alpha$ -*D*-Glucose durch den *anomeren Effekt*, ein Glycalkonformer mit einem axialen Substituenten am Kohlenstoffatom C-3, der mindestens ein freies Elektronenpaar aufweist, das stabilere sein sollte. Erklärt wird dies aus Sicht der Molekülorbitaltheorie durch eine  $n \rightarrow \sigma^*$ -Wechselwirkung des Substituenten über die vinylloger Doppelbindung mit dem Ringsauerstoffatom. Wie in **Abb. C-7** gezeigt ist, lässt sich der Zusammenhang auch durch die Grenzformeln „einfach gebunden  $\leftrightarrow$  nicht gebunden“ darstellen. In **Abb. C-8** sind die Verbindungen **8**, **5** und **9** in der jeweils stabilen Konformation gezeigt, **Tab. C-1** führt die relevanten Kopplungskonstanten auf.

<sup>213</sup> a) L. D. Hall, J. F. Manville, *Carbohydr. Res.* **1968**, 8, 295; b) R. C. Lord, T. C. Rounds, T. Ueda, *J. Chem. Phys.* **1972**, 57, 2572; c) J. R. Durig, R. O. Carter, L. A. Carreira, *J. Chem. Phys.* **1974**, 60, 3098; d) A. A. Chalmer, R. H. Hall, *J. Chem., Perkin Trans. II* **1974**, 49, 728; e) S. H. Mahmoud, L. Somsák, I. Farkas, *Carbohydr. Res.* **1994**, 254, 91

<sup>214</sup> a) A. J. Kirby, *The Anomeric and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer-Verlag, New York, **1983**; b) P. Deslongchamps, *Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry*, Pergamon, Oxford **1983**; c) S. E. Denmark, M. S. Dappen, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 798; d) D. P. Curran, Y.-G. Suh, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5002; e) D. P. Curran, Y.-G. Suh, *Carbohydr. Res.* **1987**, 171, 161.



**Abb. C-8:** Stabile Konformation der Verbindungen **8**, **5** und **9** in Lösung.

Verbindung	<sup>3</sup> J <sub>H-1H-2</sub>	<sup>4</sup> J <sub>H-1H-3</sub>	<sup>3</sup> J <sub>H-2H-3</sub>	<sup>4</sup> J <sub>H-2H-4</sub>	<sup>3</sup> J <sub>H-4H-3</sub>	<sup>3</sup> J <sub>H-4H-5</sub>	<sup>3</sup> J <sub>H-6H-5</sub>	<sup>3</sup> J <sub>H-6'H-5</sub>	<sup>2</sup> J <sub>H-6H-6'</sub>
<b>8</b>	6.07	1.38	1.77	---	7.43	10.17	10.30	5.40	10.66
<b>5</b>	6.16	1.59	1.79	---	7.03	10.40	10.42	5.55	10.88
<b>9</b>	6.65	---	5.02	1.47	?	?	8.22	3.92	11.15

**Tab. C-1:** Typische Kopplungskonstanten [Hz] für das in Lösung stabile Konformer von Verbindung **8**, **5** und **9** (für **8** und **5**: H-6 = H-6-axial, H-6' = H-6-äquatorial. Lösemittel: CDCl<sub>3</sub>).

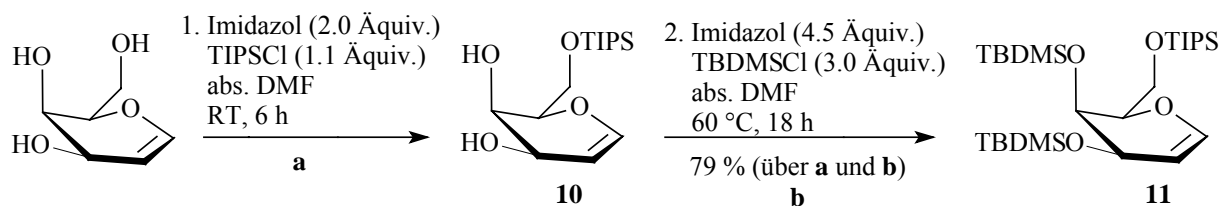
## 1.2 Darstellung des geschützten *D*-Galactalderivates **11**

Um geeignet geschützte *D*-Galactalderivate für eine Deprotonierung an C-1 mit *t*-BuLi herzustellen, kann ebenfalls eine Persilylierungsstrategie herangezogen werden. Hier erweist sich per-TIPS-Schützen sowie per-TBDMS-Schützen als unbrauchbar, da bei ersterer unter Verwendung der oben genannten Standardmethoden lediglich die 3,6-di-TIPS-geschützte Verbindung zugänglich ist und bei letzterer die TBDMS-Gruppe an C-6 im nächsten Reaktionsschritt von *t*-BuLi deprotoniert wird.

Nach der in **Abb. C-9** gezeigten Synthese von Verbindung **11** können die obengenannten Schwierigkeiten dadurch überwunden werden, dass zunächst die sekundäre OH-Funktion von *D*-Galactal mit TIPSCl monosilyliert wird (**a**). Verbindung **10** kann nach protischer Aufarbeitung in Reinsubstanz gewonnen werden, zweckmäßiger ist es jedoch, beide Silylierungen im Eintopfverfahren durchzuführen. Ist die Monosilylierung vollständig, so kann das Reaktionsgefäß, nach Hinzugabe der zum TBDMS-Schützen notwendigen Reagenzien, mit einem Rückflusskühler versehen und auf 60 °C erhitzt werden (**b**).

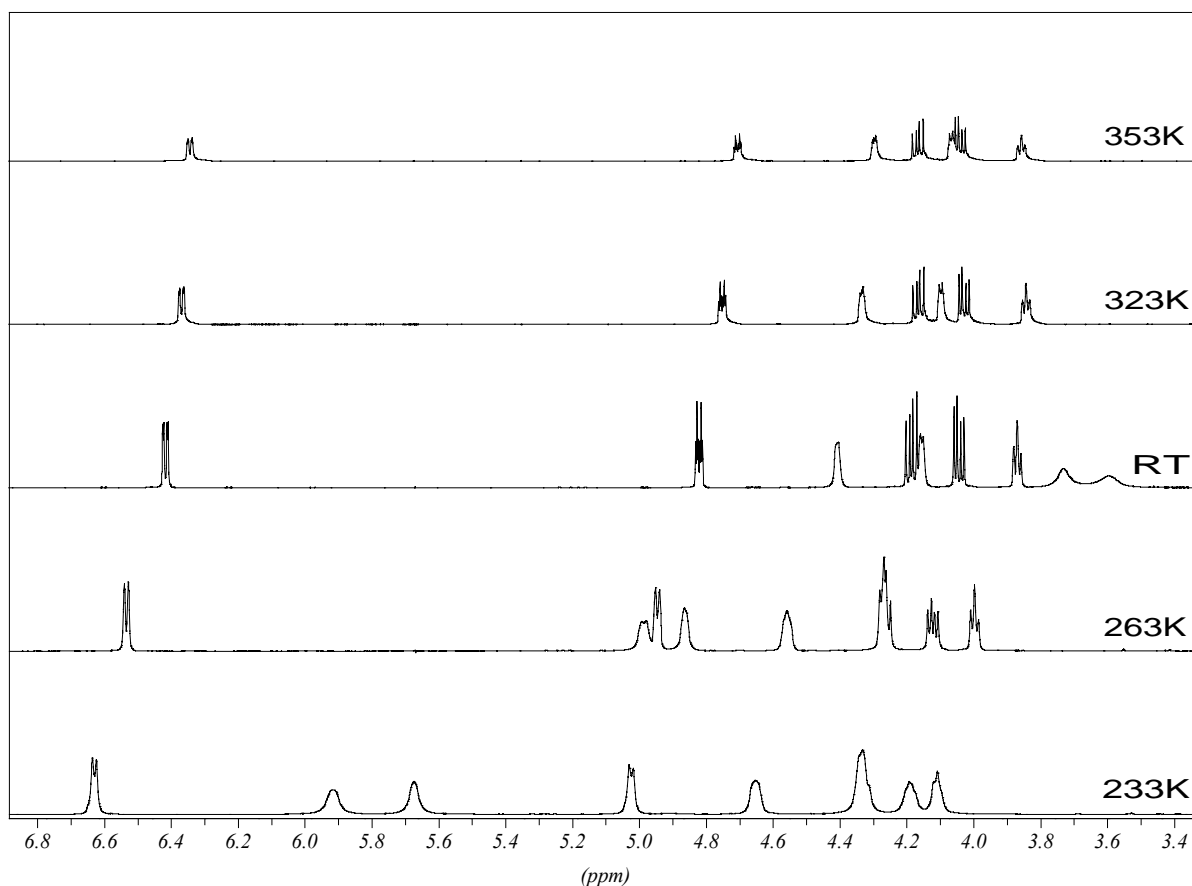
Anders als die Glucalderivate liegen die mit sperrigen Substituenten versehenen Galactalderivate bei Raumtemperatur im allgemeinen nicht in einer stabilen Konformation vor. Das Gleichgewicht ist dabei vom Raumanspruch der Substituenten an den Sauerstoffatomen und





**Abb. C-9:** Verwendete Strategie zur per-Silylierung von *D*-Galactal.

am anomeren Zentrum abhängig. Die Erklärung dafür dürfte sein, dass sterische Effekte ( $^4\text{H}_5$ -Konformation stabiler, da keine räumliche Hinderung durch zwei axiale Substituenten) hier eine geringere Rolle spielen als bei den Glucalen, bei denen alle drei Substituenten eine günstige äquatoriale Orientierung einnehmen können. Demnach halten sich sterische Effekte und der vinyloge anomere Effekt, der auch hier die  $^5\text{H}_4$ -Konformation stabilisiert, derart die Waage, dass bei Raumtemperatur keines der Konformere bevorzugt ist. **Abb. C-10** zeigt  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Verbindung **10** bei verschiedenen Temperaturen, **Tab. C-2** die chemischen Verschiebungen und das Aufspaltungsmuster der Protonen des Galactalringes sowie der freien OH-Gruppen.



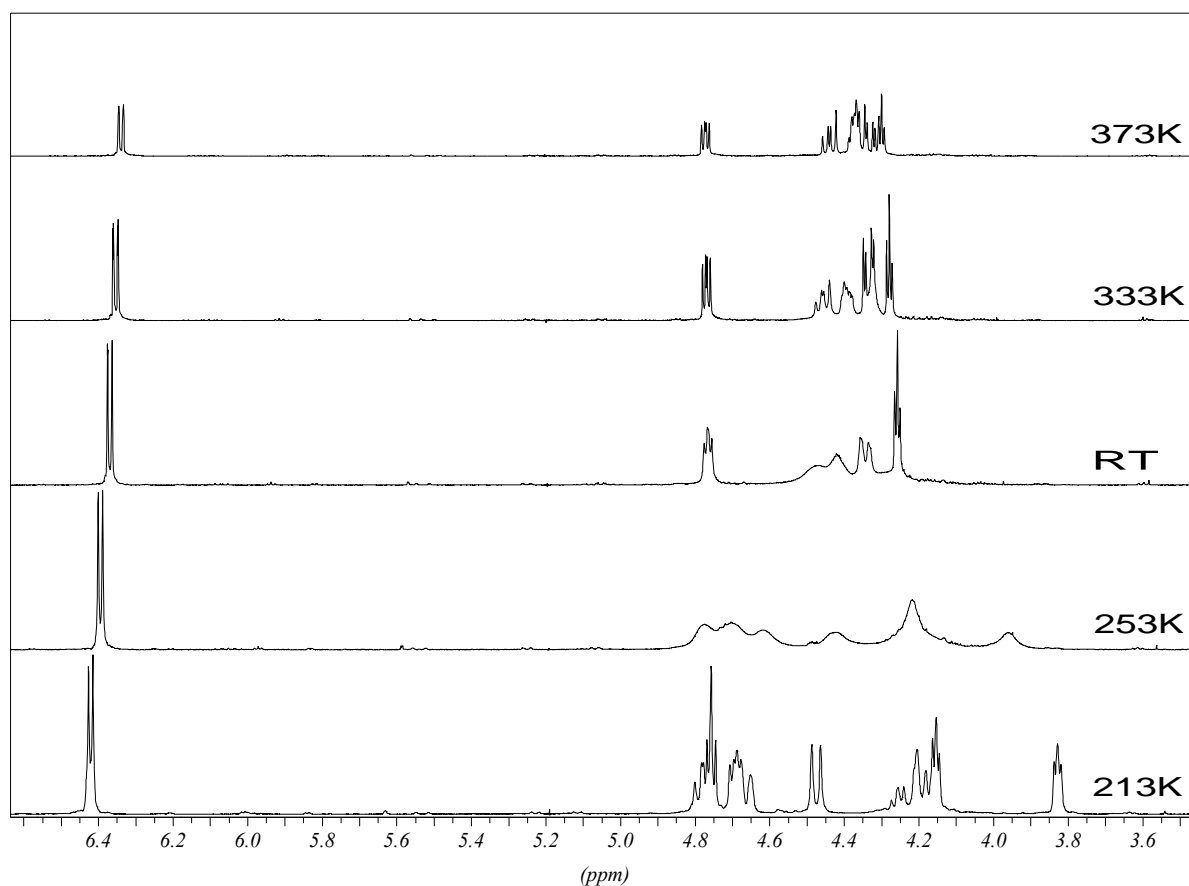
**Abb. C-10:** Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie von Verbindung **10** in Schritten von 30 K. Bereich: 233 K bis 353 K. Lösemittel:  $d_8$ -Toluen.

T [K]	OH	OH'	H-1	H-2	H-3/4	H-6	H-3/4	H-6'	H-5
353	≈ 2.8 br	≈ 2.7 br	6.34 dd	4.71 dt	4.30 t	4.17 dd	4.07 dt	4.04 dd	3.86 t
323	3.18 br	2.95 br	6.34 dd	4.75 dt	4.34 t	4.17 dd	4.10 dt	4.03 dd	3.84 t
RT	3.73 br	3.59 br	6.42 dd	4.82 dt	4.41 br (t)	4.19 dd	4.15 br (d)	4.04 dd	3.87 t
263	4.98 br (d)	4.86 br	6.53 d	4.95 d	4.56 br	4.26 dd	4.27 br	4.12 dd	4.00 t
233	5.92 br	5.67 br	6.63 d	5.02 d	4.65 br	4.33 br	4.33 dt	4.19 br	4. br

**Tab. C-2:** Chemische Verschiebungen [ppm] und Aufspaltungsmuster der Protonen von **10** im Bereich von 6.7 ppm bis 2.7 ppm (b: breit) in  $d_8$ -Toluen. Angaben in Klammern beziehen sich auf Kopplungen, die nur andeutungsweise aufgelöst sind.

Bei 233 K zeigen nur die Signale der Protonen H-1 (6.63 ppm) und H-2 (5.02 ppm) bereits eine Dublettaufspaltung. Die beiden Protonen der freien OH-Gruppen finden sich bei relativ tiefem Feld (5.92 ppm und 5.67 ppm). Bei 263 K kommen die Doppeldoublets der Wasserstoffatome H-6 (4.26 ppm) und H-6' (4.12 ppm) hinzu. Dieser Temperatursprung von 30 K bewirkt für die OH-Funktionen eine deutliche Hochfeldverschiebung, die Signale liegen jetzt bei 4.98 ppm und 4.86 ppm, wobei für ersteres Signal eine Dublettaufspaltung angedeutet ist. Erhöht man die Temperatur auf 298 K (RT), so sind bereits alle Multipletts zu erkennen, wobei die Feinstruktur für das Triplet von H-3/4 bei 4.41 ppm und das Dublett von Triplets von H-3/4 bei 4.10 ppm erst angedeutet sind. Die OH-Protonen haben einen weiteren Hochfeldverschiebung erfahren (3.73 ppm und 3.59 ppm). Erst das Spektrum bei 353 K zeigt alle Signale mit den dazugehörigen Aufspaltungsmustern. Die Protonen der OH-Gruppen sind nun so stark verbreitert, dass ihre Lage nur noch als Intervall angegeben werden kann (3.10–2.35 ppm). Auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind die Signale des Pyranoseringes bei 233 K deutlich breiter als bei Raumtemperatur.

An diesem Beispiel kann mittels Messungen bei verschiedenen Temperaturen ein Wechsel von langsamer Inversion (233 K) hin zu schneller Inversion (353 K) zwischen der  $^4\text{H}_5$ -Konformation und der  $^5\text{H}_4$ -Konformation relativ zur Relaxationszeit des NMR-Experimentes gezeigt werden. Das klar aufgelöste Spektrum bei 353 K zeigt also nicht das Vorhandensein einer stabilen Konformation bei dieser Temperatur, sondern stellt vielmehr ein zeitlich gemitteltes Spektrum beider Spezies dar. Die Kopplungskonstanten im zeitlichen Mittel betragen  $^3J_{\text{H-1H-2}} = 6.19$  Hz,  $^4J_{\text{H-1H-3}} = 1.54$  Hz,  $^3J_{\text{H-2H-3}} \approx 2.0$  Hz,  $^4J_{\text{H-2H-4}} \approx 2.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-6H-5}} = 5.96$  Hz,  $^3J_{\text{H-5H-6'}} = 4.77$  Hz und  $^2J_{\text{H-6H-6'}} = 10.33$  Hz.



**Abb. C-11:** Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie von Verbindung **11**. Bereich: 213 K bis 373 K in Schritten von 40 K. Lösemittel:  $d_8$ -Toluol.

Wie in **Abb. C-11** zu sehen ist, zeigt auch Verbindung **11** im Temperaturmessbereich von Toluol temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren. Auch von dieser Verbindung gibt es also kein bei Raumtemperatur stabiles Konformer. Im Vergleich zu Verbindung **10** ist für die Inversion von Verbindung **11** mehr Energie notwendig, da durch den Austausch der OH-Protonen durch TBDMS-Gruppen zwei massereiche Substituenten am Galactalring hinzukommen.

Dies hat zur Folge, dass das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei der tiefsten gemessenen Temperatur (213 K) für Verbindung **11** ein Gemisch aus den beiden „eingefrorenen“ Konformeren  $^4\text{H}_5$  und  $^5\text{H}_4$  zeigt, wenn auch eine Auflösung aller Signale nicht gegeben ist. Die Integration ergibt, dass es sich etwa um ein 1:2-Gemisch der beiden Formen handelt. Die Position der einzelnen Signale ergibt sich aus den Integralen wie folgt: 6.42 ppm, 4.80–4.75 ppm, 4.67 ppm, 4.47 ppm, 4.20 ppm, 4.15 ppm, und 3.82 ppm für das Hauptkonformer sowie 6.42 ppm, 4.80–4.75 ppm, 4.67 ppm, 4.65 ppm, 4.25 ppm, 4.18 ppm und 4.15 ppm für das Minderkonformer – es sei jedoch betont, dass diese Zuordnung nicht eindeutig gesichert ist. Eine korrekte Zuordnung ist nur für das Dublett von H-1 bei 6.42 ppm (Kopplungskonstante:  $^3J_{\text{H-1H-1}} = 6.42$  Hz) möglich. Aus den Tatsachen, dass der doppelte Signalsatz für das restliche Spektrum eindeutig vorliegt und dass das vinyliche Proton H-1 immer eine markante Ver-

schiebung nach tiefem Feld aufweist, kann geschlossen werden, dass für dieses Signal eine Zuordnung sowohl für das Haupt- als auch für das Minderisomer möglich ist. Eine weitere Aussage kann über das leicht verbreiterte Pseudotriplett bei 3.82 ppm getroffen werden: Dieses wird entweder von H-3 oder H-4 des Hauptkonformers hervorgerufen, wie aus der Multiplizität hervorgeht.

Weniger Aussagekräftig ist das stark verbreiterte Spektrum bei 253 K. Als einziges Signal ist das Dublett von H-1 bei 6.20 ppm nicht von dieser Verbreiterung betroffen. In welchem Maß dieses Spektrum noch Anteile des doppelten Signalsatzes von beiden Konformation zeigt oder schon die gemittelten Signale enthält, lässt sich nur schwer beurteilen.

Bei Raumtemperatur liegen eindeutig nur die sieben Signale vor, die aus den Mittelwerten der chemischen Verschiebungen beider Konformere gebildet werden. Das Signal von H-1 erscheint in Toluol jetzt als Doppeldublett bei 6.40 ppm (Kopplungskonstanten: 6.15 Hz und 0.59 Hz), das von H-2 bei 4.77 ppm als Triplett (Kopplungskonstante: 5.13 Hz) und das von H-3/4 bei 4.26 ppm als Pseudotriplett mit zwei Dublettkopplungen von etwa 3.6 Hz. Ansonsten ist bei dieser Temperatur eine starke Signalverbreiterung zu beobachten.

Über das Spektrum bei 333 K hin zu dem bei 373 K nehmen die Signalverbreiterungen wieder ab. In letzterem stellt das Signal von H-1 bei 6.34 ppm wieder ein Dublett dar. Die Kopplungskonstanten für die nun vorliegenden aus beiden Konformeren gemittelten Signale sind:  ${}^3J_{\text{H-1H-1}} = 6.13$  Hz,  ${}^3J_{\text{H-2H-3}} = 4.17$  Hz,  ${}^3J_{\text{H-3H-4}} \approx 3.5$  Hz,  ${}^3J_{\text{H-4H-5}} \approx 3.5$  Hz,  ${}^3J_{\text{H-5H-6}} = 7.38$  Hz,  ${}^3J_{\text{H-5H-6'}} = 3.15$  Hz und  ${}^2J_{\text{H-6H-6'}} = 10.66$  Hz. In **Tab. C-3** sind die Kopplungskonstanten am Galactalring von Verbindung **10** (353 K) und **11** (373 K) gegenübergestellt.

Verbindung	${}^3J_{\text{H-1H-2}}$	${}^4J_{\text{H-1H-3}}$	${}^3J_{\text{H-2H-3}}$	${}^4J_{\text{H-2H-4}}$	${}^3J_{\text{H-3H-4}}$	${}^3J_{\text{H-4H-5}}$	${}^3J_{\text{H-5H-6}}$	${}^3J_{\text{H-5H-6'}}$	${}^2J_{\text{H-6H-6'}}$
<b>10</b>	6.19	1.54	$\approx 2.0$	$\approx 2.0$	?	?	5.96	4.77	10.33
<b>11</b>	6.13	---	4.17	---	$\approx 3.5$	$\approx 3.5$	7.38	3.15	10.66

**Tab. C-3:** Gegenüberstellung der Kopplungskonstanten am Galactalring in den Hochtemperaturspektren von **10** (353 K) und **11** (373 K) in Herz. Lösemittel:  $d_8$ -Toluen.

Markante Unterschiede sind das Fehlen von  ${}^4J$ -Kopplungen im Spektrum von Verbindung **11** und die deutliche Differenz der  ${}^3J_{\text{H-2H-3}}$ -Kopplung ( $\approx 2.0$  Hz für Verbindung **10** und 4.17 Hz für Verbindung **11**). Diese Abweichungen sind auf die unterschiedliche Gleichgewichtslage bedingt durch die sperrigen TBDMS-Gruppen von Verbindung **11** zurückzuführen. Die vorgestellten Ergebnisse werden vom  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum untermauert.

### 1.3 C-1-Stannylierung der Verbindungen 5, 9 und 11

Zur C-1-Stannylierung von Glycalen wurden in der Literatur mehrere Varianten vorgestellt. So wurde von Ley ein dreistufiger Syntheseweg zu diesen Verbindungen entwickelt,<sup>215</sup> bei dem ein an C-1 mit Phenylsulfinsäure veresterter Zucker mit LDA deprotoniert und das Anion mit  $(n\text{-Bu})_3\text{SnCl}$  abgefangen wird. Zur Reihe der Glycale gelangt man dann durch Eliminierung von Phenylsulfinsäure. Ein anderer Syntheseweg zu aktivierten Sulfonen geht von Lactonen aus. Diese werden zum Lactol reduziert und anschließend mit Phenylsulfinsäure umgesetzt. Nach dem Prinzip der *Stille*-Kupplung<sup>216</sup> können Stannane auch mit Hexamethyldistannan als Reagenz synthetisiert werden. Kociński<sup>217</sup> gelang dies ausgehend von einem Enoltriflat.<sup>218</sup> Seine Ergebnisse bauen auf Studien über die Umwandlung von Ketonen in Vinylstannane auf.<sup>219</sup> Durch den Einsatz von Enol-Phosphonaten<sup>220</sup> können mit dieser Methode auch Ringe mittlerer Größe, die vorher nur mit mäßigen Ausbeuten synthetisiert werden konnten,<sup>221</sup> aufgebaut werden. Die benötigten 2-Desoxylactone sind über eine zweistufige Synthese aus den Glycalen erhältlich.<sup>222</sup> Ein Bericht über eine radikalische Methode zur C-1-Stannylierung stammt von Beau<sup>223</sup> und geht von einem Vinylsulfon aus, das durch Eliminierung aus einem C-1-Phenylsulfon gewonnen werden kann. Eine weitere Möglichkeit anomere Phenylsulfone in Stannane zu überführen, ist die Ni(0)-katalysierte Kupplung mit Tributylstannylmagnesiumbromid.<sup>224</sup> Entfernt man das anomere Proton eines Glycals, indem man es mit einem Überschuss an einer starken Base wie *t*-BuLi reagieren lässt, so kann das dabei entstehende Anion mit einer Carbonylverbindung umgesetzt werden.<sup>225</sup>

Die im folgenden beschriebenen Stannylierungen basieren auf einer von Friesen entwickelten Methode.<sup>226</sup> **Tab. C-4** zeigt die Ergebnisse einer Versuchsreihe, bei der TBDMS-

<sup>215</sup> a) S. V. Ley, B. Lygo, A. Wonnacott, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 535; b) R. Downham, P. J. Edwards, D. A. Endwistle, A. B. Huges, K. S. Kim, S. V. Ley, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, 6, 2403.

<sup>216</sup> J.-K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 504.

<sup>217</sup> a) K. Jarowicki, P. Kociński, S. Marczak, T. Willson, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 3433; b) P. Kociński, K. Jarowicki, S. Marczak, *Synthesis* **1991**, 1191.

<sup>218</sup> K. Tsushima, K. Araki, A. Murai, *Chem. Lett.* **1989**, 1313.

<sup>219</sup> W. D. Wulff, G. A. Peterson, W. E. Bauta, K.-S. Chan, K. L. Faron, S. R. Gilbertson, R. W. Kessler, D. C. Jang, C. K. Murray, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 277.

<sup>220</sup> K. C. Nicolaou, G.-Q. Shi, J. L. Gunzner, P. Gärtner, Z. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5467.

<sup>221</sup> K. Tsushima, A. Murai, *Chem. Lett.* **1990**, 761.

<sup>222</sup> a) E. Bettelli, P. Cherubini, P. D'Andrea, P. Passacantilli, *Tetrahedron* **1998**, 54, 6011; b) P. Rollin, P. Sinaÿ, *Carbohydr. Res.* **1981**, 98, 139; c) F.-Y. Dupradeau, S.-I. Hakomori, T. Toyokuni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 221.

<sup>223</sup> E. Dubois, J.-M. Beau, *Carbohydr. Res.* **1992**, 228, 103.

<sup>224</sup> A. Gunn, K. Jarowicki, P. Kociński, S. Lockhart, *Synthesis* **2001**, 331.

<sup>225</sup> L. A. Paquette, M. J. Kinney, U. Dullweber, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 1713.

<sup>226</sup> R. W. Friesen, C. F. Sturino, A. K. Daljeet, A. Kolaczewska, *J. Org. Chem.* **1990**, 56, 1945.

geschütztes *D*-Glucal mit *t*-BuLi deprotoniert und anschließend bei Raumtemperatur mit D<sub>2</sub>O oder CD<sub>3</sub>OD reprotoniert wurde.

Lösemittel	<i>t</i> -BuLi [Äquiv.]	Temperatur [°C]	D-Aufnahme [%]	Verhältnis D-1/SiCH <sub>2</sub> D
THF	0.7	0	12	2.3 : 1
THF	1.4	0	54	2.4 : 1
THF	2.1	0	73	1.5 : 1
THF	3.5	0	92	1.2 : 1
THF	4.0	0	>98	1 : 1.1
THF	2.7	-20	82	1.2 : 1
THF	2.7	-78	0	---
Et <sub>2</sub> O	1.0	0	12	---
Et <sub>2</sub> O	2.0	-45	45	2.5 : 1
Et <sub>2</sub> O	2.8	0	86	1.1 : 1
Et <sub>2</sub> O	3.4	0	>98	1 : 1.4
THF/Pentan	1.2	0	58	---
THF/Pentan	2.0	0	87	1.2 : 1
THF/Pentan	2.8	0	>98	1 : 1.2

**Tab. C-4:** Versuchsreihe von *Friesen* zur C-1-Deprotonierung von Glycalen mit *t*-BuLi.

Es zeigte sich, dass zu einer präparativ zufriedenstellenden Durchführung mindestens 4.0 Äquivalente *t*-BuLi notwendig sind, wenn THF als Lösemittel verwendet wurde. Der Deuterierungsgrad wurde durch Vergleich der Intensitäten der Signale von <sup>1</sup>H und <sup>2</sup>H im NMR-Spektrum bestimmt. Zur anschließenden Stannylierung genügen 3.0 Äquivalente. (*n*-Bu)<sub>3</sub>SnCl.

In Hinsicht auf die Reaktionsbedingungen stellt die Stannylierung der Verbindungen **5**, **9** und **11** wegen den erforderlichen stark basischen Reaktionsbedingungen einen kritischen Schritt dar. in **Abb. C-12** sind die Ergebnisse der Stannylierungen zusammengefasst. Die Reaktion läuft für alle eingesetzten Edukte optimal, wenn die angegebenen Reaktionszeiten genau eingehalten werden. Bei zu langen Reaktionszeiten im ersten Schritt, der Deprotonierung, kommt es zur Bildung eines nur wenig unpolaren Nebenproduktes, das sich chromatographisch nur sehr schwer abtrennen lässt.

Die Konformationen der Moleküle **12** und **13** bei Raumtemperatur entsprechen ihren Vorläufern **9** und **5** bzw. **8**. Die charakteristischen Kopplungskonstanten sind <sup>3</sup>J<sub>H-2H-3</sub> = 5.07 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-2H-4</sub> = 1.69 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-4</sub> ≈ 2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-3H-5</sub> ≈ 2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-4H-5</sub> ≈ 2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6H-5</sub> = 6.95 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6'H-5</sub> = 4.97 Hz sowie <sup>2</sup>J<sub>H-6H-6'</sub> = 10.83 Hz, die auf die <sup>5</sup>H<sub>4</sub>-Konformation von **12** schließen

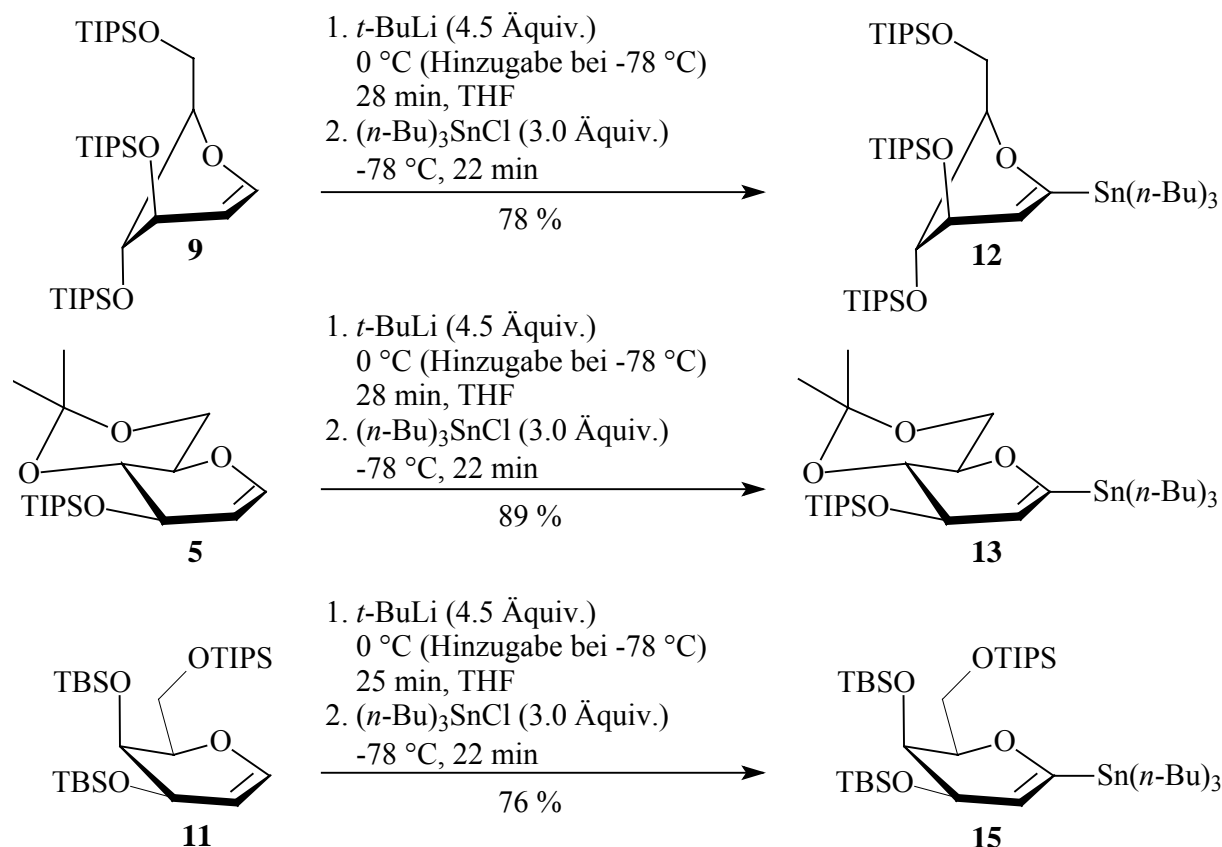
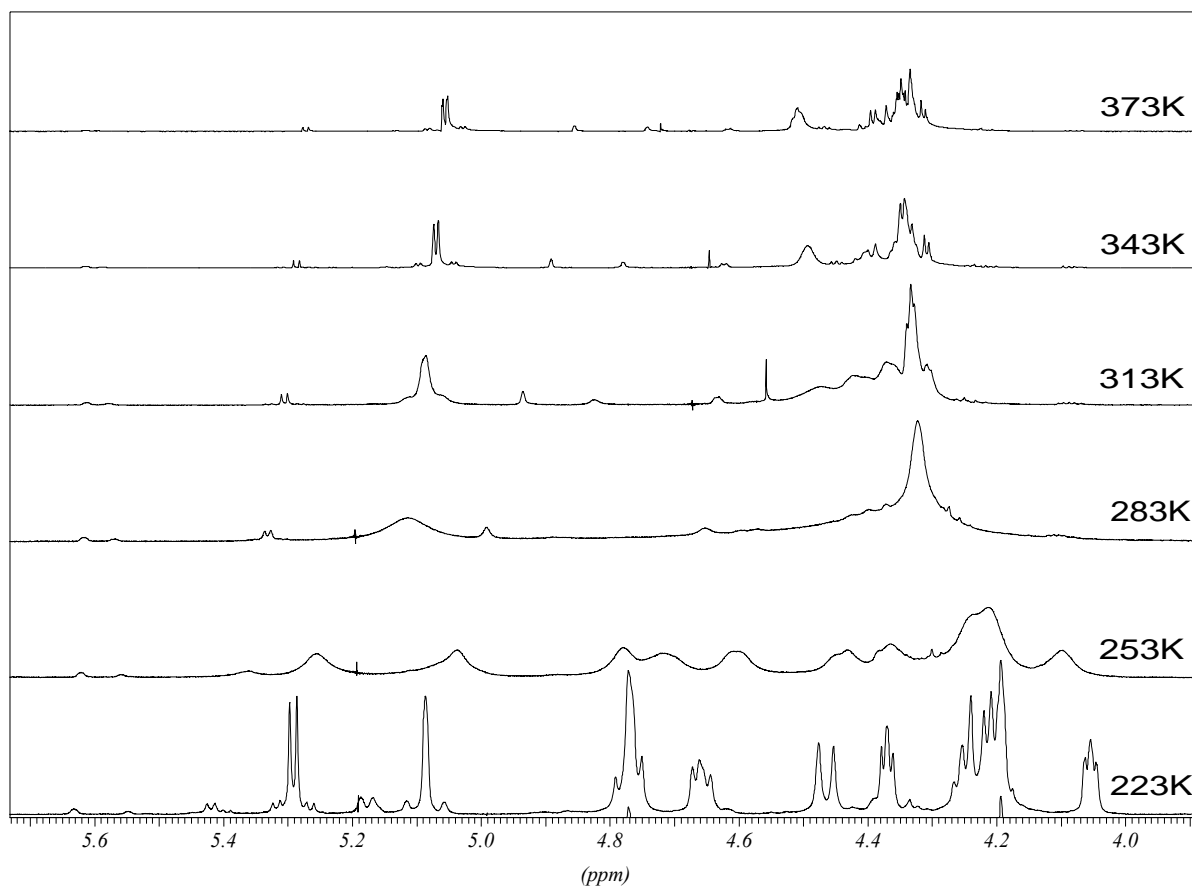


Abb. C-12: Ergebnisse der Stannylierung von Verbindung **9**, **5** und **11**.

lassen, und  $^3J_{\text{H-2H-3}} = 1.89 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-3H-4}} = 7.35 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-4H-5}} = 10.43 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-5H-6a}} = 10.43 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-5H-6e}} = 5.68 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{H-6aH-6e}} = 10.88 \text{ Hz}$  für die  $^4\text{H}_5$ -Konformation von **13**.

Dagegen erweist sich Verbindung **15**, wie bereits seine Vorläufer **10** und **11**, als dynamisches Molekül ohne stabile Konformation bei Raumtemperatur. In **Abb. C-13** sind  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Verbindung **15** bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Die bereits beim Übergang von Verbindung **10** zu Verbindung **11** besprochene Tendenz fort von einem sich schnell einstellenden Konformerengleichgewicht bei hoher Temperatur hin zu einem „eingefrorenen“ Konformerenpaar bei niedriger Temperatur relativ zum Temperaturmessbereich von Toluol setzt sich beim Übergang von **11** nach **12** durch die Einführung des massereichen (*n*-Bu)<sub>3</sub>Sn-Restes fort.

So sind bei 223 K beide Konformere in einem Verhältnis von nahezu 1:1 koexistent. Charakteristisch sind die Signale von H-2 bei 5.32 ppm und 5.13 ppm. Legt man eine ideale Struktur der beiden Konformere zu Grunde und vergleicht die Torsionswinkel von H-2 und H-3 entlang der Bindungen H-2 – C-2 – C-3 – H-3 mit der *Karplus-Conroy*-Kurve (**Abb. C-6**), so lässt sich das Dublett der  $^5\text{H}_4$ -Konformation bei 5.32 ppm (Torsionswinkel zu H-3: 45°) und das etwas verbreiterte Singulett bei 5.13 ppm der  $^4\text{H}_5$ -Konformation (Torsions-



**Abb. C-13:** Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie von Verbindung **15**. Bereich: 223 K bis 373 K in Abständen von 30 K. Lösemittel  $d_8$ -Toluol.

winkel zu H-3:  $90^\circ$ ) zuordnen. Auf Grund dessen kann auch das Dublett bei 4.46 ppm der H-3 der  $^4\text{H}_5$ -Spezies zugeordnet werden.

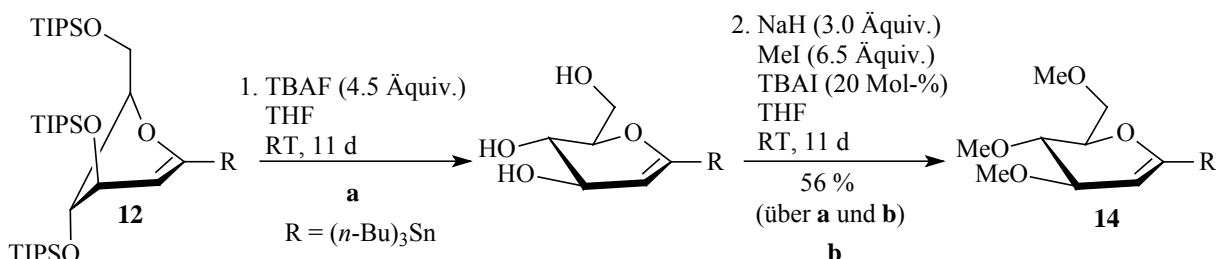
Interessant ist das deutliche Hervortreten des Phänomens der Koaleszenz über einen weiten Temperaturbereich. Bei 223 K sind die beiden Signale von H-2 (5.32 ppm und 5.13 ppm) relativ scharf aufgelöst. Bei 253 K sind beide Signale (5.25 ppm und 5.04 ppm) verbreitert. Nach dem nächsten Temperatursprung auf 283 K findet man nur noch ein breites Signal für H-2 mit Schwerpunkt bei 5.11 ppm. Bei 313 K (H-2 bei 5.09 ppm) hat die Verbreiterung bereits stark abgenommen, und bei 343 K spaltet das Signal in ein Dublett auf (5.07 ppm,  $^3J_{\text{H-2H-3}} = 3.48$  ppm). Bei 373 K ist sogar die Doppeldublettstruktur des Signals aufgelöst (5.06 ppm,  $^3J_{\text{H-2H-3}} = 3.53$  Hz,  $^4J_{\text{H-2H-4}} = 0.75$  Hz). Das Signal bei 4.51 ppm, das schon bei 343 K zu sehen ist (4.49 ppm) und das auf Grund seiner Breite von ca. 19 Hz entweder von H-3 oder H-4 stammen sollte, zeigt bei 373 K immer noch Verbreiterung. Der Koaleszenzpunkt für das Molekül liegt somit außerhalb des Messbereiches.

Interessant sind auch  $^3J$ -Kopplungen zwischen H-2 und dem Nuklid  $^{119}\text{Sn}$ . Folgende Werte wurden ermittelt: 29.4 Hz (**12**), 26.87 Hz (**13**) und 26.13 Hz (**15**). Die Zuordnungen der Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Experimente für die Verbindungen **12**, **13** und **15** wurden, soweit möglich,



analog zur Reihenfolge der Signale für Verbindung **14** vorgenommen. Bei allen Verbindungen wurden auch hier  $^1J_{119\text{SnC}}$ -Kopplungen beobachtet.<sup>227</sup>

#### 1.4 Darstellung und Charakterisierung von Verbindung **14**



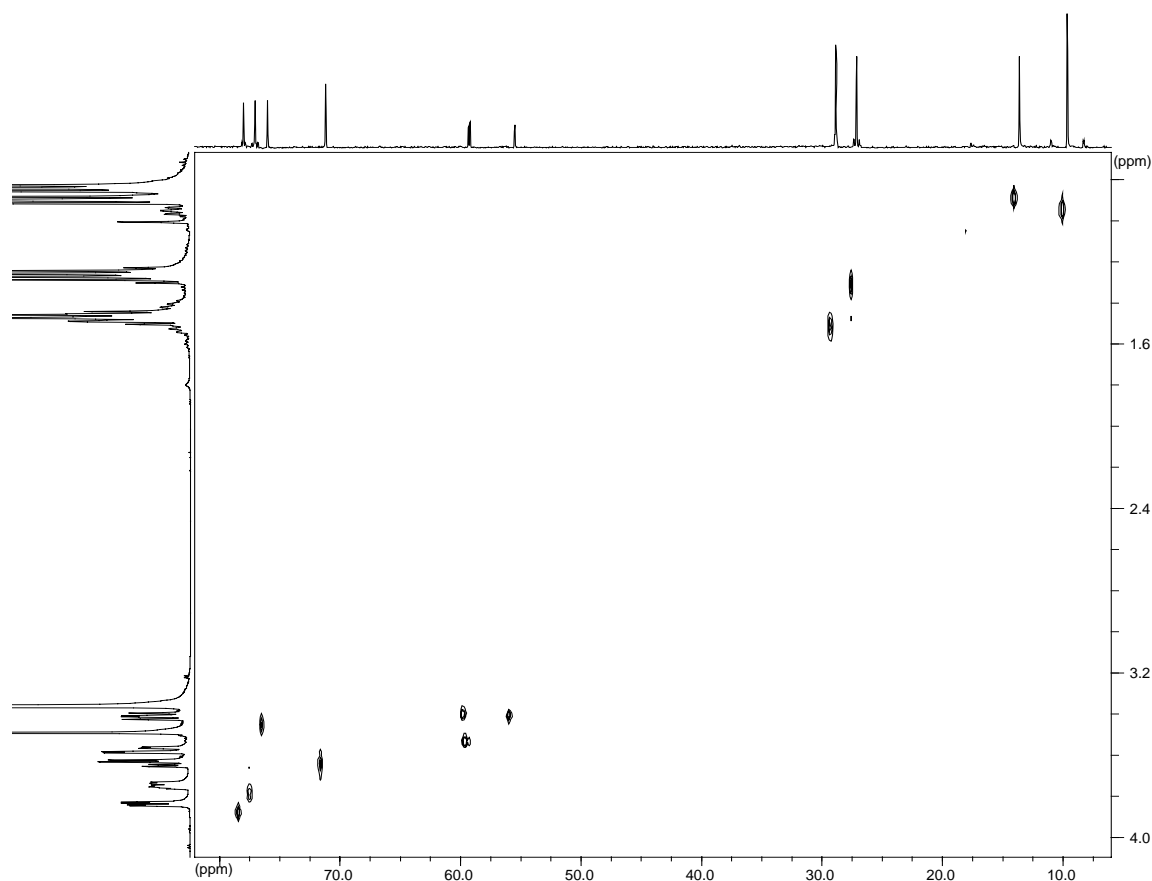
**Abb. C-14:** Darstellung von **14** aus **12** durch Entschützen und anschließende Methylierung.

Neben den Verbindungen **12**, **13** und **15** wurde durch Entschützen von **12** mit TBAF und anschließende Methylierung mit Methyljodid das Stannan **14** hergestellt (**Abb. C-14**).<sup>228</sup> Verbindung **14** liegt, im Gegensatz zu Verbindung **12**, in der  $^4\text{H}_5$ -Konformation vor (Kopplungskonstanten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum:  $^3J_{\text{H-2H-3}} = 2.68$  Hz,  $^3J_{\text{H-3H-4}} = 6.41$  Hz,  $^3J_{\text{H-4H-5}} = 8.79$  Hz,  $^3J_{\text{H-5H-6}} = 4.62$  Hz,  $^3J_{\text{H-5H-6'}} = 2.78$  Hz und  $^2J_{\text{H-6H-6'}} = 10.96$  Hz). Eine Erklärung dafür könnte sein, dass nur für den Fall des elektropositiveren Siliciumatoms als Donorsubstituent am Sauerstoffatom dessen Elektronendichte so stark heraufgesetzt wird, dass der *vinylloge anomere Effekt* ausgelöst werden kann.<sup>214c</sup> Die Kopplung  $^3J_{119\text{SnH-2}}$  beträgt 26.13 Hz.

Zur Zuordnung der Kohlenstoffatome wurde für Verbindung **14** ein CH-COSY-Spektrum aufgenommen (**Abb. C-15**). Der Vorteil dieser Verbindung gegenüber den Verbindungen **12**, **13** und **15** ist das Fehlen von Signalen der Schutzgruppen im Bereich aliphatischer Kohlenstoff- und Wasserstoffsignale. Dies erleichtert die Zuordnung der Signale für den (n-Bu)<sub>3</sub>Sn-Rest sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Die hier gefundenen Daten für die Verschiebungen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bilden auch die Grundlage für die Zuordnung der Signale des Pyranringes und der Butylreste von Verbindung **12**, **13** und **15** (**Tab. C-5**). Ein weiteres Hilfsmittel zur Zuordnung sind die vom  $^{119}\text{Sn}$ -Kern ausgelösten Kopplungen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Diese sind in **Tab. C-6** für alle hergestellten Stannane aufgeführt.

<sup>227</sup> Zur Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum und Kopplungen zwischen den Isotopen  $^{13}\text{C}$  und  $^{119}\text{Sn}$  siehe Kapitel **E-2.2.9** der vorliegenden Arbeit.

<sup>228</sup> a) S. Czernecki, C. Georgoulis, C. Provelenghiou, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3535; b) C. H. Marzabadi, C. D. Spilling, L. M. Tyler, *Tetrahedron* **1994**, 6783; c) S. Fischer, C. H. Hamann, *J. Carbohydr. Chem.* **1995**, 327.



**Abb. C-15:** Ausschnitt aus dem CH-COSY-Spektrum von Stannans **14**. Lösemittel:  $\text{CDCl}_3$ .

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
<b>12</b>	162.1	111.3	80.6	65.1	70.2	62.4
<b>13</b>	162.7	116.4	73.6	69.9/68.6	69.9/68.6	62.1
<b>14</b>	165.3	111.0	78.4	76.4	77.4	71.6
<b>15</b>	163.6	114.9	81.5	70.2/68.1	70.2/68.1	63.7

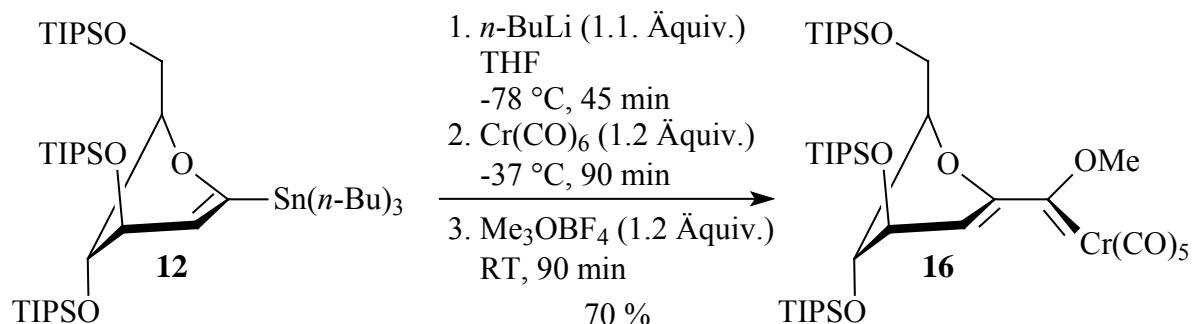
**Tab. C-5:** Chemische Verschiebung [ppm] der Kohlenstoffatome des Glycalringes der Stannane **12**, **13**, **14** bei Raumtemperatur in  $\text{CDCl}_3$  sowie von Verbindung **15** bei 363 K in  $d_8$ -Toluol.

	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>
$^1J_{^{119}\text{SnC-7}}$	336.12	340.20	339.30	337.45
$^2J_{^{119}\text{SnC-8}}$	20.63	21.11	20.75	20.94
$^3J_{^{119}\text{SnC-9}}$	56.62	55.66	55.88	53.33

**Tab. C-6:** Kopplungen [Hz] zu  $^{119}\text{Sn}$  im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum entlang der *n*-Bu-Reste. Verbindungen **12**, **13**, und **14**: Spektren bei Raumtemperatur in  $\text{CDCl}_3$ ; Verbindung **15**: Spektrum bei 363 K in  $d_8$ -Toluol.

## 1.5 Darstellung der Carbenkomplexe 16, 17, 18 und 19

### 1.5.1 Carbenkomplex 16



**Abb. C-16:** Darstellung von Carbenkomplex **16** gemäß der *Fischer*-Route.

In **Abb. C-16** ist die Darstellung von Carbenkomplex **16** über die *Fischer*-Route gezeigt. Die Transmetallierung des Stannans zum C-1-lithiierten Glycol gelingt mit 1.1 Äquivalenten *n*-BuLi bei  $-78\text{ °C}$  in 45 min. Zu erkennen ist das Ende der Reaktion durch einen dünn-schichtchromatographischen Test in reinem PE als Laufmittel; es sollte an dieser Stelle nur die reprotonierte Verbindung **9** detektiert werden können. Bei der Generierung des Acylchromates durch Reaktion der lithiierten Verbindung mit Cr(CO)<sub>6</sub> darf eine Temperatur von  $-37\text{ °C}$  nicht überschritten werden, da ansonsten Zersetzung der lithiierten Spezies eintritt. Die Zersetzungsprodukte verfärben die Lösung orange bis rot. Das unzersetzte Acylchromat ist zitronengelb gefärbt, seine Bildung kann IR-spektroskopisch verfolgt werden (**Tab. C-7**).

	A <sub>1</sub> <sup>1</sup>	B <sub>1</sub>	E	A <sub>1</sub> <sup>2</sup>
Acylchromat	2043	---	1957	1908
Carbenkomplex <b>16</b>	2064	1996	1965	1948

**Tab. C-7:** Bandenlagen [ $\text{cm}^{-1}$ ] der Cr-CO-Schwingungen für Carbenkomplex **16** und das dazugehörige Acylchromat, beide gelöst in PE.

Am geeignetsten zur abschließenden Methylierung hat sich das Methyl-*Meerwein*-Salz (Me<sub>3</sub>OBF<sub>4</sub>) erwiesen. Es ist ratsam, vor dessen Zugabe einen Lösemittelwechsel nach CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durchzuführen, da das Methylierungsreagenz darin besser löslich ist. Weil das Acylchromat relativ temperaturstabil ist, kann die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Zu erkennen ist die Bildung des Carbenkomplexes am Farbumschlag nach tiefrot sowie an der Abnahme der Banden des Acylchromates bei gleichzeitiger Zunahme der Banden des Carbenkomplexes im Infrarotspektrum (**Tab. C-7**).

Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung gilt es zu beachten, dass sich die Verbindung, an Kieselgel adsorbiert, nach einiger Zeit zersetzt. Aus diesem Grund sollte sie nicht als Adsorbat aufbewahrt werden.

Das Kopplungsmuster im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **16**, vor allem das Auftreten von  $^4J$ -Kopplungen, belegt, dass beim Übergang von Stannan **12** zum Carbenkomplex **16** die  $^5\text{H}_4$ -Konformation erhalten bleibt (Kopplungskonstanten für **16**:  $^3J_{\text{H-2H-3}} = 5.47$  Hz,  $^4J_{\text{H-2H-4}} = 1.49$  Hz,  $^3J_{\text{H-3H-4}} = 1.99$  Hz,  $^4J_{\text{H-3H-5}} \approx 1.9$  Hz,  $^3J_{\text{H-4H-5}} \approx 1.7$  Hz,  $^3J_{\text{H-5H-6}} = 7.00$  Hz,  $^3J_{\text{H-5H-6'}} = 6.56$  Hz,  $^2J_{\text{H-6H-6'}} = 10.61$  Hz). **Tab. C-8** zeigt einen Vergleich der chemischen Verschiebungen am Glycalring beim Übergang von Verbindung **12** zu Verbindung **16**.

	C-1	H-2/C-2	H-3/C-3	H-4/C-4	H-5/C-5	H-6/C-6	H-6'
<b>12</b> , $^1\text{H}$	---	4.81	3.83	4.05	4.08	3.94	3.89
<b>12</b> , $^{13}\text{C}$	162.3	111.3	80.6	65.1	70.2	62.4	
<b>16</b> , $^1\text{H}$	---	5.32	4.18	4.20	4.55	4.01	3.94
<b>16</b> , $^{13}\text{C}$	156.6	96.9	81.7	?	?	61.0	

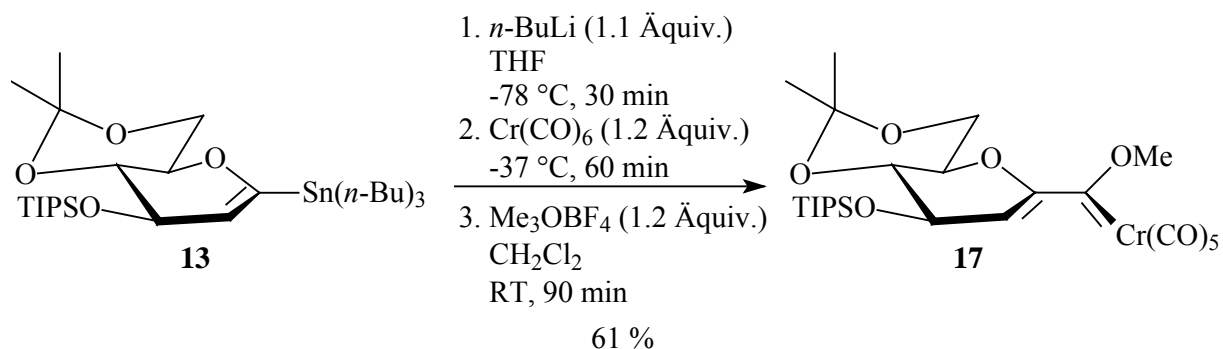
**Tab. C-8:** Vergleich der chemischen Verschiebungen [ppm] der Protonen des Glycalringes von Stannan **12** und Carbenkomplex **16** sowie der zugehörigen Kohlenstoffatome in den NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3$ .

Die Protonen H-2, H-3, H-4, H-5, H-6 und H-6' erfahren allesamt eine Verschiebung nach tieferem Feld. Die Doppelbindung des Produktes ist auf Grund der Konjugation elektronenreicher als die des Eduktes. Zu erkennen ist dies an der stärkeren Abschirmung von C-1 und C-2 in Verbindung **16**.

Charakteristisch für das neu hinzukommende  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Metallfragment sind drei Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Das Carbenkohlenstoffatom absorbiert bei 337.9 ppm und die Carbonylliganden verteilen sich auf zwei Signale, das des *trans*-ständigen Liganden bei 225.1 ppm sowie das der *cis*-ständigen Liganden bei 216.4 ppm. Eine genaue Zuordnung der Methoxygruppe ist nicht möglich, da der Unterschied der chemischen Verschiebungen zu C-4 und C-5 ( $\delta = 68.9$  ppm, 66.8 ppm und 66.3 ppm) zu gering ist. Typisch für C-6 ist jedoch immer ein Signal zwischen 63.0 ppm und 60.0 ppm.

### 1.5.2 Carbenkomplex **17**

Auch Carbenkomplex **17** wurde gemäß der *Fischer*-Route dargestellt (**Abb. C-17**). Generell lässt sich abschätzen, dass die Reaktionszeiten bei den Schritten Transmetallierung und Bildung des Acylchromates für Verbindung **13** etwas kürzer sind als für Verbindung **12**. Ansonsten verläuft die Reaktion weitgehend analog zu den bereits unter **C-1.5.1** beschriebenen Punkten. Ein Vergleich der IR-Schwingungsbanden von Acylchromat und Carbenkomplex für Verbindung **17** ist in **Tab. C-9** aufgeführt.



**Abb. C-17:** Darstellung von Carbenkomplex **17** gemäß der *Fischer*-Route.

	A <sub>1</sub> <sup>1</sup>	B <sub>1</sub>	E	A <sub>1</sub> <sup>2</sup>
Acylchromat	2040	---	1952	1909
Carbenkomplex <b>17</b>	2063	1994	1967	1950

**Tab. C-9:** Bandenlagen [cm<sup>-1</sup>] der Cr-CO-Schwingungen für Carbenkomplex **17** und des dazugehörigen Acylchromates, beide gelöst in PE.

Eine Konformationsanalyse mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ergibt, dass, wie alle beschriebenen 4,6-*O*-Isopropyliden-geschützten Glucalderivate, auch diese Verbindung in der <sup>4</sup>H<sub>5</sub>-Konformation vorliegt. Typisch dafür ist das Fehlen von <sup>4</sup>J<sub>HH</sub>-Kopplungen. Die charakteristischen Kopplungskonstanten sind: <sup>3</sup>J<sub>H-2H-3</sub> = 2.61 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-4</sub> = 7.83 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-4H-5</sub> ≈ 10 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-6a</sub> ≈ 10 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-6e</sub> = 5.09 Hz und <sup>2</sup>J<sub>H-6aH-6e</sub> = 10.95 Hz. Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome des Carben-Metall-Fragmentes betragen 333.8 ppm für das Carbenkohlenstoffatom, 224.7 ppm für den *trans*-Carbonylliganden und 216.6 ppm für die vier *cis*-Carbonylliganden. Die Signale der beiden sp<sup>2</sup>-hybridisierten C-Atome C-1 (157.3 ppm) und C-2 (102.2 ppm) sind eindeutig zuzuordnen, wohingegen die Signallagen für die Atome C-3, C-4, C-5 und -OMe (72.2 ppm, 70.5 ppm, 68.4 ppm und 66.8 ppm) so dicht aufeinander folgen, dass eine eindeutige Zuordnung ohne weitere spektroskopische Daten nicht möglich ist. Lediglich das Signal bei 61.4 ppm kann zugeordnet werden, da in allen Spektren analoger Verbindungen C-6 nie bei tieferem Feld als 63.0 ppm zu sehen ist.

Verbindung **17** liegt bei Raumtemperatur als roter Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 79 °C bis 81 °C und einer Zersetzungstemperatur von 115 °C vor. In sehr wenig *n*-Hexan bilden sich bei -30 °C langsam orthorhombische Kristalle. **Abb. C-18** zeigt eine durch Röntgenstrukturanalyse gewonnene Darstellung. Die beiden cyclischen Strukturelemente, der sechsgliedrige Ring des Isopropylidenacetals (Sesselkonformation) und der Glycalring (Halbsesselkonformation vom <sup>4</sup>H<sub>5</sub>-Typ) besitzen dieselbe Geometrie wie in Lösung. Die zugehörigen Torsionswinkel sind in **Tab. C-10** und in **Tab. C-11** aufgeführt.

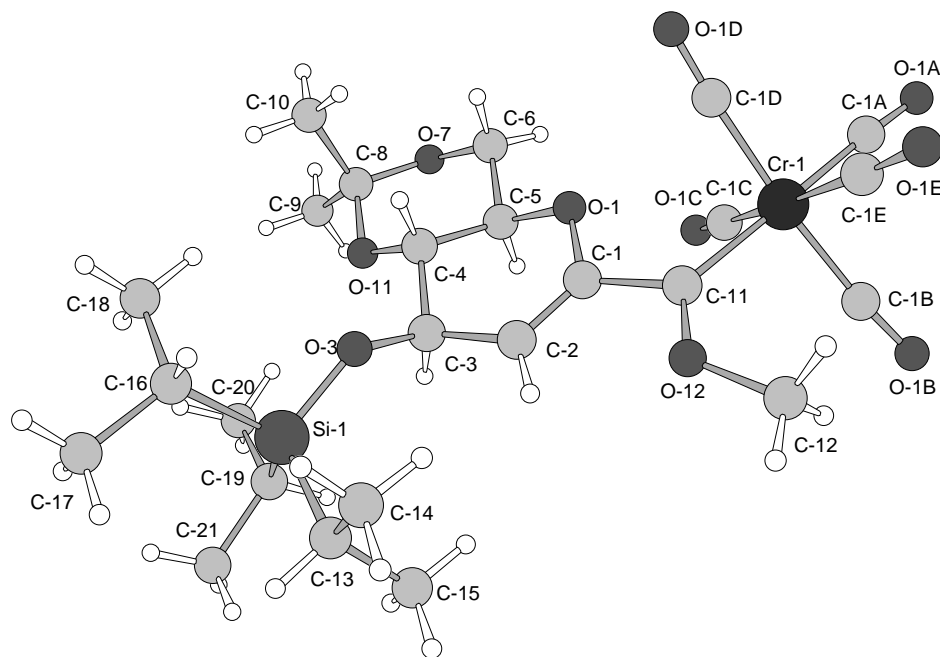


Abb. C-18: Röntgenstrukturanalyse von Verbindung 17.

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
C-4 – C-5 – C-6 – O-7	–56.4(6)	C-5 – C-6 – O-7 – C-8	53.8(6)
C-6 – O-7 – C-8 – O-11	–51.5(6)	O-7 – C-8 – O-11 – C-4	52.9(5)
C-5 – C-4 – O-11 – C-8	–56.1(5)	O-11 – C-4 – C-5 – C-6	57.2(5)

Tab. C-10: Torsionswinkel von 17 entlang des Isopropylidenacetalringes.

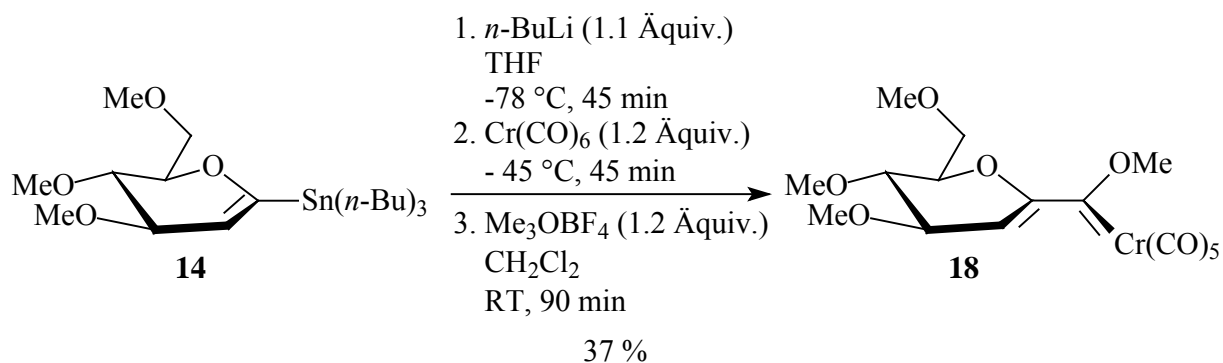
Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
O-1 – C-1 – C-2 – C-3	–0.9(9)	C-1 – C-2 – C-3 – C-4	–8.5(7)
C-2 – C-3 – C-4 – C-5	38.5(6)	C-3 – C-4 – C-5 – O-1	–63.5(5)
C-1 – O-1 – C-5 – C-4	53.3(5)	C-5 – O-1 – C-1 – C-2	–21.4(8)

Tab. C-11: Torsionswinkel von 17 entlang des Glycolringes.

Die Beträge der Torsionswinkel entlang des Isopropylidenringes liegen zwischen 51.5° und 57.2°, die Sesselform ist demnach nahezu ideal ausgebildet. Beim Glycolring erkennt man die O-1 – C-1 – C-2 – C-3 – Ebene (–0.9°), an die die Atome C-4 (Torsionswinkel: –8.5°) und C-5 (Torsionswinkel: –21.4°) angrenzen. Folglich befindet sich das Atom C-5 deutlich weiter unterhalb der Doppelbindungsebene, als das Atom C-3 oberhalb zu liegen kommt. Die übrigen Torsionswinkel beschreiben den Verlauf der <sup>4</sup>H<sub>5</sub>-Konformation.

Bei dem Versuch, ein EI-Massenspektrum von Verbindung **17** aufzunehmen, wurde auch das Metatheseprodukt **20** detektiert (**Kap. C-1.6**).

### 1.5.3 Carbenkomplex **18**



**Abb. C-19:** Darstellung von Carbenkomplex **18** gemäß der *Fischer*-Route.

**Abb. C-19** zeigt die Vorgehensweise bei der Darstellung von Carbenkomplex **18**. In **Tab. C-12** sind die Lagen der Absorptionsbanden für das intermediär auftretende Acylchromat sowie für den Carbenkomplex aufgelistet.

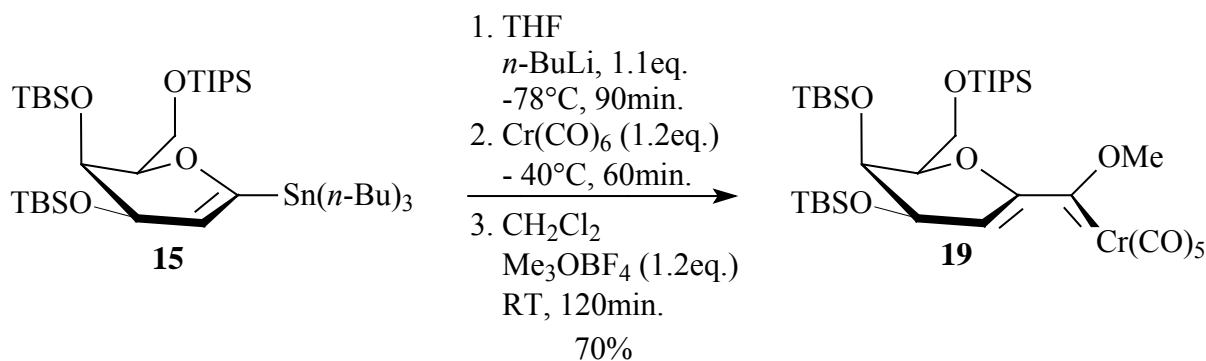
	A <sub>1</sub> <sup>1</sup>	B <sub>1</sub>	E	A <sub>1</sub> <sup>2</sup>
Acylchromat	2043	---	1956	1915
Carbenkomplex <b>18</b>	2064	1996	1965	1946

**Tab. C-12:** Bandenlagen [cm<sup>-1</sup>] der Cr-CO-Schwingungen für Carbenkomplex **18** und dem zugehörigen Acylchromat, beide gelöst in PE.

Die Verbindung kann in Substanz isoliert werden, beim Versuch einer NMR-spektroskopischen Charakterisierung findet Zersetzung statt. Dies führt zu einer Verbreiterung der Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, so dass nur im Falle des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ein brauchbarer Datensatz erhalten werden konnte. Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome des Glycalringes wurden analog der für Verbindung **14** bei einem CH-COSY-Experiment gefundenen Reihenfolge zugeordnet. Das Carbenkohlenstoffatom ist im Spektrum bei 334.8 ppm, die CO-Liganden bei 224.8 ppm (*trans*-CO) und 216.5 ppm (*cis*-CO) zu finden.

### 1.5.4 Carbenkomplex **19**

Als einzige Verbindung aus der Reihe der Galactale wurde Carbenkomplex **19** gemäß der *Fischer*-Route dargestellt (**Abb. C-20**). Die Lithiierung von Stannan **15** ist mit 90 min die



**Abb. C-20:** Darstellung von Carbenkomplex **19** gemäß der *Fischer*-Route.

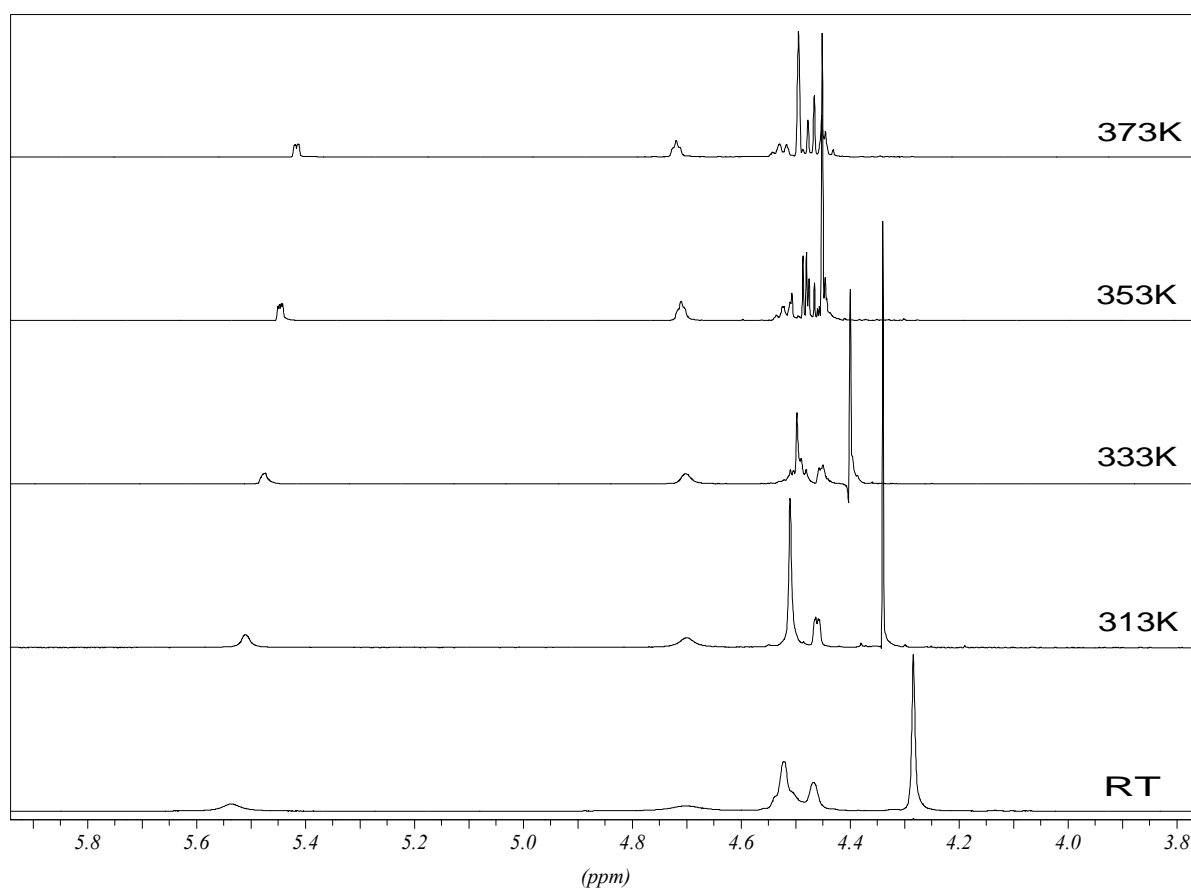
langsamste der in dieser Arbeit beschriebenen Ummetallierungen. Die Ursachen dafür sind wahrscheinlich sterischer Natur. Verglichen mit den analogen Reaktionen von **12** und **13** verläuft auch die Methylierung hier relativ träge. Die Ausbeute beläuft sich bei Einhaltung der in **Abb. C-20** gezeigten Reaktionsbedingungen auf 70 % und ist damit ebenso hoch wie bei der Darstellung von Carbenkomplex **16**. Zum Reaktionsverlauf gelten die bereits bei der Darstellung von Verbindung **16** angesprochenen Punkte (**Kap. C-1.5.1**). Die Bandenlagen der Carbonylschwingungen im Infrarotspektrum sind in **Tab. C-13** aufgelistet.

	$A_1^1$	E	$A_1^2$
Carbenkomplex <b>19</b>	2040	1954	1913
Acylchromat	2064	1961	1946

**Tab. C-13:** Bandenlagen [ $\text{cm}^{-1}$ ] der Cr-CO-Schwingungen für Carbenkomplex **18** und das dazugehörige Acylchromat, gelöst in PE.

Wie schon die Vorläufermoleküle **10**, **11** und **15** weist auch Verbindung **19** bei Raumtemperatur keine stabile Konformation auf, sondern zeigt einen schnellen Wechsel zwischen der  $^4\text{H}_5$ - und der  $^5\text{H}_4$ -Form. Dieses Phänomen lässt sich auch hier durch temperaturabhängige NMR-Spektroskopie beobachten. In **Abb. C-21** sind  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Verbindung **19** im Hochtemperaturbereich gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, wie die Signalverbreiterung mit steigender Temperatur abnimmt und nach und nach die Feinstruktur der einzelnen Signale mit gemittelten Werten beobachtet werden können. Bis auf das Signal von H-2 (5.42 ppm,  $^3J_{\text{H-2H-3}} = 3.13$  Hz,  $^4J_{\text{H-2H-4}} = 1.20$  Hz) und eines der Signale von H-6 bzw. H-6' (4.45 ppm,  $^2J_{\text{H-6H-6'}} = 10.34$  Hz,  $^3J_{\text{H-6H-5}} = 6.97$  Hz) bleibt jedoch auch bei 373 K eine Verbreiterung der übrigen Signalen der an den Glycalring gebundenen Protonen bestehen, so dass der Signalsatz nicht exakt angegeben werden kann.

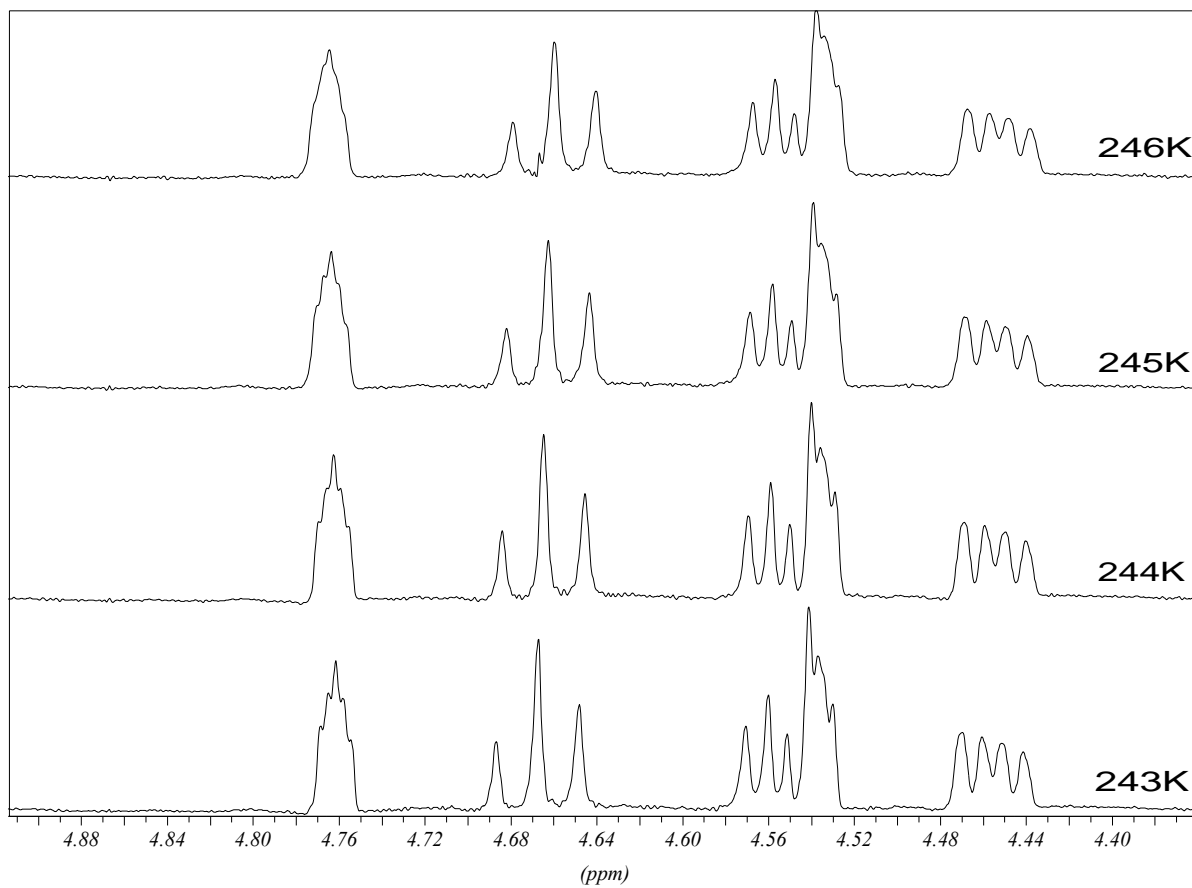




**Abb. C-21:** Temperaturabhängige <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Verbindung **19**. Temperaturbereich: Raumtemperatur (293 K) bis 373 K in Schritten von 20 K. Lösemittel: d<sub>8</sub>-Toluol.

Im Tieftemperaturbereich ist unterhalb von 244 K relativ zur NMR-Zeitskala nur ein Konformer stabil. **Abb. C-22** zeigt diesen Übergang anhand des Temperaturintervalls von 243 K bis 246 K. Während die Signale der Protonen H-5 (4.56 ppm) und H-6 bzw. H-6' (4.67 ppm bzw. 4.46 ppm) auch oberhalb von 246 K bereits zu Multipletts aufspalten, zeigen die der Protonen H-3 (4.54 ppm) und H-4 (4.76 ppm) erst bei 246 K bzw. 243 K eine Feinstruktur. Somit liegt die Übergangstemperatur zwischen 244 K und 243 K. Die freie Enthalpie der Ringinversion kann nicht berechnet werden, da die *Eyring*-Gleichung (**Abb. C-23**) Kenntnisse der Resonanzfrequenzen beider Konformere bei tiefer Temperatur voraussetzt.

Um zu entscheiden, welches der Konformere bei niedriger Temperatur stabil ist, können die Kopplungskonstanten der Carbenkomplexe **16**, **17** und **19** verglichen werden (**Tab. C-14**). Am besten lässt sich die Konformation am Signal für H-2 ablesen. Die Kopplung  $^3J_{\text{H-2H-3}} = 2.21$  Hz für Verbindung **19** entspricht der Kopplung  $^3J_{\text{H-2H-3}} = 2.61$  Hz für Verbindung **17**. In beiden Fällen koppelt H-2 zu einem benachbarten äquatorial ständigen Proton. Beide Verbindungen weisen an C-3 die gleiche Konfiguration auf, folglich sollte die Tieftemperaturform von **19** die gleiche Konformation wie **17** besitzen (<sup>4</sup>H<sub>5</sub>-Konformation). Des



**Abb. C-22:** Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **19**. Temperaturbereich: 243 K bis 246 K in Schritten von 1 K. Lösemittel  $d_8$ -Toluen.

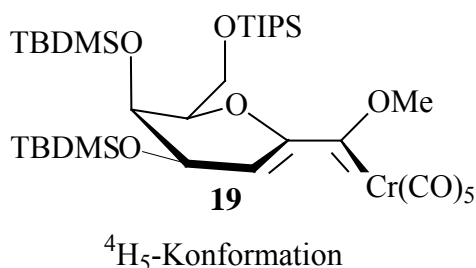
$$\Delta G^\ddagger = RT_c * \ln \frac{RT_c \sqrt{2}}{\pi N_A h |\nu_A - \nu_B|}$$

**Abb. C-23:** Eyring-Gleichung zur Ermittlung der freien Aktivierungsenthalpie ( $\Delta G^\ddagger$ ) der Konformationsänderung abhängig von der Koaleszenztemperatur ( $T_c$ ) im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. (R: molare Gaskonstante;  $N_A$ : Avogadro-Konstante;  $h$ : Plancksches Wirkungsquantum;  $\nu_A$ ,  $\nu_B$ : Resonanzfrequenzen des betrachteten Signals von Konformer A bzw. B).

Verbindung	$^3J_{\text{H-2H-3}}$	$^4J_{\text{H-2H-4}}$	$^3J_{\text{H-3H-4}}$	$^4J_{\text{H-3H-5}}$	$^3J_{\text{H-4H-5}}$	$^3J_{\text{H-5H-6}}$	$^3J_{\text{H-5H-6'}}$	$^2J_{\text{H-6H-6'}}$
<b>16</b>	5.47	1.49	1.99	$\approx 1.9$	$\approx 1.7$	7.00	6.56	10.61
<b>17</b>	2.61	---	7.83	----	$\approx 10$	$\approx 10$	5.09	10.95
<b>19</b>	2.21	$\approx 2.2$	3.37	---	$\approx 2$	$\approx 9.5$	4.85	$\approx 9.5$

**Tab. C-14:** Kopplungskonstanten [Hz] der Glycalprotonen von Verbindung **16**, **17** und **19** zur Ermittlung der Konformation von **18** (für **16**: H-6 = H-6-axial, H-6' = H-6-äquatorial). Lösemittel:  $\text{CDCl}_3$  für **16** und **17**,  $d_8$ -Toluen für **19**; Spektren von **16** und **17** bei Raumtemperatur, Spektrum von **19** bei 243 K.

Weiteren entspricht die  $^4J_{\text{H-2H-4}}$ -Kopplung für **19** mit ca. 2.2 Hz derjenigen von Verbindung **16** mit 1.49 Hz. Da sich die Konfiguration an C-4 der beiden Verbindungen unterscheidet, sollte auch eine andere Konformation vorliegen, denn beide Substanzen tragen hier einen axialen Substituenten. **Abb. C-24** zeigt die korrekte Tieftemperaturkonformation ( $^4\text{H}_5$ ) für Verbindung **19**.



**Abb. C-24:** Unterhalb von 244 K relativ zur Zeitskala des NMR-Experimentes bei 500 MHz stabiles  $^5\text{H}_4$ -Konformer von Carbenkomplex **19**.

Im Falle des Galactal-Carbenkomplexes liegen alle drei Substituenten am Ringgerüst auf derselben Seite der O – C-1 – C-2 – C-3 -Ebene, demnach sind in der  $^5\text{H}_4$ -Konformation neben der 3,5-diaxialen Wechselwirkung auch Wechselwirkungen mit dem äquatorialen Substituenten an C-4 möglich. Diese sterischen Wechselwirkungen überkompensieren den vinylogenen anomeren Effekt, der die  $^5\text{H}_4$ -Konformation der per-TIPS-geschützten Glucal **9**, **12** und **16** stabilisieren kann. Dass dies zwar für den Carbenkomplex **19**, nicht aber für die C-1-protonierte Verbindung **11** und das Stannan **15** gilt, lässt sich durch Wechselwirkungen der  $\pi$ -Orbitale der konjugierten Doppelbindung mit unbesetzten Orbitalen des Ringsauerstoffatoms erklären.

Während im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur alle Signale im Bereich der Zucker-Kohlenstoffatome und der Methoxygruppe stark verbreitert sind oder nicht detektiert werden können (von den Signalen bei 66.9 ppm und 61.6 ppm abgesehen), sieht man sowohl bei 373 K als auch bei 243 K einen kompletten Satz von Signalen. In **Tab. C-15** sind zum Vergleich ausgewählte Daten für die chemische Verschiebung im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei 373 K und 243 K miteinander verglichen.

	Carben-C	<i>trans</i> -CO	<i>cis</i> -CO	C-1	C-2	C-3	C-5	C-4/-OMe	C-6
243 K	338.2	225.7	217.9	159.2	102.4	81.9	69.4	68.4/67.2	62.6
373 K	333.2	225.9	217.7	157.1	103.3	79.8	69.6	66.5/66.0	61.0

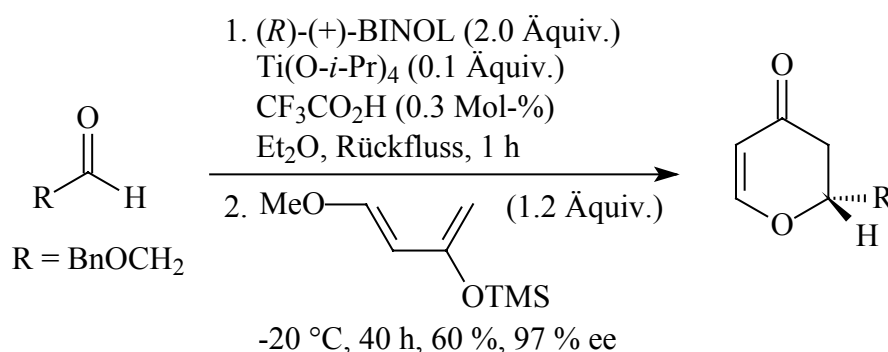
**Tab. C-15:** Vergleich einiger chemischer Verschiebungen [ppm] im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **19** bei 243 K und 373 K (Lösemittel:  $d_8$ -Toluen).

In beiden Spektren sind nennenswerten Unterschiede jedoch nicht zu erkennen. Die Zuordnung der Signale basiert auf einem Vergleich mit Stannan **15** (vergleiche **Kap. C-1.3**).

## 1.6 Massenspektrometrische Untersuchungen an Glycalderivaten und Nachweis von Verbindung **20**

Für die Fragmentierungsreaktionen der in **Kap. C-1** beschriebenen Verbindungen bei massenspektrometrischen Untersuchungen sind drei Muster charakteristisch. Zum einen findet man Abspaltungen von Fragmenten wie  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $-\text{C}_4\text{H}_9$  usw. aus den Schutzgruppen und den Substituenten an C-1. Weiterhin findet man Bruchstücke, die durch eine Retro-*Diels-Alder*-Reaktion (RDA) entstehen und bei den Carbenkomplexen die sukzessive Abspaltung von Carbonylliganden.<sup>229</sup> Letztere beiden Fragmentierungsreaktionen sollen im folgenden genauer betrachtet werden.

Einen Zugang zu 2,3-Dihydro-4*H*-pyran-4-on stellt die sogenannte *Lewis acid catalyzed diene-aldehyde cyclocondensation* (LACDAC) dar.<sup>230</sup> Bei dieser Reaktion, die formal einer Hetero-*Diels-Alder*-Reaktion entspricht, reagiert ein Aldehyd mit einem elektronenreichen Dien wie etwa dem *Danishefsky*-Dien, (**Abb. C-25**, die Carbonylfunktion kann im Anschluss mit  $\text{NaBH}_4$  in Gegenwart von  $\text{CeCl}_3$  zu einer Hydroxygruppe reduziert werden).



**Abb. C-25:** Darstellung eines 2,3-Dihydro-4*H*-pyran-4-on-Derivates durch LACDAC.

Entsprechend findet man bei massenspektrometrischen Untersuchungen Fragmentierungen gemäß einer Retro-*Diels-Alder*-Reaktion. Dabei tauchen sowohl Ionen, die sich von der Dienophil-Komponente ableiten, als auch Ionen, die sich von der Dien-Komponente ableiten, auf. Die Intensitäten der *Peaks* liegen von einer Ausnahme abgesehen oberhalb von 27 %. In **Tab. C-16** sind die detektierten Molekülionen aufgelistet.

<sup>229</sup> J. Müller, J. A. Connor, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1148.

<sup>230</sup> a) M. Bednarski, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3716; b) S. J. Danishefsky, *Chemtracts: Org. Chem.* **1989**, *2*, 273; c) G. E. Keck, X.-Y. Li, D. J. Krishnamurthy, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5998.

Verbindung	Massenpeak	Intensität	Art des Fragmentes
<b>8</b>	114.0	54.0	Dienophil des RDA
<b>9</b>	385.2	62.1	Dienophil des RDA – 1
	213.1	27.1	Dienophil des RDA – H – CH <sub>3</sub> – TIPS
<b>11</b>	343.2	30.9	Dienophil des RDA – H
	301.2	48.4	Dienophil des RDA – C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
	245.1	8.6	Dienophil des RDA – C <sub>7</sub> H <sub>5</sub>
<b>14</b>	85.0	46.6	Dien des RDA – Sn( <i>n</i> -Bu) <sub>3</sub>
<b>15</b>	185.1	40.9	Dien des RDA – Sn( <i>n</i> -Bu) <sub>3</sub>

**Tab. C-16:** Auflistung der bei der Massenspektrometrie durch Retro-*Diels-Alder*-Reaktion gebildeten Fragmente von Verbindung **8**, **9**, **11**, **14** und **15** [amu] sowie deren Intensitäten [%].

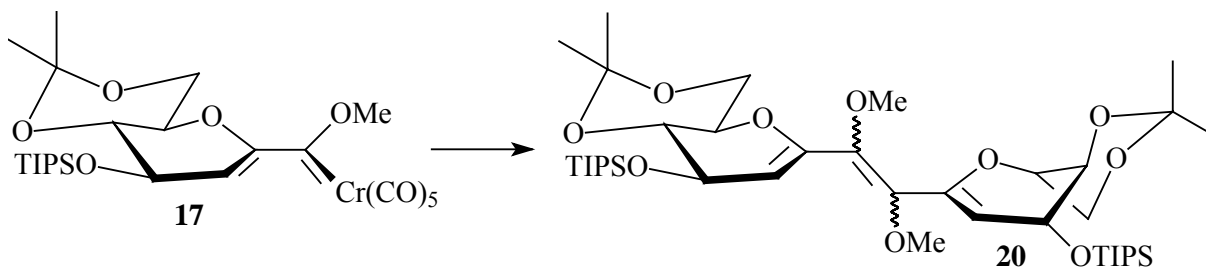
Typisch für das Fragmentierungsmuster von Carbenkomplexen ist, wie bereits erwähnt, die sukzessive Abspaltung der Carbonylliganden. **Tab. C-17** zeigt die entsprechenden *Peaks*, die bei der Untersuchung der Carbenkomplexe **16–19** gefunden wurden.

	M <sup>+</sup> [-H]	M <sup>+</sup> – 1CO	M – 2CO	M <sup>+</sup> – 3CO	M <sup>+</sup> – 4CO	M <sup>+</sup> – 5CO
<b>16</b>	---	---	---	---	---	708.4 (100)
<b>17</b>	576.3 (<1)	548.3 (2.7)	---	---	464.2 (3.1)	436.2 (32.5)
<b>18</b>	422.0 (5.7)	---	---	338.1 (73.6)	310.0 (86.3)	282.0 (86.6)
<b>19</b>	[763.3] (<1)	---	---	---	652.3 (<1)	624.3 (100)

**Tab. C-17:** *Peaks*, die durch Abspaltung der Carbonylliganden bei der massenspektrometrischen Untersuchung der Carbenkomplexe **16–19** beobachtet werden können [amu]. Die Zahl in runden Klammern gibt die Intensität [%] des jeweiligen *Peaks* an.

Man sieht, dass die Molekülion*peaks* und die *Peaks* für M<sup>+</sup> – 1 CO nur schwach ausgeprägt sind, die *Peaks* für M<sup>+</sup> – 2 CO tauchen sogar in keinem der Spektren auf. Eine sukzessive Abspaltung von 3 Molekülen CO, 4 Molekülen CO und 5 Molekülen CO ließ sich bei Verbindung **18** beobachten. Die *Peaks* besitzen für Verbindung **18** alle Intensitäten oberhalb von 73 %, jedoch stellt keiner von ihnen den Molekülion*peak* dar. Der *Peak* M<sup>+</sup> – 4 CO ist für die Verbindungen **17** und **19** mit schwacher Intensität zu sehen. Das Auftauchen eines intensiven *Peaks* für M<sup>+</sup> – 5 CO ist für alle dargestellten Carbenkomplexe charakteristisch. Für die Verbindungen **16** und **19** stellt dieser zugleich den Molekülion*peak* dar.

Eine Besonderheit wurde bei Verbindung **17** beobachtet: Unter den Bedingungen der Massenspektrometrie dimerisiert diese (**Abb. C-26**).



**Abb. C-26:** Dimerisierung von **17** bei der massenspektrometrischen Untersuchung.

Die Vorgehensweise bei der Dimerisierung ist so, dass die kühle Probe in die auf 180 °C geheizte Quelle eingeführt wird. Mit zunehmender Erwärmung findet dann die thermisch induzierte Reaktion statt. So sieht man anfangs neben  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  nur den Molekülionpeak von Verbindung **17**. Dieser nimmt dann mit zunehmender Messdauer zu Gunsten der *Peaks* von Verbindung **20** ab. Nach 28 *Scans* (etwa 10–15 min) sind dann nur noch die *Peaks* des Dimers **20** zu sehen.

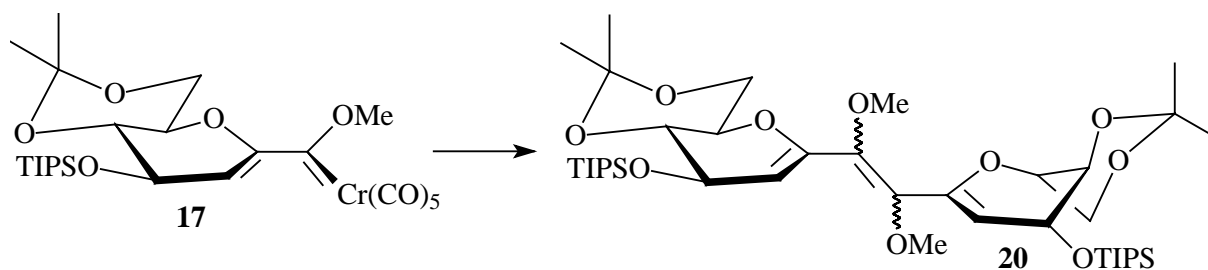


Abb. C-26: Dimerisierung von **17** bei dessen massenspektrometrischen Untersuchung.

Die Vorgehensweise bei der Dimerisierung ist so, dass die kühle Probe in die auf 180 °C geheizte Quelle eingeführt wird. Mit zunehmender Erwärmung findet dann die thermisch induzierte Reaktion statt. So sieht man anfangs neben  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  nur den Molekülionpeak von Verbindung **17**. Dieser nimmt dann mit zunehmender Messdauer zu Gunsten der Peaks von Verbindung **20** ab. Nach 28 Scans (etwa 10–15 min) sind dann nur noch die Peaks des Dimers **20** zu sehen.

## 2. Benzanellierungen der Carbenkomplexe **16**, **17**, **18** und **19**

Die [3+2+1]-Benzanellierung ist auf die Carbenkomplexe **16**, **17**, **18** und **19** anwendbar. Die Reaktion kann thermisch oder unter „dry-state-conditions“ durchgeführt werden.<sup>230</sup> Die Wahl des Alkins ist dabei jedoch stark eingeschränkt, lediglich mit 1-Pentin<sup>188</sup> und 3-Hexin<sup>188, 210</sup> konnten im Vorfeld dieser Arbeit brauchbare Ergebnisse bei der Darstellung polyoxygener Chromane erzielt werden. In diesem Zusammenhang ist die Frage interessant, inwiefern die sterischen Gegebenheiten des chiralen Glycalringes und die verwendete Schutzgruppenstrategie einen Einfluss auf die Orientierung des Metalliganden hinsichtlich der Chiralitätsebene des entstehenden Tricarbonylchrom(0)-komplexierten Aromaten ausüben.

### 2.1 Benzanellierung von Carbenkomplex **16** mit 3-Hexin

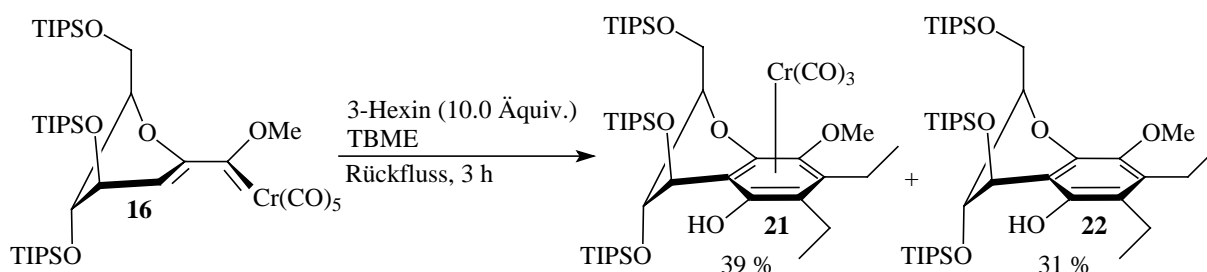


Abb. C-27: Benzanellierung von Carbenkomplex **16** mit 3-Hexin.

<sup>230</sup> M. R. Hallet, J. E. Painter, P. Quayle, D. Ricketts, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2851.

Verbindung **16** kann gemäß **Abb. C-27** mit 3-Hexin benzanelliert werden. Anstelle des verwendeten TBME kann wahlweise auch THF als Lösemittel eingesetzt werden. Die Reaktion verläuft dann etwas schneller, die Produktzusammensetzung ändert sich jedoch nicht. Da das chromhaltige Produkt **21** sehr oxidationsempfindlich ist, muss das Gemisch aus Lösemittel, Carbenkomplex und Alkin vor dem Aufheizen über drei Cyclen „*pump, freeze and thaw*“ sorgfältigst mit Argon gesättigt werden.

Eine Analyse von NMR-Spektren aus dem nicht aufgearbeiteten Produktgemisch ergibt, dass neben dem freien Liganden **22** nur ein Diastereomer des Tricarbonylchrom(0)-Komplexes **21** entsteht. Beide Substanzen können sauber erhalten werden, bei der Chromatographie ist jedoch strikt darauf zu achten, dass ein Kontakt mit Luftsauerstoff ausgeschlossen ist. Weiterhin ist es vorteilhaft, zunächst den Triacarbonylchrom(0)-Komplex mit PE/Et<sub>2</sub>O = 7:1 als Laufmittel zu gewinnen und dann für den freien Liganden den Vorlauf einer nochmaligen Chromatographie mit PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 2:1 zu unterziehen.

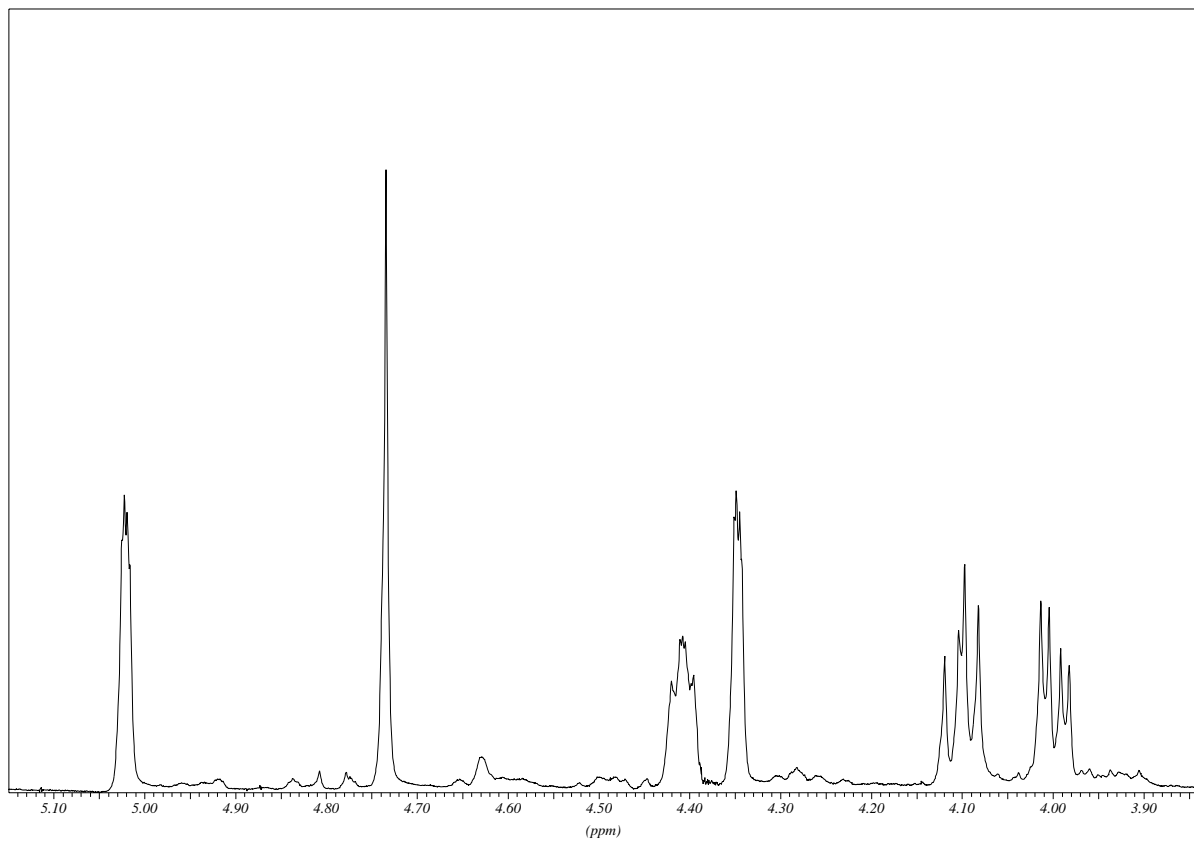
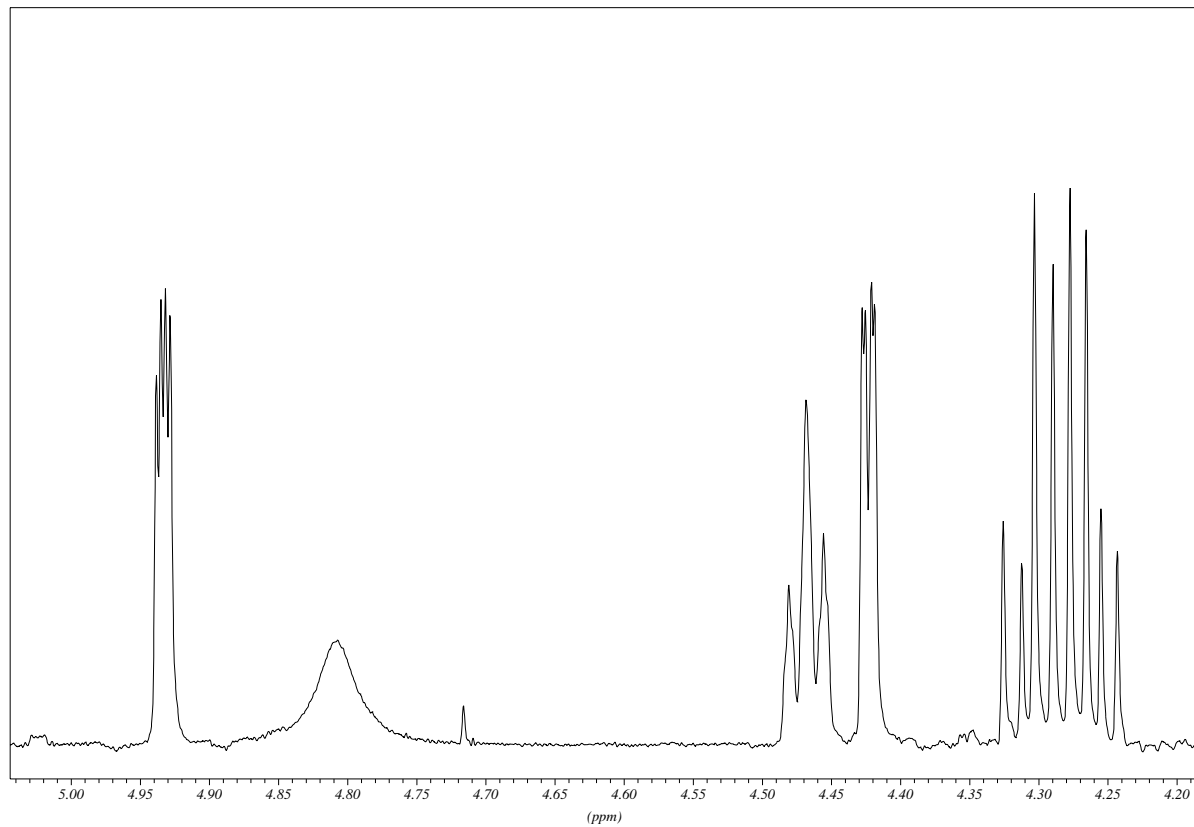
Während in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in CDCl<sub>3</sub> die Signale sowohl für Verbindung **21** als auch für Verbindung **22** verbreitert sind, zeigen die in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommenen eine Feinstruktur der Multipletts. Des Weiteren kommt es in CDCl<sub>3</sub> im Bereich der Glycalprotonen zu Überlappungen von Signalen, wohingegen diese in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> diskrete beobachtet werden können. Die Auswertung der in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommenen Spektren ergibt, dass auch hier, wie für alle anderen bisher besprochenen per-TIPS geschützten *D*-Glucalderivate, die <sup>5</sup>H<sub>4</sub>-Konformation vorliegt (Kopplungskonstanten: <sup>3</sup>J<sub>H-4H-3</sub> = 3.28 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-4H-2</sub> = 1.69 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-2</sub> = 1.14 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-1</sub> = 6.71 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-1'</sub> = 5.86 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H-1H-1'</sub> = 11.23 Hz für Verbindung **21** und <sup>3</sup>J<sub>H-4H-3</sub> ≈ 3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-4H-2</sub> = 1.38 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-2</sub> = 1.19 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-1</sub> = 7.59 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-1'</sub> = 4.73 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H-1H-1'</sub> = 10.99 Hz für Verbindung **22**). Ein Ausschnitt aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Verbindung **21** und **22** ist in **Abb. C-28** gezeigt. Ein Vergleich der Kopplungskonstanten mit denen von Verbindung **12** und **16** zeigt eine leichte Verzerrung des Halbsessels (Kopplungskonstanten: <sup>3</sup>J<sub>H-3H-4</sub> ≈ 2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-3H-5</sub> ≈ 2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-4H-5</sub> ≈ 2 Hz für **12** und <sup>3</sup>J<sub>H-3H-4</sub> = 1.99 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-3H-5</sub> ≈ 1.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-4H-5</sub> ≈ 1.7 Hz für **16**; dabei ist zu beachten, dass sich beim Übergang vom Glycalgerüst zum Chromangerüst die Atomnummerierung ändert).

Des Weiteren geben die chemischen Verschiebungen der Protonensignale Aufschluss über ihre räumliche Nähe zum Tricarbonylchrom(0)-Fragment. Es ist bekannt, dass bei substituierten Indanderivaten die Protonen am gesättigten Ring eine Tieffeldverschiebung erfahren, wenn diese *syn* zum Metall stehen, und eine Hochfeldverschiebung, wenn diese *anti* zum Metall orientiert sind.<sup>231</sup> Ein Vergleich der Diastereomere von Tricarbonylchrom(0)-substituierten Tetralonen<sup>232</sup> und durch Benzanellierung hergestellten 5,6,7,8-Tetrahydronaph-

<sup>231</sup> D. E. F. Gracey, W. R. Jackson, W. B. Jennings, S. C. Rennison, R. Spratt, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 1210.

<sup>232</sup> M. Uemura, K. Take, Y. Hayashi, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3855.





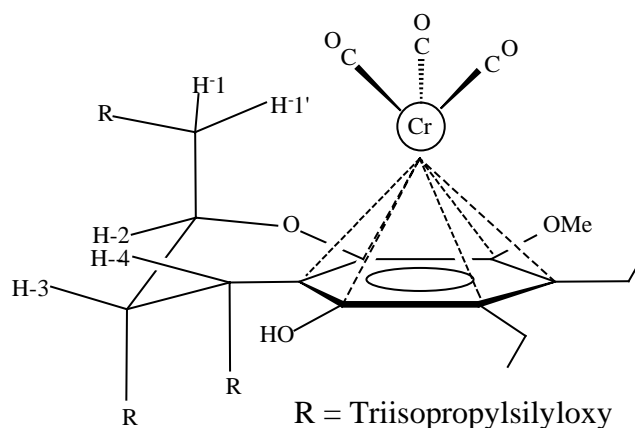
**Abb. C.28:** Ausschnitt aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **21** (oben) und **22** (unten). Lösemittel: CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Gezeigt sind jeweils die Protonen des Glycols und die der Hydroxyfunktion.

thalerderivaten<sup>233</sup> zeigen größere chemische Verschiebungen für *syn*- als für *anti*-ständige Methylgruppen. Dieses Prinzip kann, wie in **Abb. C-28** zu sehen ist, auf die Verbindungen **21** und **22** übertragen werden. **Tab. C-18** zeigt einen Vergleich der chemischen Verschiebungen der Glycal-Ringprotonen sowie der OH- und OMe-Protonen.

	H-4	H-3	H-2	H-1	H-1'	-OH	-OMe
<b>21</b>	4.93	4.42	4.47	4.31	4.26	4.81	3.77
<b>22</b>	5.02	4.35	4.41	4.10	4.00	4.73	3.76
$\Delta\delta$ ( <b>21</b> – <b>22</b> )	–0.09	0.07	0.06	0.21	0.26	0.08	0.01

**Tab. C-18:** Hoch- bzw. Tieffeldverschiebung der Glycal-Ringprotonen beim Übergang von **21** zu **22** [ppm].  $\Delta\delta$ : Differenz der chemischen Verschiebungen [ppm]. Lösemittel:  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Geht man vom freien Liganden zur komplexierten Verbindung über, so beobachtet man eine Tieffeldverschiebung für die Protonen H-3 (0.07 ppm), H-2 (0.06 ppm), H-1 (0.21 ppm) und H-1' (0.26 ppm) und eine Hochfeldverschiebung für das Proton H-4 (–0.09 ppm). Demnach befindet sich das Tricarbonylchrom(0)-Metallfragment von Verbindung **21** mit hoher Wahrscheinlichkeit auf derselben Seite der Ebene des Aromaten wie die sperrigen Ringsubstituenten an C-2 und C-4. Die so erhaltene Struktur ist in **Abb. C-29** dargestellt.



**Abb. C-29:** Berechnete Struktur von Verbindung **21** mit dem Tricarbonylchrom(0)-Metallfragment auf der an Hand von  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Daten postulierten Seite der Chiralitätsebene des Aromaten ((*R*)-Konfiguration).

Die auf der Basis stark verbreiteter Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  bereits postulierte Struktur von Verbindung **21**<sup>210</sup> kann demnach als bestätigt und gefestigt angesehen werden. Eine Begründung dafür, dass der sterisch anspruchsvollere Komplex als einziges Isomer

<sup>233</sup> R. P. Hsung, W. D. Wulff, C. A. Challener, *Synthesis* **1996**, 773.

bei dieser Reaktion entsteht, soll an anderer Stelle gegeben werden (**Kap. B-2.6**). Unter Berücksichtigung der Prioritäten der maßgeblichen Atome und der Regeln von *Cahn, Ingold* und *Prelog* kann der komplexierte Aromat **21** als (*R*)-Isomer bezeichnet werden.

Die Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wurde sowohl für Verbindung **21** als auch für Verbindung **22** unter Zuhilfenahme eines CH-COSY-Spektrums durchgeführt. **Tab. C-19** erlaubt einen Vergleich der chemischen Verschiebungen der  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatome des Glycalgerüsts in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

	C-1	C-2	C-3	C-4
<b>21</b>	62.6	83.8	67.9	64.8
<b>22</b>	64.2	82.4	70.0	64.6

**Tab. C-19:** Vergleich der chemischen Verschiebungen [ppm] der Protonen des Glycalgerüsts von **21** und **22**. Lösemittel:  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Die hohen Zahlenwerte für die chemische Verschiebung von C-2 lässt sich durch Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare des Ringsauerstoffatoms mit dem benachbarten aromatischen Ring und der damit verbundenen Verminderung der Elektronendichte am Heteroatom erklären. Die chemischen Verschiebungen der Signale der aromatischen Kohlenstoffatome finden sich, wie für Tricarbonylchrom(0)-Komplexe erwartet,<sup>234</sup> bei relativ hohem Feld (Zahlenwerte: 134.9 ppm, 133.4 ppm, 118.8 ppm, 112.5 ppm, 90.2 ppm und 87.5 ppm). Die breite Streuung über den Bereich von 134.97 ppm bis 87.5 ppm kommt durch die zusätzlichen elektronischen Wirkungen der induktiven und mesomeren Effekte der an den Aromaten und das Glycalgerüst gebundenen Sauerstoffatome zustande. Das Signal der Carbonylliganden findet sich im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei 234.8 ppm.

Auch die Absorptionsbanden im IR-Spektrum sind typisch für ein Tricarbonylchrom(0)-komplexiertes Hydrochinon ( $\text{A}_1$ :  $1960\text{ cm}^{-1}$ , „E“:  $1888\text{ cm}^{-1}$  und  $1881\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>235</sup>

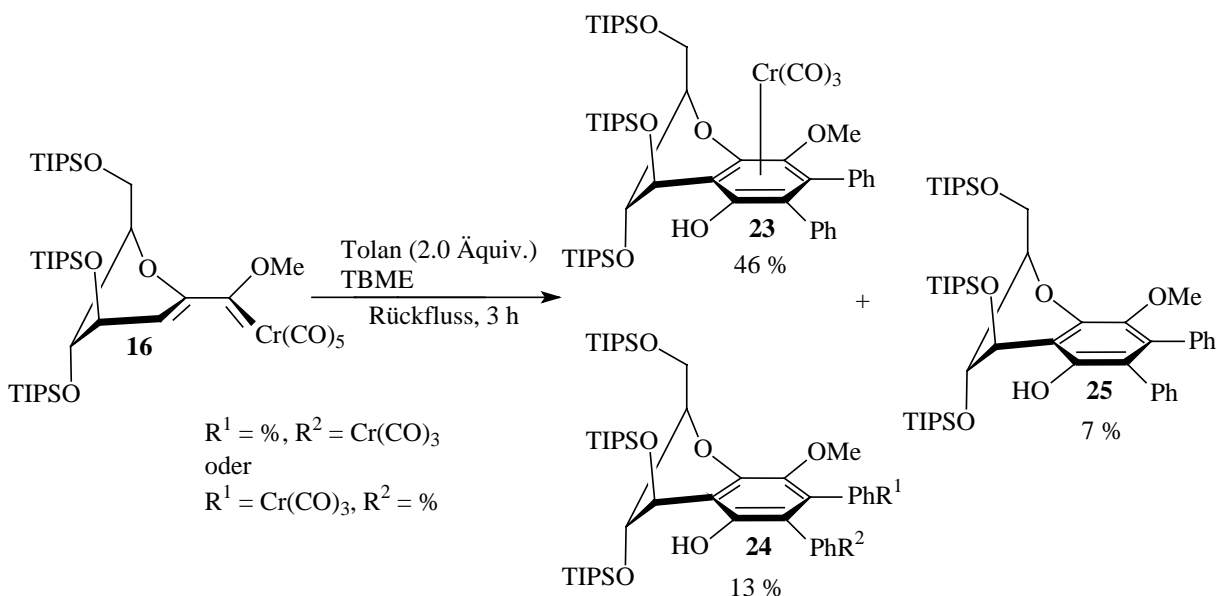
Im FAB-Massenspektrum von Verbindung **21** ist der Molekülionpeak mit einer Intensität von 30.5 % relativ zum Basispeak ( $644.3\text{ [M}^+-3\text{CO-TIPSO-H]}$ ) vorhanden. Eine sukzessive Abspaltung der drei CO-Liganden ist nicht zu beobachten, Peaks bei  $m/z = 859.5\text{ amu}$  (7.8 %,  $[\text{M}^+-\text{CO-CH}_3]$ ) und  $m/z = 815.5\text{ amu}$  (16.8 %,  $[\text{M}^+-3\text{CO}]$ ) sind jedoch zu sehen. Im FAB-Massenspektrum von Verbindung **22** findet sich der Peak  $[\text{M}^++\text{H}]$  bei  $m/z = 767.6\text{ amu}$  mit

<sup>234</sup> Reviews: a) L. Balas, D. Jhurry, L. Lataxague, S. Grelier, Y. Morel, M. Hamdani, D. Astruc, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1990**, 127, 401; b) F. Rose-Munch, V. Galgiardini, C. Renard, E. Rose, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178, 249; c) A. R. Page, K. P. Kaliappan, E. P. Kündig, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2917; d) F. Rose-Munch, E. Rose, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 5, 1269.

<sup>235</sup> Zu Infrarot- und Raman-Spektren von Tricarbonylchrom(0)-Komplexen siehe: R. S. Armstrong, M. J. Aroney, C. M. Barnes, K. W. Nugent, *J. Mol. Struct.* **1994**, 323, 15.

einer Intensität von 2.2 %. Der Basispeak ist durch die Abspaltung von Schutzgruppen und Schutzgruppenfragmenten charakterisiert ( $m/z = 405.3$  amu,  $M^+ - 2\text{TIPSO} - \text{CH}_3$ ).

## 2.2 Benzanellierung von Carbenkomplex **16** mit Tolan.



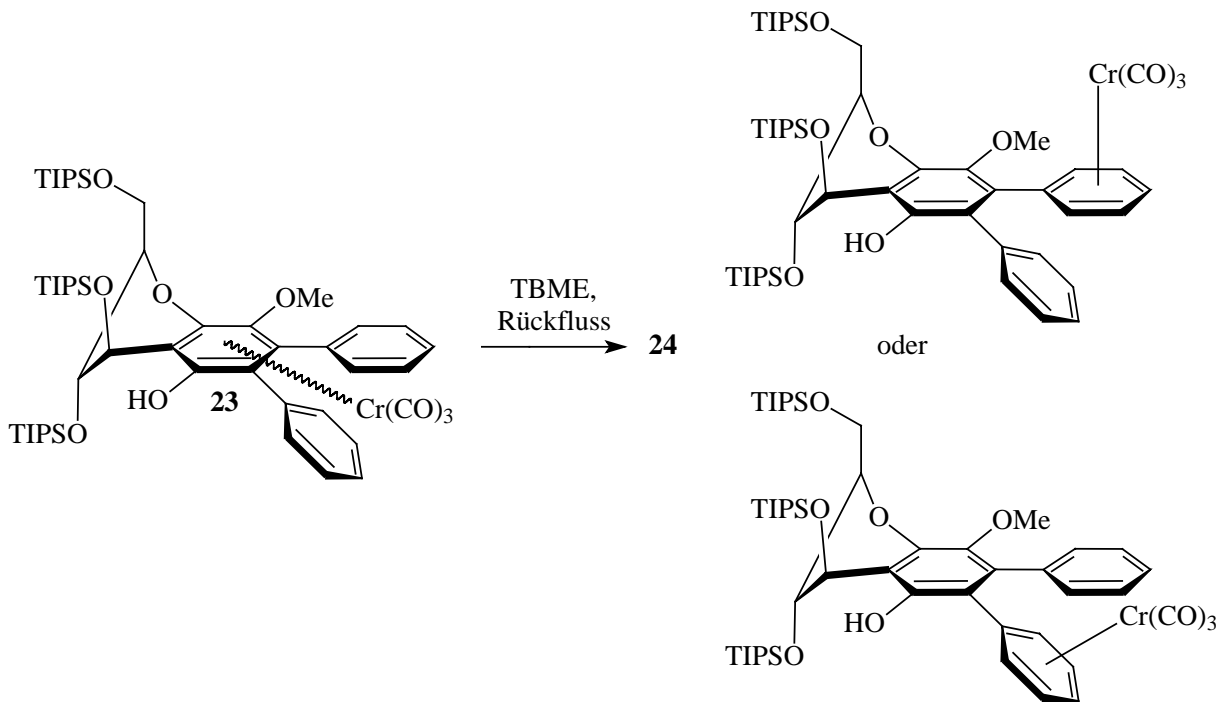
**Abb. C-30:** Benzanellierung von Carbenkomplex **16** mit Tolan.

Durch Benzanellierung von Carbenkomplex **16** mit Tolan (**Abb. C-30**) kann der Anteil an am Hydrochinonring-Tricarbonylchrom(0)-komplexiertem Produkt auf 46 % gesteigert werden. Wieder findet man nur ein Diastereomer (**23**, (*R*)-Konfiguration); es kann jedoch ein zweiter Tricarbonylchrom(0)-Komplex (**24**) isoliert werden, dessen IR-Absorptionsbanden die Komplexierung eines Phenylrestes anzeigen (**Tab. C-20**).

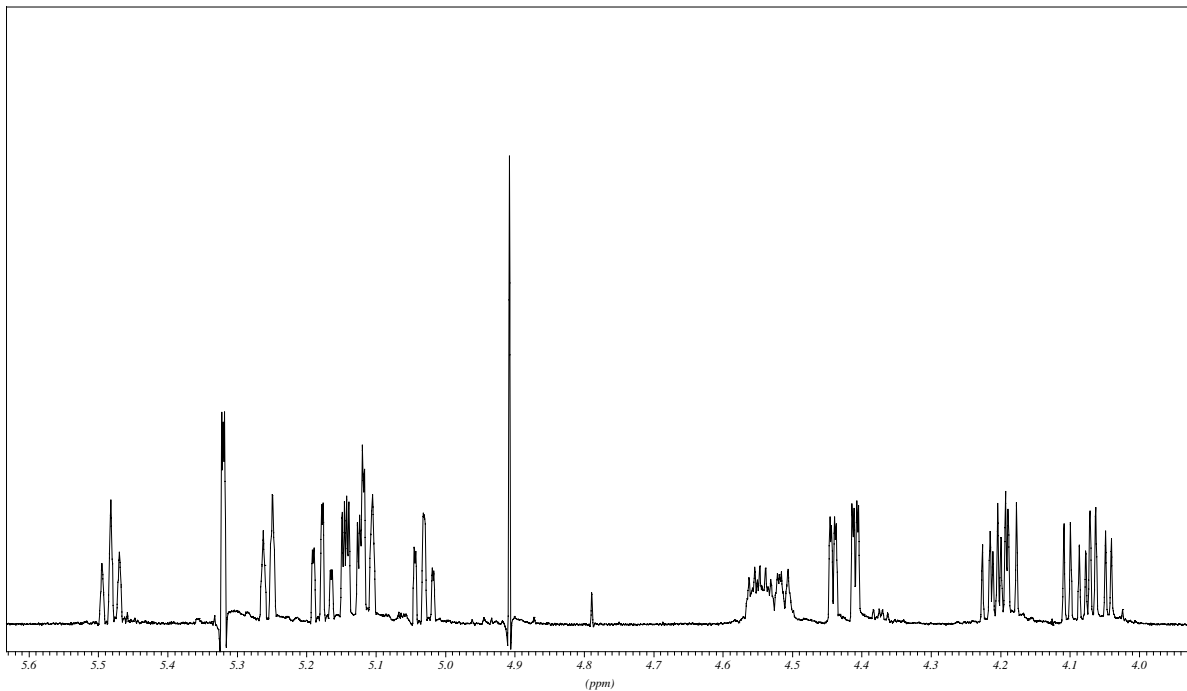
	A <sub>1</sub>	E	E
<b>23</b>	1961	1892	1884
<b>24</b>	1984	1923	1913

**Tab. C-20:** IR-Absorptionsbanden [ $\text{cm}^{-1}$ ] der Carbonylliganden von Verbindung **23** und **24** gelöst in PE.

Bei Verbindung **24** kann es sich demnach entweder um das Produkt einer haptotropen Wanderung oder einer intermolekular verlaufenden Dekomplexierung/Rekomplexierung des  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragmentes handeln (**Abb. C-31**).<sup>91a,b</sup> Das zugehörige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist in **Abb. C-32** gezeigt. Da Verbindung **24** sehr oxidationsempfindlich ist, ließen sich NMR-spektroskopische Daten nur aus Spektren gewinnen, in denen diese neben ihrem Zersetzungspro-



**Abb. C-31:** Umkoordination bzw. haptotrope Wanderung des Tricarbonylchrom(0)-Fragmentes von Verbindung **23** zu Verbindung **24**.



**Abb. C-32:**  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum eines Gemisches von Tricarbonylchrom(0)-Komplex **24** und freiem Ligand **25**. Lösemittel:  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

dukt, dem freien Liganden **25**, vorlag. Auch lässt sich nicht ersehen, an welchen der beiden Phenylringe das Metallfragment gebunden ist. Zu erkennen sind die fünf Protonensignale des

komplexierten Aromaten bei relativ hohem Feld (5.48 ppm, 5.26 ppm, 5.18 ppm, 5.11 ppm und 5.03 ppm) und die Protonen des Glycalringes von Verbindung **24** (5.14 ppm: H-4, 4.57–4.50 ppm: H-2, 4.41 ppm: H-3, 4.20 ppm: H-1, 4.06 ppm: H-1'). Die Kopplungskonstanten entlang des Glycalringes ( ${}^3J_{\text{H-4H-3}} = 3.26$  Hz,  ${}^4J_{\text{H-4H-2}} = 1.59$  Hz und  ${}^3J_{\text{H-3H-2}} = 1.34$  Hz) lassen auf die  ${}^5\text{H}_4$ -Konformation schließen.

Der zweite bei der Benzanellierung von Carbenkomplex **16** mit Tolan gefundene Tricarbonylchrom(0)-Komplex, Verbindung **23**, stellt das strukturelle Analogon zu Verbindung **21** dar. Zur Analyse der Konformation des Glycalringes und der Konfiguration des  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Restes kann dieselbe Strategie angewandt werden. Die Konformation findet auch hier Ausdruck in den Kopplungskonstanten entlang der cyclischen Struktur des Zuckers ( ${}^3J_{\text{H-4H-3}} = 3.48$  Hz,  ${}^4J_{\text{H-4H-2}} = 1.79$  Hz und  ${}^3J_{\text{H-3H-2}} = 1.29$  Hz). Demnach liegt eine leicht verzerrte  ${}^5\text{H}_4$ -Konformation vor. Zur Entschlüsselung der Konfiguration des Substituenten an der chiralen Ebene des Chromans kann wieder ein Vergleich der chemischen Verschiebungen von Verbindung **23** und **25** herangezogen werden (**Tab. C-21**).

	H-4	H-3	H-2	H-1	H-1'	-OH	-OMe
<b>23</b>	5.09	4.54	4.60	4.43	4.39	4.82	3.60
<b>25</b>	5.13	4.44	4.52	4.21	4.10	4.90	3.55
$\Delta\delta$ ( <b>23–25</b> )	-0.04	0.10	0.08	0.22	0.29	-0.08	0.05

**Tab. C-21:** Chemische Verschiebungen der Glycalprotonen sowie der -OH -und -OMe-Funktion [ppm] von **23** und **25** und deren Differenz  $\Delta\delta$  [ppm]. Lösemittel:  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Man sieht, dass auch hier die Protonen H-3, H-2, H-1 und H-1' beim Übergang von Verbindung **23** nach Verbindung **25** eine deutliche Tieffeldverschiebung erfahren. Demnach befindet sich das Metall auf derselben Seite der chiralen Ebene wie die Protonen H-3, H-1 und H-1' und somit auf der sterisch stärker abgeschirmten Seite des polyoxygenierten Chromans ((*R*)-Konfiguration). Womit dies zusammenhängt, soll später diskutiert werden (**Kap. C-2.6**). Die Kopplungskonstanten entlang des Glycalringes sprechen dafür, dass neben den komplexierten Verbindungen auch Verbindung **25** in der  ${}^5\text{H}_4$ -Konformation vorliegt (Kopplungskonstanten:  ${}^3J_{\text{H-4H-3}} = 3.43$  Hz,  ${}^4J_{\text{H-4H-2}} = 1.59$  Hz,  ${}^3J_{\text{H-3H-2}} = 1.29$  Hz,  ${}^3J_{\text{H-2H-1}} = 7.55$  Hz,  ${}^3J_{\text{H-2H-1'}} = 4.82$  Hz und  ${}^2J_{\text{H-1H-1'}} = 10.95$  Hz).

Eine Zuordnung der Signale in den  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Verbindung **23**, **24** und **25** kann durch Hinzuziehen von DEPT-135-Spektren und durch einen Vergleich mit den COSY-Spektren von Verbindung **21** und **22** erfolgen. Die so ermittelten Werte für die chemischen Verschiebungen der  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatome des Glycalringes sind in **Tab. C-22** zusammengefasst. Charakteristisch sind auch hier die relativ großen Werte für die chemischen Verschiebungen der an die in Konjugation zum aromatischen Hydrochinonring stehenden

	C-1	C-2	C-3	C-4
<b>23</b>	62.7	84.6	67.8	64.6
<b>24</b>	64.1	83.1	69.5	64.1
<b>25</b>	64.3	83.1	69.6	64.0

**Tab. C-22:** Chemische Verschiebungen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum [ppm] der Atome C-1, C-2, C-3 und C-4 von Verbindung **23**, **24** und **25**. Lösemittel:  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

und dem Ringsauerstoffatom benachbarten Kohlenstoffatome C-2. Die aromatischen Kohlenstoffatome der komplexierten Ringe sind in **Tab. C-23** aufgelistet.

<b>23</b>	135.4	134.9	134.8	132.6	130.8	129.2
<b>24</b>	112.4/110.6	99.7	98.3	94.8	91.3	90.7

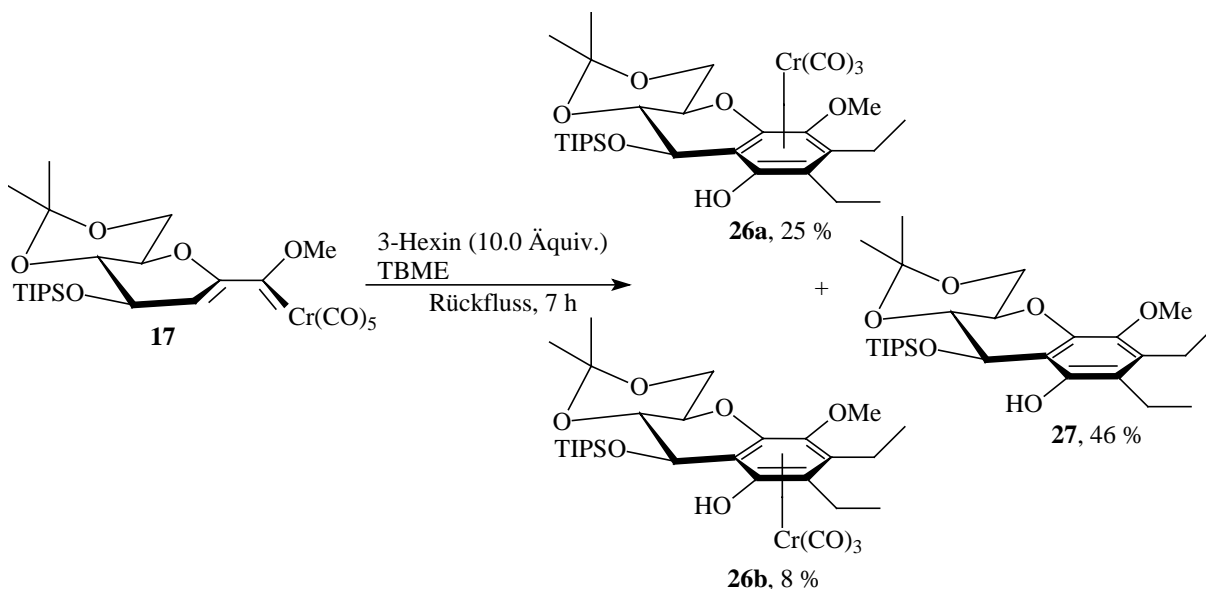
**Tab. C-23:** Chemische Verschiebungen [ppm] der Kohlenstoffatome des Tricarbonylchrom(0)-komplexierten aromatischen Ringes von Verbindung **23** und **24**. Lösemittel:  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Die betreffenden Atome von Verbindung **23** sind auf Grund ihrer quartären Natur im DEPT-135-Spektrum identifizierbar. Auffällig ist die ungewöhnlich große Abschirmung dieser Kerne mit chemischen Verschiebungen von 129.2 ppm bis hin zu 135.4 ppm. Eine deutlich größere Abschirmung durch das Metallfragment erfahren die ansonsten unsubstituierten Atome des Phenylringes von Verbindung **24**. Die tertiären aromatischen Kohlenstoffatome mit chemischen Verschiebungen unterhalb von 100 ppm sind dem komplexierten, diejenigen oberhalb von 100 ppm dem nicht komplexierten Ring zuzuordnen. Die beiden quartären Kohlenstoffatome mit chemischen Verschiebungen von 112.4 ppm und 110.6 ppm können an Hand des DEPT-135-Spektrums identifiziert werden, jedoch kann eine Zuordnung nicht gesichert erfolgen, weil die Signale dafür zu nahe beieinander liegen. In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Verbindung **24** und **25** ist jeweils nur ein Signal der Carbonylliganden zu sehen (**23**: 234.4 ppm, **24**: 231.5 ppm). Für Verbindung **23** bedeutet dies, dass nur ein Diastereomer relativ zur chiralen Ebene des Hydrochinonringes entstanden ist und für **24**, dass die haptotrope Wanderung bzw. intermolekulare Dekomplexierung/Rekomplexierung gezielt zu einem der beiden Phenylsubstituenten erfolgt.

Von den drei bei der Benzanellierung des Carbenkomplexes **16** mit Tolan entstehenden und charakterisierten Produkte liegen von den Verbindungen **23** und **25** FAB-Massenspektren vor. Die Molekülionpeaks sind jeweils mit geringer Intensität vorhanden (**23**: < 1 %, **25**: 3.6 %). Des Weiteren beobachtet man für Verbindung **23** die Abspaltung von drei Molekülen CO (1.6 %) und die des  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Metallfragmentes (3.9 %). Ansonsten sind beide Spektren durch die Abspaltung von Bruchstücken aus den Schutzgruppen sowie durch die

Retro-*Diels-Alder*-Reaktion geprägt. Der Basispeak befinden sich für beide Verbindungen bei  $m/z = 501.1$  amu ( $M^+ - Cr(CO)_3 - 2TIPSO - CH_3$ ).

### 2.3 Benzanellierung von Carbenkomplex **17** mit 3-Hexin



**Abb. C-33:** Benzanellierung von Carbenkomplex **17** mit 3-Hexin.

Um die aus den sperrigen TIPS-Schutzgruppen resultierende sterische Hinderung bei der Benzanellierung zu minimieren, kann auf den 4,6-*O*-Isopropyliden-geschützten Carbenkomplex **17** zurückgegriffen werden. **Abb. C-33** zeigt das Ergebnis der Reaktion mit 3-Hexin. Neben dem freien Liganden (Ausbeute: 46 %) entstehen beide Diastereomere des Tricarbonylchrom(0)-komplexierten Chromans in einem Verhältnis von **26a/26b** = 75:25. Diese Werte ergeben sich aus der Integration des  $^1H$ -NMR-Spektrums einer Fraktion, die alle drei Chromane nebeneinander enthält. Das mittels HPLC-Analyse bestimmte Verhältnis der beiden Tricarbonylchrom(0)-Komplexe beträgt etwa **26a/26b** = 70:30. Die durch Integration bestimmte Zusammensetzung entspricht einem Diastereomerenüberschuss von 50 %. Es soll jedoch darauf hingewiesen werden, dass sich dieser Wert nicht auf den Diastereomerenüberschuss der Reaktion bezieht, sondern auf die Zusammensetzung des Produktgemisches ohne Einbeziehen von Sekundärreaktionen der primär entstehenden Metallkomplexe.

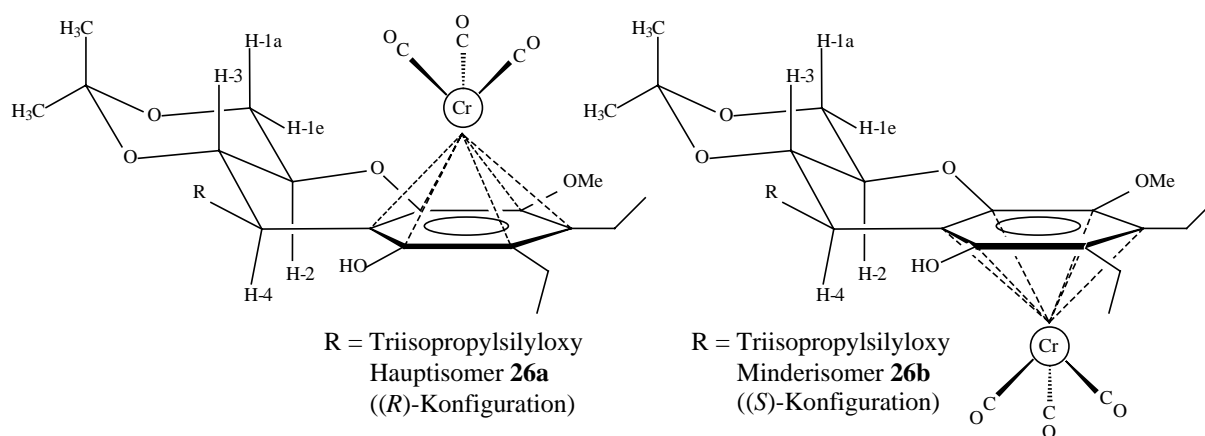
Welches Diastereomer das Haupt- (**26a**) und welches das Minderisomer (**26b**) darstellt, kann mittels Analyse der  $^1H$ -NMR-Spektren festgestellt werden. In **Tab. C-24** sind die chemischen Verschiebungen der Wasserstoffatome des Glycalringes der Komplexe **26a** und **26b** sowie die des freien Liganden **27** gegenübergestellt. Vergleicht man diese Werte miteinander, so findet man beim Übergang von **27** nach **26a** eine Tieffeldverschiebung für das Proton H-3



	H-4	H-3	H-2	H-1e	H-1a	-OH	-OMe
<b>26a</b>	5.23	4.50	3.90	4.05	3.97	8.38	3.65
<b>26b</b>	5.48	---	4.22	---	---	8.58	3.68
<b>27</b>	5.25	4.12	3.83	4.09	3.95	7.92	3.70
$\delta\Delta$ ( <b>26a</b> – <b>27</b> )	–0.02	0.38	0.07	–0.04	0.02	0.46	–0.05
$\delta\Delta$ ( <b>26b</b> – <b>27</b> )	0.23	---	0.39	---	---	0.66	–0.02

**Tab. C-24:** Chemische Verschiebungen der Glycalprotonen sowie der –OH- und –OMe-Gruppe von **26a**, **26b** und **27** [ppm] sowie deren Differenzen  $\Delta\delta$  [ppm]. Lösemittel:  $\text{CDCl}_3$ .

(0.38 ppm) und beim Übergang von **27** nach **26b** eine Tieffeldverschiebung für die Protonen H-4 (0.23 ppm) und H-2 (0.39 ppm). Demnach kann die Zuordnung gemäß **Abb. C-34** erfolgen.



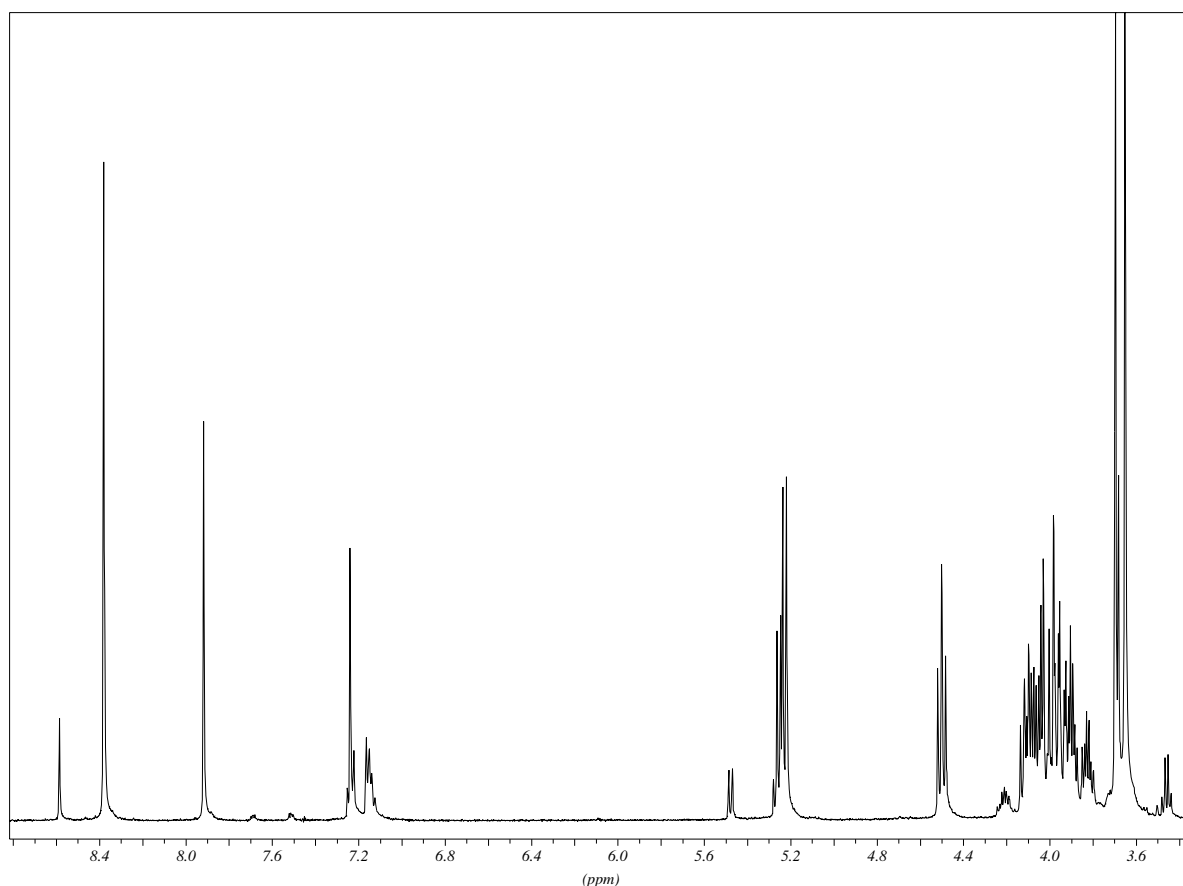
**Abb. C-34:** Darstellung der Konfiguration des  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Restes in den Verbindungen **26a** und **26b**.

Es ist ersichtlich, dass der sterisch anspruchsvollere Tricarbonylchrom(0)-Komplex **26a** (*(R)*-Isomer das Hauptisomer darstellt. Womit dies zusammenhängt soll an späterer Stelle (**Kap. C-2.6**) näher betrachtet werden. Die Kopplungskonstanten entlang des Glycalringes geben wieder Aufschluss über dessen stabile Konformation in Lösung (**Tab. C-25**).

	$^3J_{\text{H-4H-3}}$	$^3J_{\text{H-3H-2}}$	$^3J_{\text{H-2H-1e}}$	$^3J_{\text{H-2H-1a}}$	$^2J_{\text{H-1eH-1a}}$
<b>26a</b>	8.61	9.39	5.79	10.17	10.57
<b>26b</b>	8.55	$\approx 10$	$\approx 6$	$\approx 10$	---
<b>27</b>	8.28	10.08	5.72	$\approx 10$	10.98

**Tab. C-25:** Kopplungskonstanten [Hz] entlang des Glycalringes für die Verbindungen **26a**, **26b** und **27**. Lösemittel:  $\text{CDCl}_3$ .

Wie für die Reihe der 4,6-*O*-Isopropyliden-geschützten Glycale üblich, liegen alle Verbindungen in der  $^4H_5$ -Konformation vor. In **Abb. C-35** ist zur Veranschaulichung des Gesagten ein Ausschnitt aus dem  $^1H$ -NMR-Spektrum eines Gemisches der drei Produkte **26a**, **26b** und **27** dargestellt.



**Abb. C-35:** Ausschnitt aus dem  $^1H$ -NMR-Spektrum eines Gemisches der Verbindungen **26a**, **26b** und **27**.

In den  $^{13}C$ -NMR-Spektren von Verbindung **26a**, **26b** und **27** liegen die Signale im Bereich der Glycalkohlenstoffatome zu dicht beieinander, um eine eindeutige Zuordnung zu gestatten. In **Tab. C-26** sind die Signale im Einzelnen aufgelistet.

<b>26a</b>	70.9	70.7	70.6	61.0
<b>26b</b>	73.4	71.4	69.0	60.9
<b>27</b>	72.7	72.1	69.3	61.5/61.1

**Tab. C-26:** Chemische Verschiebungen [ppm] der Kohlenstoffatome des Glycal-Strukturelementes von Verbindung **26a**, **26b** und **27**. Lösemittel:  $CDCl_3$ .

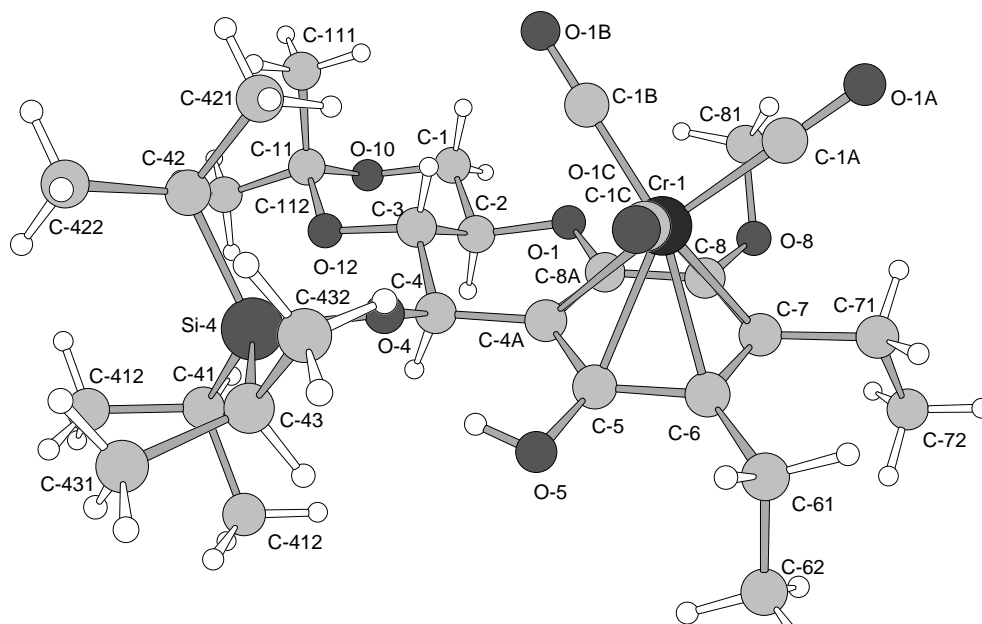
Lediglich die Signale von C-1 erscheinen bei typisch tiefem Feld (61.0 ppm, 60.9 ppm und 61.5/61.1 ppm), wobei für Verbindung **27** eine Unterscheidung von der Methoxygruppe nicht

möglich ist. Die Signale für die Tricarbonylchrom(0)-komplexierten Aromaten liegen für Verbindung **26a** bei 136.0 ppm, 132.3 ppm, 118.5 ppm, 113.0 ppm, 95.7 ppm sowie 81.9 ppm und für Verbindung **26b** bei 138.1 ppm, 130.9 ppm, 128.8 ppm, 121.6 ppm, 112.8 ppm sowie 94.5 ppm. An den für Aromaten relativ niedrigen Werten für die chemische Verschiebung ist der elektronenreiche Charakter deutlich zu erkennen. Die Signale für die CO-Liganden liegen bei 234.6 ppm (**26a**) und 234.0 ppm (**26b**) und sind damit typisch für komplexierte elektronenreiche Hydrochinone.

Die IR-Absorptionsbanden für das  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment sind für Verbindungen **26a** bei  $1962\text{ cm}^{-1}$  ( $A_1$ ) und bei  $1896\text{ cm}^{-1}$  sowie  $1877\text{ cm}^{-1}$  (jeweils „E“). zu finden Da Verbindung **26b** nur im Gemisch mit dem zweiten Diastereomer isoliert werden kann, ist die genaue Lage der einzelnen Banden nicht feststellbar. Sie dürften jedoch sehr ähnliche Werte aufweisen.

Im Massenspektrum der reinen Verbindung **26a** ist der Molekülionpeak mit einer Intensität von 37.5 % relativ zum Basispeak ( $m/z = 320.2$  amu,  $[\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - \text{TIPSO} - \text{H}]$ ) zu sehen. Eine sukzessive Abspaltung der drei CO-Liganden wird nicht beobachtet, der Peak für  $[\text{M}^+ - 3\text{CO}]$  bei  $m/z = 546.3$  amu ist jedoch mit einer Intensität von 16.6 % vorhanden. Des Weiteren sind die Spektren von der Abspaltung bzw. Fragmentierung der Schutzgruppen charakterisiert.

Löst man das Isomerengemisch aus **26a** und **26b** in sehr wenig Dichlormethan und überschichtet die Lösung mit *n*-Hexan, so kristallisiert Verbindung **26a** bei langsamem Abkühlen in Form orthorhombischer Kristalle aus. **Abb. C-36** zeigt die Röntgenstrukturanalyse.



**Abb. C-36:** Festkörperstruktur von Verbindung **26a**.

Man erkennt deutlich die Sesselkonformation des 4,6-*O*-Isopropylidenacetalringes. Die Konformation des Glycalringes im Festkörper ( $^4H_5$ ) ist mit der in Lösung ermittelten identisch. In **Tab. C-27** sind die Torsionswinkel entlang des Glycalringes aufgeführt. Der aromatische Ring ist geringfügig gewellt. Die zugehörigen Torsionswinkel zeigt **Tab. C-28**.

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
C-3 – C-4 – C-4A – C-8A	-20.6(2)	C-2 – C-3 – C-4 – C-4A	51.12(17)
O-1 – C-2 – C-3 – C-4	-67.76(17)	C-8A – O-1 – C-2 – C-3	47.79(18)
C-2 – O-1 – C-8A – C-4A	-14.7(2)	C-4 – C-4A – C-8A – O-1	1.1(2)

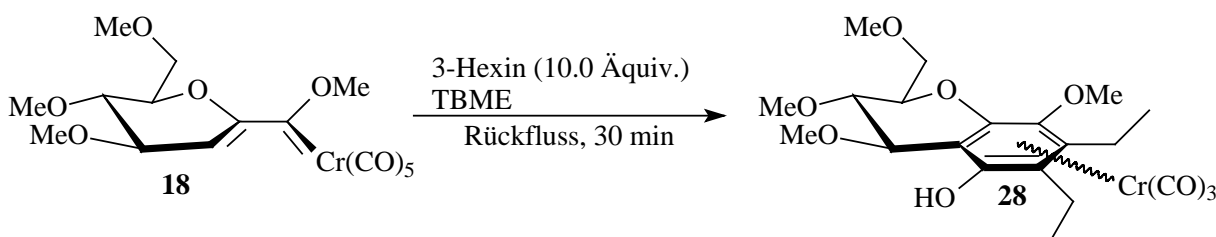
**Tab. C-27:** Aus der Röntgenstrukturanalyse von **26a** ermittelte Torsionswinkel entlang des Glycalringes.

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
C-4A – C-5 – C-6 – C-7	-2.8(2)	C-5 – C-6 – C-7 – C-8	-1.5(2)
C-6 – C-7 – C-8 – C-8A	2.1(2)	C-7 – C-8 – C-8A – C-4A	1.4(2)
C-5 – C-4A – C-8A – C-8	-5.4(2)	C-8A – C-4A – C-5 – C-6	6.2(2)

**Tab. C-28:** Aus der Röntgenstrukturanalyse von **26a** ermittelte Torsionswinkel entlang des aromatischen Ringes.

Die CO-Liganden sind im Festkörper zu den Kohlenstoffatomen des Hydrochinonringes gestaffelt angeordnet. Dabei liegt ein CO-Ligand zwischen C-4A und C-8A, einer zwischen C-5 und C-6 und der dritte zwischen C-7 und C-8. Die Lage ist nicht zentriert sondern so verdreht, dass in der Aufsicht C-8A, C-5 und C-7 den CO-Liganden näher sind als C-4A, C-6 und C-8.

## 2.4 Benzanellierung von Carbenkomplex **18** mit 3-Hexin.



**Abb. C-37:** Benzanellierung von Carbenkomplex **18** mit 3-Hexin.

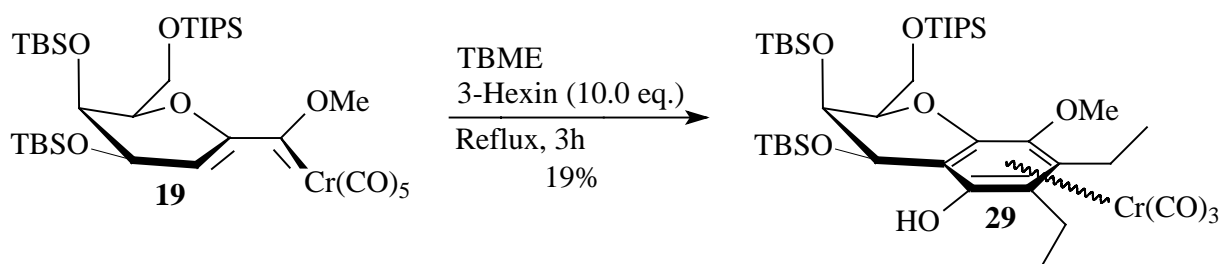
Das Substitutionsmuster von Carbenkomplex **18** ist sterisch noch weniger anspruchsvoll als das von **17**. Dennoch ist die Benzanellierung von **18** gemäß **Abb. C-37** zur Aufklärung der Diastereoselektivität nicht geeignet, da der entstehende Tricarbonylchrom(0)-Komplex zu instabil ist, um als Substanz isoliert und charakterisiert werden zu können. Verfolgt man die

Reaktion IR-spektroskopisch, so beobachtet man nach 30 min im Bereich der Carbonylschwingungen keine Banden des Eduktes mehr. Die so gewinnbaren IR-spektroskopischen Daten von Tricarbonylchrom(0)-Komplex **28** zeigt **Tab. C-29**.

	A <sub>1</sub>	„E“	„E“
<b>28</b>	1961	1894	1884

**Tab. C-29:** IR-spektroskopische Daten von Verbindung **28** [cm<sup>-1</sup>] gelöst in PE.

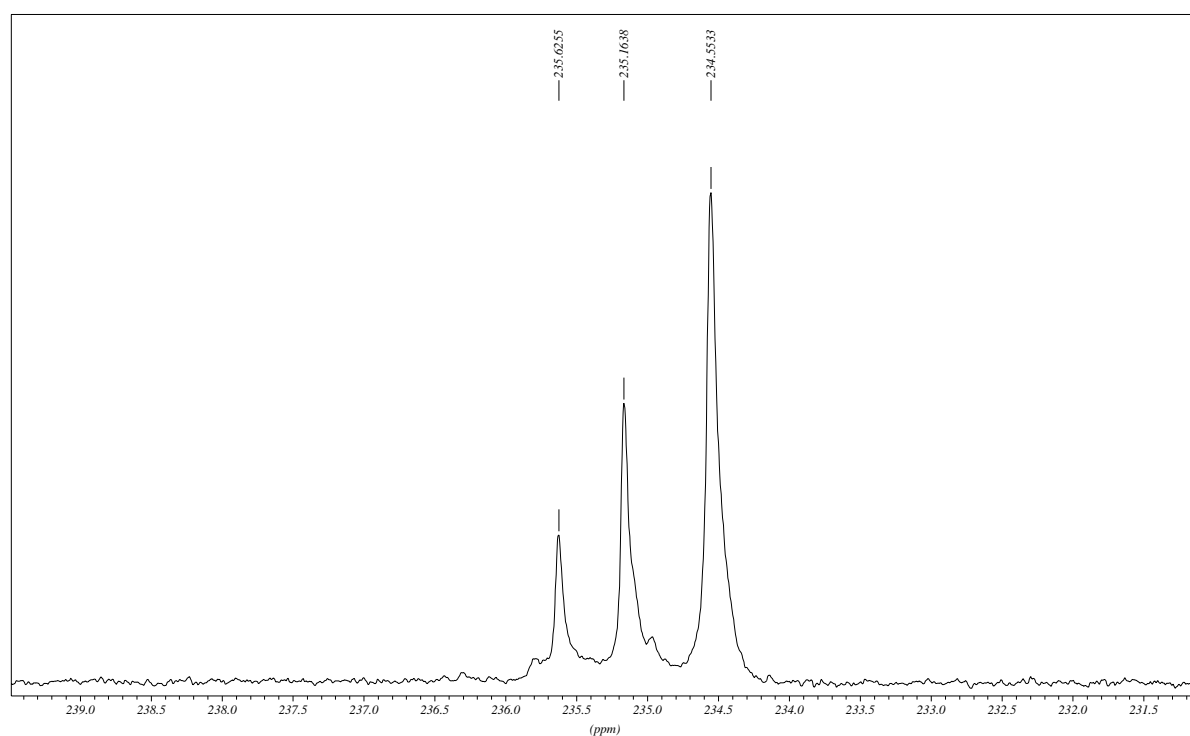
## 2.5 Benzenellierung von Carbenkomplex **19** mit 3-Hexin.



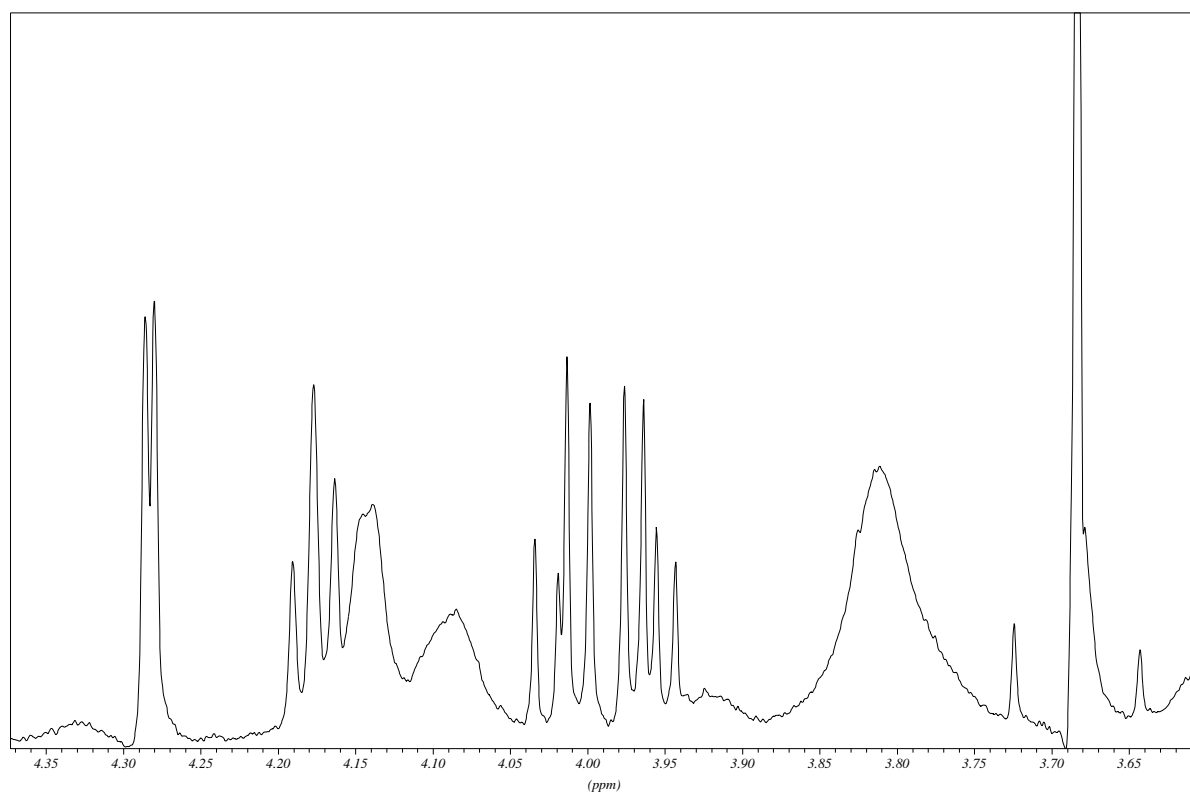
**Abb. C-38:** Benzenellierung von Carbenkomplex **19** mit 3-Hexin.

Bei der Benzenellierung von Carbenkomplex **19** mit 3-Hexin gemäß **Abb. C-38** entsteht mit einer Ausbeute von 19 % der Tricarbonylchrom(0)-Komplex **29**. Die Auswertung eines <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums des nicht aufgearbeiteten filtrierten Reaktionsgemisches in Benzen zeigt drei Signale im Bereich der Resonanz der Carbonylliganden: Bei 235.6 ppm, 235.2 ppm und 234.6 ppm (**Abb. C-39**). Dieser einmalige Befund lässt zwei Deutungen zu. Zum einen besteht die Möglichkeit, dass bei der Reaktion zwei Metallkomplexe entstanden sind, von denen einer konformationslabil ist, zum anderen kann es sich um einen Metallkomplex handeln, bei dem unter den gegebenen Messbedingungen (Temperatur, Lösemittel) eine freie Rotation der Tricarbonylchrom(0)-Einheit nicht gegeben ist. Da das zugehörige <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum durch paramagnetische Verunreinigungen eine starke Signalverbreiterung aufweist, ist eine weitere Untersuchung dieses Phänomens nicht möglich.

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung des Tricarbonylchrom(0)-Komplexes zeigt das <sup>13</sup>C-NMR-Spektren nur ein Signal im Bereich der Resonanz der Carbonylliganden. **Abb-C-40** zeigt die Glycalprotonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Als Lösemittel wurde CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verwendet. Aufgelöst sind bei Raumtemperatur die Signale von H-4 (Dublett bei 4.28 ppm), von H-1 (Doppeldublett bei 4.02 ppm) und von H-1' (Doppeldublett bei 3.96 ppm). Für H-2 (4.20–4.05 ppm) und H-3 (3.81 ppm) sind die zugehörigen Resonanzsignale so stark verbreitert, dass die Kopplungskonstanten nicht bestimmbar sind. In **Tab. C-30** sind die Kopplungs-



**Abb. C-39:** Gefundene Tricarbonylchrom(0)-Signale im Rohspektrum nach der Reaktion von Carbenkomplex **19** mit 3-Hexin. Lösemittel:  $d_6$ -Benzen.



**Abb. C-40:** Ausschnitt aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **29** in  $CD_2Cl_2$ . Gezeigt sind die Resonanzsignale der Protonen des Galactal-Strukturelementes und der Methoxygruppe.

konstanten entlang des Glycalringes für alle durch Benzanellierung dargestellten polyoxygenierten Chromane zusammengefasst.

	${}^3J_{\text{H-4H-3}}$	${}^4J_{\text{H-4H-2}}$	${}^3J_{\text{H-3H-2}}$	${}^3J_{\text{H-2H-1(H-1e)}}$	${}^3J_{\text{H-2H-1'(H-1a)}}$	${}^2J_{\text{H-1(H-1e)H-1'(H-1a)}}$
<b>21</b>	3.28	1.69	1.14	6.71	5.86	11.23
<b>22</b>	≈3	1.38	1.19	7.59	4.73	10.99
<b>23</b>	3.48	1.79	1.29	6.51	6.26	11.20
<b>24</b>	3.26	1.59	1.34	7.85	4.17	11.23
<b>25</b>	3.43	1.59	1.29	7.55	4.82	10.95
<b>26a</b>	8.61	---	9.39	5.79	10.17	10.57
<b>26b</b>	8.55	---	≈10	≈6	≈10	---
<b>27</b>	8.28	---	10.08	5.72	≈10	10.98
<b>29</b>	2.82	---	---	7.46	6.18	10.36

**Tab. C-30:** Vergleich der Kopplungskonstanten entlang des Glycalringes aller durch Benzanellierung hergestellten polyoxygenierten Chromane. Lösemittel:  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  für **21**, **22**, **23**, **24** und **25**;  $\text{CDCl}_3$  für **26a**, **26b** und **27**;  $d_8$ -Toluol für **29**.

Eine eindeutige Bestimmung der Konformation von Verbindung **29** ist dennoch nicht möglich, weil die einzige aufgelöste Kopplung zweier Ringprotonen ( ${}^3J_{\text{H-4H-3}} = 2.82$  Hz) für beide Konformere eine äquatorial/axial-Kopplung und somit in derselben Größenordnung ist. Als einziges schwaches Indiz, das auf das Vorliegen einer  ${}^4\text{H}_5$ -Konformation schließen lässt, kann die größere Ähnlichkeit der Kopplungen von H-2 zu H-1 bzw. H-1' zu den ebenfalls  ${}^4\text{H}_5$ -konfigurierten Verbindungen **26a**, **26b** und **27** angesehen werden. Der Galactal-Carbenkomplex liegt unterhalb von 244 K in  $d_8$ -Toluol in der  ${}^4\text{H}_5$ -Konformation vor (**Kap. C-1.5.4**). Die Kopplungskonstante beträgt dort  ${}^3J_{\text{H-4H-3}} = 3.37$  Hz. Bei 373 K, einer Temperatur, bei der der gemittelte Signalsatz bereits zu erkennen ist, lässt sich die Kopplungskonstante auf etwa 3 Hz abschätzen. Beide Werte liegen recht nahe an der Kopplungskonstante  ${}^3J_{\text{H-4H-3}} = 2.82$  Hz von Verbindung **29**, so dass auf diesem Wege nicht ermittelt werden kann, ob das in **Abb. C-40** gezeigte Spektrum mehr durch das Vorhandensein eines stabilen Konformers oder den gemittelten Signalsatz zweier schnell invertierender Konformere geprägt ist. Fest steht jedoch, dass alle Protonen nur einmal im Spektrum vorhanden sind. Somit kann eine Koexistenz zweier Spezies bei Raumtemperatur ausgeschlossen werden.

Im  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **29** sind alle zu erwartenden Signale vorhanden. Die Resonanz für den Tricarbonylchrom(0)-Rest findet sich bei 235.1 ppm. Die Signale für den komplexierten aromatischen Ring liegen, bedingt durch die Koordination des Chromatoms und dem daraus resultierenden Verlust an Aromatizität, bei relativ hohem Feld (132.7 ppm, 132.8 ppm, 118.8 ppm, 110.7 ppm, 94.0 ppm und 81.3 ppm). Die Resonanzen der Kohlenstoffatome des Glycalringes sind mit 72.1 ppm, 70.0 ppm, 67.6 ppm und 61.8 ppm

nicht ungewöhnlich. Das Signal bei höchstem Feld kann dabei dem sekundären Kohlenstoffatom C-1 zugeordnet werden.

Zur Vervollständigung seien an dieser Stelle noch die Bandenlagen der  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Schwingungen im Infrarotspektrum aufgeführt:  $1963\text{ cm}^{-1}$  ( $A_1$ ) und  $1894\text{ cm}^{-1}$  sowie  $1884\text{ cm}^{-1}$  (jeweils „E“). Auch diese Werte liegen für einen Tricarbonylchrom(0)-komplexierten elektronenreichen Hydrochinonring im zu erwartenden Bereich.

## 2.6 Diastereoselektivität und mechanistische Betrachtung

Wie die Ausführungen in den Kapiteln **Kap. C-2.1**, **Kap. C-2.2** und **Kap. C-2.3** gezeigt haben, beobachtet man bei der Darstellung von Tricarbonylchrom(0)-komplexierten polyoxygenierten Chromanen durch Benzanellierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Glycal-Carbenkomplexen eine Präferenz für die Komplexierung der sterisch anspruchsvoller substituierten Seite der von dem Hydrochinonring gebildeten Chiralitätsebene. In **Tab. C-31** sind die erzielten Ausbeuten zusammengefasst.

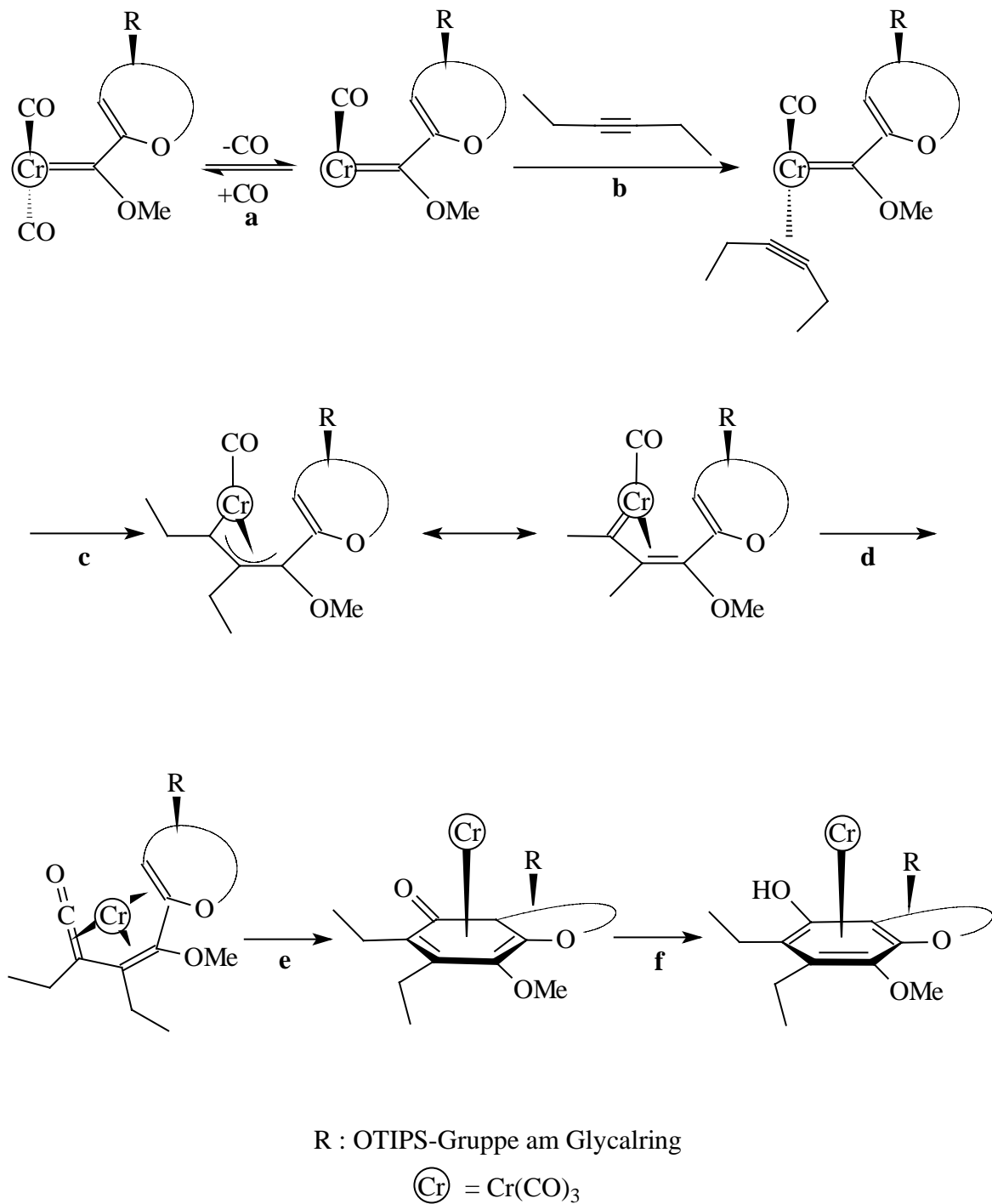
	Diastereomer <b>a</b> ( <i>R</i> )	Diastereomer <b>b</b> ( <i>S</i> )	Freier Ligand
<b>21</b>	39	---	31
<b>23</b>	46	---	7
<b>26</b>	25	8	46

**Tab. C-31:** Ausbeuten [%] an polyoxygenierten Chromanen bei der Benzanellierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Glucal-Carbenkomplexen.

Von den beiden an allen OH-Funktionen des Glycalringes mit sperrigen TIPS-Gruppen veretherten Verbindungen **21** und **23** ist jeweils nur ein Diastereomer erhältlich. Verringert man den sterischen Anspruch der Schutzgruppe, indem anstatt der TIPS-Gruppen an C-4 und C-6 die 4,6-*O*-Isopropylidenacetal-Schutzgruppe verwendet wird, sind beide Diastereomere erhältlich. Die Ausbeuten an Tricarbonylchrom(0)-komplexiertem Hydrochinon liegen mit 39 %, 46 % und 33 % nicht in dem Bereich, der eine Aussage über einen eventuellen diastereoselektiven Verlauf der Reaktion beweist. Dennoch liegt in den Produktgemischen jeweils ein Diastereomer in großem Überschuss oder einzeln vor. Wie  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Studien zeigen, befindet sich der  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Rest bei den als einzelnes Diastereomer gefundenen Verbindungen **21** und **23** sowie beim Hauptisomer **26a** des Paares **26a/26b** auf der sterisch stärker abgeschirmten Seite (*R*-Konfiguration). Von Verbindung **26a** liegt zusätzlich eine Röntgenstrukturanalyse vor.

In **Abb. C-41** ist der Reaktionsmechanismus unter Einbeziehung stereochemischer Gesichtspunkte dargestellt. Als Ausgangspunkt für die entsprechenden Überlegungen kann die





**Abb. C-41:** Mechanismus der Benzanellierung unter Einbeziehung stereochemischer Überlegungen zur Erklärung der Diastereoselektivität bei den durchgeführten Benzanellierungen.

Festkörperstruktur von Verbindung **17** herangezogen werden, den Endpunkt stellt die Festkörperstruktur von Verbindung **26a** dar. Der initiierte Reaktionsschritt ist die Abspaltung eines *cis*-ständigen Carbonylliganden aus der Ligandensphäre des Carbenkomplexes (**a**). Die

---

so frei gewordene Koordinationsstelle am Metallatom kann nun vom Alkin besetzt werden **(b)**. Die Sequenz der C-C-Bindungsknüpfungen startet durch die Alkininsertion unter Ausbildung eines  $\sigma,\pi$ -Allylkomplexes, der äquivalent zu einem Vinylcarbenkomplex ist **(c)**. Da der voluminöse Glycalring eine Koordination von der zu den sperrigen TIPS-Gruppen an den Kohlenstoffatomen C-3 und C-5 gegenüberliegenden Seite erwarten lässt, wird das Chromatom bei diesem Reaktionsschritt auf derselben Seite des Moleküls im zur Cyclisierung befähigten Übergangszustand platziert wie die sperrigen TIPS-Gruppen. Unter der Annahme, dass bei den nun folgenden Prozessen der CO-Insertion **(d)**, der Elektrocyclisierung am Chromtemplät **(e)** und der Rearomatisierung **(f)** keine Inversion der Konfiguration mehr auftritt, ist die bei der Benzanellierung letztlich beobachtete Konfiguration des  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Metallfragmentes hinsichtlich der Chiralitätsebene durch die Alkininsertion vorherbestimmt. Diese kann deshalb bei der Benzanellierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Glycal-Carbenkomplexen als der stereodifferenzierende Schritt angesehen werden.

so frei gewordene Koordinationsstelle am Metallatom kann nun vom Alkin besetzt werden (**b**). Die Sequenz der C-C-Bindungsknüpfungen startet durch die Alkininsertion unter Ausbildung eines  $\sigma,\pi$ -Allylkomplexes, der äquivalent zu einem Vinylcarbenkomplex ist (**c**). Da der voluminöse Glycalring eine Koordination von der zu den sperrigen TIPS-Gruppen an den Kohlenstoffatomen C-3 und C-5 gegenüberliegenden Seite erwarten lässt, wird das Chromatom bei diesem Reaktionsschritt auf derselben Seite des Moleküls im zur Cyclisierung befähigten Übergangszustand platziert wie die sperrigen TIPS-Gruppen. Unter der Annahme, dass bei den nun folgenden Prozessen der CO-Insertion (**d**), der Elektrocyclisierung am Chromtemplatt (**e**) und der Rearomatisierung (**f**) keine Inversion der Konfiguration mehr auftritt, ist die bei der Benzanellierung letztlich beobachtete Konfiguration des  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Metallfragmentes hinsichtlich der Chiralitätsebene durch die Alkininsertion vorherbestimmt. Diese kann deshalb bei der Benzanellierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Glycal-Carbenkomplexen als der stereodifferentierende Schritt angesehen werden.

### 3. Cyclopropanierungen mit den Carbenkomplexen 16, 17 und 19

$\alpha,\beta$ -ungesättigte Glycal-Carbenkomplexe können als chiral modifizierte Reagenzien zur Cyclopropanierung von elektronenarmen Alkenen verwendet werden. Als Produkt entstehen zuckermodifizierte Vinylcyclopropane. Besonders geeignet für diese Reaktion sind Crotonsäureester,<sup>179</sup> die, mit Ausnahme von Verbindung **7**, in der käuflich erhältlichen Qualität eingesetzt wurden. Ein einmaliger Versuch, Carbenkomplex **16** mit Maleinsäuredimethylester und Fumarsäuredimethylester umzusetzen, brachte kein verwertbares Ergebnis.

#### 3.1. Darstellung von Alken 7

In **Abb. C-42** ist der Syntheseweg zu Alken **7** ausgehend von  $\alpha$ -D-Galactose gezeigt. Zunächst wird die C-6-monoentschützte Verbindung **6** hergestellt, indem der Zucker durch Reaktion mit Aceton in Gegenwart von Schwefelsäure mit zwei fünfgliedrigen Isopropylidenacetalringen in der 1,2- und 3,4-Position versehen wird. Die Reaktion verläuft glatt und mit hoher Regioselektivität. Beste Ergebnisse bei der Veresterung zu Verbindung **7** liefert (*E*)-Crotonsäureanhydrid. Die Reaktion wird gewöhnlich in DMF durchgeführt. Um die Edukte in Lösung zu bringen, muss jedoch etwas Dichlormethan hinzugefügt werden. Die Basizität des Reaktionsmilieus wird durch Zugabe einer stöchiometrischen Menge Triethylamin gewährleistet. Der Zusatz von 15 Mol-% DMAP hat sich zu einer Steigerung der Ausbeute bewährt. Die Reaktion verläuft über einen so genannten „Aktivester“ als Zwischenstufe, der dann mit dem Zucker zum Ester weiterreagiert. Eine Reaktionstemperatur oberhalb von  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  ist nicht empfehlenswert, da ansonsten die Ausbeute durch Oligomerisierung des Zu-

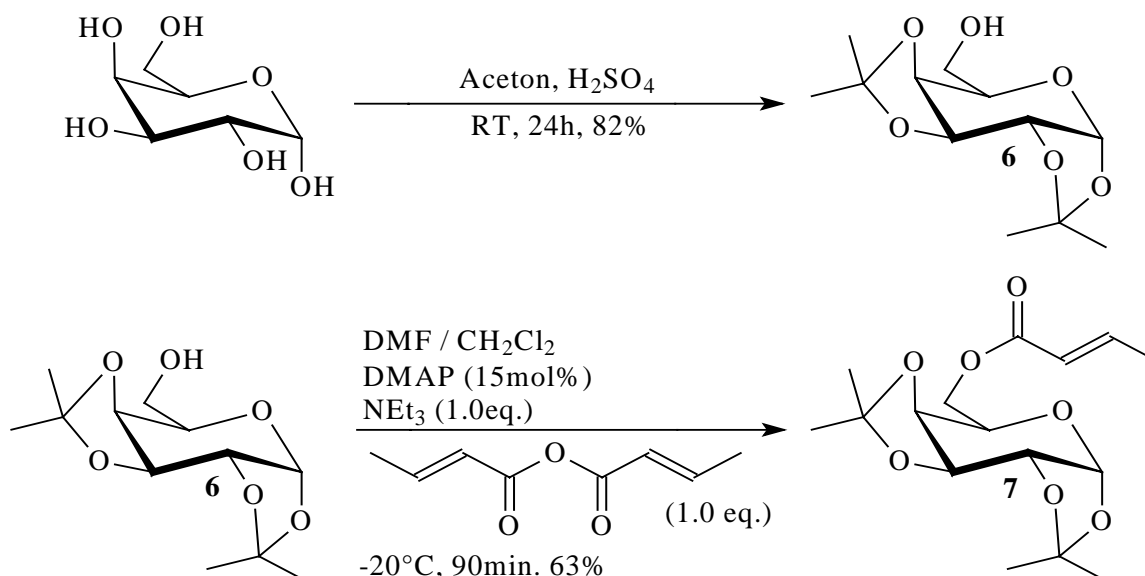


Abb. C-42: Darstellung des Alkens 7 ausgehend von  $\alpha$ -D-Galactose.

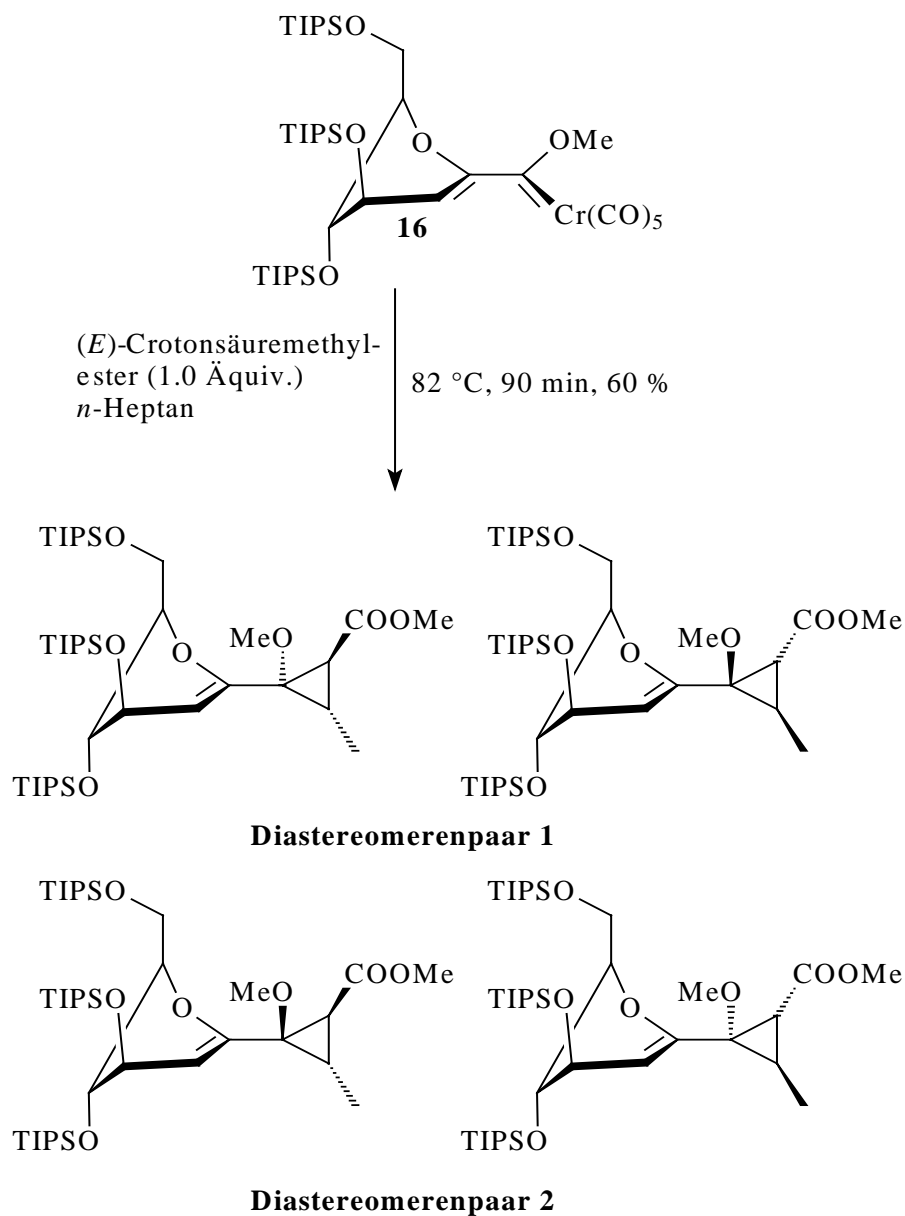
ckers unter Braunfärbung des Reaktionsgemisches deutlich zurückgeht. Aus demselben Grund führt die Umsetzung des hochreaktiven Crotonsäurechlorids zum Ester nicht zum gewünschten Ergebnis.

## 3.2 Cyclopropanierung von (*E*)-Crotonsäuremethylester

### 3.2.1 Cyclopropanierung mit Carbenkomplex 16

Die Cyclopropanierung von (*E*)-Crotonsäuremethylester mit Carbenkomplex **16** (Abb. C-43) ist nur innerhalb eines schmalen Temperaturfensters möglich. Unterhalb von  $80^\circ\text{C}$  springt die Reaktion nicht an, oberhalb von  $90^\circ\text{C}$  kommt es neben der Cyclopropanierung zur Bildung mehrerer Nebenprodukte. Das Reaktionsgemisch sollte zunächst über drei Cyclen „freeze, pump and thaw“ mit Argon gesättigt werden, um eine Oxidation des Carbenkomplexes zu vermeiden. Koordinative Einflüsse des Lösemittel auf den Mechanismus können durch Einsatz von unpolarem *n*-Heptan zurückgedrängt werden.

Bei der Cyclopropanierung werden mit dem entstehenden Cyclopropanring drei neue Stereoisomere gebildet. Dies entspricht einer maximalen Anzahl von  $2^3 = 8$  an theoretisch möglichen Stereoisomeren. Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung wurden zwei Paare von Diastereomeren gefunden. Die Verminderung der Anzahl an gefundenen Isomeren auf vier lässt sich dadurch erklären, dass ausgehend von dem verwendeten (*E*)-Alken die 8,9-*trans*-substituierten Cyclopropane gebildet werden. Das gefundene *trans*-Kopplungsmuster ist in Tab. C-32 aufgeschlüsselt. Die  $^3J$ -Kopplungen der beiden Protonen am Cyclopropanring



Diastereomerenpaar **30a/30b**: 44 % (Verhältnis **30a/30b** = 12:5)

Diastereomerenpaar **30c/30d**: 16 % (Verhältnis **30c/30d** = 9:7)

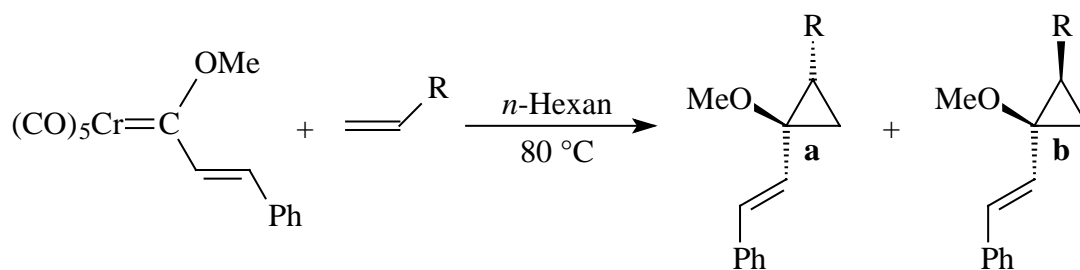
**Abb. C-43:** Bei der Cyclopropanierung von (*E*)-Crotonsäuremethylester mit Carbenkomplex **16** entstehende Stereoisomere.

	<b>30a</b>	<b>30b</b>	<b>30c</b>	<b>30d</b>
$^3J_{\text{H-9H-8}}$	7.16	6.86	≈7	6.79
$^3J_{\text{H-9H-10}}$	6.26	6.26	≈6.5	≈6.5

**Tab. C-32:** Kopplungen am Cyclopropanring [Hz] für die vier gefundenen Diastereomere von Verbindung **30**. Lösemittel:  $\text{CDCl}_3$ .

liegen bei 7.16 Hz (**30a**), 6.86 Hz (**30b**),  $\approx 7$  Hz (**30c**) und 6.79 Hz (**30d**).

Die Kopplungskonstanten für *cis*-ständige Protonen an Cyclopropanringen sind stets größer als oder ungefähr gleich denjenigen für *trans*-ständige. So fand *Haase* bei Cyclopropanierungen eines Mannofuranosylidenkomplexes mit Fumar- und Maleinsäureestern zu C-1-*spiro*-Cyclopropanen *trans*-Kopplungen von 7.02 Hz bzw. 7.17 Hz und eine *cis*-Kopplung von 6.41 Hz.<sup>179</sup> Bei seinen Arbeiten zu „Cyclopropanierungen von Alkenen und Dienen mit Diazo-arylessigsäureestern zu monocyclischen Cyclopropanen“ fand *Hahn* *cis*-Kopplungen zwischen 9.60 Hz und 6.30 Hz und *trans*-Kopplungen von 8.10 Hz bis 4.30 Hz, wobei die Werte für *cis*-ständige Protonen immer größer als die entsprechenden für *trans*-ständige sind.<sup>119d</sup> **Abb. C-44** zeigt Ergebnisse von im Arbeitskreis *Reißig* durchgeführten Untersuchungen zur Bildung von Vinylcyclopropan- und Cyclopentenderivaten aus alkenylsubstituierten Chromcarbenkomplexen als Konkurrenz von formalen [2+1]- und [3+2]-Cycloadditionen,<sup>97a</sup> in **Tab. C-33** sind die zugehörigen Kopplungen für *cis*- und *trans*-ständige Protonen aufgelistet.



	t	Ausbeute	Verhältnis
R = COOMe	1.5 h	81 %	<b>a1/b1</b> = 80:20
R = CONMe <sub>2</sub>	4 h	45 %	<b>a2/b2</b> = 85:15
R = CN	7 h	59 %	<b>a3/b3</b> = 73:27

**Abb. C-44:** Ergebnisse bei der Cyclopropanierung von elektronenarmen Alkenen mit alkenylsubstituierten Chromcarbenkomplexen (siehe **Tab. C-33**).

	<b>1 cis</b>	<b>2 cis</b>	<b>1 trans</b>	<b>2 trans</b>
<b>A</b>	9.2	9.0	7.7	7.1
<b>B</b>	9.5	9.0	7.1	7.0

**Tab. C-33:** Kopplungskonstanten[Hz] für *cis*- bzw. *trans*-ständige Protonen am Cyclopropanring bei den gemäß **Abb. C-44** entstehenden Vinylcyclopropanen.

Wie deutlich zu erkennen ist, sind auch hier die Kopplungskonstanten für *cis*-ständige Protonen deutlich größer als vergleichbare Zahlenwerte für *trans*-Kopplungen.

Um eine (*E*)/(*Z*)-Isomerisierung als Nebenreaktion auszuschließen, wurden die Alkene ((*E*)-Crotonsäuremethylester, (*E*)-Crotonsäureethylester, (*E*)-Alken **7** und  $\gamma$ -Crotonolacton) 24 h auf 82 °C erwärmt. Eine Isomerisierung wurde nicht beobachtet.

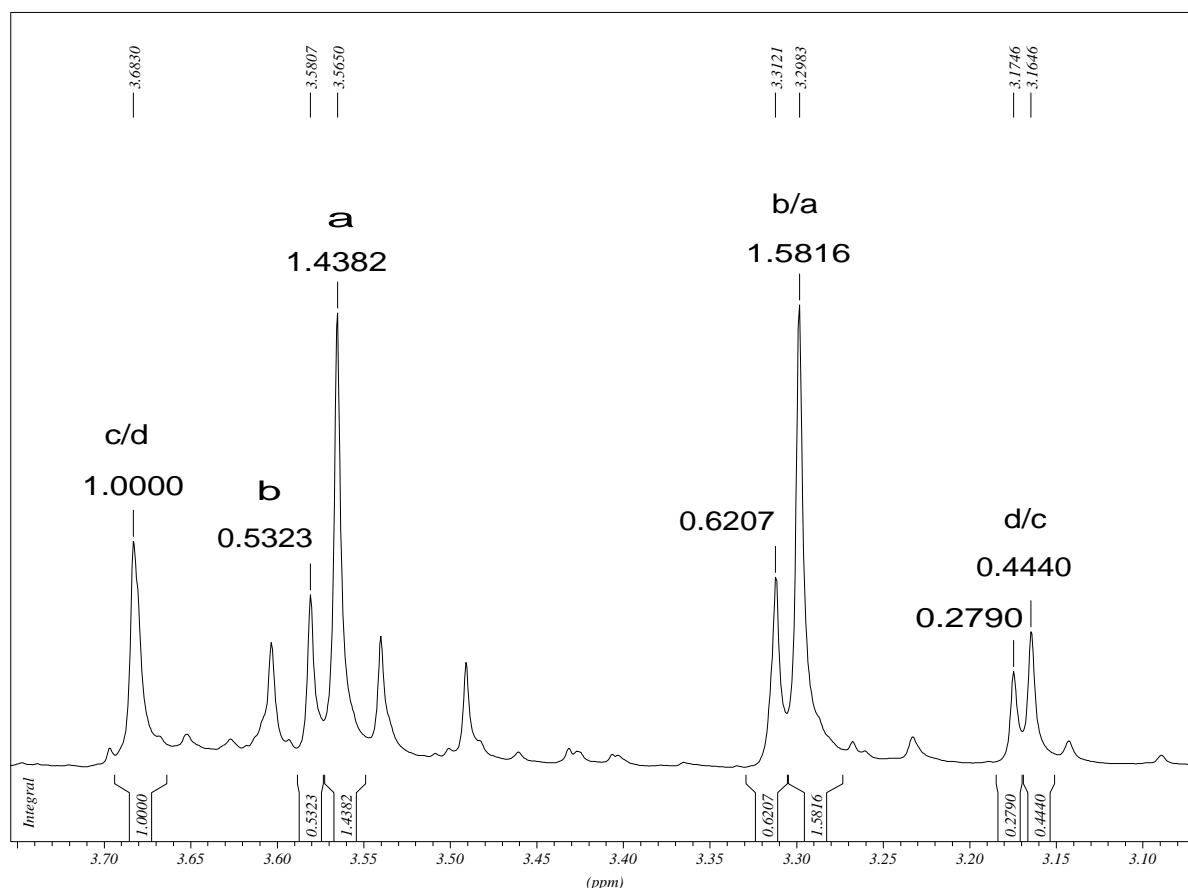
Es ist anzunehmen, dass sich die Moleküle jeweils eines Diastereomerenpaares nicht durch die relative, sondern durch die absolute Konfiguration am Cyclopropanring unterscheiden (**Abb. C-43**). Die physikalischen Eigenschaften, wie etwa der Retentionsfaktor  $R_f$  bei der Säulenchromatographie eines solchen Paares, sollten sich nur geringfügig unterscheiden. Ein stichhaltiger spektroskopischer Beweis konnte jedoch bisher nicht erbracht werden.

Eine gängige Methode zur Klärung der relativen und absoluten Stereochemie ist die Aufnahme von NOE-Differenzspektren. Lassen sich die Produktfraktionen nicht sauber in einzelne Isomere auftrennen, ist die Aufnahme eines NOESY-Spektrums zweckmäßiger, da in der zweidimensionalen Darstellung die Korrelationen der räumlichen Kopplungen direkt abgelesen werden können. Derartige NOESY-Spektren wurden von den Diastereomerenpaaren **30a/30b** und **30c/30d** angefertigt. Die räumlichen Distanzen zwischen den Protonen des Cyclopropanringes und den beiden Methoxysubstituenten bzw. der Methylgruppe sind jedoch jeweils zu groß, um einen NOE bewirken zu können. Somit ist eine weitere Aufklärung der relativen und absoluten Stereochemie der Cyclopropanringe mit Hilfe dieser Technik nicht möglich.

Die Ermittlung des Verhältnisses, in dem die Cyclopropane bei der Reaktion gebildet werden, erfolgt durch Auswiegen der beiden Produktfraktionen und Integration der zugehörigen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Demnach stellt Fraktion 1 (44 %) ein 12:5-Gemisch zweier Diastereomere und Fraktion 2 (16 %) ein 9:7-Gemisch der beiden anderen Diastereomere dar. Dies entspricht folgenden Ausbeuten: **30a**: 31 %, **30b**: 13 %, **30c**: 9 % und **30d**: 7 %. **Abb. C-45** zeigt den Bereich der Methoxygruppen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommenen Rohspektrums. Da es bei den Singulets der COOMe-Gruppen zu Signalüberlappungen kommt, sind diese für die Berechnung der Produktzusammensetzung nicht geeignet. Die vier Signale rechts in **Abb. C-45** gehören zu den an C-7 gebundenen Methoxygruppen. Vergleicht man die Integrale, so ergibt sich die Produktverteilung im nicht aufgearbeiteten Produktgemisch zu **30a/30b/30c/30d** = 32:13:9:6. Diese Werte stimmen mit den nach säulenchromatographischer Aufarbeitung und Auswiegen der Produktfraktionen gefundenen Ausbeuten überein.

Die Diastereoselektivität ist auf sterische Wechselwirkungen in den Übergangszuständen zurückzuführen. Da jedoch die relativen und absoluten Konfigurationen der Verbindungen **30a–30d** nicht bekannt sind, können weitere Aussagen hierüber nicht gemacht werden.

Eine Analyse der Konformation des Glycalringes ist hingegen möglich. In **Tab. C-34** sind die dazu benötigten Kopplungskonstanten zusammengefasst. Die  $^5\text{H}_4$ -Konformation ist für alle Diastereomere an der charakteristischen Größe der  $^3J_{\text{H-2H-3}}$ -Kopplung (**30a**: 5.17 Hz, **30b**: 5.50 Hz, **30c**: 5.19 Hz und **30d**: 5.38 Hz) sowie durch die Anwesenheit von Fernkopplungen



**Abb. C-45:** Integration der Signale der COOMe- und OMe-Gruppen der Verbindungen **30a**, **30b**, **30c** und **30d** in einem Rohspektrum zur Abschätzung der Produktverteilung. Lösemittel:  $\text{CDCl}_3$ .

	${}^3J_{\text{H-2H-3}}$	${}^4J_{\text{H-2H-4}}$	${}^3J_{\text{H-3H-4}}$	${}^4J_{\text{H-3H-5}}$	${}^3J_{\text{H-4H-5}}$	${}^3J_{\text{H-5H-6}}$	${}^3J_{\text{H-5H-6'}}$	${}^2J_{\text{H-6H-6'}}$
<b>30a</b>	5.17	1.63	$\approx 2$	1.86	1.73	6.75	6.26	10.53
<b>30b</b>	5.50	1.65	$\approx 2$	$\approx 2$	2.06	$\approx 6$	$\approx 6$	$\approx 11$
<b>30c</b>	5.19	1.60	$\approx 2$	$\approx 2$	---	7.62	4.87	10.11
<b>30d</b>	5.38	1.67	$\approx 2$	$\approx 2$	---	7.29	5.38	10.88

**Tab. C-34:** Kopplungskonstanten des Glycal-Strukturelements [Hz] der Cyclopropandiastereomere **30a**, **30b**, **30c** und **30d**. Lösemittel:  $\text{CDCl}_3$ .

( ${}^4J_{\text{H-2H-4}}$  und  ${}^4J_{\text{H-3H-5}}$ ) zu erkennen. Die Zuordnung der Protonensignale zu den einzelnen Verbindungen der erhaltenen Diastereomerenmische erfolgte mittels Vergleich der Integrale und mittels HH-COSY-Spektroskopie.

Die Zuordnung der Signale im  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wurde durch DEPT-135- und CH-COSY-Spektroskopie gesichert. Von den beiden Methoxygruppen erscheint die der Carboxylgruppe jeweils bei tieferem Feld. Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome des



	C-7	C-8	C-9	C-10
<b>30a</b>	71.3	34.0	24.5	10.8
<b>30b</b>	71.8	33.3	25.3	10.8
<b>30c</b>	72.7	30.2	27.1	11.9
<b>30d</b>	72.9	30.7	27.2	11.9

**Tab. C-35:** Chemische Verschiebungen [ppm] der Signale der Cyclopropanringe und der damit verbundenen Methylgruppe. Lösemittel: CDCl<sub>3</sub>.

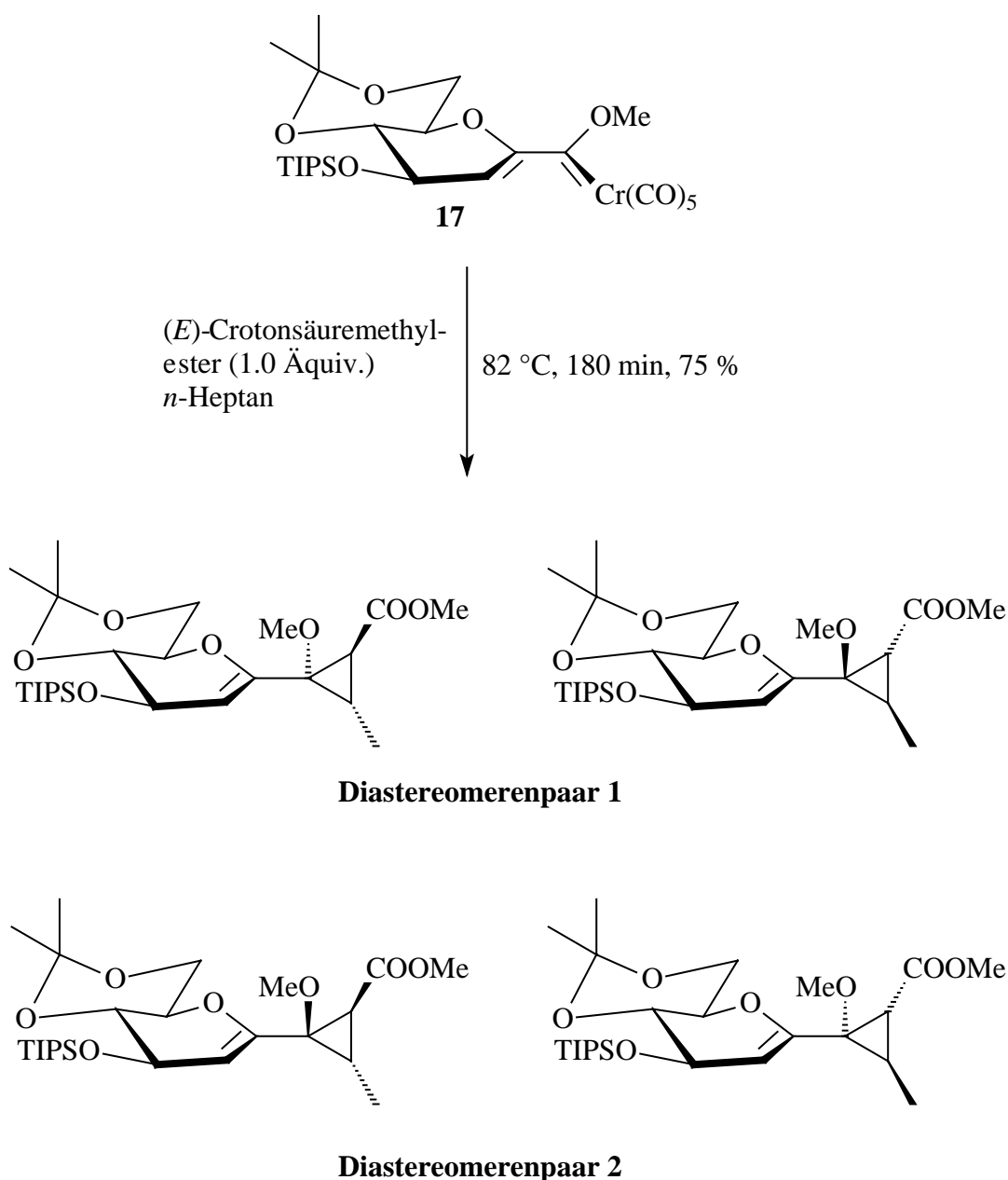
Cyclopropanringes (**Tab. C-35**) liegen für dieses Strukturelement bei relativ niedrigem Feld (Stammverbindung Cyclopropan:  $-2.8$  ppm). Die Signale der Atome C-8 befinden sich für Verbindung **30a** bis **30d** bei 30.2–34.0 ppm, die von C-9 bei 24.5–27.2 ppm. Das quartäre Ringatom C-7 ist auf Grund seiner vinyli-schen Position und der Substitution mit einer elektronenziehenden Methoxygruppe stark entschirmt. Die chemischen Verschiebungen liegen zwischen 71.3 ppm und 72.9 ppm. Die Signale der Methylsubstituenten am Cyclopropanring sind für alle Diastereomere diejenigen bei höchstem Feld (10.8 ppm bzw. 11.9 ppm).

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
<b>30a</b>	147.7	101.3	66.4	69.8	80.9	61.4
<b>30b</b>	147.7	102.2	66.2	68.9	80.3	61.1
<b>30c</b>	147.3	100.3	65.9	69.6	81.5	61.5
<b>30d</b>	147.1	100.8	65.9	69.2	81.4	61.8

**Tab. C-36:** Chemische Verschiebungen [ppm] des Glycalrings der Verbindungen **30a**, **30b**, **30c** und **30d**. Lösemittel: CDCl<sub>3</sub>.

Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome des Glycals (**Tab. C-36**) liegen im erwarteten Bereich. Von den sp<sup>3</sup>-hybridisierten Atomen erfahren diejenigen, die an das Ringsauerstoffatom gebundenen sind, die stärkste Entschirmung (80.3–81.5 ppm), wohingegen die sekundären Kohlenstoffatome C-6 wie üblich bei höchstem Feld zu finden sind (61.4–61.8 ppm).

Zur massenspektrometrischen Charakterisierung wurde vom Isomerengemisch **30a/30b** ein FAB-Massenspektrum und von Isomerengemisch **30c/30d** ein EI-Massenspektrum angefertigt. In beiden Spektren ist der Molekülionpeak zu erkennen, im EI stellt dieser gleichzeitig den Basispeak dar. Ansonsten sind beide Spektren von Fragmentierungsreaktionen der Schutzgruppen und von der Retro-Diels-Alder-Reaktion geprägt.

3.2.2 Cyclopropanierung mit Carbenkomplex **17**

Diastereomerenpaar **31a/31b**: 63 % (Verhältnis **30a/30b** = 45:18)

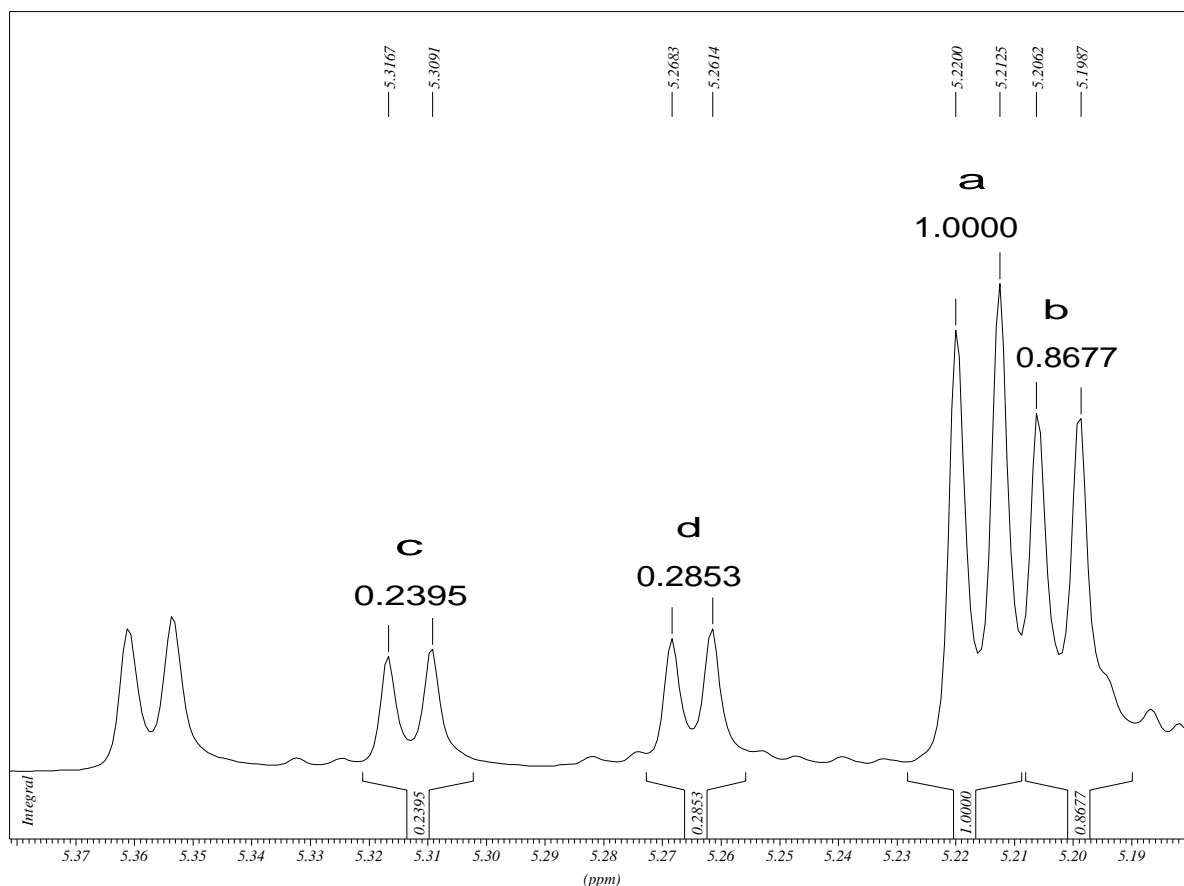
Diastereomerenpaar **31c/31d**: 12 % (Verhältnis **30c/30d** = 7:5)

**Abb. C-46:** Bei der Cyclopropanierung von  $(E)$ -Crotonsäuremethylester mit Carbenkomplex **17** entstehende Stereoisomere.

Auch mit Carbenkomplex **17** lässt sich  $(E)$ -Crotonsäuremethylester cyclopropanieren (**Abb. C-46**). Die [2+1]-Cycloaddition kann bei 82 °C analog zu der in **Kap. C-3.2.1** beschriebenen Vorgehensweise durchgeführt werden. Augenfällig ist, dass die Reaktionsdauer

für Carbenkomplex **17** trotz der sterisch anspruchsloseren Schutzgruppen mit 180 min doppelt so lang ist wie für Carbenkomplex **16**. Dies lässt sich durch die größere Stabilität verschiedener Konformationen (**16**:  $^5\text{H}_4$ -Konformation, **17**:  $^4\text{H}_5$ -Konformation) sowie die Rigidität des cyclischen 4,6-*O*-Isopropylidenacetals erklären. Somit ist die sterische Fixierung von Verbindung **17** durch die Konformation zweier kondensierter Ringe definiert, zur Inversion von Verbindung **16** ist nur das Umklappen eines Ringes erforderlich. Dies lässt erahnen, dass sich der Glycalring von Verbindung **17** den sterischen Gegebenheiten beim Durchlaufen des Übergangszustandes während der Cyclopropanierung nicht so gut anpassen kann wie der von Verbindung **16**.

Auch bei dieser Reaktion wurden von den acht möglichen Stereoisomeren nur die vier beobachtet, bei denen die durch den (*E*)-Crotonsäuremethylester eingebrachten Substituenten des Cyclopropanringes *trans*-ständig sind. Es konnten drei Fraktionen isoliert werden, die Cyclopropane enthalten, die Gesamtausbeute an Cyclopropanen beträgt 75 %. Im Einzelnen findet man vier Diastereomere, die Ausbeuten liegen bei 45 % und 18 % für das Paar **31a/31b** sowie 7 % und 5 % für das Paar **31c/31d**. Damit ist die Verteilung der bei der Cyclopropanierung mit Carbenkomplex **16** gefundenen sehr ähnlich. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Rohspektrum (**Abb. C-47**) einer weiteren Cyclopropanierung sind alle vier Diastereomere zu erkennen.



**Abb. C-47:** Integration der Signale von H-2 der Verbindungen **31a**, **31b**, **31c** und **31d** in einem Rohspektrum zur Abschätzung der Produktverteilung. Lösemittel:  $\text{d}_6$ -Benzen.

Berechnet man hier die Verteilung an Hand der Werte für die Integrale der Signale von H-2, so ergibt sich folgendes Bild: **31a/31b/31c/31d** = 31:27:8:9.

Stereochemisch gelten dieselben Gegebenheiten, die bereits in **Kap. C-3.2.1** aufgeführt wurden. Auch hier können NOESY-Experimente nicht zur Aufklärung der relativen Orientierung der Substituenten am Cyclopropanring herangezogen werden, da die räumliche Distanz zwischen den Ringprotonen und den Wasserstoffatomen der Ringsubstituenten zu groß ist. Nach Analyse der betreffenden Kopplungskonstanten zeigt sich, dass die Protonen H-8 und H-9 am Cyclopropanring *trans*-konfiguriert sind (Kopplungskonstanten:  $^3J_{\text{H-8H-9}} = 6.76$  Hz für **31a**, 6.95 Hz für **31b**, 7.15 Hz für **31c** und 7.06 Hz für **31d**). Die vier gefundenen Isomere unterscheiden sich also durch die relative Orientierung von H-8 und H-9 gegenüber den Substituenten an C-7 und durch die absolute Konfiguration der Cyclopropan-Kohlenstoffatome. Das zweite cyclische Strukturelement, der Glycalring, liegt wie bei allen 4,6-*O*-Isopropyliden-geschützten Verbindungen in der  $^4\text{H}_5$ -Konformation vor. Die relevanten Kopplungskonstanten sind in **Tab. C-37** zusammengefasst.

	$^3J_{\text{H-2H-3}}$	$^3J_{\text{H-3H-4}}$	$^3J_{\text{H-4H-5}}$	$^3J_{\text{H-5H-6a}}$	$^3J_{\text{H-5H-6e}}$	$^2J_{\text{H-6aH-6e}}$
<b>31a</b>	2.22	7.20	10.07	10.02	4.95	9.91
<b>31b</b>	2.12	7.13	10.28	10.27	5.27	10.28
<b>31c</b>	2.18	7.05	---	---	≈5	≈10
<b>31d</b>	1.99	7.25	---	---	≈5	≈10

**Tab. C-37:** Kopplungskonstanten [Hz] entlang des  $^4\text{H}_5$ -konfigurierten Glycalbausteins. Lösemittel:  $d_6$ -Benzen.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind die Signale von C-8 (**31a**: 33.3 ppm, **31b**: 34.5 ppm, **31c**: 31.0 ppm, **31d**: 32.4 ppm) und C-9 (**31a**: 26.8 ppm, **31b**: 25.6 ppm, **31c**: 27.1 ppm, **31d**: 26.5 ppm) der Cyclopropanringe leicht zu identifizieren. Die quartären Kohlenstoffatome von C-7 (**31a**: 71.4 ppm, **31b**: 70.9 ppm, **31c**: 71.6 ppm, **31d**: 71.6 ppm) geben sich im DEPT-135-Spektrum zu erkennen. Von den beiden Methoxygruppen ist die COOMe-Funktion jeweils stärker entschirmt als die an C-7 gebundene Methoxygruppe. Die Zuordnung der Kohlenstoffatome im Glycalbereich zeigt (**Tab. C-38**).

	C-1	C-2	C-4	C-3/C-5	C-6
<b>31a</b>	150.0	108.1	73.8	70.7/69.0	62.0
<b>31b</b>	149.6	106.9	73.7	70.2/69.1	62.0
<b>31c</b>	149.3	105.7	73.9	70.0/69.1	61.7
<b>31d</b>	149.3	106.2	73.8	70.5/68.8	61.8

**Tab. C-38:** Chemische Verschiebungen [ppm] der Kohlenstoffatome im Glycalbereich von Verbindung **31a**, **31b**, **31c** und **31d**. Lösemittel:  $d_6$ -Benzen.

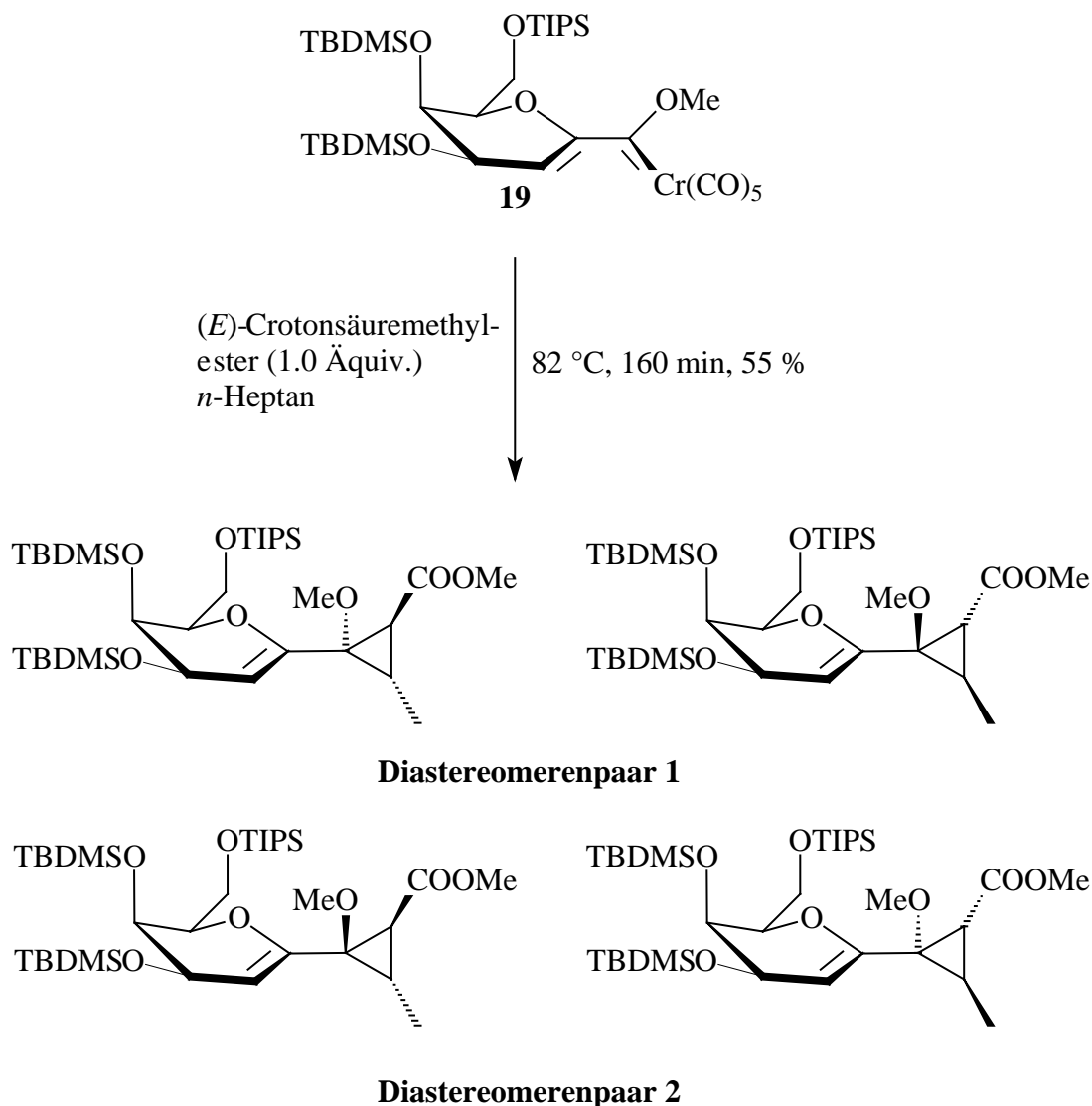
Demnach erfährt im Fall der 4,6-*O*-Isopropyliden-geschützten Verbindungen das Kohlenstoffatom C-4 die stärkste Entschirmung (**31a**: 73.8 ppm, **31b**: 73.7 ppm, **31c**: 73.9 ppm, **31d**: 73.8 ppm). Der Unterschied zwischen den chemischen Verschiebungen von C-3 und C-5 fällt äußerst gering aus, so dass zur eindeutigen Zuordnung hier ein Vergleich mit den CH-COSY-Spektren von Verbindung **35a** und **35b** herangezogen werden muss. Bei höchstem Feld finden sich, wie zu erwarten ist, die Signale der sekundären Kohlenstoffatome von C-6 (**31a**: 62.0 ppm, **31b**: 62.0 ppm, **31c**: 61.7 ppm, **31d**: 61.8 ppm).

Zur massenspektrometrischen Charakterisierung liegen zwei EI-Massenspektren mit Hochauflösung des Molekülionpeaks vor. Ersteres setzt sich aus Fragmenten von **31a** und **31b** zusammen, letzteres aus Fragmenten von **31c** und **31d**. In beiden Spektren ist der Molekülionpeak mit ähnlich hoher Intensität (79.1 % für **31a/31b**, 74.0 % für **31c/31d**) vorhanden. In beiden Spektren finden sich hauptsächlich Fragmentierungen der Schutzgruppen. So stellt der Peak  $[M^+ - C_3H_7]$  für das Gemisch aus **31a** und **31b** den Basispeak dar. Im anderen Spektrum entspricht der Basispeak einem Fragment der Zusammensetzung  $[C_5O_5H_9]^+$ .

### 3.2.3 Cyclopropanierung mit Carbenkomplex **19**

Auch mit dem Galactal-Carbenkomplex **19** kann (*E*)-Crotonsäuremethylester cyclopropaniert werden (**Abb. C-48**). Dabei lässt sich die Reaktion analog zu den Umsetzungen von Verbindung **16** und **17** durchführen. Mit 160 min dauert die Umsetzung deutlich länger als die des ebenfalls persilylierten Glucals **16**. Dabei ist die Ausbeute von 47 % für Verbindung **32a** die höchste an einem Cyclopropan-Stereoisomer erzielte; das zweite Isomer des polareren Diastereomerenpaares **32a/32b** ist nur in Spuren vorhanden. Das andere Diastereomerenpaar stellt lediglich 8 % der Ausbeute an Cyclopropanen dar. Integration der Signale des  $^1H$ -NMR-Spektrums ergibt, dass das Verhältnis **32c/32d** etwa 9:4 beträgt. Daraus ergeben sich folgende Ausbeuten: **32a**: 47 %, **32b**: Spur, **32c**: 6 % und **32d**: 2 %. In **Abb. C-49** sind die Signale der Cyclopropan-Ringprotonen in einem  $^1H$ -NMR-Rohspektrum, aufgenommen bei 358 K in *d*<sub>8</sub>-Toluen, gezeigt. Die beiden Dubletts von H-8 (2.35 ppm, 2.37 ppm) der Verbindungen **32c** und **32d** sind direkt neben dem Lösemittelsignal zu erkennen; das entsprechende Signal von **32a** befindet sich bei 1.82 ppm. An Hand eines Größenvergleichs der Integrale für die Protonen H-9 (**32a**: 2.14 ppm, **32c**: 2.44 ppm, **32d**: 2.44 ppm) ist das deutliche Überwiegen von Verbindung **32a** auch im Rohspektrum ersichtlich; hier wird das Verhältnis zu 1:4 bestimmt. Die Kopplungskonstanten zeigen, dass bei allen vier gefundenen Diastereomeren die Protonen H-8 und H-9 *trans*-ständig sind. Die Aufnahme von NOESY-Spektren zeigt weder für Verbindung **32a** noch für das Diastereomerenpaar **32c/32d** einen NOE. Eine weitere Aufklärung der Stereochemie am Cyclopropanring und somit eine Zuordnung der gefundenen Ausbeuten zu den in **Abb. C-48** gezeigten Diastereomeren ist daher nicht möglich.

Über den gesamten Temperaturmessbereich von Toluol sind die Signale des Galactalringes stark verbreitert, was dafür spricht, dass weder bei tiefer noch bei hoher Temperatur



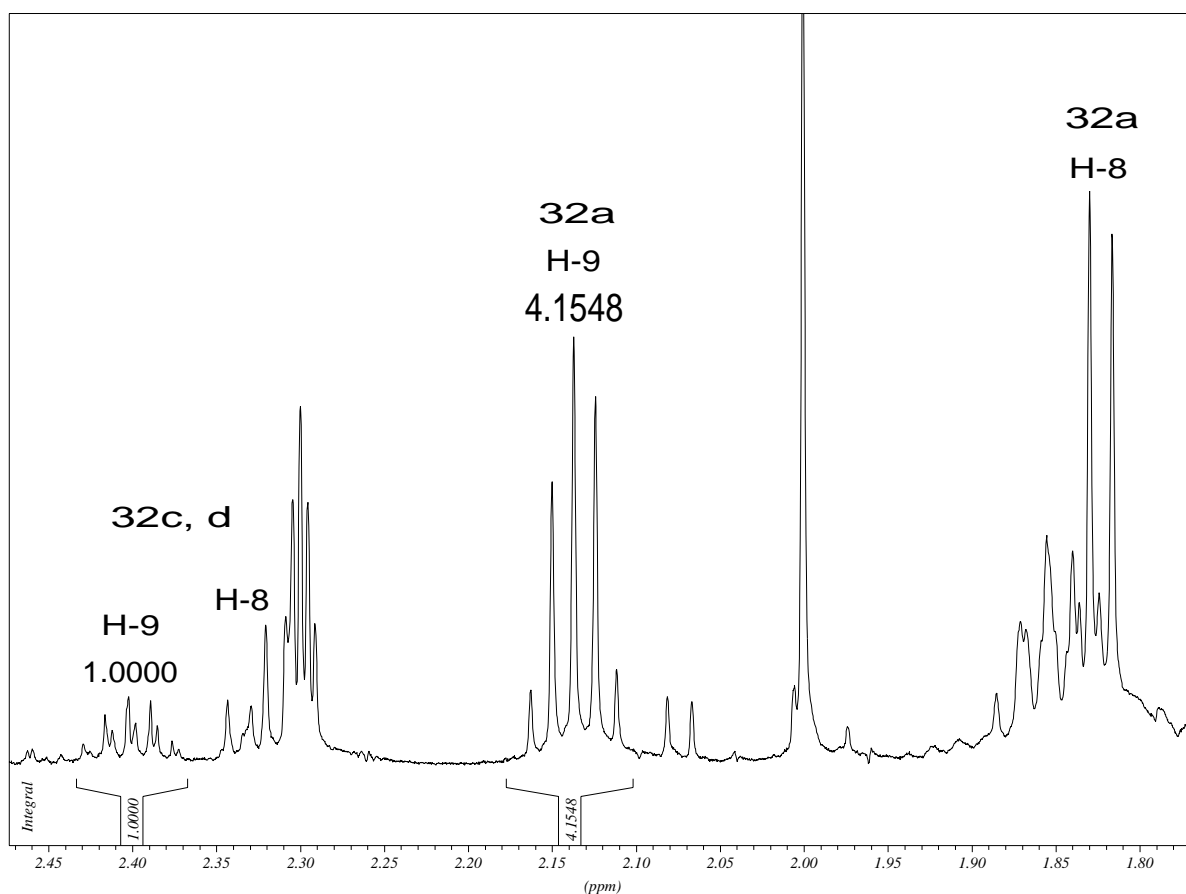
Diastereomerenpaar **32a/32b**: 47 % (Diastereomer **32b** nur in Spuren)

Diastereomerenpaar **32c/32d**: 8 % (Verhältnis **32c/32d** = 3:1)

**Abb. C-48:** Ergebnis der Cyclopropanierung von (*E*)-Crotonsäuremethylester mit Carbenkomplex **19**.

stabile Konformere der Verbindungen **32a**, **32c** und **32d** vorliegen. Dabei nimmt tendenziell die Signalverbreiterung mit steigender Temperatur ab. Aus diesem Grund wurden die bei 358 K aufgenommenen Spektren zur Interpretation ausgewählt. In diesen stellen die Kopplungskonstanten  $^3J_{\text{H-2H-3}}$  (**32a**: 3.63 Hz, **32c**: 3.89 Hz, **32d**: 3.77 Hz) und  $^3J_{\text{H-3H-4}}$  (**32c**:  $\approx 3.5$  Hz, **32d**:  $\approx 3.5$  Hz) die gemittelten Werte zweier Konformere ( $^4\text{H}_5$  und  $^5\text{H}_4$ ) dar.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind die Werte für die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome der Cyclopropanringe (**Tab. C-39**) ähnlich denen der Cyclopropanierungspro-



**Abb. C-49:** Ringprotonen des Cyclopropanes von **32a**, **32c** und **32d** mit den Werten der Integrale von H-9 bei 358 K. Lösemittel:  $d_8$ -Toluol.

	C-7	C-8	C-9
<b>32a</b>	72.4	34.2	27.3
<b>32c</b>	72.6*	33.0	27.5
<b>32d</b>	73.0*	32.7	27.6

**Tab. C-39:** Chemische Verschiebungen [ppm] der Kohlenstoffatome des Cyclopropanringes von **32a**, **32c** und **32d** im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Lösemittel:  $d_8$ -Toluol. \*: Werte bei Raumtemperatur, alle anderen bei 358 K.

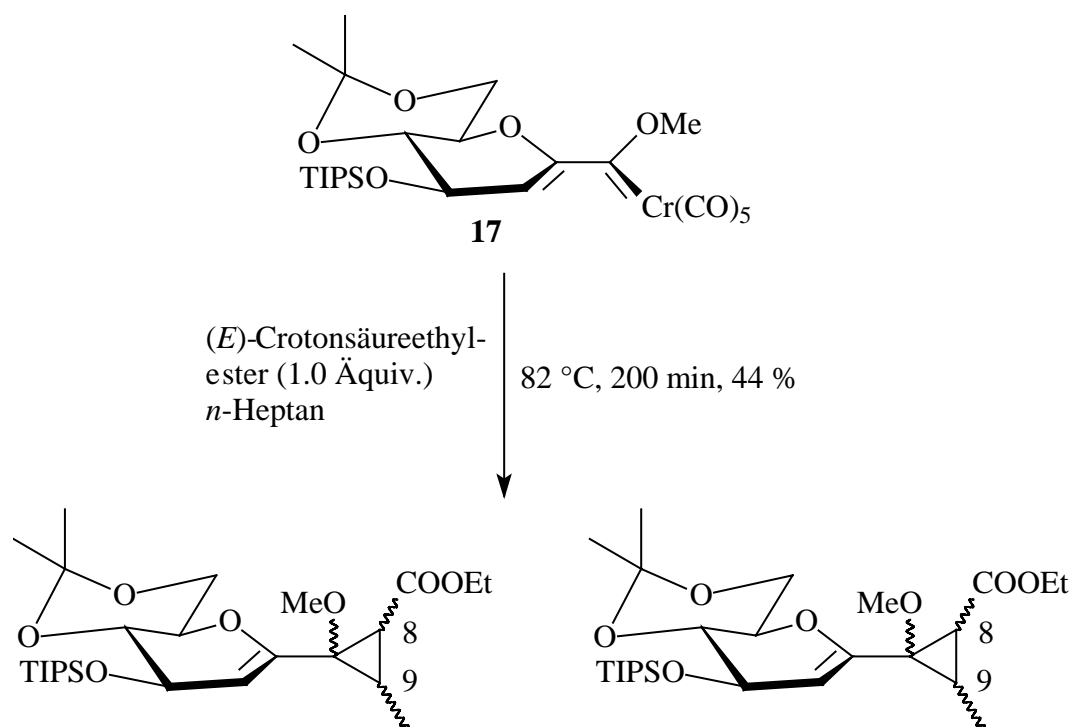
dukte von Carbenkomplex **16** und **17** mit (*E*)-Crotonsäuremethylester. Die Signallagen für die Kohlenstoffatome des Galactals sind in **Tab. C-40** zusammengefasst. Die Analogie zu den per-TIPS-geschützten Glucalen (**30a**, **30b**, **30c** und **30d**) besteht darin, dass das jeweilige dem Ringsauerstoffatom benachbarte Kohlenstoffatom C-5 im Gegensatz zur Reihe der 4,6-*O*-Isopropyliden-geschützten Verbindungen **31a**, **31b**, **31c** und **31d** stark entschirmt ist (81.3 ppm und 81.7 ppm). Die Signale für C-3 und C-4 können nicht eindeutig zugeordnet werden, da die Werte zu dicht beieinander liegen. Die sekundären Kohlenstoffatome C-6 kön-

	C-1	C-2	C-3/C-4	C-5	C-6
<b>32a</b>	150.7	105.3	69.4/68.2	81.3	63.1
<b>32c</b>	149.3*	103.5	69.9/67.8	81.7	63.1
<b>32d</b>	149.7*	103.5	69.5/68.3	81.7	63.2

**Tab. C-40:** Chemische Verschiebungen [ppm] der Kohlenstoffatome im Glycalbereich von Verbindung **32a**, **32c** und **32d**. Lösemittel:  $d_8$ -Toluen; \*: Werte bei Raumtemperatur, alle anderen bei 358 K.

nen über ein DEPT-135-Spektrums identifiziert werden; diese Atome sind auch hier die am stärksten abgeschirmten des Glycalgerüsts (chemische Verschiebungen: 63.1 ppm und 63.2 ppm).

### 3.3 Cyclopropanierung von (*E*)-Crotonsäureethylester mit Carbenkomplex **17**



**Abb. C-50:** Ergebnis der Cyclopropanierung von (*E*)-Crotonsäureethylester mit Carbenkomplex **17**.



Ein anderes Alken, das mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Glycal-Carbenkomplexen cyclopropaniert werden kann, ist (*E*)-Crotonsäureethylester (**Abb. C-50**). Aus dem Reaktionsgemisch kann ein Diastereomerenpaar mit einer Ausbeute von 44 % abgetrennt werden. Die einzelnen Diastereomere lassen sich mittels HPLC-Chromatographie trennen. Das Verhältnis **33a/33b** kann so auf 8,9:9,7 bestimmt werden. Dies entspricht Ausbeuten von 21 % an Verbindung **33a** und 23 % an Verbindung **33b**. Daneben kann ein drittes Isomer als Spur nachgewiesen werden.

Die Kopplungskonstanten der Protonen am Cyclopropanring (**33a**:  ${}^3J_{\text{H-8H-9}} = 6.90$  Hz,  ${}^3J_{\text{H-9H-10}} = 6.25$  Hz; **33b**:  ${}^3J_{\text{H-8H-9}} = 6.57$  Hz,  ${}^3J_{\text{H-9H-10}} = 6.41$  Hz) legen nahe, dass die (*E*)-konfigurierte Doppelbindung des Eduktes auch hier zum 8,9-*trans*-konfigurierten Cyclopropan führt. Die Kopplungskonstanten  ${}^3J_{\text{H-8H-9}}$  und  ${}^3J_{\text{H-9H-10}}$  des in Spuren nachgewiesenen Isomers betragen etwa 6.5 Hz. Eine weitere Untersuchung der relativen Stereochemie sowie die Bestimmung der absoluten Konfiguration an den drei neu gebildeten Stereozentren des Cyclopropanringes ist mit den vorliegenden spektroskopischen Ergebnissen nicht möglich.

Aufgeklärt werden kann jedoch die Konformation des Glycalringes: Eine Analyse der Kopplungskonstanten (**33a**:  ${}^3J_{\text{H-2H-3}} = 1,78$  Hz,  ${}^3J_{\text{H-3H-4}} = 5.40$  Hz,  ${}^4J_{\text{H-3H-5}} \approx 1.5$  Hz,  ${}^3J_{\text{H-5H-6a}} \approx 10$  Hz,  ${}^3J_{\text{H-5H-6e}} \approx 3$  Hz,  ${}^2J_{\text{H-6aH-6e}} \approx 10$  Hz; **33b**:  ${}^3J_{\text{H-2H-3}} = 2.14$  Hz,  ${}^3J_{\text{H-3H-4}} = 7.22$  Hz,  ${}^3J_{\text{H-4H-5}} = 10.15$  Hz,  ${}^3J_{\text{H-5H-6a}} = 10.10$  Hz,  ${}^3J_{\text{H-5H-6e}} = 6.64$  Hz,  ${}^2J_{\text{H-6aH-6e}} = 10.58$  Hz) spricht für die  ${}^4\text{H}_5$ -Konformationen, auch wenn im Fall von Verbindung **33a** eine  ${}^4J$ -Kopplung beobachtet werden kann. Auch die Kopplungskonstanten des in Spuren nachgewiesenen Isomers ( ${}^3J_{\text{H-2H-3}} = 2.08$  Hz,  ${}^3J_{\text{H-3H-4}} = 7.17$  Hz,  ${}^3J_{\text{H-4H-5}} = 10.66$  Hz) legen die  ${}^4\text{H}_5$ -Konformation nahe.

Die  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen alle erwarteten Signale. Die sekundären Kohlenstoffatome der Ethoxygruppen (**33a**: 60.5 ppm, **33b**: 60.5 ppm) können mittels DEPT-135-Spektroskopie von den Methoxygruppen (**33a**: 55.5 ppm, **33b**: 55.6 ppm) unterschieden werden. Die geringere Entschirmung der unmittelbar an den Cyclopropanring gebundenen Methoxygruppen im Vergleich zu den Methylengruppen der Esterfunktionen lassen sich auf die Cyclopropanierungen von (*E*)-Crotonsäuremethylester (**Kap. C-3.2**) übertragen. Die Werte für die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome des Cyclopropanringes entsprechen den bei den Cyclopropanierungen von (*E*)-Crotonsäuremethylester gefundenen. Die Zahlenwerte sind in **Tab. C-41** zu sehen.

	C-7	C-8	C-9
<b>33a</b>	70.5	34.0	25.3
<b>33b</b>	71.1	33.0	26.3

**Tab. C-41:** Chemische Verschiebungen [ppm] der Kohlenstoffatome des Cyclopropanringes von Verbindung **33a** und **33b**. Lösemittel:  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Dabei erscheint C-8 (**33a**: 34.0 ppm, **33b**: 33.0 ppm) bei tieferem Feld als C-9 (**33a**: 25.3 ppm, **33b**: 26.3 ppm). Das vinyliche Kohlenstoffatom mit dem Methoxysubstituenten

C-7 (**33a**: 70.5 ppm, **33b**: 71.1 ppm) ist wieder stark tieffeldverschoben. Die Zuordnung der Signale zu den Kohlenstoffatomen des Glycalringes ist **Tab. C-42** zu entnehmen.

	C-1	C-2	C-4	C-3/C-5	C-6
<b>33a</b>	148.7	107.2	73.1	70.0/68.4	61.8
<b>33b</b>	148.9	108.1	73.3	70.1/68.4	61.8

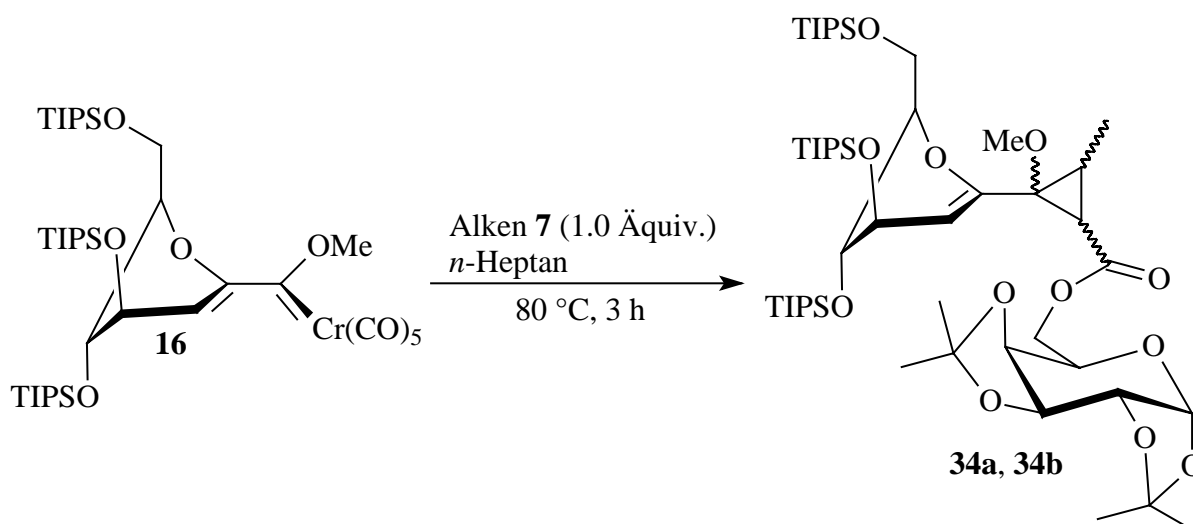
**Tab. C-42:** Chemische Verschiebungen [ppm] der Kohlenstoffatome im Glycalbereich von Verbindung **33a** und **33b**. Lösemittel: CDCl<sub>2</sub>.

Das Kohlenstoffatom C-4 konnte jeweils mit Hilfe von CH-COSY-Spektren identifiziert werden. Eine Unterscheidung zwischen C-3 und C-5 erwies sich jedoch als nicht möglich. Es zeigt sich, dass bei den 4,6-*O*-Isopropyliden-geschützten Verbindungen C-4 stärker entschirmt ist als C-5. Dieser Befund wurde bei der Zuordnung der Signale für Verbindung **31a-d** mit berücksichtigt.

Von beiden Diastereomeren liegen EI-Massenspektren mit Hochauflösung der Molekülion-*peaks* vor. Diese sind mit Intensitäten von 77.6 % (**33a**) und 66.5 % (**33b**) relativ zum Basis-*peak* (jeweils [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>] bei m/z = 455.3 amu) stark ausgeprägt. Die Spektren zeigen ein weitgehend identisches Fragmentierungsmuster, das vom Zerfall der Schutzgruppen bzw. der Retro-*Diels-Alder*-Reaktion geprägt ist.

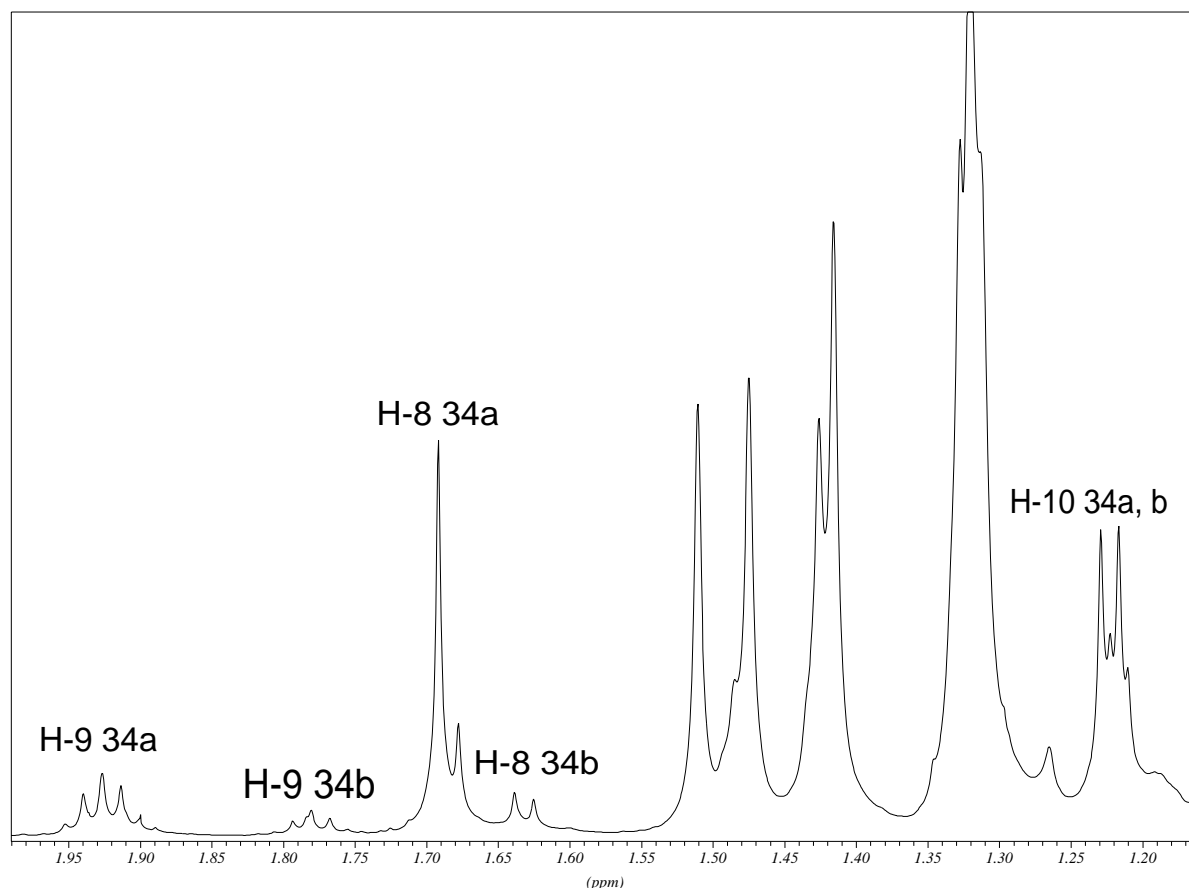
### 3.4 Cyclopropanierung von Alken 7

#### 3.4.1 Cyclopropanierung mit Carbenkomplex 16



**Abb. C-51:** Darstellung eines Disaccharids durch Cyclopropanierung von dem Crotonsäuregalactosylester **7** mit dem  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Glycal-Carbenkomplexes **16**.

Durch Cycloproanierung von Alken **7** mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Glycal-Carbenkomplexen können Cyclopropane dargestellt werden, die von zwei Zuckern substituiert sind und somit ein Disaccharid darstellen (**Abb. C-51**). Verbindung **34** lässt sich aus dem Reaktionsgemisch nicht sauber isolieren. **Abb. C-52** zeigt den typischen Bereich der Cyclopropan-Ringprotonen sowie die Signale von H-10.



**Abb. C-52:**  $^1\text{H}$ -Resonanzen der Cyclopropan-Ringprotonen und von H-10 in einer Produktfraktion, die Verbindung **34a** und **34b** enthält. Lösemittel:  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

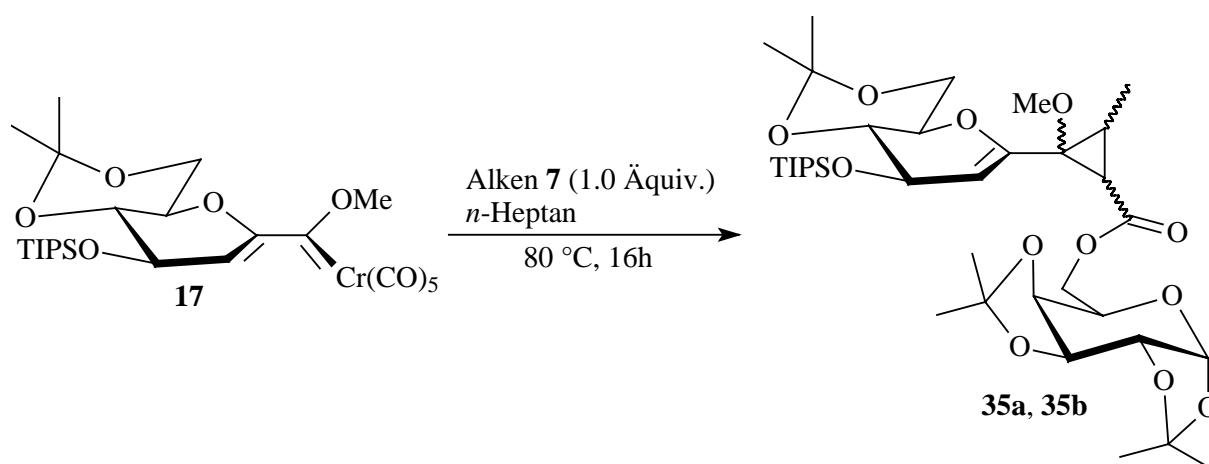
Man erkennt das typische Kopplungsmuster der 8,9-*trans*-substituierten Vinylcyclopropane (**34a**:  $^3J_{\text{H-8H-9}} = 7.02$  Hz,  $^3J_{\text{H-9H-10}} = 6.41$  Hz; **34b**:  $^3J_{\text{H-8H-9}} = 6.72$  Hz,  $^3J_{\text{H-9H-10}} = 6.11$  Hz). Die chemischen Verschiebungen sind in **Tab. C-43** aufgelistet.

	H-8	H-9	H-10
<b>34a</b>	1.68	1.93	1.22
<b>34b</b>	1.63	1.78	1.22

**Tab. C-43:** Chemische Verschiebungen [ppm] von H-8, H-9 und H-10 der bei der Reaktion von Carbenkomplex **16** mit dem Alken **7** entstehenden Cyclopropane. Lösemittel:  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

Das FAB-Massenspektrum der die Cyclopropane enthaltenden Produktfraktion zeigt als schwerstes detektiertes Fragment das Molekülion von Verbindung **34a** bzw. **34b** ( $m/z = 984.8$  amu; Intensität relativ zum Basispeak bei  $m/z = 385.3$  amu: 20.7 %). Des Weiteren beobachtet man Fragmentierungen und Abspaltungen der TIPS-Schutzgruppen. Der Basispeak bei  $m/z = 385.3$  amu lässt sich durch eine Retro-Diels-Alder-Reaktion mit anschließender Abspaltung eines Protons vom entstehenden Dienophil-Fragment erklären.

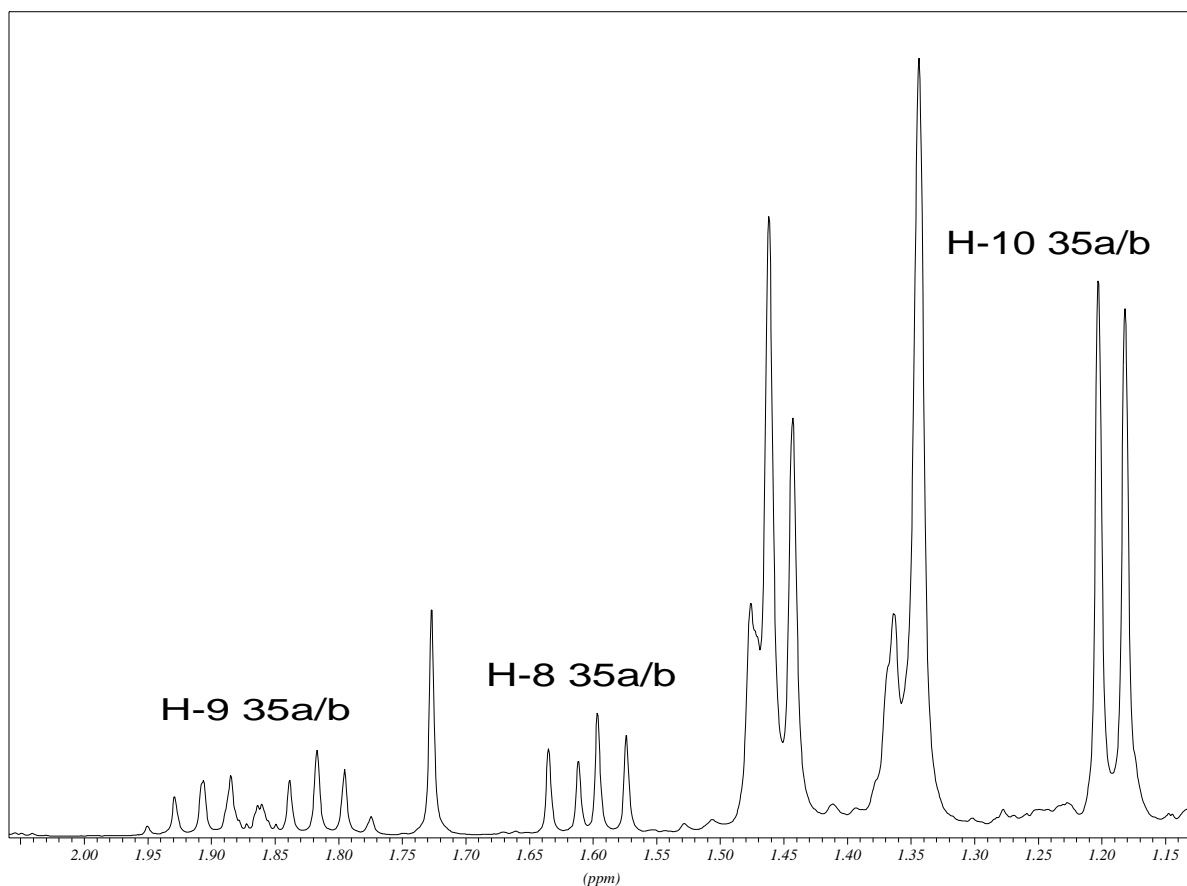
### 3.4.2 Cyclopropanierung mit Carbenkomplex **17**



**Abb. C-53:** Cyclopropanierung von Alken **7** mit Carbenkomplex **17** zu einem di-zuckersubstituierten Cyclopropan.

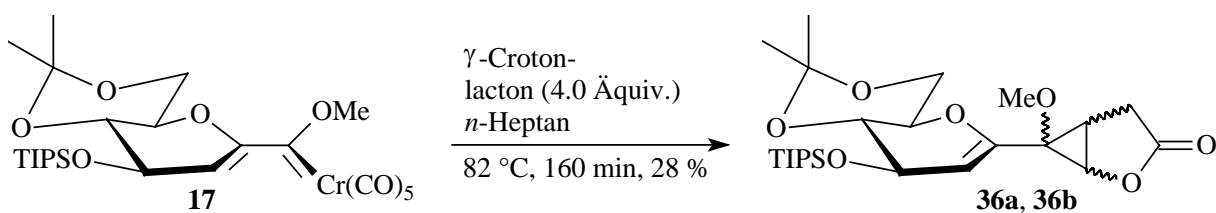
Auch bei der Cyclopropanierung von Alken **7** mit Carbenkomplex **17** kann durch säulenchromatographische Auftrennung des Reaktionsgemisches eine Fraktion gewonnen werden, die Cyclopropane enthält (**Abb. C-53**). Die Kopplungskonstanten der beiden dabei gefundenen Diastereomere von Verbindung **35** (**35a**:  $^3J_{\text{H-8H-9}} = 6.79$  Hz,  $^3J_{\text{H-9H-10}} \approx 6.5$  Hz; **35b**:  $^3J_{\text{H-8H-9}} = 7.16$  Hz,  $^3J_{\text{H-9H-10}} \approx 6.5$  Hz) zeigen, dass es sich auch hierbei um 8,9-*trans*-substituierte Cyclopropane handelt. Der Bereich der  $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen der Protonen H-8, H-9 und H-10 ist in **Abb. C-54** gezeigt. Da es sich als nicht möglich erwies, die entstehenden Cyclopropane säulenchromatographisch in reiner Form abzutrennen, können keine Aussagen über die Ausbeute an Cyclopropanen oder die Zusammensetzung des Produktgemisches getroffen werden.

Das FAB-Massenspektrum der die Cyclopropane enthaltenden Fraktion zeigt den Molekülionpeak der Verbindungen **35a/35b** bei  $m/z = 712.5$  amu mit einer Intensität von 2.6 % relativ zum Basispeak. Der Basispeak befindet sich bei  $m/z = 329.1$  amu und entspricht damit formal einem  $[\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{O}_7]^+$ -Ion. Ansonsten zeigt das Massenspektrum die charakteristische Abspaltung bzw. Fragmentierung der Schutzgruppen.



**Abb. C-54**  $^1\text{H}$ -Resonanzen der Cyclopropan-Ringprotonen und von H-10 in einer Produktfraktion, die Verbindung **35a** und **35b** enthält. Lösemittel:  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

### 3.5 Cyclopropanierung von $\gamma$ -Crotonolacton mit Carbenkomplex **17**



**Abb. C-55:** Cyclopropanierung von  $\gamma$ -Crotonolacton mit Carbenkomplex **17**.

Als weiteres Edukt wurde  $\gamma$ -Crotonolacton für die Cyclopropanierung eingesetzt (**Abb. C-55**). Mit 5 % kann eine Fraktion aufgefangen und charakterisiert werden, die zwei diastereomere Vinylcyclopropane im Verhältnis **36a/36b** = 19:8 enthält. Da es sich bei dem eingesetzten Alken um eine cyclische, (*Z*)-konfigurierte Verbindung handelt, sollten bei der Cyclopropanierung die 8,9-*cis*-konfigurierten Isomere entstehen. Die Zuordnungen der

Signale des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums erfolgte mit Hilfe eines HH-COSY-Spektrums. **Tab. C-44** zeigt das Kopplungsmuster der Protonen des Cyclopropanringes.

	$^3J_{\text{H-8H-9}}$	$^3J_{\text{H-9cisH-10}}$	$^3J_{\text{H-9transH-10}}$
<b>36a</b>	6.97	4.60	2.26
<b>36b</b>	6.97	5.15	1.42

**Tab. C-44:** Kopplungen [Hz] der Protonen des Cyclopropanringes von Verbindung **36a** und **36b**. Lösemittel:  $\text{CDCl}_3$ .

Man sieht, dass die Werte denen von Verbindung **30** bis **35** mit jeweils 6.97 Hz für **36a** und **36b** sehr ähnlich sind. Dies ist wohl eine Folge der erhöhten Ringspannung in dem kondensierten bicyclischen System. Die *cis*-Kopplungen von H-9 zu den diastereotopen Protonen H-10 und H-10' sind mit 4.60 Hz und 5.15 Hz größer als die *trans*-Kopplungen mit 2.26 Hz und 1.42 Hz. Eine weitere Analyse der relativen und absoluten Stereochemie am Cyclopropanring ist an Hand der vorliegenden spektroskopischen Befunde nicht möglich.

Die Kopplungskonstanten entlang des Glycalringes zeigen, dass dieser in der  $^4\text{H}_5$ -Konformation vorliegt (**Tab. C-45**).

	$^3J_{\text{H-2H-3}}$	$^3J_{\text{H-3H-4}}$	$^3J_{\text{H-4H-5}}$	$^3J_{\text{H-5H-6a}}$	$^3J_{\text{H-5H-6e}}$	$^2J_{\text{H-6aH-6e}}$
<b>36a</b>	2.12	$\approx 10$	10.33	10.40	5.58	10.76
<b>36b</b>	2.54	$\approx 10$	10.15	10.10	5.47	10.23

**Tab. C-45:** Kopplungskonstanten [Hz] des Glycal-Strukturelementes von Verbindung **36a** und **36b**. Lösemittel:  $\text{CDCl}_3$ .

Zu erkennen ist dies vor allem am Fehlen von Fernkopplungen. Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome der Cyclopropanringe (**Tab. C-46**) unterscheiden sich von denen der Cyclopropane **30** bis **35**.

	C-7	C-8	C-9	C-10
<b>36a</b>	65.0	29.2	31.5	65.6
<b>36b</b>	65.3	30.3	30.6	65.6

**Tab. C-46:** Chemische Verschiebungen [ppm] der Kohlenstoffatome der Cyclopropanringe und der Methylengruppen C-10. Lösemittel:  $\text{CDCl}_3$

Die quartären Kohlenstoffatome C-7 erscheinen hier noch unterhalb von 70 ppm bei 65.0 ppm (**36a**) und 65.3 ppm (**36b**). Dies ist auf die elektronenziehende Wirkung des Ring-

sauerstoffatoms auf die Methylengruppe C-10 und die damit leicht verringerte Elektronendichte für C-8 zurückzuführen. Die Signale der Kohlenstoffatome des Glycalringes sind in **Tab. C-47** aufgelistet.

	C-1	C-2	C-4	C-3/C-5	C-6
<b>33a</b>	148.7	107.2	73.1	70.0/68.4	61.8
<b>33b</b>	148.9	108.1	73.3	70.1/68.4	61.8

**Tab. C-47:** Chemische Verschiebungen [ppm] der Kohlenstoffatome im Glycalbereich von Verbindung **36a** und **36b**. Lösemittel: CDCl<sub>2</sub>.

Sie liegen im für 4,6-*O*-Isopropyliden-geschützte Verbindungen typischen Bereich. Die Signale der Kohlenstoffatome C-4 sind wieder bei tiefstem (**36a**: 73.1 ppm; **36b**: 73.3 ppm), die der sekundären Kohlenstoffatome C-6 bei höchstem Feld (**36a**: 61.8 ppm; **36b**: 61.8 ppm) zu sehen.

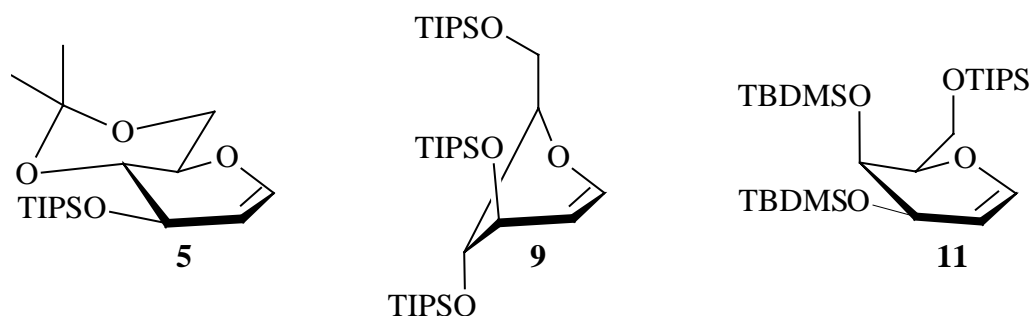
Von dem oben beschriebenen Diastereomerenpaar liegt eine EI-massenspektrometrische Untersuchung mit Hochauflösung des Molekülionpeaks bei  $m/z = 468.3$  amu (Intensität: 5.4 % relativ zum Molekülionpeak) vor. Neben Molekülionpeak und Basispeak ( $m/z = 425.3$  amu,  $M^+ - C_3H_7$ ) sind nur die Peaks bei  $m/z = 453.3$  amu ( $[M^+ - CH_3]$ , 19 %) und  $m/z = 439.3$  amu ( $[M^+ - C_2H_7]$ , 12.3 %) auf Fragmentierungen der Cyclopropane zurückzuführen.

## D. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

### 1. Darstellung der Carbenkomplexe

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Weg zur Darstellung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Glycal-Carbenkomplexen beschrieben. Demnach versieht man zunächst den zu Grunde liegenden Zucker mit geeigneten Schutzgruppen, deprotoniert mit *t*-BuLi am Kohlenstoffatom C-1 und stannylt das entstehende Anion mit  $(n\text{-Bu})_3\text{SnCl}$ . Die stabilen, gut lagerbaren Stannane können mit *n*-BuLi ummetalliert und dann gemäß der *Fischer*-Route (Umsetzung der lithiumorganischen Verbindung mit  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und abschließende Methylierung des Acylchromates mit  $\text{Me}_3\text{OBF}_4$ ) zum entsprechenden Carbenkomplex umgesetzt werden.

Als kritischen Schritt in dieser Reaktionssequenz stellte sich die Deprotonierung mit *t*-BuLi heraus, da hierbei nur wenige Schutzgruppen toleriert wurden. Allgemein lässt sich sagen, dass das 4,6-*O*-Isopropylidenacetal, die Triisopropylsilylgruppe sowie die *t*-Butyldimethylsilyl-Gruppe in 3- und 4-Position im verwendeten stark basischen Medium stabil sind. Die drei in dieser Arbeit beschriebenen vollständig geschützten und zur Stannylierung verwendeten Glycale sind in **Abb. D-1** gezeigt.



**Abb. D-1:** Vollständig geschützte Glycale, die in dieser Arbeit als Edukt zur Stannylierung eingesetzt wurden.

Zum 4,6-*O*-Isopropylidenacetal-Schützen kann entweder  $\alpha$ -*D*-Glucose oder *D*-Glucal als Startmaterial verwendet werden. Ausgehend von  $\alpha$ -*D*-Glucose wird zunächst der peracetylgeschützte Zucker in das C-1 Thiophenolderivat überführt. Schutzgruppenwechsel zum Isopropylidenacetal, reduktive Eliminierung von Thiophenol mit  $\text{C}_8\text{K}$  und Vervollständigung des Schützens mit TIPSCl ergibt schließlich Verbindung **5**. *D*-Glucal liefert bei Umsetzung mit 2,2-Dimethoxypropan in Gegenwart von *p*-Toluensulfonsäure in DMF oder in Gegenwart von DDQ in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Lösemittel ebenfalls das 4,6-*O*-Isopropyliden-geschützte Derivat.

Zur Silylierung können entweder die jeweiligen Silyltriflate oder die Silylchloride eingesetzt werden. Um dabei eine Oligomerisierung der säureempfindlichen Glycale zu vermeiden, wird eine Hilfsbase hinzugesetzt. Standard sind die Verwendung entweder von 2,6-Lutidin



und Silyltriflat oder Imidazol und Silylchlorid. Beide Silylierungsreagenzien liefern ähnliche Ausbeuten, wobei die Reaktion der Triflate mildere Bedingungen erlaubt und schneller verläuft. In **Tab. D-1** sind die Ausbeuten über alle Stufen der drei beschriebenen, zu Verbindung **5** führenden Reaktionswege miteinander verglichen.

	<b>A</b>	<b>b</b>	<b>c</b>
Ausbeute	44 %	36 %	40 %

**Tab. D-1:** Gesamtausbeuten an **5** über drei verschiedene Reaktionswege: **a:** Acetyl-Schützen, C-1-Thiophenol-derivatisierung, Entschützen, Isopropyliden-Schützen, reduktive Eliminierung mit C<sub>8</sub>K und Umsetzung mit TIPSCl. Ausgangssubstanz:  $\alpha$ -D-Glucose. **b:** Isopropyliden-Schützen von D-Glucal mit 2,2-Dimethoxypropan in Gegenwart von *p*-Toluensulfonsäure und anschließende Silylierung mit TIPSOTf. **c:** Isopropyliden-Schützen von D-Glucal mit 2,2-Dimethoxypropan in Gegenwart von DDQ und anschließende Silylierung mit TIPSOTf.

Die drei Reaktionswege liefern ähnliche Ausbeuten, wobei die Synthese nach Variante **a** drei Stufen mehr erfordert als die Synthesen nach Variante **b** oder **c**. Deswegen sollte den Synthesen ausgehend von D-Glucal der Vorzug gewährt werden.

Die Stannylierungen von Verbindung **5**, **9** und **11** durch Deprotonierung mit 4.5 Äquiv. *t*-BuLi und anschließendes Abfangen des Anions mit 3.0 Äquiv. (*n*-Bu)<sub>3</sub>SnCl gelingt für alle drei Verbindungen mit guten Ausbeuten (**12**: 78 %, **13**: 89 % und **15**: 76 %). Darüber hinaus ist es möglich, die TIPS-Gruppen von Verbindung **12** mit TBAF abzuspalten und die frei werdenden Hydroxyfunktionen als Nucleophil mit Reagenzien wie Methyljodid umzusetzen. Auf diese Art und Weise kann als viertes Stannan Verbindung **14** mit einer Ausbeute von 56 % über beide Reaktionsschritte gewonnen werden.

Nach Transmetallierung mit *n*-BuLi lassen sich die Stannane gemäß der *Fischer*-Route in  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbenkomplexe überführen. Die dabei erzielten Ausbeuten zeigt **Tab. D-2**.

	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>
Ausbeute	70 %	61 %	37 %	70 %

**Tab. D-2:** Ausbeuten bei der Synthese von Carbenkomplexen ausgehend von den Stannanen **12**, **13**, **14** und **15** über die *Fischer*-Route.

Aus stereochemischer Sicht ist die Analyse der Konformation von Glycalen in Lösung interessant. **Abb. D-2** zeigt die beiden Möglichkeiten, die <sup>4</sup>H<sub>5</sub>-Konformation und die <sup>5</sup>H<sub>4</sub>-Konformation. Eine Analyse der von den Torsionswinkeln der Protonen gemäß der *Karplus*-Kurve (**Abb. C-6**) abhängigen Kopplungskonstanten entlang des Glycalringes gibt darüber Aufschluss. Es stellt sich heraus, dass alle 4,6-*O*-Isopropyliden-geschützten D-Glucalderivate

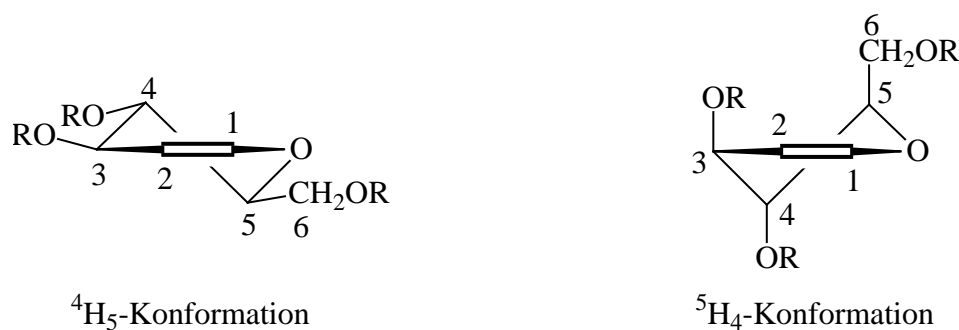


Abb. D-2:  ${}^4H_5$ - und  ${}^5H_4$ -Konformation von Glycalen.

(**5**, **8**, **13** und **17**) in Lösung bei Raumtemperatur in der  ${}^4H_5$ -Konformation, die persilylierten *D*-Glucalderivate **9**, **12** und **16** hingegen in der  ${}^5H_4$ -Konformation vorliegen. Die Stabilität der Konformation hängt dabei von zwei Faktoren ab, einmal von den sterischen Gegebenheiten und zum anderen vom sogenannten vinylogenen anomeren Effekt, der von elektropositiven Substituenten wie Silicium am Sauerstoffatom an C-3 ausgelöst werden und die  ${}^5H_4$ -Konformation stabilisieren kann.

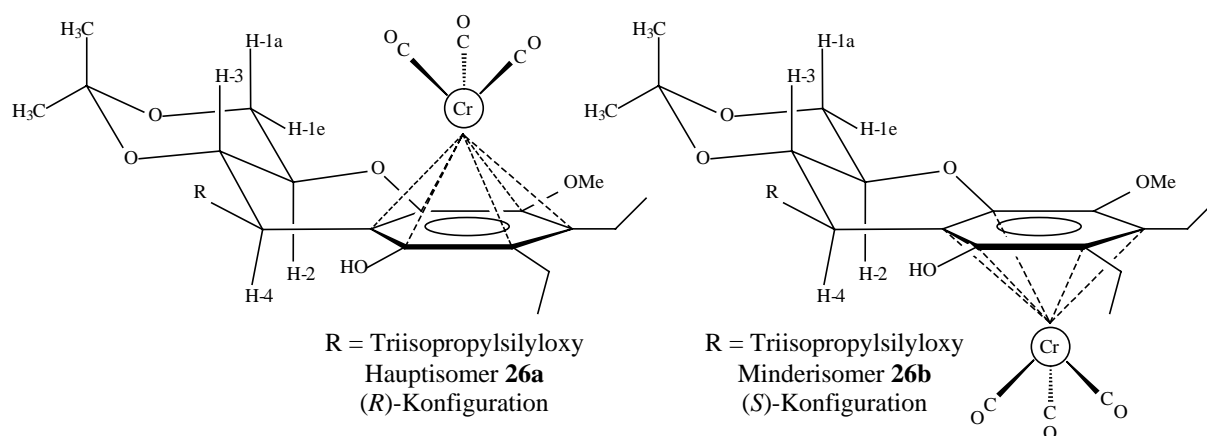
Etwas komplizierter ist die Sachlage bei den Galactalderivaten: Da sich hier alle drei Ringsubstituenten auf derselben Seite befinden, kommt es bei jeder möglichen Konformation zu sterischen Wechselwirkungen. Keines der Galactalderivate liegt in Lösung bei Raumtemperatur in einer stabilen Konformation vor. Bei hinreichend hohen Temperaturen findet man im  ${}^1H$ -NMR-Spektrum jeweils den gemittelten Signalsatz zweier schnell invertierender Konformere. Bei hinreichend tiefen Temperaturen frieren beide Konformere ein und ein doppelter Signalsatz ist zu sehen (Stannan **15**) oder es wird nur ein stabiles Konformer beobachtet (Carbenkomplex **19**). Eine Untersuchung der Kopplungskonstanten für die stabile Tieftemperaturform von **19** lässt auf die  ${}^4H_5$ -Konformation schließen.

Die Palette an  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Glycal-Carbenkomplexen kann noch beträchtlich erweitert werden. Zum einen ist es möglich die oben beschriebenen Strategien zur Persilylierung und zum 4,6-*O*-Isopropyliden-Schützen auf die anderen beiden Glycale, das Allal und das Gulal, zu übertragen. Ebenso ist es möglich, das mit TBAF entschützte Stannan mit anderen Kohlenstoffelektrophilen als Methyljodid umzusetzen. Auf diese Weise kann die Auswahl an Schutzgruppen noch beträchtlich erweitert werden.

## 2. Benzanellierung

Ziel der Arbeiten auf dem Gebiet Benzanellierung von Glycal-Carbenkomplexen war es zu klären, ob eine diastereoselektive Reaktionsführung möglich ist. Das dabei betrachtete Stereoelement ist die chirale Ebene des bei dieser Reaktion entstehenden Aromaten. Je nachdem, auf

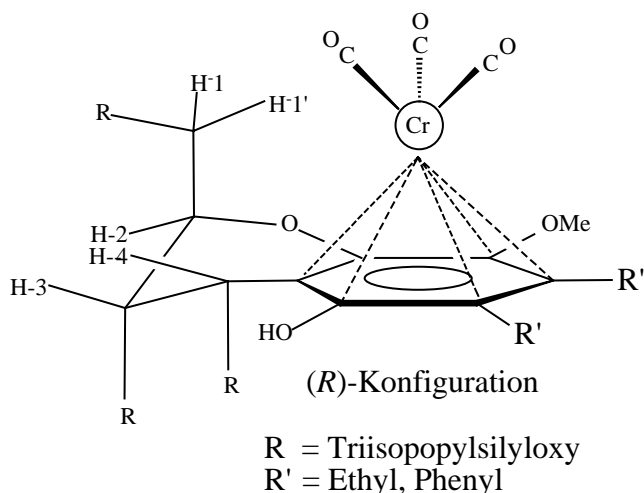
welcher Seite des Ringes sich das Tricarbonylchrom(0)-Fragment befindet, können zwei verschiedene Diastereomere entstehen. So kann Verbindung **26** in den beiden in **Abb. D-3** gezeigten Formen vorliegen.



**Abb. D-3:** Verbindung **26** als Beispiel für ein Diastereomerenpaar hinsichtlich der Orientierung des Tricarbonylchrom(0)-Restes relativ zur chiralen Ebene eines unsymmetrisch substituierten Hydrochinonringes.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei Reaktionssysteme vorgestellt, bei denen das Metallfragment nach beendeter Reaktion an den aromatischen Ring des entstehenden polyoxygenierten Chroman-Bicyclus' komplexiert bleibt. Bei der Benzanellierung von Carbenkomplex **17** mit 3-Hexin entstehen die beiden in **Abb. D-3** gezeigten Diastereomere mit einer Gesamtausbeute von 33 % in einem Verhältnis von 3:1 zugunsten des Diastereomers **26a**. Bei Benzanellierung von Carbenkomplex **16** mit 3-Hexin oder Tolan entsteht sogar jeweils nur ein Diastereomer des Tricarbonylchrom(0)-komplexierten Chromans. Für die Anellierung mit 3-Hexin beträgt die Ausbeute 39 %, für die Anellierung mit Tolan 46 %. Bei allen Reaktionen kann auch der dekomplexierte Ligand vom Reaktionsgemisch abgetrennt werden.

Die Anisotropie des Metallfragmentes bewirkt für Protonen in dessen räumlicher Nähe eine Tieffeldverschiebung in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. So kann ein Vergleich der chemischen Verschiebungen Glycalprotonen zwischen freiem Ligand und Tricarbonylchrom(0)-Komplex Aufschluss darüber geben, auf welcher Seite der chiralen Ebene sich das Metallatom befindet. Das Ergebnis für die Benzanellierung von Carbenkomplex **17** mit 3-Hexin ist in **Abb. D-3**, das für die Benzanellierung von Carbenkomplex **16** mit 3-Hexin bzw. Tolan in **Abb. D-4** gezeigt. Als Ergebnis kann gesagt werden, dass bei allen Benzanellierungen unter den am Hydrochinonring komplexierten Produkte stets das (*R*)-Isomer überwiegt oder dieses gar als einziges Isomer gewonnen werden kann: Der Diastereomerenüberschuss für das Paar **26a/26b** beträgt 50 %, bei den Anellierungen von Carbenkomplex **16** findet man nur ein Diastereomer. Dennoch ist ein diastereoselektiver Verlauf der Reaktion nicht eindeutig nachweisbar, da die Ausbeute an Tricarbonylchrom(0)-Komplexen in keinem Fall 46 % übersteigt und jeweils



**Abb. D-4:** Bei der Benzanellierung von Carbenkomplex **16** mit 3-Hexin bzw. Tolan entstehender Tricarbonylchrom(0)-Komplex.

auch ein beträchtlicher Anteil an dekomplexierter Verbindung im Reaktionsgemisch gefunden wird. Somit kann nicht nachvollzogen werden, in welchem Verhältnis die Diastereomere bei den primär entstehenden Metallkomplexen gebildet werden.

Auffällig ist, dass sich bei allen komplexierten Verbindungen das Metallfragment auf der von den Schutzgruppen des Zuckerringes sterisch stärker abgeschirmten Seite befindet. Einzige Ausnahme ist Verbindung **26b**, die beim Übergang von den voluminösen TIPS-Schutzgruppen von Carbenkomplex **16** zum sterisch weniger anspruchsvollen 4,6-*O*-Isopropylidenacetal von Carbenkomplex **17** bei der Umsetzung mit 3-Hexin als Minderisomer gebildet wird. Es liegt also nahe, dass durch eine dirigierende Wirkung der Stereozentren des Zuckerringes bei der Benzanellierung ein Diastereomer bevorzugt wird. Die Strukturen von Carbenkomplex **17** und von dem bei der Benzanellierung mit 3-Hexin (**Abb. D-5**) als Hauptisomer entstehenden Komplex **26a** konnten durch Röntgenstrukturuntersuchung an Einkristallen bestätigt werden. Mechanistisch betrachtet ist der initiiierende Schritt der Benzanellierung die Abspaltung eines *cis*-ständigen Carbonylliganden und Besetzung der frei werdenden Koordinationsstelle durch das Alkin. Führt man diese Reaktionsschritte mit dem von den voluminösen Schutzgruppen am wenigsten abgeschirmten Carbonylliganden durch, so ergibt die anschließende Alkininsertion den  $\sigma,\pi$ -Allyl- bzw. Vinylcarbenkomplex, bei dem sich sowohl das Metallatom als auch die Schutzgruppen des Zuckergerüsts auf derselben Seite der chiralen Ebene des entstehenden aromatischen Ringes befinden. Vorausgesetzt, dass zwischen Alkininsertion und Cyclisierung keine Inversion der Konfiguration mehr stattfindet, kann die Alkininsertion als der stereodifferenzierende Schritt angesehen werden.

Bei der Benzanellierung von Carbenkomplex **16** mit Tolan findet eine Umkoordination des Organometallfragmentes gemäß **Abb. D-6** statt. Dieses unerwartete Ergebnis ergänzt die in dieser Arbeit vorgestellten Benzanellierungsprodukte um den Tricarbonylchrom(0)-Komplex

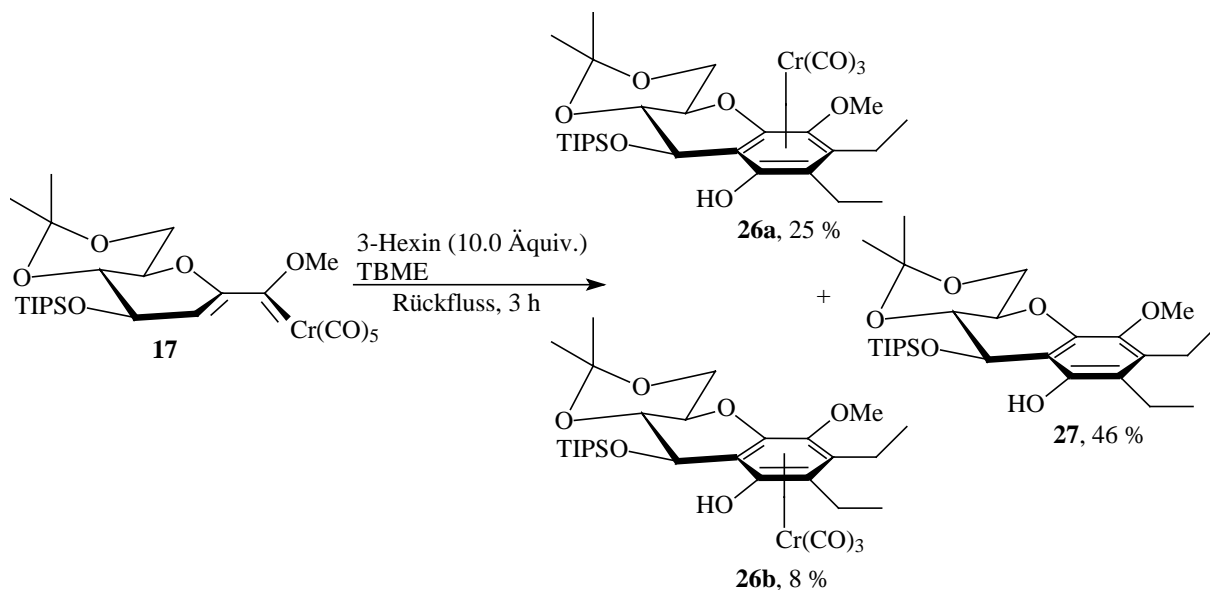


Abb. D-5: Benzanellierung von Carbenkomplex **17** mit 3-Hexin.

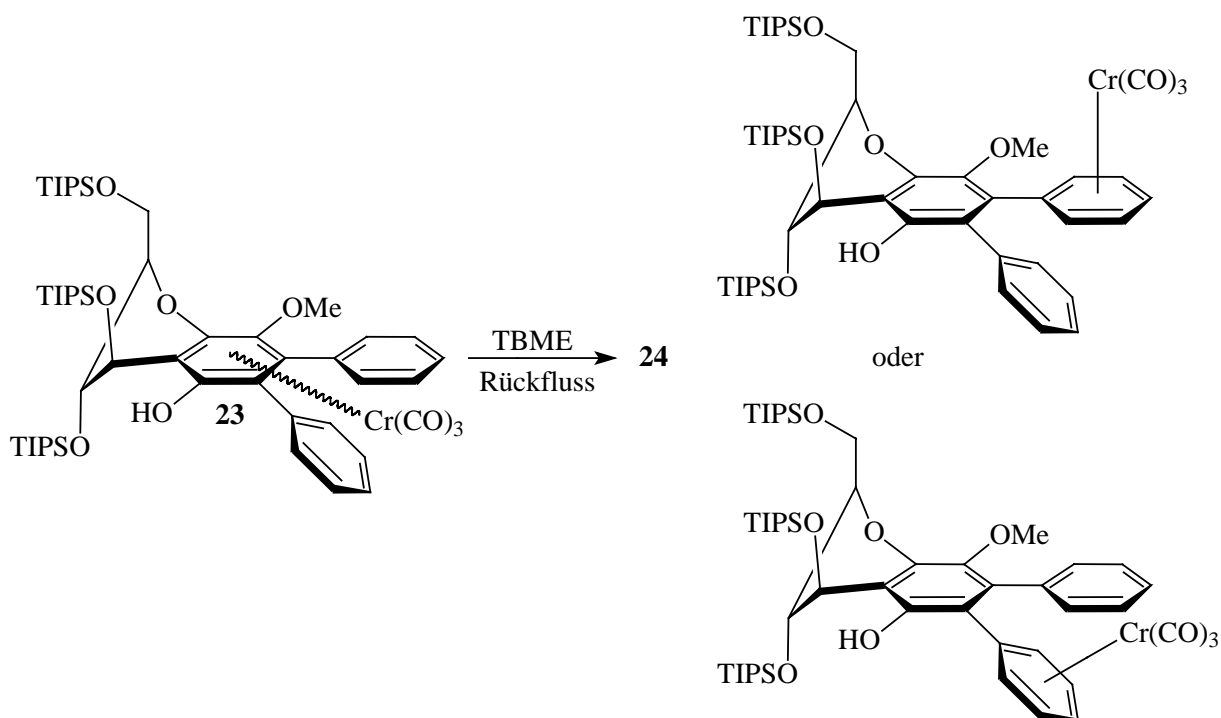


Abb. D-6: Haptotrope Wanderung bei der Benzanellierung von Carbenkomplex **16** mit Tolan.

**24**. Dieser liegt mit einem Anteil von 13 % (neben 46 % an nicht umkoordiniertem Komplex **23**) im Reaktionsgemisch vor. Somit lassen sich bei der Benzanellierung von Carbenkomplex **16** mit Tolan insgesamt 59 % an Produkten gewinnen, bei denen das Tricarbonylchrom(0)-Fragmentes im Molekül erhalten bleibt. Die durchgeführten Untersuchungen lassen jedoch keine Aussagen darüber zu, welche der beiden möglichen primär entstehenden Komplexe an

der Umkoordination beteiligt sind. Auch kann nicht gesagt werden, welcher der beiden Phenylringe nach beendeter Umkoordination das Organometallfragment trägt. Ebenfalls nicht geklärt werden konnte die Frage, ob die Umkoordination durch eine intramolekulare haptotrope Wanderung oder durch eine intermolekulare Sequenz aus Dekomplexierung/Rekomplexierung geschieht

### 3. Cyclopropanierung

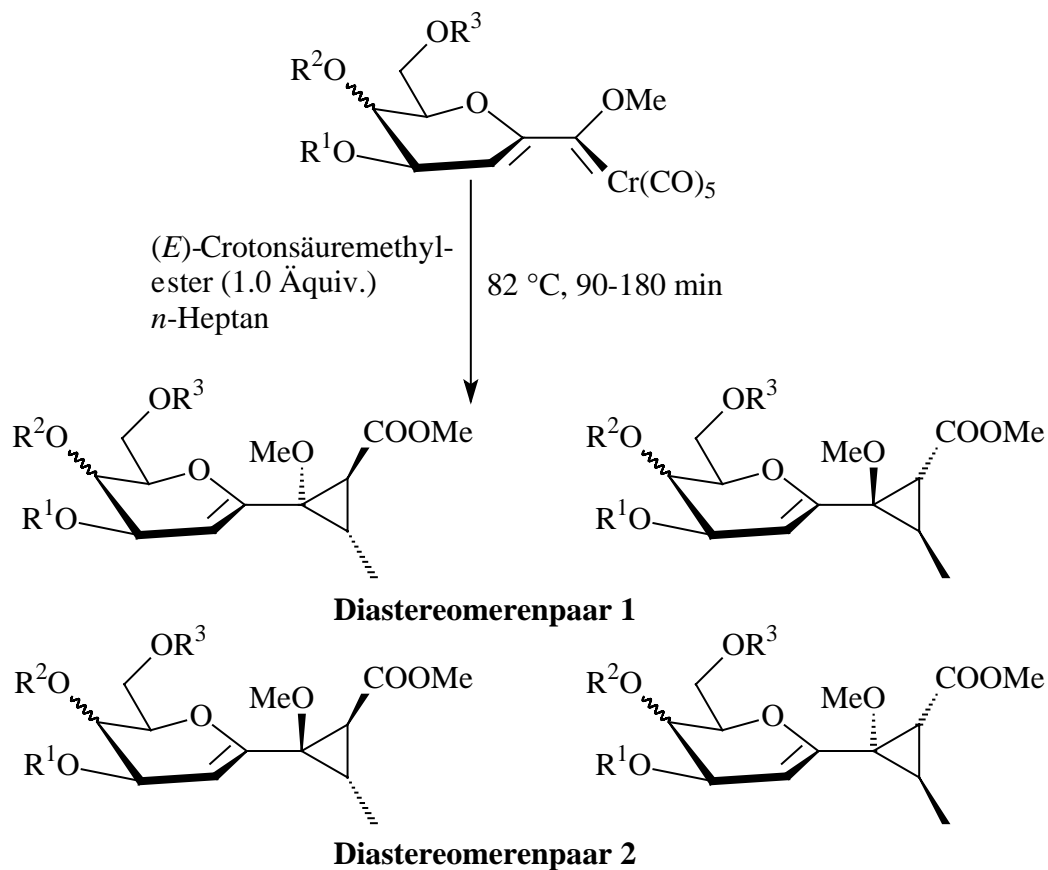
Die *D*-Glucal-Carbenkomplexe **16** und **17** sowie der *D*-Galactal-Carbenkomplex **19** können zur Cyclopropanierung von elektronenarmen Alkenen verwendet werden. Maleinsäure und Fumarsäure erweisen sich dabei als ungeeignet, wohingegen mit (*E*)-Crotonsäureestern gute Ergebnisse erzielt werden. Bei dieser Reaktion kommt es zur Ausbildung von drei neuen Stereozentren. Somit sind theoretisch  $2^3 = 8$  diastereomere Produkte denkbar. Da die zur Cyclopropanierung verwendeten (*E*)-konfigurierten Crotonsäureester selektiv zu 8,9-*trans*-konfigurierten Cyclopropanen reagieren, halbiert sich die Anzahl der auffindbaren Stereoisomere auf vier. In **Abb. D-7** sind die bei dieser Reaktion entstehenden Diastereomere dargestellt.

Nach säulenchromatographischer Auftrennung der Reaktionsgemische können für alle verwendeten Carbenkomplexe zwei Paare von je zwei Diastereomeren (**a/b** und **c/d**) aufgefangen werden. Die Stereoselektivitäten bei der Cyclopropanierung mit Carbenkomplex **16** und **17** sind ähnlich. Die Verteilung innerhalb der beiden Paare ist annähernd gleich, das Verhältnis in dem die Paare **a/b** und **c/d** gebildet werden, unterscheidet sich jedoch geringfügig. Für Carbenkomplex **16** findet man  $(\mathbf{30a}, \mathbf{30b})/(\mathbf{30c}, \mathbf{30d}) = 44:16$ , für Carbenkomplex **17** ist das Verhältnis  $(\mathbf{31a}, \mathbf{31b})/(\mathbf{31c}, \mathbf{31d}) = 63:13$ . Die größte Diastereoselektivität wird bei der Cyclopropanierung mit Carbenkomplex **19** gefunden. Das Paar **32a/32b** fällt hier mit einer Ausbeute von 47 % an und besteht fast ausschließlich aus Verbindung **32a**. Das Verhältnis  $(\mathbf{32a}, \mathbf{32b})/(\mathbf{32c}, \mathbf{32d})$  beträgt 47:8 und liegt somit zwischen den für Carbenkomplex **16** und **17** gefundenen Werten.

Eine weitere Analyse der absoluten und relativen Stereochemie der Cyclopropanringe ist nicht möglich. Eine Reihe von NOESY-Spektren der Cyclopropane zeigt, dass in diesen Molekülen keine NOEs zu beobachten sind.

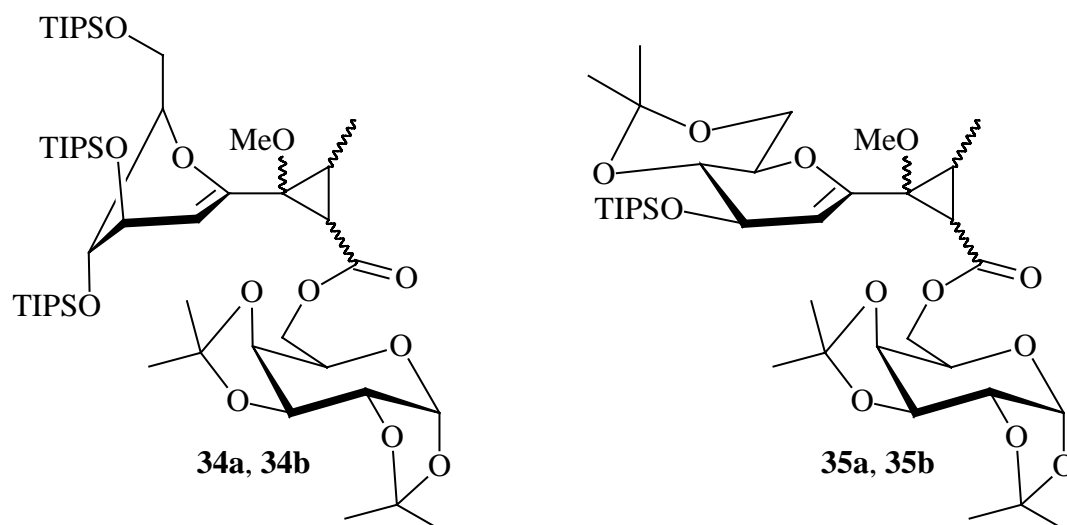
Des Weiteren können durch Cyclopropanierung von (*E*)-Crotonsäure(1,2-3,4-di-*O*-isopropylidengalactosyl)ester mit den Carbenkomplexen **16** und **17** Disaccharide dargestellt werden (**Abb. D-8**). Diese können zwar nicht sauber in Substanz isoliert werden, die Produktfraktionen der Cyclopropane zeigen jedoch im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum trotzdem die für diese Verbindungsklasse typischen chemischen Verschiebungen und Aufspaltungsmuster. Auch die Molekülionpeaks der FAB-Massenspektren deuten auf die Existenz dieser Cyclopropane hin.

Bei der Cyclopropanierung von  $\gamma$ -Crotonolacton mit Carbenkomplex **17** kann ebenfalls ein



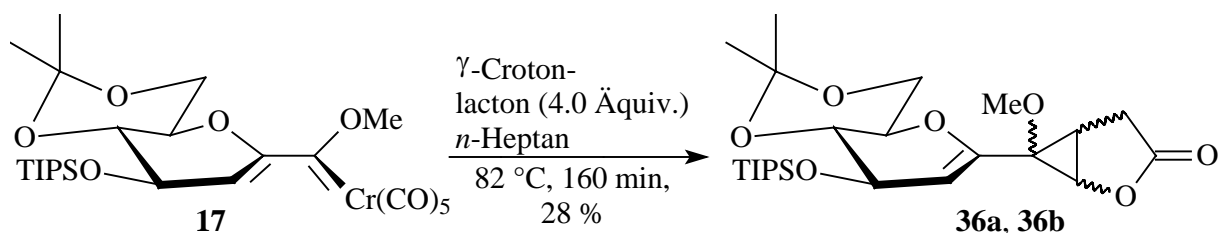
$4(S)$ ;  $R^1 = R^2 = R^3$  (**16**) : **30a** (31 %), **30b** (13 %), **30c** (9 %), **30d** (7 %)  
 $4(S)$ ;  $R^1 = \text{TIPS}$ ,  $R^2/R^3 = O$ -Isopropyliden (**17**) : **31a** (45 %), **30b** (18 %), **30c** (7 %), **30d** (5 %)  
 $4(R)$ ;  $R^1 = R^2 = \text{TBDMS}$ ,  $R^3 = \text{TIPS}$  (**19**) : **32a** (47 %), **32b** (Spur), **32c** (6 %), **32d** (2 %)

**Abb. D-7:** Mögliche Diastereomere bei der Cyclopropanierung von  $(E)$ -Crotonsäuremethyl-ester mit den Carbenkomplexen **16**, **17** und **19**.



**Abb. D-8:** Durch Cyclopropanierung mit Carbenkomplex **16** und **17** von  $E$ -Crotonsäure(1,2-3,4-di-*O*-isopropylidengalactosyl)ester erhältliche Cyclopropane.

Diastereomerenpaar von Cyclopropanen mit einer Ausbeute von 28 % aufgefangen werden. Das Verhältnis der Diastereomere beträgt **36a/36b** = 19:8. Die Reaktion ist in **Abb. D-9** gezeigt.



**Abb. D-9:** Cyclopropanierung von  $\gamma$ -Crotonolacton mit Carbenkomplex **17**.

Im Verlauf der Arbeiten zur Cyclopropanierung ist es nicht gelungen, die relative und absolute Stereochemie der entstehenden Produkte eindeutig zu klären. Hierzu müssen weitere Arbeiten durchgeführt werden. In diesem Zusammenhang wäre eine Röntgenstrukturanalyse der diastereomeren Produkte sicherlich die beste Lösung. Werden die Silylschutzgruppen mit TBAF abgespalten, so sollten die freien Hydroxygruppen der entstehenden Produkte durch die Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen die Kristallisationsfähigkeit begünstigen. Die Verwendung anderer Schutzgruppen, wie etwa die anisotrope aromatische Benzylgruppe, könnte sich ebenfalls positiv auf die Kristallisationseigenschaften auswirken. Eine andere Möglichkeit zur Aufklärung der Stereochemie der Cyclopropane könnte ein Abbau in spektroskopisch besser untersuchbare Bruchstücke sein, wie etwa eine Spaltung der Doppelbindung des Glycalringes durch Ozonolyse.

Eine Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung wurde bei keiner der durchgeführten Cyclopropanierungsreaktionen beobachtet. Weitere Untersuchungen könnten Aufschluss darüber geben, ob und gegebenenfalls unter welchen Bedingungen (Lösemittel, Temperatur usw.) die synthetisierten Vinylcyclopropane diese Reaktion eingehen können.

Das im Arbeitskreis *Dötz* erstmalig zur Cyclopropanierung eingesetzte  $\gamma$ -Crotonolacton hat sich als ein gut verwendbares Edukt erwiesen. Die cyclische Struktur dieses elektronenarmen Alkens birgt zwei Vorteile: Zum einen reagiert die Verbindung selektiv zu *cis*-substituierten Cyclopropanen und zum anderen sollte untersucht werden, inwiefern sich die Ringspannung in bicyclischen Vinylcyclopropanen auf die Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung auswirken kann.  $\gamma$ -Crotonolacton sollte bei weiteren Cyclopropanierungen als Alkenkomponente Verwendung finden. Untersuchungen zu Möglichkeiten einer diastereoselektiven Reaktionsführung wären mit Sicherheit von Interesse.



---

## E. EXPERIMENTELLER TEIL

### 1. Vorbemerkungen

#### 1.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle beschriebenen Reaktionen wurden in trockenen Lösemitteln durchgeführt, die über Molsieb 3 Å oder 4 Å gelagert wurden. Das Wasser wurde den Solventien nach Standardmethoden durch mehrtägiges Sieden unter Rückfluss über einem geeigneten Reagenz (Dichlormethan: CaH<sub>2</sub>; DMF: CaH<sub>2</sub>; Et<sub>2</sub>O: LiAlH<sub>4</sub>; THF: LiAlH<sub>4</sub>, dann Kalium; TBME: LiAlH<sub>4</sub>; *n*-Hexan: LiAlH<sub>4</sub>; *n*-Heptan: LiAlH<sub>4</sub>; PE 40/60: LiAlH<sub>4</sub>) entzogen. Zu allen Umsetzungen von Carbenkomplexen wurden die Lösemittel zusätzlich über drei Cyclen „freeze, pump and thaw“ (Gefrieren des Lösemittels in flüssiger Luft, evakuieren des Lösemittelbehälters und langsames Erwärmen auf Raumtemperatur in einer Argonatmosphäre) mit Argon gesättigt. Alle anderen Lösemittel wurden vor deren Verwendung destilliert. Sämtliche Umsetzungen wurden in ausgeheizten Glasgeräten unter Argon als Schutzgas durchgeführt, wobei für metallorganische Reaktionen *Schlenk*-Rohre eingesetzt wurden. NMR-Spektren von chromhaltigen Verbindungen und deren Folgeprodukten wurden jeweils in trockenen und mit Argon gesättigten Lösemitteln aufgenommen. Alle als Edukt eingesetzten Zuckerderivate bis hin zu den stannylierten Verbindungen wurden zur Steigerung der Ausbeute vor der jeweiligen Umsetzung durch azeotrope Destillation mit Toluol getrocknet.

#### 1.2 Chromatographische Verfahren

##### 1.2.1 Säulenchromatographie

Für die Säulenchromatographie wurde als stationäre Phase Kieselgel des Typs 60 der Firma *Merck* mit einer Korngröße von 0.063 mm bis 0.200 mm verwendet. Chromhaltige Reaktionsgemische wurden unter Verwendung von im Vakuum getrocknetem und unter Argon aufbewahrtem Kieselgel, von wasserfreien Laufmitteln sowie von kühlbaren Chromatographiesäulen aufgetrennt.

##### 1.2.2 Dünnschichtchromatographie

Für die Dünnschichtchromatographie wurden mit Kieselgel F<sub>254</sub> beschichtete Aluminiumplättchen verwendet. Die Detektion erfolgte durch anfärben mit *Seebach*-Reagenz, einer Lösung von Molybdätophosphorsäure und Cer(IV)sulfat in 6 %iger Schwefelsäure.

### 1.2.3 High-Performance-Liquid-Chromatographie (HPLC)

Zur Auftrennung von Gemischen mittels HPLC wurde ein *Knauer* Europer 100 CN, bestückt mit den Säulen *Knauer* Eurospher 100 Si 16x250 mm + Vorsäule 16x30 mm, verwendet.

## 1.3 Analytik

### 1.3.1 IR-Spektroskopie

IR-Spektroskopie wurde an einem *Nicolet Magna 550* FT-IR-Spektrometer durchgeführt. Die Proben wurden entweder in Lösung oder als KBr-Pressling gemessen. Zur Charakterisierung der Banden wurden folgende Abkürzungen verwendet:

w	:	<i>weak</i> (schwach)
m	:	<i>middle</i> (mittel)
s	:	<i>strong</i> (stark)
vs	:	<i>very strong</i> (sehr stark)
br	:	<i>broad</i> (breit)
sh	:	<i>shoulder</i> (Schulter)
v	:	Valenzschwingung (oder Streckschwingung)
$\delta$	:	Deformationsschwingung (oder Beugungsschwingung)
s	:	symmetrisch
as	:	antisymmetrisch

### 1.3.2 NMR-Spektroskopie

Zur Aufnahme von NMR-Spektren standen die Geräte AMX-250, AMX-300, AMX-400, AMX-500 und DRX-500 der Firma *Bruker* zur Verfügung. Die Spektren wurden ausgehend von nichtdeuterten Lösemittelanteilen kalibriert. Sämtliche chemische Verschiebungen  $\delta$  wurden in ppm angegeben. Zur Charakterisierung der Signale wurden folgende Abkürzungen verwendet:

s	:	Singulett
d	:	Dublett
dd	:	Dublett von Dubletts usw.
t	:	Triplett
pt	:	pseudo-Triplett usw.
q	:	Quartett
br	:	breit

In Tabellen wurden zusätzlich die Symbole „?“ für Kopplungskonstanten, die aus der Struktur des jeweiligen Multipletts nicht abgelesen werden können und „---“ für nicht vorhandene Kopplungen verwendet. Handelt es sich bei den Angaben der Tabelle um chemische Verschiebungen, so steht das Symbol „?“ für Signale, die nicht eindeutig zugeordnet werden

können und „---“ für Signale, die im Spektrum nicht vorhanden sind. Angaben in eckigen Klammern beziehen sich jeweils auf Kopplungen von  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ -Kernen zum Nuklid  $^{119}\text{Sn}$ .

### 1.3.3 Massenspektrometrie

Massenspektrometrie wurde mit zwei unterschiedlichen Methoden betrieben: Zum einen wurden Elektronenstoßionisationsspektren (EI-MS) mit einem *MS 50* der Firma *Kratos*, zum anderen *Fast-Atom-Bombardment-Spektren* (FAB) mit einem *Concept 1H*, ebenfalls von *Kratos*, aufgenommen. Bei den FAB-Spektren wurde als Matrix *m*-Nitrobenzylalkohol (*m*-NBA), gegebenenfalls unter Zusatz von Natriumacetat, verwendet.

### 1.3.4 Elementaranalyse

Die CHN-Elementaranalysen wurden auf dem Gerät *Vario EL* der Firma Heraeus in der mikroanalytischen Abteilung des Kekulé-Instituts für Organische Chemie und Biochemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn durchgeführt. Dabei wurden entweder Einfach- oder Doppelbestimmungen (Zwei aufeinanderfolgende Messungen, im Text mit a. und b. gekennzeichnet) vorgenommen.

## 2. Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen

### 2.1 Synthesen ausgehend von $\alpha$ -D-Glucose und $\alpha$ -D-Galactose

#### 2.1.1 1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid (1)

**Darstellung:** 7.50 g  $\alpha$ -D-Glucose (41.6 mmol) werden in einem auf  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlten Kältebad in einem Gemisch aus 50 mL Essigsäureanhydrid und 12.5 mL 70 % Perchlorsäure nach und nach so gelöst, dass die Innentemperatur nicht über  $+15\text{ }^\circ\text{C}$  ansteigt. Bei Raumtemperatur wird nun solange weitergerührt, bis bei einem dünnschichtchromatographischen Test in PE/AcOEt = 1:1 das Edukt nicht mehr detektiert werden kann. Beim Quenchen der Reaktion mit Eis fällt ein großer Teil des Produktes als weißer Feststoff aus. Man filtriert, extrahiert die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan, entfernt bei vermindertem Druck das Lösemittel und gewinnt das restliche Produkt säulenchromatographisch, wobei als Laufmittel PE/AcOEt = 2:3 verwendet wird. Der Zucker kann durch Umkristallisation aus Cyclohexan weiter gereinigt werden. Man erhält so 14.92 g (33.8 mmol, 81 %) des Produktes als weißen Feststoff.

<b>Summenformel:</b>	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>12</sub>
<b>relative mittlere Molekülmasse:</b>	390.34 amu
<b>R<sub>f</sub>-Wert:</b>	0.63 (PE/AcOEt = 1:1)
<b>Schmelzpunkt:</b>	101–103 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, d<sub>6</sub>-Benzen, **α-Anomer**): δ = 4.24 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-6H-6'</sub> = 12.48 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6H-5</sub> = 4.33 Hz, 1H, H-6), 4.01 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-6'H-6</sub> = 12.48 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6'H-5</sub> = 2.15 Hz, 1H, H-6'), 3.32 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-4</sub> = 9.98 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-6</sub> = 4.33 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-6'</sub> = 2.15 Hz, 1H, H-5), 1.71, 1.69, 1.58 (s, 15H, –CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, d<sub>6</sub>-Benzen, **α-Anomer**): δ = 169.9, 169.8, 169.0, 168.8, 168.7 (5C, Carbonyl-C), 92.1 (1C, C-1), 73.4, 73.0, 71.0, 68.1 (4C, C-2, C-3, C-4, C-5), 61.3 (1C, C-6), 20.1, 20.0, 20.0 (3C, –CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, d<sub>6</sub>-Benzen, **β-Anomer**): δ = 6.61 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-1H-2</sub> = 3.70 Hz, 1H, H-1), 5.82 (pt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> ≈ 10 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> ≈ 10 Hz, 1H, H-3/H-4), 5.35 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> ≈ 10 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> ≈ 9.5 Hz, 1H, H-3/H-4), 5.27 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-3</sub> = 10.30 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-1</sub> = 3.70 Hz, 1H, H-2), 4.32 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-6H-6'</sub> = 12.32 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6H-5</sub> = 4.48 Hz, 1H, H-6), 4.15 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-4</sub> = 10.27, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-6</sub> = 4.48 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-6'</sub> = 2.30 Hz, 1H, H-5), 4.09 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-6'H-6</sub> = 12.32 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6'H-6</sub> = 2.30 Hz, 1H, H-6'), 1.74, 1.66, 1.56, (s, 15H, –CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, d<sub>6</sub>-Benzen, **β-Anomer**): δ = 170.0, 169.8, 169.2, 169.1, 168.3 (5C, Carbonyl-C), 89.5 (1C, C-1), 70.5, 70.3, 69.9, 68.5 (4C, C-2, C-3, C-4, C-5), 61.8 (1C, C-6), 20.2, 20.2, 20.0, 20.0, 19.9 (5C, –CH<sub>3</sub>) ppm.

**EI-MS** (70 eV): m/z (%) = 347.1 (< 1) [M<sup>+</sup>-Ac], 331.1 (5.6) [M<sup>+</sup>-OAc], 242.1 (44.2) [M<sup>+</sup>-2CH<sub>3</sub>-2OAc], 169.1 (38.0) [M<sup>+</sup>-3OAc-Ac-H], 140.1 (40.3) [–COH (α-Spaltung)-3OAc-Ac-H], 115.1 (100) [M<sup>+</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O<sub>11</sub>] amu.

**IR** (KBr): ν = 3448 (m, br, ν<sub>(O-H)</sub>), 2966 (w, ν<sub>as(CH<sub>3</sub>)</sub>), 2924 (w, ν<sub>s(CH<sub>3</sub>)</sub>), 1743 (s, ν<sub>(C=O)</sub>), 1375 (m, ν<sub>(O-CO-CH<sub>3</sub>)</sub>), 1226 (s, ν<sub>(H<sub>3</sub>C-O)</sub>), 1238 (s, ν<sub>(H<sub>3</sub>C-O)</sub>), 1070 (w, ν<sub>(C-O)</sub>), 1039 (m, ν<sub>(C-O)</sub>) cm<sup>-1</sup>.

**CHN:** berechnet: C (49.23 %), H (5.68 %),

gefunden: a: C (49.02 %), H (5.329 %); b: C (49.08 %), H (5.488 %).

### 2.1.2 1-Thiophenyl-1,2,3,4-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosid (2)

**Darstellung:** Eine bei –15 °C hergestellte Lösung aus 12.00 g **1** (25.6 mmol) in 150 mL Dichlormethan wird mit 1.62 mL (12.8 mmol, 0.5 Äquiv.) BF<sub>3</sub>·xEt<sub>2</sub>O sowie 4.54 mL (38.4 mmol, 1.5 Äquiv.) Thiophenol versetzt, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und zwei Wochen gerührt. Ein dünnschichtchromatographischer Test des nun weinrot gefärbten Gemisches in PE/AcOEt = 1:1 zeigt nun an, dass das Edukt nicht mehr im Reaktionsgefäß enthalten ist. Nach destillativem Entfernen des Lösemittels nimmt man den Rückstand in 30 mL eines 1:1-Gemisches aus PE und Essigsäureethylester auf, filtriert ab und wäscht den Rückstand mit *n*-Hexan. Das in der Mutterlauge verbliebene Produkt gewinnt man, indem zunächst das überschüssige Thiophenol mit PE säulenchromatographisch entfernt und dann die Pro-

duktfraktion mit PE/EE = 1:1 abgetrennt wird. Aus *n*-Hexan/EE = 20:1 kann das Produkt umkristallisiert werden. Man erhält insgesamt 9.43 g (21.4 mmol, 83 %) des Zuckers als weißen Feststoffes.

<b>Summenformel:</b>	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>9</sub> S
<b>relative mittlere Molekülmasse:</b>	440.47 amu
<b>R<sub>f</sub>-Wert:</b>	0.75 (PE/AcOEt = 1:1)
<b>Schmelzpunkt:</b>	113–115 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, d<sub>6</sub>-Benzen, **α-Anomer**): δ = 7.60–7.17 (m, 5H, Aryl-H), 5.36, 5.23, 5.15 (pt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> ≈ 10 Hz, 3H, H-2, H-3, H-4), 4.51 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-1H-2</sub> = 10.10 Hz, 1H, H-1), 4.17 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-6'H-6</sub> = 12.25 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6'H-5</sub> = 5.08 Hz, 1H, H-6'), 4.07 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-6H-6'</sub> = 12.25 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6H-5</sub> = 2.34 Hz, 1H, H-6), 3.17 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-4</sub> = 10.07 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-6'</sub> = 5.08 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-6</sub> = 2.34 Hz, 1H, H-5), 1.76, 1.73, 1.70, 1.67 (s, 12H, –CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, d<sub>6</sub>-Benzen, **α-Anomer**): δ = 169.8, 169.5, 169.4, 169.3 (4C, Carbonyl-C), 133.2 (1C, *ipso*-C, –SPh), 131.8 (2C, *meta*-C, –SPh), 129.3 (2C, *ortho*-C, –SPh), 127.6 (1C, *para*-C, –SPh) 85.8 (1C, C-1), 76.1, 74.4, 70.5, 68.5 (4C, C-2, C-3, C-4, C-5), 61.9 (1C, C-6), 20.2, 20.2, 20.1, 20.1 (4C, –CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, d<sub>6</sub>-Benzen, **β-Anomer**): δ = 7.5–6.9 (m, 5H, Aryl-H), 6.09 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-1H-2</sub> = 5.73 Hz, 1H, H-1), 5.85, 5.32 (pt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> ≈ 10 Hz, 2H, H-3, H-4), 5.25 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-3</sub> = 10.29 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-1</sub> = 5.73 Hz, 1H, H-2), 4.61 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-4</sub> = 10.17 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-6'</sub> = 5.12 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-6</sub> = 2.15 Hz, 1H, H-5), 4.32 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-6'H-6</sub> = 12.29 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6'H-5</sub> = 5.12 Hz, 1H, H-6'), 4.04 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-6H-6'</sub> = 12.29 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6H-5</sub> = 2.15 Hz, 1H, H-6), 1.82, 1.74, 1.71, 1.68 (s, 12H, –CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, d<sub>6</sub>-Benzen, **β-Anomer**): δ = 169.9, 169.8, 168.9, 168.8 (4C, Carbonyl-C), 133.2 (2C, *meta*-C, –SPh), 132.7 (1C, *ipso*-C, –SPh), 129.0 (2C, *ortho*-C, –SPh), 128.3 (1C, *para*-C, –SPh) 85.8 (1C, C-1), 76.1, 74.4, 70.5, 68.5 (4C, C-2, C-3, C-4, C-5), 62.0 (1C, C-6), 20.3, 20.2, 20.1, 20.0 (4C, –CH<sub>3</sub>) ppm.

**FAB-MS** (Matrix: *m*-NBA + NaOAc): *m/z* (%) = 463.1 (100) [M+Na]<sup>+</sup>, 441.1 (3.2) [M+H]<sup>+</sup>, 381.1 (3.6) [M<sup>+</sup>-OAc], 331.1 (91.0) [M<sup>+</sup>-SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 289.0 (7.9) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 261.0 (8.6) [M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-OAc-(CH<sub>3</sub>)CO], 169.1 (72.1) [C<sub>6</sub>HO<sub>6</sub>]<sup>+</sup> amu.

**IR** (KBr): ν = 3439 (m, br, ν<sub>(O-H)</sub>), 2960 (w, ν<sub>as(CH<sub>3</sub>)</sub>), 2962 (w, ν<sub>s(CH<sub>3</sub>)</sub>), 1745 (w, ν<sub>(C=O)</sub>), 1371 (m, ν<sub>(O-CO-CH<sub>3</sub>)</sub>), 1253 (s, ν<sub>(C-O)</sub>), 1226 (s, ν<sub>(C-O)</sub>), 1090 (w, ν<sub>(C-O)</sub>), 1043 (m, ν<sub>(C-O)</sub>) cm<sup>-1</sup>.

**CHN:** berechnet: C (54.54 %), H (5.49 %)  
 gefunden: a: C (54.43 %), H (5.152 %); b: C (54.59 %), H (5.628 %).

### 2.1.3 1-Thiophenyl-β-D-glucopyranosid (**3**)

**Darstellung:** 9.43 g (21.4 mmol) **2** werden zusammen mit 100.7 mg (20 Mol-%) LiOH in 150 mL MeOH gelöst. Man rührt so lange bei Raumtemperatur, bis bei einem dünnschicht-

chromatographischen Test in  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 3:1$  das Edukt nicht mehr detektiert werden kann (etwa 6 h). Nach Abdestillieren des Lösemittels kann das Produkt, ein weißer Feststoff (5.33 g, 19.57 mmol, 91 %), säulenchromatographisch mit  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 3:1$  als Laufmittel abgetrennt werden.

**Summenformel:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{S}$   
**relative mittlere Molekülmasse:** 272.32 amu  
 **$R_f$ -Wert:** 0.70 ( $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 3:1$ )  
**Schmelzpunkt:** 130–132 °C

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $d_6$ -DMSO):  $\delta = 7.53\text{--}7.15$  (m, 5H, Aryl-H), 5.23, 5.04, 4.93 (d,  $^3J_{\text{OHH}} = 6.03$  Hz,  $^3J_{\text{OHH}} = 4.90$  Hz,  $^3J_{\text{OHH}} = 5.08$  Hz, 3H, OH-2, OH-3, OH-4), 4.60 (d,  $^3J_{\text{H-1H-2}} = 9.61$  Hz, 1H, H-1), 3.69, 3.44, 3.29–3.00 (m, 6H, H-2, H-3, H-4, H-5, H-6, H-6')

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $d_6$ -DMSO):  $\delta = 135.2$  (1C, *ipso*-C, –SPh), 129.8 (2C, *meta*-C, –SPh), 129.0 (2C, *ortho*-C, –SPh), 126.5 (1C, *para*-C, –SPh), 87.3 (1C, C-1), 81.1, 78.4, 72.6, 70.0 (4C, C-2, C-3, C-4, C-5), 61.2 (1C, C-6) ppm.

**EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 272.1 (3.4) [ $\text{M}^+$ ], 163.2 (3.7) [ $\text{M}^+$ -SPh], 145.1 (10.1) [ $\text{M}^+$ -SPh- $\text{H}_2\text{O}$ ], 110.1 (100) [ $\text{HSPH}^+$ ], 91.1 (31.1) [ $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3^+$ ], 73.1 (32.8) [ $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$ ] amu.

**HR-MS:** berechnet: 272.071846 amu  
 gefunden: 272.0714 amu für  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{S}$

**IR** (KBr):  $\nu = 3375$  (s, br,  $\nu_{\text{(O-H)}}$ ), 2935 (w,  $\nu_{\text{as (C-H)}}$ ), 2872 (w,  $\nu_{\text{s (C-H)}}$ ), 1639 (w,  $\nu_{\text{(C=O)}}$ ), 1076 ( $\nu_{\text{(C-O)}}$ ), 1051 ( $\nu_{\text{(C-O)}}$ ), 1024 ( $\nu_{\text{(C-O)}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 2.1.4 1-Thiophenyl-2,3:4,6-di-*O*-isopropyliden- $\beta$ -*D*-glucopyranosid (**4**)

**Darstellung:** 5.00 g (18.36 mmol) **3** und Camphersulfonsäure (304.3 mg, 8 Mol-%) werden in 50 mL abs. DMF gelöst. Nun wird 2-Methoxypropen (4.5 mL, 82.62 mmol, 4.5 Äquiv.) langsam hinzugegeben. Man rührt noch 30 min, unterbricht die Reaktion durch Zugabe von 50 mL Wasser, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wässrige dreimal mit jeweils 50 mL Diethylether. Die organischen Phasen werden vereinigt und dreimal mit jeweils 50 mL Wasser sowie einmal mit 50 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Dann wird die Lösung mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und anschließend filtriert. Nach Abdestillieren des Lösemittels wird das Produkt (5.53 g, 15.69 mmol, 85 %) mit  $\text{PE}/\text{AcOEt} = 2:1$  als mobile Phase säulenchromatographisch in Form eines weißen Feststoffes abgetrennt.

**Summenformel:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{S}$   
**relative mittlere Molekülmasse:** 352.45 amu  
 **$R_f$ -Wert:** 0.62 ( $\text{PE}/\text{AcOEt} = 2:1$ )

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, d<sub>6</sub>-Benzen): δ = 7.73–6.90 (m, 5H, Aryl-H), 4.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-1H-2</sub> = 9.72 Hz, 1H, H-1), 3.87 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-6eH-6a</sub> = 10.61 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6eH-5</sub> = 5.14 Hz, 1H, H-6e), 3.74, 3.69, 3.62, 3.42 (pt, pt, dd, dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5–10 Hz, 4H, H-2, H-3, H-4, H-6a), 3.05 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-4</sub> = 10.36 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-6a</sub> = 8.84, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-6e</sub> = 5.18 Hz, 1.42, 1.39, 1.36, 1.12 (s, 15H, –CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, d<sub>6</sub>-Benzen): δ = 134.0 (2C, *meta*-C, –SPh), 132.3 (1C, *ipso*-C, –SPh), 129.0 (2C, *ortho*-C, –SPh), 128.3 (1C, *para*-C, –SPh), 111.0, 99.5 (2C, Isopropyliden-acetal-C), 85.6 (1C, C-1), 79.8, 76.9, 73.4, 73.2 (4C, C-2, C-3, C-4, C-5), 62.4 (1C, C-6), 29.2, 26.8, 26.6, 18.9 (4C, –CH<sub>3</sub>) ppm.

**EI-MS** (70 eV): m/z (%) = 352.1 (27.8) [M<sup>+</sup>], 337.1 (12.6) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 243.2 (100) [M<sup>+</sup>-SPh], 127.1 (47.2) [C<sub>6</sub>O<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 69.1 (91.4) [C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup> amu.

**HR-MS:** berechnet: 352.134447 amu  
 gefunden: 352.1335 amu (Standardabweichung: 0.85 ppm)

### 2.1.5 1,5-Anhydro-2-desoxy-4,6-O-isopropyliden-3-O-triisopropylsilyl-D-arabino-hex-1-enitol (**5**)

**Darstellung, Variante a:** Zur Präparation des Reduktionsmittels wird Graphit (8.18 g, 680.88 mmol, 24.0 Äquiv.) über mehrere Stunden bei 150 °C im Vakuum getrocknet und anschließend bei dieser Temperatur mit Kalium (3.33 g, 85.11 mmol, 3.0 Äquiv.) gerührt, bis ein homogenes umbrafarbenes Pulver entstanden ist. Dann wird das C<sub>8</sub>K auf –78 °C gekühlt und langsam mit 75 mL abs. THF aufgeschlämmt, wobei die Temperatur nicht über –40 °C ansteigen darf. Nun wird das Edukt **4** (10.0 g, 28.37 mmol) in 100 mL THF gelöst, auf –78 °C gekühlt und langsam zum C<sub>8</sub>K hinzugetropft. Die Eliminierung läuft optimal bei –40 °C und dauert etwa eine Stunde. Die Silylierung mit 12.1 mL (56.74 mmol, 2.0 Äquiv.) TIPSCl kann nun bei Raumtemperatur durchgeführt werden und nimmt weitere zwei Stunden in Anspruch. Der Reaktionsverlauf kann dünnschichtchromatographisch mit PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 1:1 als Laufmittel verfolgt werden. Zur Aufarbeitung filtriert man zunächst das Graphit ab, gibt 100 mL Wasser hinzu, trennt die Phasen und extrahiert die wässrige dreimal mit jeweils 100 mL Diethylether. Anschließend werden die organischen Phasen vereinigt und dreimal mit Wasser sowie einmal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> wird die organische Phase filtriert und bei vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Das Produkt kann säulenchromatographisch mit PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 1:1 als mobile Phase sauber eluiert werden. Es sind so 8.18 g, (23.88 mmol, 84 %) von Verbindung **5**, ein farbloses Öl, erhältlich.  
**Variante b:** (siehe Kapitel E-2.2.3).

**Summenformel:** C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>Si  
**relative mittlere Molekülmasse:** 342.55 amu  
**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.65 (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 1:1)

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.23 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-1H-2</sub> = 6.16 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-1H-3</sub> = 1.59 Hz, 1H, H-1), 4.65 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-1</sub> = 6.16 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-3</sub> = 1.79 Hz, 1H, H-2), 4.39 (pdt, <sup>4</sup>J<sub>H-3H-1</sub> = 1.59 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-2</sub> = 1.79 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-4</sub> = 7.03 Hz, 1H, H-3), 3.90 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-6eH-6a</sub> = 10.88 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6eH-5</sub> = 5.55 Hz, 1H, H-6e), 3.80 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-4H-5</sub> = 10.40 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-4H-3</sub> = 7.03 Hz, 1H, H-4), 3.79 (pt, <sup>2</sup>J<sub>H-6aH-6e</sub> = 10.88 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6aH-5</sub> = 10.42 Hz, 1H, H-6a), 3.68 (ptd, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-6a</sub> = 10.42 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-4</sub> = 10.40 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-6e</sub> = 5.55 Hz, 1H, H-5), 1.48, 1.37 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 1.15–0.87 (m, 21H, TIPS-H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 143.1 (1C, C-1), 105.8 (1C, C-2), 99.5 (1C, Acetal-C), 73.3 (1C, C-3), 69.7, 67.7 (2C, C-4, C-5), 61.8 (1C, C-6), 28.9, 18.9 (2C, -CH<sub>3</sub>), 18.0, 17.9 (6C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 12.2 (3C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

**EI-MS** (70 eV): m/z (%) = 327.2 (3.6) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 299 (100) [M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], 241.1 (97.9) [M<sup>+</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>], 185.1 (62.1) [M<sup>+</sup>-TIPS] amu.

### 2.1.6 1,2:3,4-Di-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -*D*-galactose (**6**)

**Darstellung:** 10 g  $\alpha$ -*D*-Galactose (55.5 mmol) werden in 500 mL Aceton suspendiert. Unter Eiskühlung gibt man 5 mL konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinzu und rührt das Gemisch 24 h bei Raumtemperatur. Die nun gelb-orange gefärbte Lösung wird filtriert und mit 3N NaOH-Lösung (etwa 125 mL) neutralisiert. Um das entstehende Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu entfernen, wird erneut filtriert. Den Rückstand nimmt man mit H<sub>2</sub>O auf. Das Produkt kann durch dreimalige Extraktion mit 50 mL Chloroform in die organische Phase überführt werden. Diese wird dreimal mit Wasser sowie einmal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösemittels bei vermindertem Druck kann das Produkt, ein farbloses Öl, säulenchromatographisch mit PE/Et<sub>2</sub>O = 1:4 sauber gewonnen werden. Man erhält so 11.8 g (45.3 mmol, 82 %) an Verbindung **6**.

**Summenformel:** C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>  
**relative mittlere Molekülmasse:** 260.29 amu  
**R<sub>F</sub>-Wert:** 0.75 (PE/Et<sub>2</sub>O = 1:4)

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.52 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-1H-2</sub> = 5.05 Hz, 1H, H-1), 4.57 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-4</sub> = 7.92 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-2</sub> = 2.40 Hz, 1H, H-3), 4.29 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-1</sub> = 5.05 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-3</sub> = 2.40 Hz, 1H, H-2), 4.23 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-4H-3</sub> = 7.92 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-4H-5</sub> = 1.71 Hz, 1H, H-4), 3.84 (m, 1H, H-5), 3.80 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-6H-6'</sub> = 10.83 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6H-5</sub> = 7.01 Hz, 1H, H-6), 3.69 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-6'H-6</sub> = 10.83 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6'H-5</sub> = 3.79 Hz, 1H, H-6'), 2.28 (s, br, 1H, -OH), 1.49, 1.41, 1.29 (s, 12H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 109.4, 108.6 (2C, Acetal-C), 96.3 (1C, C-5), 71.5, 70.7, 70.6, 68.1 (4C, C-1, C-2, C-3, C-4), 62.2 (1C, C-6), 26.0, 25.9, 24.9, 24.3 (4C, -CH<sub>3</sub>) ppm.

**EI-MS** (70 eV): m/z (%) = 260.1 (3.1) [M<sup>+</sup>], 245.1 (100) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 229.1 (< 1) [M<sup>+</sup>-2CH<sub>3</sub>-H], 187.0 (11.9) [M<sup>+</sup>-OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>], 127.0 (13.9) [C<sub>6</sub>O<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 113.1 (18.9), [C<sub>6</sub>O<sub>2</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 100.0 (30.8) [C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]<sup>+</sup>, 85.0 (19.3) [C<sub>4</sub>O<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 59.1 (35.1) [O(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H]<sup>+</sup> amu.



**HR-MS:** berechnet: 352.134447 amu  
 gefunden: 260.1265 amu (Standardabweichung: 1.47 ppm)

### 2.1.7 Crotonsäure(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -*D*-galactose)ester (**7**)

**Darstellung:** 5.00 g (19.21 mmol) **6**, 352.0 mg DMAP (15 Mol-%) und 2.5 mL NEt<sub>3</sub> (19.21 mmol, 1.0 Äquiv.) werden in einem Gemisch aus 100 mL abs. DMF und 100 mL abs. Dichlormethan in Lösung gebracht. Man kühlt auf  $-20$  °C und tropft über einen Zeitraum von 30 min unter kräftigem Rühren 3.1 mL Crotonsäureanhydrid (19.21 mmol, 1.0 Äquiv.), das zuvor mit 20 mL Dichlormethan verdünnt wurde, hinzu. Es wird bei dieser Temperatur weitergerührt, bis ein dünnschichtchromatographischer Test mit PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 1:1 kein Edukt mehr zeigt (ca. 60 min). Durch Hinzufügen von 100 mL Wasser wird die Reaktion nun abgebrochen. Man trennt die organische Phase ab, extrahiert die wässrige dreimal mit jeweils 100 mL Dichlormethan und vereinigt die organischen Phasen. Diese werden dreimal mit Wasser, und einmal mit 100 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und dann über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Anschließend kann das Lösemittel bei vermindertem Druck abdestilliert werden. Das Produkt lässt sich säulenchromatographisch mit PE/Et<sub>2</sub>O = 1:1 als Laufmittel abtrennen. Es sind so 3.96 g (12.06 mmol, 63 %) eines weißen Feststoffes erhältlich.

**Summenformel:** C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>  
**relative mittlere Molekülmasse:** 328.36 amu  
**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.67 (PE/Et<sub>2</sub>O = 1:1)  
**Schmelzpunkt:** 70–72 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, (*E*)-Isomer):  $\delta$  = 6.96 (dq, <sup>3</sup>J<sub>H-9H-8</sub> = 15.57 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-9H-10</sub> = 6.97 Hz, 1H, H-9), 5.86 (dq, <sup>3</sup>J<sub>H-8H-9</sub> = 15.57 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-8H-10</sub> = 1.69 Hz, 1H, H-8), 5.51 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-1H-2</sub> = 4.76 Hz, 1H, H-1), 4.59 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-4H-3</sub> = 7.73 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-4H-5</sub> = 2.45 Hz, 1H, H-4), 4.32 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-6H-6'</sub> = 13.14 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6H-5</sub> = 5.04 Hz, 1H, H-6), 4.29 (pt, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-1</sub>  $\approx$  4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-3</sub>  $\approx$  4 Hz, 1H, H-2), 4.22, dd, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-4</sub> = 7.73 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-2</sub> = 3.39 Hz, 1H, H-3), 4.20 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-6'H-6</sub> = 13.14 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6'H-5</sub> = 7.49 Hz, 1H, H-6'), 4.02 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-6'</sub> = 7.49 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-6</sub> = 5.04 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-4</sub> = 2.45 Hz, 1H, H-5), 1.84 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-10H-9</sub> = 6.97 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-10H-8</sub> = 1.69 Hz, 3H, H-10), 1.48, 1.42, 1.31, 1.30 (s, 12H, –CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, (*E*)-Isomer):  $\delta$  = 166.3 (1C, C-7), 145.0 (1C, C-9), 122.4 (1C, C-8), 109.6, 108.7 (2C, Acetal-C), 96.3 (1C, C-5), 71.1, 70.7, 70.5, 66.1 (4C, C-1, C-2, C-3, C-4), 63.1 (1C, C-6), 26.0, 25.9, 24.9, 24.5 (4C, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 17.9 (1C, C-10) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, (*Z*)-Isomer):  $\delta$  = 6.29 (dq, <sup>3</sup>J<sub>H-9H-8</sub> = 11.52 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-9H-10</sub> = 7.28 Hz, 1H, H-9), 5.79 (dq, <sup>3</sup>J<sub>H-8H-9</sub> = 11.52 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-8H-10</sub> = 1.79 Hz, 1H, H-8), 2.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-10H-9</sub> = 7.28 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-10H-8</sub> = 1.79 Hz, 3H, H-10), 1.34 (s, 3H, –CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, **(Z)-Isomer**): δ = 166.2 (1C, C-7), 145.4 (1C, C-9), 120.3 (1C, C-8), 109.6, 108.7 (2C, Acetal-C), 96.3 (1C, C-5), 71.1, 70.7, 70.5, 66.1 (4C, C-1, C-2, C-3, C-4), 62.8 (1C, C-6), 26.0, 25.9, 24.9, 24.5 (4C, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 15.3 (1C, C-10) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, d<sub>8</sub>-Toluen, **(E)-Isomer**): δ = 7.06 (dq, <sup>3</sup>J<sub>H-9H-8</sub> = 15.49 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-9H-10</sub> = 6.97 Hz, 1H, H-9), 5.91 (dq, <sup>3</sup>J<sub>H-8H-9</sub> = 15.49 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-8H-10</sub> = 1.70 Hz, 1H, H-8), 5.61 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-1H-2</sub> = 5.00 Hz, 1H, H-1), 4.69 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-6H-6'</sub> = 11.49 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6H-5</sub> = 4.99 Hz, 1H, H-6), 4.69–4.57 (m, 2H, H-3, H-6'), 4.40 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-6'</sub> = 7.11 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-6</sub> = 4.99 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-4</sub> = 2.19 Hz, 1H, H-5), 4.33 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-4H-3</sub> = 7.92 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-4H-5</sub> = 1.92 Hz, 1H, H-4), 4.14 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-1</sub> = 5.02 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-3</sub> = 2.45 Hz, 1H, H-2), 1.63, 1.60 (6H, –CH<sub>3</sub>), 1.55 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-10H-9</sub> = 6.97 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-10H-8</sub> = 1.70 Hz, 3H, H-10), 1.35, 1.27 (6H, –CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, d<sub>8</sub>-Toluen, **(E)-Isomer**): δ = 166.5 (1C, C-7), 144.8 (1C, C-9), 123.6 (1C, C-8), 110.1, 109.1 (2C, Acetal-C), 97.4 (1C, C-5), 72.1, 71.9, 71.5, 67.1 (4C, C-1, C-2, C-3, C-4), 64.2 (1C, C-6), 26.7, 25.4, 25.0 (4C, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 18.0 (1C, C-10) ppm.

**EI-MS** (70 eV): m/z (%) = 69.1 (100) [O=C-CH=CH-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 81.1 (40.0) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>, 169.1 (18.3) [M<sup>+</sup>-2C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>], 184.1 (23.9) [M<sup>+</sup>-2C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>], 227.2 (6.6) [M<sup>+</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>], 313.3 (53.1) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 287.2 (< 1) [M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>], 270.2 (4.3) [M<sup>+</sup>-OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 255.2 (8.2) [M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>], 242.2 (5.8) [M<sup>+</sup>-HOCO-CH=CH-CH<sub>3</sub>] amu.

**HR-MS:** berechnet: 313.12873 amu

gefunden: 313.1284 amu (Standardabweichung: 0.38 ppm)

**CHN:** berechnet: C (58.53 %), H (7.37 %)

gefunden: a: C (58.344 %), H (7.4935 %); b: C (58.236 %), H (7.5437 %).

## 2.2 Synthese C-1-stannylierter Zucker ausgehend von *D*-Glycalen

### 2.2.1 1,5-Anhydro-2-desoxy-4,6-*O*-isopropyliden-*D*-arabino-hex-1-enitol (**8**)

**Darstellung, Variante a:** Eine Lösung von 4.24 g (22.17 mmol) *D*-Glucal und 13.0 mL (55.43 mmol, 2.5 Äquiv.) 2,2-Dimethoxypropan in 40 mL abs. DMF wird mit *p*-Toluensulfonsäure auf pH 3 eingestellt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt und nach 45 min durch Hinzugabe von 100 mL gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung abgebrochen. Der Spot des Produktes sollte nach dieser Zeit, verglichen mit den Spots von Neben- und Folgeprodukten, deutlich intensiver sein. Zur Aufarbeitung wird die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Man vereinigt die organischen Phasen, wäscht sie dreimal mit jeweils 100 mL Wasser sowie einmal mit 100 mL gesättigter Natriumchloridlösung, trocknet über MgSO<sub>4</sub>, filtriert und destilliert den Diethylether bei vermindertem Druck ab. Säulenchromatographische Abtrennung des Produktes mit PE/AcOEt = 1:1 als Laufmittel ergibt 2.07 g (11.12 mmol, 50 %) eines farblosen Öls.

**Variante b:** In einem ausgeheizten Kolben löst man in 45 mL Dichlormethan unter Eiskühlung 800.0 mg (5.47 mmol) *D*-Glucal, 186.1 mg (15 Mol-%) frisch aus Benzen umkristalli-

siertes DDQ und 1.26 mL (14.25 mmol, 2.5 Äquiv.) 2,2-Dimethoxypropan. Nach 18 h wird die Reaktion durch Hinzugeben von 50 mL Wasser abgebrochen. Anschließend verdünnt man mit 50 mL Dichlormethan und trennt die organische Phase ab. Die wässrige Phase wird dreimal mit jeweils 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wäscht man dreimal mit 50 mL Wasser und einmal mit 50 mL gesättigter Natriumchloridlösung, trocknet sie anschließend über  $\text{MgSO}_4$  und filtriert den Feststoff ab. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum kann eine säulenchromatographische Abtrennung des Filtrates wie unter *Variante a* beschrieben durchgeführt werden. Man erhält so 569.7 mg (3.06 mmol, 56 %) einer leicht bläulich-violett gefärbten Produktfraktion. Da das gemäß *Variante b* hergestellte Produkt sich, im Gegensatz zu dem gemäß *Variante a* hergestellten Zucker, als instabil erwiesen hat, sollte dieses umgehend gemäß **Kap. E-2.2.3** weiter umgesetzt werden.

**Summenformel:**  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$   
**relative mittlere Molekülmasse:** 186.21 amu  
 **$R_f$ -Wert:** 0.70 (PE/AcOEt = 1:1)

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.16 (dd,  $^3J_{\text{H-1H-2}}$  = 6.07 Hz,  $^4J_{\text{H-1H-3}}$  = 1.38 Hz, 1H, H-1), 4.59 (dd,  $^3J_{\text{H-2H-1}}$  = 6.07 Hz,  $^3J_{\text{H-2H-3}}$  = 1.77 Hz, 1H, H-2), 4.19 (m, 1H, H-3), 3.81 (dd,  $^2J_{\text{H-6eH-6a}}$  = 10.66 Hz,  $^3J_{\text{H-6eH-5}}$  = 5.40 Hz, 1H, H-6e), 3.68 (dd, pt,  $^2J_{\text{H-6aH-6e}}$  = 10.66 Hz,  $^3J_{\text{H-6aH-5}}$  = 10.30 Hz, 1H, H-6a), 3.67 (dd,  $^3J_{\text{H-4H-5}}$  = 10.17 Hz,  $^3J_{\text{H-4H-3}}$  = 7.43 Hz, 1H, H-4), 3.59 (ptd,  $^3J_{\text{H-5H-6a}}$  = 10.30 Hz,  $^3J_{\text{H-5H-4}}$  = 10.17 Hz,  $^3J_{\text{H-5H-6e}}$  = 5.40 Hz, 1H, H-5), 3.47 (d,  $^3J_{\text{OHH-3}}$  = 4.69 Hz, 1H, -OH), 1.40, 1.30 (s, 6H, - $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 143.5 (1C, C-1), 103.9 (1C, C-2), 99.5 (1C, Acetal-C), 73.2, 69.0, 66.4 (3C, C-3, C-4, C-5), 61.2 (1C, C-6), 28.7, 18.8 (2C, - $\text{CH}_3$ ) ppm.

**EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 186.0 (28.8) [ $\text{M}^+$ ], 171.0 (23.0) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 114.0 (54.0) [ $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$  (Dienophil des RDA-Produktes)] $^+$ , 59.0 (100) [ $\text{HO}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ] $^+$  amu.

### 2.2.2 1,5-Anhydro-2-desoxy-3,4,6-tri-*O*-triisopropylsilyl-*D*-arabino-hex-1-enitol (**9**)

**Darstellung:** 30.2 mL (112.50 mmol, 4.5 Äquiv.) TIPSOTf werden bei 0 °C zu einer Lösung von 3.65 g (25.00 mmol) *D*-Glucal und 19.2 mL (165 mmol, 6.6 Äquiv.) 2,6-Lutidin in 75 mL abs. Dichlormethan langsam hinzugegeben. Das Gemisch wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Hinzufügen von 50 mL Wasser abgebrochen. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige dreimal mit 50 mL Dichlormethan extrahiert. Nach viermaligem Waschen der organischen Phase, dreimal mit jeweils 50 mL Wasser und einmal mit 50 mL gesättigter Natriumchloridlösung, gibt man zum Trocknen  $\text{MgSO}_4$  hinzu, filtriert, destilliert das Dichlormethan im Vakuum ab und reinigt das Produkt säulenchromatographisch (Laufmittel:  $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1:1$ ). Verbindung **8** kann so als farblose Öl mit einer Ausbeute von 78 % (6.65 g, 19.41 mmol) gewonnen werden.

---

<b>Summenformel:</b>	$C_{33}H_{70}O_4Si_3$
<b>relative mittlere Molekülmasse:</b>	615.17 amu
<b><math>R_f</math>-Wert:</b>	0.68 (PE/ $CH_2Cl_2$ = 5:1)

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 6.34 (d,  $^3J_{H-1H-2}$  = 6.65 Hz, 1H, H-1), 4.79 (ptd,  $^3J_{H-2H-1}$  = 6.65 Hz,  $^3J_{H-2H-3}$  = 5.02 Hz,  $^4J_{H-2H-4}$  = 1.47 Hz, 1H, H-2), 4.24 (m, 1H, H-5), 4.06 (dd,  $^2J_{H-6H-6'}$  = 11.15 Hz,  $^3J_{H-6H-5}$  = 8.22 Hz, 1H, H-6), 4.06 (m, 1H, H-4), 3.96 (m, 1H, H-3), 3.84 (dd,  $^2J_{H-6'H-6}$  = 11.15 Hz,  $^3J_{H-6'H-5}$  = 3.92 Hz, 1H, H-6'), 1.16–0.95 (m, 63H, TIPS-H) ppm.

**$^{13}C$ -NMR** (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 143.0 (1C, C-1), 100.3 (1C, C-2), 80.7 (1C, C-5), 70.3 (1C, C-4), 65.1, 62.1 (2C, C-3, C-4), 18.2, 18.1, 18.1, 18.0, 18.0 (18C, TIPS- $CH(CH_3)_2$ ), 13.2, 12.5, 12.1 (9C, TIPS- $CH(CH_3)_2$ ) ppm.

**EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 571.5 (100) [ $M^+$ - $C_3H_7$ ], 397.2 (67.4) [ $M^+$ - $C_3H_7$ -TIPS-H], 385.2 (62.1) [ $C_{21}H_{46}O_2Si_2$  (Dienophil des RDA-Produktes-1)]<sup>+</sup>, 213.1 (27.1) [Dienophil des RDA-Produktes-H- $CH_3$ -TIPS]<sup>+</sup>, 287.1 (16.9) [ $M^+$ -2TIPS- $CH_3$ -H], 157.1 (64.4) [TIPS]<sup>+</sup>, 115.0 (49.2) [TIPSH- $C_3H_7$ ] amu.

### 2.2.3 1,5-Anhydro-2-desoxy-4,6-*O*-isopropyliden-3-*O*-triisopropylsilyl-*D*-arabino-hex-1-enitol (**5**)

**Darstellung, Variante a:** (siehe Kap. E-2.1.5).

**Variante b:** 4 mL TIPSOTf (14.90 mmol, 1.5 Äquiv.) werden langsam zu einer Lösung aus 1.83 g (9.83 mmol) **8** und 2.50 mL (19.66 mmol, 2.6 Äquiv.) 2,6-Lutidin in 11 mL abs. Dichlormethan hinzutropft. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktion durch Addition von 50 mL Wasser beendet. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige dreimal mit jeweils 50 mL Dichlormethan extrahiert. Anschließend wird die organische Phase dreimal mit 50 mL Wasser und einmal mit 50 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, dann über  $MgSO_4$  getrocknet und filtriert. Jetzt wird das Lösemittel bei vermindertem Druck destillativ entfernt. Mit PE/ $CH_2Cl_2$  = 1:1 als Laufmittel können säulenchromatographisch 2.42 g (7.06 mmol, 72 %) des Produktes als farbloses Öl gewonnen werden. Die spektroskopische Charakterisierung von Verbindung **5** erfolgte bereits in Kap. E-2.1.5.

### 2.2.4 1,5-Anhydro-2-desoxy-6-*O*-triisopropylsilyl-*D*-lyxo-hex-1-enitol (**10**)

**Darstellung:** In einem 250 mL Kolben werden 4.06 *D*-Galactal (27.37 mmol) und 3.73 g Imidazol (54.74 mmol, 2.0 Äquiv.) in 50 mL abs. DMF gelöst. Man tropft unter Eiskühlung 6.44 mL (30.11 mmol, 1.1 Äquiv.) TIPSCl hinzu und rührt 6 h bei Raumtemperatur. An dieser Stelle kann das Reaktionsgefäß mit einem Rückflusskühler versehen und direkt gemäß der in Kapitel E-2.2.5 beschriebenen Vorschrift zu Verbindung **11** weiterverarbeitet werden.

Zur Reindarstellung von Verbindung **10** geht man folgendermaßen vor: Die Reaktion wird durch Hinzufügen von 100 mL Wasser abgebrochen. Die organische Phase wird abgetrennt

und die wässrige dreimal mit jeweils 100 mL Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, dreimal mit jeweils 100 mL Wasser und einmal mit 100 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Nun wird das Lösemittel bei vermindertem Druck abdestilliert. Sauber gewinnen lässt sich Verbindung **10** durch säulenchromatographische Abtrennung aus dem Rohgemisch mit PE/AcOEt = 2:3 als mobile Phase. Gemäß dieser Vorschrift ergibt sich eine Ausbeute von 6.51 g (21.52 mmol, 79 %). Verbindung **10** liegt als farbloses Öl vor.

**Summenformel:** C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>Si  
**relative mittlere Molekülmasse:** 302.49 amu  
**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.71 (PE/AcOEt = 1:2)

**<sup>1</sup>H-NMR bei RT** (500 MHz, d<sub>8</sub>-Toluen): δ = 6.42 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-1H-2</sub> = 6.24 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-1H-3</sub> = 1.64 Hz, 1H, H-1), 4.82 (pdt, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-1</sub> = 6.24 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-3</sub> = 1.94 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-2H-4</sub> = 1.94 Hz, 1H, H-2), 4.41, 4.15 (m, br, jeweils 1H, H-3, H-4), 4.19 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-6H-6'</sub> = 10.23 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6H-5</sub> = 6.06 Hz, 1H, H-6), 4.04 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-6'H-6</sub> = 10.23 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6'H-5</sub> = 4.77 Hz, 1H, H-6'), 3.87 (pt, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-6</sub> = 6.06 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-6'</sub> = 4.77 Hz, 1H, H-5), 3.73, 3.59 (br, 2H, -OH), 1.35–1.20 (m, 21H, TIPS-H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR bei RT** (125 MHz, d<sub>8</sub>-Toluen): δ = 145.0 (1C, C-1), 104.0 (1C, C-2), 77.5 (1C, C-3), 66.3, 65.3 (2C, C-4, C-5), 64.1 (1C, C-6), 18.6 (6C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 12.8 (3C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR bei 353 K** (500 MHz, d<sub>8</sub>-Toluen): δ = 6.34 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-1H-2</sub> = 6.19 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-1H-3</sub> = 1.54 Hz, 1H, H-1), 4.71 (pdt, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-1</sub> = 6.19 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-3</sub> ≈ 2.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-2H-4</sub> ≈ 2.0 Hz, 1H, H-2), 4.30, 4.07 (m, jeweils 1H, H-3, H-4), 4.17 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-6H-6'</sub> = 10.33 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6H-5</sub> = 5.96 Hz, 1H, H-6), 4.04 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-6'H-5</sub> = 10.33 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6'H-5</sub> = 4.77 Hz, 1H, H-6'), 3.86 (pt, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-6</sub> = 5.96 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-6'</sub> = 4.77 Hz, 1H, H-5), 3.10–2.35 (br, 2H, -OH), 1.35–1.10 (21H, TIPS-H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR bei 353 K** (125 MHz, d<sub>8</sub>-Toluen): δ = 145.1 (1C, C-1), 104.3 (1C, C-2), 77.9 (1C, C-3), 66.8, 65.4 (2C, C-4, C-5), 64.4 (1C, C-6), 18.7 (6C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 13.2 (3C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

**EI-MS** (70 eV): m/z (%) = 259.2 (2.2) [M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], 241.2 (100) [M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-H<sub>2</sub>O], 223.1 (6.5) [M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-2H<sub>2</sub>O], 199.1 (24.0) [M<sup>+</sup>-2C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-OH], 173.1 (35.7) [M<sup>+</sup>-3C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>] amu.

### 2.2.5 1,5-Anhydro-3,4-di-*O*-(*tert.*-butyldimethylsilyl)-2-desoxy-6-*O*-triisopropylsilyl-*D*-lyxo-hex-1-enitol (**11**)

**Darstellung:** In 40 mL DMF löst man 8.28 g (27.37 mmol) **10**, 8.39 g (123.17 mmol, 4.5 Äquiv.) Imidazol und anschließend 12.38 g (82.11 mmol, 3.0 Äquiv.) TBDMSCl. Rührt man das Gemisch bei 65 °C, so dauert die Silylierung etwa 18 h. Die Reaktion wird durch Hinzugabe von 50 mL Wasser abgebrochen, das Reaktionsgemisch mit 50 mL Diethylether versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit jeweils 50 mL Diethylether extrahiert, der dann mit der organischen Phase vereinigt wird. Diese wird

dreimal mit jeweils 50 mL Wasser und einmal mit 50 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und bei vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Säulenchromatographisch kann das Produkt mit PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 3:1 als Laufmittel abgetrennt werden. Erhältlich sind so 11.95 g (22.50 mmol, 82 %) an Produkt. Wird Verbindung **11** ohne vorherige Aufarbeitung von **10** dargestellt, so beträgt die Gesamtausbeute, ausgehend von 4.06 g *D*-Galactal (27.37 mmol), 10.44 g (19.66 mmol, 72 %). Verbindung **11** liegt in Form eines farblosen Öls vor.

**Summenformel:** C<sub>27</sub>H<sub>58</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>  
**relative mittlere Molekülmasse:** 531.01 amu  
**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.65 (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 3:1)

**<sup>1</sup>H-NMR bei RT** (500 MHz, d<sub>6</sub>-Benzen): δ = 6.25 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-1H-2</sub> = 5.83 Hz, 1H, H-1), 4.62 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-1</sub> = 5.83 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-3</sub> = 4.67 Hz, 1H, H-2), 4.50–3.90 (br, 5H, H-3, H-4, H-5, H-6, H-6'), 4.11 (pt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> ≈ 3.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> ≈ 3.7 Hz, 1H, H-4), 1.25–1.15 (m, 21H, TIPS-H), 1.05–0.90 (s, 18H, TBDMS-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.15–0.09 (s, 12H, TBDMS-Si-CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR bei RT** (125 MHz, d<sub>6</sub>-Benzen): δ = 143.4 (1C, C-1), 102.8 (1C, C-2), 80.1 (br, 1C, C-3), 69.1, 65.5 (br, 2C, C-4, C-5), 61.6 (br, 1C, C-6), 26.1 (6C, TBDMS-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.5 (2C, TBDMS-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.3, (6C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 12.4 (3C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), –4.1, –4.4, –4.6, –4.9 (4C, TBDMS-Si-CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR bei 342 K** (500 MHz, d<sub>6</sub>-Benzen): δ = 6.23 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-1H-2</sub> = 6.11 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-1H-3</sub> = 0.89 Hz, 1H, H-1), 4.64 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-1</sub> = 6.11 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-3</sub> = 4.17 Hz, 1H, H-2), 4.34 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-6H-6'</sub> = 10.83 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6H-5</sub> = 7.55 Hz, 1H, H-6), 4.27 (m, 1H, H-5), 4.21 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-6'H-6</sub> = 10.83 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6'H-5</sub> = 3.13 Hz, 1H, H-6'), 4.20 (m, br, 1H, H-3), 4.15 (pt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> ≈ 3.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> ≈ 3.7 Hz, 1H, H-4), 1.23–1.15 (m, 21H, TIPS-H), 1.02 (s, 18H, TBDMS-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.20–0.10 (s, 12H, TBDMS-Si-CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR bei 342 K** (125 MHz, d<sub>6</sub>-Benzen): δ = 143.5 (1C, C-1), 102.8 (1C, C-2), 80.4 (1C, C-3), 69.5, 66.2 (2C, C-4, C-5), 62.0 (1C, C-6), 26.3 (6C, TBDMS-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.6, 18.5 (2C, TBDMS-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.3, 18.2 (6C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 12.7 (3C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), –3.9, –4.3, –4.5, –4.7 (4C, TBDMS-Si-CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR bei 373 K** (500 MHz, d<sub>8</sub>-Toluen): δ = 6.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-1H-2</sub> = 6.13 Hz, 1H, H-1), 4.77 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-1</sub> = 6.13 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-3</sub> = 4.17 Hz, 1H, H-2), 4.44 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-6H-6'</sub> = 10.66 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6H-5</sub> = 7.38 Hz, 1H, H-6), 4.37 (m, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-2</sub> = 4.17 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-4</sub> ≈ 3.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-6</sub> = 7.38 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-4</sub> ≈ 3.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-6'</sub> = 3.15 Hz, 2H, H-3, H-5), 4.33 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-6'H-6</sub> = 10.66 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6'H-5</sub> = 3.15 Hz, 1H, H-6'), 1.35–1.31 (m, 21H, TIPS-H), 1.16, 1.15 (s, 18H, TBDMS-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.32, 0.31, 0.29, 0.28 (s, 12H, TBDMS-Si-CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR bei 373 K** (500 MHz, d<sub>8</sub>-Toluen): δ = 144.3 (1C, C-1), 103.6 (1C, C-2), 81.3 (1C, C-3), 70.5, 67.1 (2C, C-4, C-5), 62.9 (1C, C-6), 27.0 (6C, TBDMS-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 19.1–18.9 (7C,

TBDMS- $C(CH_3)_3$ , TIPS- $CH(CH_3)_2$ ), 13.6 (3C, TIPS- $CH(CH_3)_2$ ), -3.2, -3.6, -3.7, -3.9 (4C, TBDMS-Si- $CH_3$ ) ppm.

**EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 529.4 (< 1) [ $M^+$ -H], 515.4 (1.7) [ $M^+$ - $CH_3$ ], 487.4 (100) [ $M^+$ - $C_3H_7$ ], 473.3 (35.8) [ $M^+$ - $C_4H_7$ ], 431.3 (7.2) [ $M^+$ - $C_7H_{15}$ ], 343.2 (30.9) [Dienophil des RDA-Produktes-H], 301.2 (48.4) [Dienophil des RDA-Produktes- $C_3H_7$ ], 245.1 (8.6) [Dienophil des RDA-Produktes- $C_7H_{15}$ ], 157.1 (14.2) [TIPS] $^+$ , 115.0 (11.1) [TBDMS] $^+$  amu.

**HR-MS:** berechnet: 487.309519 amu  
 gefunden: 487.3096 amu für [ $M^+$ -43] (Standardabweichung: 0.44 ppm)

### 2.2.6 1,5-Anhydro-2-desoxy-3,4,6,-tri-*O*-triisopropylsilyl-1-(tri-*n*-butylstannyl)-*D*-arabino-hex-1-enitol (**12**)

**Darstellung:** Bei  $-78^\circ C$  werden 17.5 mL (28.53 mmol, 4.6 Äquiv.) *t*-BuLi langsam zu einer Lösung von 3.81 g (6.19 mmol) **8** in 25 mL THF hinzugegeben. Man rührt 28 min bei  $0^\circ C$  und kühlt erneut auf  $-78^\circ C$  ab. Nun wird das *n*-Bu $_3$ SnCl (5.0 mL, 18.47 mmol, 3.0 Äquiv.) tropfenweise hinzugegeben. Die Stannylierung ist nach 22 min bei  $-78^\circ C$  so weit fortgeschritten, dass die Reaktion durch Hinzufügen von Eis abgebrochen werden kann. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit jeweils 50 mL Wasser und einmal mit 50 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über MgSO $_4$  getrocknet und filtriert. Die säulenchromatographische Auftrennung des bei vermindertem Druck vom Lösemittel befreiten Rohgemisches mit Petrolether 40/60 als Laufmittel, dem zur Vermeidung einer Protodestannylierung 1 %o NEt $_3$  hinzugefügt werden sollte, liefert das Produkt mit einer Ausbeute von 78 % (2.97 g, 4.83 mmol) als farbloses Öl.

**Summenformel:** C $_{45}$ H $_{96}$ O $_4$ Si $_3$ Sn  
**relative mittlere Molekülmasse:** 904.22 amu  
**R $_f$ -Wert:** 0.85 (PE + 1 %o NEt $_3$ )

**$^1H$ -NMR** (500 MHz, CDCl $_3$ ):  $\delta$  = 4.81 (dd, [ddd,  $^3J_{119SnH-2} \approx 29.4$  Hz],  $^3J_{H-2H-3} = 5.07$  Hz,  $^4J_{H-2H-4} = 1.69$  Hz, 1H, H-2), 4.08 (m, 1H, H-5), 4.05 (pdd,  $^4J_{H-4H-2} = 1.69$  Hz,  $^3J_{H-4H-3} \approx 2$  Hz,  $^3J_{H-4H-5} \approx 2$  Hz, 1H, H-4), 3.94 (dd,  $^2J_{H-6H-6'} = 10.83$  Hz,  $^3J_{H-6H-5} = 6.95$  Hz, 1H, H-6), 3.89 (dd,  $^2J_{H-6'H-6} = 10.83$  Hz,  $^3J_{H-6'H-5} = 4.97$  Hz, 1H, H-6'), 3.83 (pdt,  $^3J_{H-3H-2} = 5.07$  Hz,  $^3J_{H-3H-4} \approx 2$  Hz,  $^4J_{H-3H-5} \approx 2$  Hz, 1H, H-3), 1.50 (m, [ $^3J_{119SnH-8} \approx 41$  Hz],  $^3J_{H-8H-7} \approx 8$  Hz,  $^3J_{H-8H-7'} \approx 8$  Hz,  $^3J_{H-8H-9} \approx 7.5$  Hz, 6H, H-8), 1.27 (tq,  $^3J_{H-9H-8} \approx 7.5$  Hz,  $^3J_{H-9H-10} = 7.31$  Hz, 6H, H-9), 1.08–0.97 (m, 63H, TIPS-H), 0.90 (2dd, br,  $^2J_{H-7H-7'} \approx 8.0$  Hz,  $^3J_{H-7H-8} \approx 8.0$  Hz,  $^3J_{H-7'H-8} \approx 8.0$  Hz, 6H, H-7, H-7'), 0.86 (t,  $^3J_{H-10H-9} = 7.31$  Hz, 9H, H-10) ppm.

**$^{13}C$ -NMR** (125 MHz, CDCl $_3$ ):  $\delta$  = 162.3 (1C, C-1), 111.3 (1C, C-2), 80.6 (1C, C-3), 70.2 (1C, C-5), 65.1 (1C, C-4), 62.4 (1C, C-6), 28.9 ([d,  $^2J_{119SnC-8} = 20.63$  Hz], 3C, C-8), 27.3 ([d,

$^3J_{119\text{SnC-9}} = 56.62 \text{ Hz}$ ], 3C, C-9), 18.2, 18.2, 18.1, 18.1, 18.1 (18C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 13.7 (3C, C-10), 12.5, 12.5, 12.0 (9C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 9.5 ( $[d \ ^1J_{119\text{SnC-7}} = 336.12 \text{ Hz}]$ , 3C, C-7) ppm.

**FAB-MS** (Matrix: *m*-NBA):  $m/z$  (%) = 903.5 (< 1) [M<sup>+</sup>-H], 847.5 (5.6) [M<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 729.4 (2.2) [M<sup>+</sup>-TIPSOH-H], 687.4 (3.8) [M<sup>+</sup>-TIPSOH-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], 613.4 (1.3) [M<sup>+</sup>-Sn(*n*-Bu)<sub>3</sub>], 569.4 (3.5) [M<sup>+</sup>-Sn(*n*-Bu)<sub>3</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-H], 543.2 (3.4) [M<sup>+</sup>-2TIPSO-CH<sub>3</sub>], 291.1 (28.6) [Sn(*n*-Bu)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 235.0 (41.3) [HSn(*n*-Bu)]<sup>+</sup>, 179.0 (100) [H<sub>2</sub>Sn(*n*-Bu)]<sup>+</sup> amu.

### 2.2.7 1,5-Anhydo-2-desoxy-4,6-*O*-isopropyliden-3-*O*-triisopropylsilyl-1-(tri-*n*-butylstannyl)-*D*-arabino-hex-1-enitol (**13**)

**Darstellung:** Zu einer auf  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 2.12 g (6.19 mmol) **5** in 25 mL THF werden vorsichtig 17.5 mL *t*-BuLi (28.53 mmol, 4.6 Äquiv.) hinzuge tropft. Es wird 28 min bei  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend wieder auf  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Das *n*-Bu<sub>3</sub>SnCl (5.0 mL, 18.47 mmol, 3.0 Äquiv.) kann nun tropfenweise hinzugegeben werden. Nach 22 min Rühren bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  ist die Reaktion abgeschlossen. Man gibt Eis hinzu, lässt das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmen und trennt die organische Phase ab. Zur vollständigen Überführung des Produktes in die organische Phase wird die wässrige dreimal mit jeweils 50 mL Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und dann durch dreimaliges Extrahieren mit jeweils 50 mL Wasser und anschließend einmaliges Extrahieren mit 50 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Man trocknet über MgSO<sub>4</sub> und filtriert. Trennt man das Lösemittel durch Destillieren im Vakuum ab, so kann das Produkt mit einem 8:1-Gemisch aus PE und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, dem zur Vermeidung von Protodestannylierungen 1 %<sub>o</sub> NEt<sub>3</sub> zugesetzt werden kann, aus dem Rohgemisch säulenchromatographisch als farbloses Öl gewonnen werden (2.97 g, 4.83 mmol, 89 %).

**Summenformel:** C<sub>30</sub>H<sub>60</sub>O<sub>4</sub>SiSn  
**relative mittlere Molekülmasse:** 631.60 amu  
**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.71 (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 3:1 + 1 %<sub>o</sub> NEt<sub>3</sub>)

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.66$  (d, [dd,  $^3J_{119\text{SnH-2}} = 26.87 \text{ Hz}$ ],  $^3J_{\text{H-2H-3}} = 1.89 \text{ Hz}$ , 1H, H-2), 4.36 (dd, [ddd,  $^4J_{119\text{SnH-3}} \approx 7.3 \text{ Hz}$ ],  $^3J_{\text{H-3H-4}} = 7.35 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-3H-2}} = 1.89 \text{ Hz}$ , 1H, H-3), 3.86 (dd,  $^2J_{\text{H-6eH-6a}} = 10.88 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-6eH-5}} = 5.68 \text{ Hz}$ , 1H, H-6e), 3.77 (dd,  $^3J_{\text{H-4H-5}} = 10.43 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-4H-3}} = 7.35 \text{ Hz}$ , 1H, H-4), 3.74 (pt,  $^2J_{\text{H-6aH-6e}} = 10.88 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-6aH-5}} = 10.43 \text{ Hz}$ , 1H, H-6a), 3.58 (ptd,  $^3J_{\text{H-5H-6a}} = 10.43 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-5H-4}} = 10.43 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-5H-6e}} = 5.68 \text{ Hz}$ , 1H, H-5), 1.49 (m, [ $^3J_{119\text{SnH-8}} \approx 46 \text{ Hz}$ ],  $^3J_{\text{H-8H-7}} \approx 8 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-8H-7}'} \approx 8 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-8H-9}} \approx 7.5 \text{ Hz}$ , 6H, H-8), 1.47, 1.36 (s, 6H, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 1.28 (tq,  $^3J_{\text{H-9H-8}} \approx 7.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-9H-10}} = 7.30 \text{ Hz}$ , 6H, H-9), 1.12–0.97 (m, 21H, TIPS-H), 0.90 (2dd, br,  $^2J_{\text{H-7H-7}} \approx 8 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-7H-8}} \approx 8 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-7}^{\prime}\text{H-8}} \approx 8 \text{ Hz}$ , 6H, H-7, H-7'), 0.86 (t,  $^3J_{\text{H-10H-9}} = 7.30 \text{ Hz}$ , 9H, H-10) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 162.7$  (1C, C-1), 116.4 (1C, C-2), 99.3 (1C, Acetal-C), 73.6 (1C, C-3), 69.9, 68.6 (2C, C-4, C-5), 62.1 (1C, C-6), 29.0 (1C, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 28.9



([d,  $^2J_{119\text{SnC-8}} = 21.11$  Hz], 3C, C-8), 27.1 ([d,  $^3J_{119\text{SnC-9}} = 55.66$  Hz], 3C, C-9), 19.0 (1C, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 18.0, 17.9 (6C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 13.7 (3C, C-10), 12.3 (3C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 9.7 ([d  $^1J_{119\text{SnC-7}} = 340.20$  Hz], 3C, C-7) ppm.

**FAB-MS** (Matrix: *m*-NBA): *m/z* (%) = 631.2 (6.3) [M<sup>+</sup>-H], 589.1 (8.0) [M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], 575.1 (28.6) [M<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 531.1 (5.6) [M<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-H], 291.0 (33.5) [Sn(*n*-Bu)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 235.0 (36.8) [HSn(*n*-Bu)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 179.0 (100) [Sn(*n*-Bu)]<sup>+</sup> amu.

### 2.2.8 1,5-Anhydro-2-desoxy-3,4,6,-tri-*O*-methyl-1-(tri-*n*-butylstannyl)-*D*-arabino-hex-1-enitol (**14**)

**Darstellung:** Eine Lösung von 2.16 g (2.39 mmol) des Stannans **12** in 100 mL wasserfreiem THF wird zur Abspaltung der Schutzgruppen bei 0 °C mit 10.76 mL (10.76 mmol, 4.5 Äquiv.) einer 1M Lösung von TBAF versetzt. Das Entschützen dauert bei Raumtemperatur etwa 11 Tage und kann dünnschichtchromatographisch verfolgt werden (*R<sub>F</sub>*-Wert des Zwischenproduktes in Essigsäureethylester: 0.63). Die anschließende Methylierung wird ohne Isolierung der entschützten Stufe durchgeführt. Hierzu deprotoniert man das Glycol zunächst mit 172.1 mg (7.17 mmol, 3.0 Äquiv.) NaH. Das Reagenz wird unter Eiskühlung hinzugegeben, um ein spontanes Einsetzen der Reaktion, die unter heftiger Gasentwicklung abläuft, zu unterbinden. Nach vorsichtigem Erwärmen auf Raumtemperatur ist die Reaktion in 30 min abgeschlossen. Hierbei sollte das Reaktionsgefäß mit einem Blasenähler versehen sowie das Reaktionsgemisch kräftig gerührt werden. Als Methylierungsreagenz dienen 0.97 mL (15.58 mmol, 6.5 Äquiv.) MeI, dessen Wirkung durch Addition von 1.59 g Tetrabutylammoniumiodid (4.30 mmol, 20 Mol-% bezogen auf die Anzahl der zu methylierenden OH-Funktionen) unterstützt werden kann. Dieser Reaktionsschritt dauert eine Stunde. Die Aufarbeitung beginnt durch Hinzufügen von 100 mL Wasser. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige dreimal mit jeweils 100 mL Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und dreimal mit jeweils 100 mL Wasser sowie einmal mit 100 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Zum Trocknen gibt man MgSO<sub>4</sub> hinzu, filtriert und entfernt das Lösemittel bei vermindertem Druck. Aus dem so erhältlichen Rohprodukt kann Verbindung **14** säulenchromatographisch in Form eines farblosen Öls sauber gewonnen werden. (mobile Phase: PE/AcOEt = 8:1). Um eine Protodestannylierung zu vermeiden, sollten dem Laufmittel 1 %o NEt<sub>3</sub> zugefügt werden. Die Gesamtausbeute über beide Stufen beträgt 56 % (642.7 mg, 1.35 mmol).

**Summenformel:** C<sub>21</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>Sn  
**relative mittlere Molekülmasse:** 477.25 amu  
**R<sub>F</sub>-Wert:** 0.65 (PE/AcOEt = 8:1 + 1 %o NEt<sub>3</sub>)

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.67 (d, [dd,  $^3J_{119\text{SnH-2}} = 26.13$  Hz],  $^3J_{\text{H-2H-3}} = 2.68$  Hz, 1H, H-2),  $^3J_{\text{H-2H-3}} = 2.68$  Hz, 1H, H-2), 3.84 (dd [ddd],  $^3J_{\text{H-3H-4}} = 6.41$  Hz, [ $^4J_{119\text{SnH-2}} \approx 5.8$  Hz],

$^3J_{\text{H-3H-2}} = 2.68$  Hz, 1H, H-3), 3.75 (m, 1H, H-5), 3.64 (dd,  $^2J_{\text{H-6H-6}'} = 10.96$  Hz,  $^3J_{\text{H-6H-5}} = 4.62$  Hz, 1H, H-6), 3.57 (dd,  $^2J_{\text{H-6}''\text{H-6}} = 10.96$  Hz,  $^3J_{\text{H-6}''\text{H-5}} = 2.78$  Hz, 1H, H-6'), 3.49 (s, 3H, –OMe), 3.41 (dd,  $^3J_{\text{H-4H-5}} = 8.79$  Hz,  $^3J_{\text{H-4H-3}} = 6.41$  Hz, 1H, H-4), 3.36, 3.36 (s, jeweils 3H, –OMe), 1.47 (m, [ $^3J_{\text{H-8H-8}} \approx 45$  Hz],  $^3J_{\text{H-8H-7}} \approx 8$  Hz,  $^3J_{\text{H-8H-7}'} \approx 8$  Hz,  $^3J_{\text{H-8H-9}} \approx 7.5$  Hz, 6H, H-8), 1.27 (tq,  $^3J_{\text{H-9H-8}} \approx 7.5$  Hz,  $^3J_{\text{H-9H-10}} = 7.35$  Hz, 6H, H-9), 0.90 (2dd, [2ddd], br, [ $^2J_{\text{H-7H-7}} \approx 52.1$  Hz],  $^2J_{\text{H-7H-7}'} \approx 8.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-7H-8}} \approx 8.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-7}''\text{H-8}} \approx 8.0$  Hz, 6H, H-7, H-7'), 0.84 (t,  $^3J_{\text{H-10H-9}} = 7.35$  Hz) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 165.3$  (1C, C-1), 111.0 (1C, C-2), 78.4 (1C, C-3), 77.4 (1C, C-5), 76.4 (1C, C-4), 71.6 (1C, C-6), 59.7, 59.6, 55.9 (3C, –OMe), 29.3([d,  $^2J_{\text{H-8H-8}} = 20.75$  Hz], 3C, C-8), 27.6 ([d,  $^3J_{\text{H-9H-9}} = 55.88$  Hz], 3C, C-9), 14.1 (3C, C-10), 10.1 ([d,  $^1J_{\text{H-7H-7}} = 339.30$  Hz], 3C, C-7) ppm.

**EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 478.1 (< 1) [ $\text{M}^+$ ], 421.1 (81.3) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ ], 187.1 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ], 155.0 (79.7) [ $\text{M}^+ - \text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3 - \text{CH}_3\text{OH}$ ], 85.0 (46.6) [Dien des RDA-Produktes- $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ] amu.

### 2.2.9 1,5-Anhydro-3,4-di-*O*-(*tert.*-butyldimethylsilyl)-2-desoxy-6-*O*-triisopropylsilyl-1-(tri-*n*-butylstannyl)-*D*-lyxo-hex-1-enitol (**15**)

**Darstellung:** 32.5 mL (47.93 mmol, 4.5 Äquiv.) *t*-BuLi werden langsam in eine auf  $-78$  °C gekühlte Lösung von 6.55 g (10.65 mmol) **11** in 80 mL THF getropft. Man rührt 25 min bei  $0$  °C und kühlt erneut auf  $-78$  °C ab. Jetzt erfolgt die tropfenweise Zugabe von 8.6 mL (31.95 mmol) *n*-Bu<sub>3</sub>SnCl. Man rührt 22 min bei dieser Temperatur, entfernt das Kühlbad und unterbricht die Reaktion mit 100 g Eis. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige dreimal mit jeweils 100 mL Diethylether extrahiert. Hat man die organischen Phasen vereinigt, so werden diese dreimal mit jeweils 100 mL Wasser und anschließend einmal mit 100 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  wird das Lösemittel bei vermindertem Druck destillativ entfernt. Das Produkt kann nun säulenchromatographisch mit einem zur Vermeidung von Protodestannylierungen 1 %  $\text{NEt}_3$  enthaltenden Laufmittelgemisch der Zusammensetzung  $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 20:1$  sauber abgetrennt werden. Man erhält so 6.61 g (8.06 mmol, 76 %) des Produktes als farbloses Öl.

**Summenformel:**  $\text{C}_{39}\text{H}_{84}\text{O}_4\text{Si}_3\text{Sn}$

**relative mittlere Molekülmasse:** 820.06 amu

**$R_f$ -Wert:** 0.78 ( $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 20:1 + 1$  %  $\text{NEt}_3$ )

$^1\text{H-NMR}$  bei **223 K** (500 MHz,  $d_8$ -Toluen):  $\delta = 5.29/5.08$  (d [dd]/s [d], [ $^3J_{\text{H-1H-2a}} = 26.13$  Hz]/[ $^3J_{\text{H-1H-2b}} = 29.11$  Hz],  $^3J_{\text{H-2aH-3a}} = 5.63$  Hz, 2H, H-2a/H-2b), 4.77, 4.65, 4.46, 4.37, 4.30–4.25, 4.05 (m, 10H, H-3a, H-3b, H-4a, H-4b, H-5a, H-5b, H-6a, H-6b, H-6a', H-6b'), 1.92 (m, 12H, H-8a, H-8b), 1.68 (tq, tq,  $^3J_{\text{H-9aH-8a}} \approx 8$  Hz,  $^3J_{\text{H-9bH-8b}} \approx 8$  Hz,  $^3J_{\text{H-9aH-10a}} \approx 7.5$  Hz,

$^3J_{\text{H-9bH-10b}} \approx 7.5$  Hz, 12H, H-9a, H-9b), 1.55–1.10 (m, 60H, TIPS-H, TBDMS-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, H-7a, H-7b, H-10a, H-10b) 0.60–0.14 (s, 24H, TBDMS-Si-CH<sub>3</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  bei 223 K** (125 MHz, d<sub>8</sub>-Toluen):  $\delta = 162.4/161.7$  (2C, C-1a/C-1b), 114.9/114.2 (2C, C-2a/C-2b), 81.3/78.9 (2C, C-3a/C-3b), 70.2, 68.7, 67.0, 64.7, (4C, C-4a, C-4b, C-5a, C-5b), 63.6/61.6 (2C, C-6a/C-6b), 30.0/30.0 (6C, C-8a/C-8b), 28.6/28.6 ([d/d,  $^2J_{119\text{SnC-9a}} = 56.86$  Hz/ $^2J_{119\text{SnC-9b}} = 59.54$  Hz], 6C, C-9a/C-9b), 26.8, 26.8, 26.3, 26.3 (6C, TBDMS-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 19.4, 18.7 (4C, TBDMS-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.9, 18.9, 18.7 (12C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 14.9/14.8 (9C, C-10a/C-10b), 12.6, 12.3 (6C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 10.1/10.0 (6C, C-7a/C-7b), –2.8, –3.8, –4.3, –4.3, –4.4, –4.5, –5.0 (8C, TBDMS-Si-CH<sub>3</sub>) ppm.

**$^1\text{H-NMR}$  bei RT** (500 MHz, d<sub>8</sub>-Toluen):  $\delta = 5.10$  (br, 1H, H-2), 4.60–4.20 (br, 5H, H-3, H-4, H-5, H-6, H-6'), 1.89 (m, [ $^3J_{119\text{SnH-8}} \approx 39$  Hz,  $^3J_{\text{H-8H-7}} \approx 8$  Hz,  $^3J_{\text{H-8H-7}'} \approx 8$  Hz,  $^3J_{\text{H-8H-9}} \approx 7.5$  Hz, 6H, H-8), 1.63 (tq,  $^3J_{\text{H-9H-8}} \approx 7.5$  Hz,  $^3J_{\text{H-9H-10}} \approx 7.5$  Hz, 6H, H-9), 1.45–1.32 (m, 21H, TIPS-H), 1.30 (dd, dd,  $^2J_{\text{H-7H-7}'} \approx 8$  Hz,  $^3J_{\text{H-7H-8}} \approx 8$  Hz,  $^3J_{\text{H-7}'}\text{H-8} \approx 8$  Hz, 6H, H-7, H-7'), 1.25–1.12 (m, 18H, TBDMS-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.19 (t,  $^3J_{\text{H-10H-9}} \approx 7.5$  Hz, 9H, H-10), 0.60–0.20 (s, 12H, TBDMS-Si-CH<sub>3</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  bei RT** (125 MHz, d<sub>8</sub>-Toluen):  $\delta = 162.9$  (1C, C-1), 114.7 (1C, C-2), 80.8 (1C, C-3), 63.2 (1C, C-4, C-5 oder C-6), 30.0 ([d,  $^2J_{119\text{SnC-8}} = 20.63$  Hz], 3C, C-8), 28.3 ([d,  $^3J_{119\text{SnC-9}} = 56.14$  Hz], 3C, C-9), 26.8 (6C, TBDMS-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.9 (6C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 14.5 (3C, C-10), 13.0 (3C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 10.5 ([d,  $^1J_{119\text{SnC-7}} = 336.61$  Hz, 3C, C-7), –3.3, –3.8, –3.8, –4.2 (4C, TBDMS-Si-CH<sub>3</sub>) ppm.

**$^1\text{H-NMR}$  bei 363 K** (500 MHz, d<sub>8</sub>-Toluen):  $\delta = 5.06$  (d, [dd,  $^3J_{119\text{SnH-2}} = 27.57$  Hz,  $^3J_{\text{H-2H-3}} = 3.47$  Hz, 1H, H-2), 4.50 (s, br, 1H, H-3), 4.42–4.29 (m, br, 4H, H-4, H-5, H-6, H-6'), 1.87 (m, [ $^3J_{119\text{SnH-8}} \approx 53$  Hz],  $^3J_{\text{H-8H-7}} \approx 8$  Hz,  $^3J_{\text{H-8H-7}'} \approx 8$  Hz,  $^3J_{\text{H-8H-9}} \approx 7.5$  Hz, 6H, H-8), 1.61 (tq,  $^3J_{\text{H-9H-8}} \approx 7.5$  Hz,  $^3J_{\text{H-9H-10}} = 7.35$  Hz, 6H, H-9), 1.38–1.31 (m, 21H, TIPS-H), 1.28 (2dd, br,  $^2J_{\text{H-7H-7}'} \approx 8$  Hz,  $^3J_{\text{H-7H-8}} \approx 8$  Hz,  $^3J_{\text{H-7}'}\text{H-8} \approx 8$  Hz, 6H, H-7, H-7'), 1.20, 1.18 (s, 18H, TBDMS-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.15 (t,  $^3J_{\text{H-10H-9}} = 7.35$  Hz, 9H, H-10), 0.37–0.34 (s, z.T. br, 12H, TBDMS-Si-CH<sub>3</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  bei 363 K** (125 MHz, d<sub>8</sub>-Toluen):  $\delta = 163.6$  (1C, C-1), 114.9 (1C, C-2), 81.5 (1C, C-3), 70.2 (1C, C-5), 68.1 (1C, C-4), 63.7 (1C, C-6) 30.1 ([d,  $^2J_{119\text{SnC-8}} = 20.94$  Hz], 3C, C-8), 28.2 ( $^3J_{119\text{SnC-9}} = 53.33$  Hz], 3C, C-9), 27.1 (6C, TBDMS-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 19.1 (6C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 14.3 (3C, C-10), 13.6 (3C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 11.0 ([d,  $^1J_{119\text{SnC-7}} = 337.45$  Hz], 3C, C-7), –3.0, –3.5, –3.5, –3.8 (4C, TBDMS-Si-CH<sub>3</sub>) ppm.

**FAB-MS** (Matrix: *m*-NBA):  $m/z$  (%) = 819.4 (1.9) [ $\text{M}^+\text{-H}$ ], 763.4 (2.5) [ $\text{M}^+\text{-C}_4\text{H}_9$ ], 647.3 (1.3) [ $\text{M}^+\text{-TIPS-C}_4\text{H}_9\text{-H}$ ], 589.2 (2.3) [ $\text{M}^+\text{-2TBDMS-H}$ ], 547.3 (1.5) [ $\text{M}^+\text{-TIPS-TBDMS-H}$ ], 291.2 (26.5) [ $\text{Sn}(n\text{-Bu})_3^+$ ], 235.0 (29.7) [ $\text{HSn}(n\text{-Bu})_2^+$ ], 185.1 (40.9) [Dien des RDA-Produktes-Sn(*n*-Bu)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 177.0 (100) [ $\text{Sn}(n\text{-Bu})^+$ ] amu.

## 2.3 Synthese der Carbenkomplexe 16, 17, 18 und 19

### 2.3.1 Pentacarbonyl[2-desoxy-3,4,6-tri-*O*-triisopropylsilyl-*D*-arabino-hex-1-enopyranosyl(methoxy)carben]chrom(0) (16)

**Darstellung:** Zunächst wird das stannylierte Glycal **12** (3.52 g, 3.89 mmol) bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  in 40 mL THF gelöst. Zur Lithiierung tropft man 2.68 mL (4.28 mmol, 1.1 Äquiv.) *n*-BuLi hinzu und rührt 45 min. Anschließend überführt man mit Hilfe einer Umdrücktadel die Lösung in ein *Schlenk*-Gefäß, in dem bei  $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$  1027.7 mg (4.67 mmol, 1.2 Äquiv.)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  vorgelegt wurden, und rührt 90 min bei dieser Temperatur weiter. Das intensiv gelb gefärbte Acylchromat, das sich an dieser Stelle IR-spektroskopisch charakterisieren lässt, hat sich nun vollständig gebildet und die Methylierung kann bei Raumtemperatur nach einem Wechsel des Lösemittels zu 120 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 690.7 mg (4.67 mmol, 1.12 Äquiv.) Methyl-*Meerwein*-Salz als Alkylierungsreagenz durchgeführt werden. Nach 90 min gibt man wasser- und sauerstofffreies Kieselgel hinzu und entfernt das Lösemittel bei vermindertem Druck. Das Adsorbat wird zügig auf eine unter Schutzgasbedingungen mit einem 15:1-Gemisch aus abs. PE und abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Laufmittel vorbereitete, auf  $3\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlte Chromatographiesäule aufgetragen und eluiert. Der Carbenkomplex liegt als tiefrot gefärbtes Öl vor. Ausbeute: 2.31 g (2.72 mmol, 70 %).

**Summenformel:**  $\text{C}_{40}\text{H}_{72}\text{O}_{10}\text{CrSi}_3$   
**relative mittlere Molekülmasse:** 849.26 amu  
 **$R_f$ -Wert:** 0.69 (PE/ $\text{CHCl}_2$  = 20:1)

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.32 (dd,  $^3J_{\text{H-2H-3}}$  = 5.47 Hz,  $^4J_{\text{H-2H-4}}$  = 1.49 Hz, 1H, H-2), 4.77 (s, 3H, -OMe), 4.55 (ptt,  $^3J_{\text{H-5H-6}}$  = 7.00 Hz,  $^3J_{\text{H-5H-6'}}$  = 6.56 Hz,  $^3J_{\text{H-5H-3}}$   $\approx$  1.9 Hz,  $^4J_{\text{H-5H-4}}$   $\approx$  1.7 Hz, 1H, H-5), 4.20 (pdd,  $^3J_{\text{H-4H-3}}$  = 1.99 Hz,  $^3J_{\text{H-4H-5}}$   $\approx$  1.7 Hz,  $^4J_{\text{H-4H-2}}$  = 1.49 Hz, 1H, H-4), 4.18 (pdt,  $^3J_{\text{H-3H-2}}$  = 5.47 Hz,  $^3J_{\text{H-3H-4}}$  = 1.99 Hz,  $^4J_{\text{H-3H-5}}$   $\approx$  1.9 Hz, 1H, H-3), 4.01 (dd,  $^2J_{\text{H-6H-6'}}$  = 10.61 Hz,  $^3J_{\text{H-6H-5}}$  = 7.00 Hz, 1H, H-6), 3.94 (dd,  $^2J_{\text{H-6'H-6}}$  = 10.61 Hz,  $^3J_{\text{H-6'H-5}}$  = 6.56 Hz, 1H, H-6'), 1.11–0.95 (m, 63H, TIPS-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 337.9 (1C, Carben-C), 225.1 (1C, *trans*-CO), 216.4 (4C, *cis*-CO), 156.6 (1C, C-1), 96.9 (1C, C-2), 81.7 (1C, C-3), 68.9, 66.8, 66.3 (3C, C-4, C-5, -OMe), 61.0 (1C, C-6) 18.1, 18.1, 18.1, 18.0, 17.9, 17.9 (6C, TIPS- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 12.3, 12.3, 11.9 (3C, TIPS- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

**FAB-MS** (Matrix: *m*-NBA):  $m/z$  (%) = 708.4 (100) [ $\text{M}^+$ -5CO], 665.3 (29.6) [ $\text{M}^+$ -5CO- $\text{C}_3\text{H}_7$ ], 621.2 (9.7) [ $\text{M}^+$ -5CO-2 $\text{C}_3\text{H}_7$ -H], 535.2 (21.3) [ $\text{M}^+$ -5CO-TIPSO] amu.

**IR** (PE, Acylchromat):  $\nu$  = 2043 (w,  $\text{A}_1^1$ ), 1957 (s, E), 1908 (vs,  $\text{A}_1^2$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**IR** (PE, Methoxycarbenkomplex):  $\nu$  = 2064 (m,  $\text{A}_1^1$ ), 1996 (w,  $\text{B}_1$ ), 1965 (s, E), 1948 (vs,  $\text{A}_1^2$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.3.2 Pentacarbonyl[2-desoxy-4,6-*O*-isopropyliden-3-*O*-triisopropylsilyl-*D*-arabino-hex-1-enopyranosyl(methoxy)carben]chrom(0) (**17**)

**Darstellung:** Zur Lithiierung des in 14 mL THF gelösten stannylierten Glycals **9** tropft man bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  0.93 mL einer 1.6M Lösung von *n*-BuLi (1.49 mmol, 1.1 Äquiv.) in *n*-Hexan in das *Schlenk*-Gefäß und rührt 30 min. Danach wird die Lösung mit Hilfe einer Umdrücknadel in ein anderes *Schlenk*-Gefäß überführt, in dem bei  $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$  356.5 mg (1.62 mmol, 1.2 Äquiv.)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  vorgelegt wurden. Man hält die Temperatur für 60 min konstant und erwärmt anschließend die nun zitronengelb gefärbte Lösung des Acylchromates auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , um das THF im Vakuum destillativ entfernen und durch 40 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ersetzen zu können. Die Methylierung wird mit 1.2 Äquiv. (239.6 mg, 1.62 mmol)  $\text{Me}_3\text{OBF}_4$  durchgeführt und dauert bei Raumtemperatur 90 min. Zur Säulenchromatographie wird das nicht aufgearbeitete Produktgemisch im Laufmittel gelöst, an der Oberfläche von Kieselgel adsorbiert und in dieser Form auf die Chromatographiesäule aufgetragen und dann eluiert. Als Laufmittel findet  $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 4:3$  Verwendung. Die Chromatographie wird bei  $3\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Als Produkt erhält man 472.8 mg (0.82 mmol, 61 %) des Carbenkomplexes als roten Feststoff.

<b>Summenformel:</b>	$\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_{10}\text{CrSi}$
<b>relative mittlere Molekülmasse:</b>	576.64 amu
<b><math>R_f</math>-Wert:</b>	0.60 ( $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 4:3$ )
<b>Schmelzpunkt:</b>	$79\text{--}81\text{ }^{\circ}\text{C}$
<b>Zersetzungspunkt:</b>	$115\text{ }^{\circ}\text{C}$

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.25$  (d,  $^3J_{\text{H-2H-3}} = 2.61$  Hz, 1H, H-2), 4.82 (s, 3H,  $-\text{OMe}$ ), 4.51 (dd,  $^3J_{\text{H-3H-4}} = 7.83$  Hz,  $^3J_{\text{H-3H-2}} = 2.61$  Hz, 1H, H-3), 4.15 (dd,  $^2J_{\text{H-6eH-6a}} = 10.96$  Hz,  $^3J_{\text{H-6eH-5}} = 5.09$  Hz, 1H, H-6e), 4.03 (pt,  $^2J_{\text{H-6aH-6e}} = 10.95$  Hz,  $^3J_{\text{H-6aH-5}} \approx 10$  Hz, 1H, H-6a), 3.86 (ptd,  $^3J_{\text{H-5H-4}} \approx 10$  Hz,  $^3J_{\text{H-5H-6a}} \approx 10$  Hz,  $^3J_{\text{H-5H-6e}} = 5.09$  Hz, 1H, H-5), 3.81 (dd,  $^3J_{\text{H-4H-5}} \approx 10$  Hz,  $^3J_{\text{H-4H-3}} = 7.83$  Hz, 1H, H-4), 1.50, 1.40 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.18–0.90 (m, 21H, TIPS-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 333.8$  (1C, Carben-C), 224.7 (1C, *trans*-CO), 216.6 (4C, *cis*-CO), 157.3 (1C, C-1), 102.2 (1C, C-2), 99.7 (1C, Acetal-C), 72.2, 70.5, 68.4, 66.8, (4C, C-3, C-4, C-5,  $-\text{OMe}$ ), 61.4 (1C, C-6), 28.9, 18.8 (2C,  $-\text{CH}_3$ ), 18.0, 17.9, 17.9 (6C, TIPS- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 12.3 (3C, TIPS- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

**EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 576.3 (< 1) [ $\text{M}^+$ ], 548.3 (2.7) [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ], 534.2 (< 1) [ $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$ ], 464.2 (3.1) [ $\text{M}^+ - 4\text{CO}$ ], 436.2 (32.5) [ $\text{M}^+ - 5\text{CO}$ ], 422.2 (5.1) [ $\text{M}^+ - 4\text{CO} - \text{C}_3\text{H}_6$ ], 394.2 (8.0) [ $\text{M}^+ - 5\text{CO} - \text{C}_3\text{H}_6$ ], 219.9 (72.9) [ $\text{M}^+ - 5\text{CO} - \text{TIPSOH} - \text{C}_3\text{H}_6 - \text{H}$ ], 131.1 (40.0) [ $\text{HOSi}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ ] $^+$ , 107.9 (67.3) [ $\text{Cr}(\text{CO})_2$ ] $^+$ , 79.9 (100), [ $\text{CrCO}$ ] $^+$ , 51.9 (86.6) [ $\text{Cr}$ ] $^+$  amu.

**HR-MS:** berechnet: 576.148286 amu  
 gefunden: 576.1478 amu (Molekülion $_{peak}$  bei  $m/z = 768.5$  amu, siehe auch Kapitel **Kap. E-2.4**).

**IR** (PE, Acylchromat):  $\nu = 2040$  (w,  $A_1^1$ ), 1952 (s, E), 1909 (vs,  $A_1^2$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**IR** (PE, Methoxycarbenkomplex):  $\nu = 2063$  (m,  $A_1^1$ ), 1994 (w,  $B_1$ ), 1967 (s, E), 1950 (vs,  $A_1^2$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN:** berechnet: C (52.07 %), H (6.25 %)  
 gefunden: a: C (52.266 %), H (6.3416 %); b: C (52.344), H (6.3491).

### 2.3.3 Pentacarbonyl[2-desoxy-3,4,6-tri-*O*-methyl-*D*-arabino-hex-1-enopyranosyl(methoxy)carben]chrom(0) (**18**)

**Darstellung:** Zu einer Lösung von 1.28 g (2.68 mmol) des Stannans **14** in 30 mL THF werden bei  $-78^\circ\text{C}$  1.8 mL (2.88 mmol, 1.1 Äquiv.) einer 1.6M *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan hinzugegropft. Nach 45 min kann der C-1 lithiierte Zucker mit Hilfe einer Umdrücknadel zu einer auf  $-45^\circ\text{C}$  gekühlten Suspension von 708.6 mg (3.22 mmol, 1.2 Äquiv.)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 5 mL THF hinzugefügt werden. Die Bildung des intensiv gelb gefärbten Acylchromates ist nach 45 min abgeschlossen. Zur Methylierung wird das Reaktionsgemisch zunächst in ein Eisbad überführt, bei vermindertem Druck vom THF befreit und in 90 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Das Methyl-*Meerwein*-Salz (476.3 mg, 3.22 mmol, 1.2 Äquiv.) kann nun hinzugegeben und das Eisbad entfernt werden. Nach 90 min ist die Generierung des tiefrot gefärbten Carbenkomplexes abgeschlossen. Zur Auftrennung wird das Gemisch an Kieselgel adsorbiert. Das so dargestellte Adsorbat sollte umgehend auf ein bei  $3^\circ\text{C}$  unter Schutzgasbedingungen mit  $\text{PE}/\text{Et}_2\text{O} = 1:1$  als Laufmittel gepackte Säule aufgetragen und eluiert werden. Carbenkomplex **18** liegt in Form eines roten Öls vor, die Ausbeute beträgt 37 % (424.1 mg, 1.00 mmol).

**Summenformel:**  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{CrO}_{10}$   
**relative mittlere Molekülmasse:** 422.31 amu  
 **$R_f$ -Wert:** 0.66 ( $\text{PE}/\text{Et}_2\text{O} = 4:5$ )

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 334.8$  (1C, Carben-C), 224.8 (1C, *trans*-CO), 216.5 (4C, *cis*-CO), 159.1 (1C, C-1), 96.2 (1C, C-2), 78.6 (1C, C-3), 78.0 (1C, C-5), 75.0 (1C, C-4), 70.3 (1C, C-6), 66.7 (1C, Carben-OMe), 59.7, 59.1, 56.7 (3C, Glycal-OMe) ppm.

**EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 422.0 (5.7) [ $\text{M}^+$ ], 338.1 (73.6) [ $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ ], 310.0 (86.3) [ $\text{M}^+ - 4\text{CO}$ ], 282.0 (86.6) [ $\text{M}^+ - 5\text{CO}$ ] amu.

**HR-MS:** berechnet: 422.030507 amu  
 gefunden: 422.0294 amu

**IR** (PE, Acylchromat):  $\nu = 2043$  (w,  $A_1^1$ ), 1956 (s, E), 1915 (vs,  $A_1^2$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**IR** (PE, Methoxycarbenkomplex):  $\nu = 2064$  (m,  $A_1^1$ ), 1996 (w,  $B_1$ ), 1965 (s, E), 1946 (vs,  $A_1^2$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.3.4 Pentacarbonyl[2-desoxy-3,4-di(*tert.*-butyldimethylsilyl)-6-*O*-triisopropylsilyl-*D*-lyxo-hex-1-enopyranosyl(methoxy)carben]chrom(0) (**19**)

**Darstellung:** Verbindung **15** (2.26 g, 2.79 mmol) kann durch 90 minütiges Rühren bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  in THF mit 1.92 mL (3.07 mmol, 1.1 Äquiv.) *n*-BuLi lithiiert werden. Die darauffolgende Generierung des Acylchromates gelingt, nach Überführung der Lösung unter Verwendung einer Umdrückenadel in ein *Schlenk*-Gefäß, in dem bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  737.2 mg (3.35 mmol, 1.2 Äquiv.)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  vorgelegt wurden, innerhalb von 60 min. Zur Methylierung wird zunächst bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  das Lösemittel entfernt und durch 80 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ersetzt, um dann, nach Hinzugabe von 5.17.7 mg (3.35 mmol, 1.2 Äquiv.)  $\text{Me}_3\text{OBF}_4$  bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , auf Raumtemperatur zu erwärmen und 120 min zu rühren. Nun kann das Lösemittel im Vakuum destillativ entfernt werden. Zur Säulenchromatographie, die unter Schutzgasbedingungen bei  $3\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt wird, adsorbiert man das rohe Produktgemisch zunächst auf Kieselgel und verwendet zum Eluieren ein Lösemittelgemisch der Zusammensetzung  $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 6:1$ . Gemäß dieser Vorschrift können 1.50 g (1.96 mmol, 70 %) des Carbenkomplexes als tiefrote pastöse Substanz gewonnen werden.

<b>Summenformel:</b>	$\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{O}_{10}\text{CrSi}_3$
<b>relative mittlere Molekülmasse:</b>	765.10 amu
<b><math>R_f</math>-Wert:</b>	0.64 ( $\text{PE}/\text{CHCl}_2 = 6:1$ )

**$^1\text{H-NMR}$  bei 243 K** (500 MHz,  $d_8$ -Toluen):  $\delta = 5.65$  (pt,  $^3J_{\text{H-2H-3}} = 2.21$  Hz,  $^4J_{\text{H-2H-4}} \approx 2.2$  Hz, 1H, H-2), 4.76 (m,  $^3J_{\text{H-4H-5}} \approx 2$  Hz, 1H, H-4), 4.67 (pt,  $^2J_{\text{H-6H-6'}}$   $\approx 9.5$  Hz,  $^3J_{\text{H-6H-5}} \approx 9.5$  Hz, 1H, H-6), 4.54 (dd,  $^3J_{\text{H-3H-4}} = 3.37$  Hz,  $^3J_{\text{H-3H-2}} = 2.21$  Hz, 1H, H-3), 4.56, 4.46 (jeweils dd,  $^2J_{\text{H-6H-6'}}$   $\approx 9.5$ ,  $^3J_{\text{H-5H-6}} \approx 9.5$  Hz,  $^3J_{\text{H-5H-6'}}$  = 4.85 Hz,  $^3J_{\text{H-5H-4}} \approx 2$  Hz, 2H, H-5, H-6'), 4.01 (s, 3H, -OMe), 1.40–1.28 (m, 21H, TIPS-H), 1.26, 1.18 (s, 18H, TBDMS-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.54, 0.52, 0.31, 0.30 (s, 12H, TBDMS-Si-CH<sub>3</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  bei 243 K** (125 MHz,  $d_8$ -Toluen):  $\delta = 333.2$  (1C, Carben-C), 225.9 (1C, *trans*-CO), 217.7 (4C, *cis*-CO), 157.1 (1C, C-1), 103.3 (1C, C-2), 79.8 (1C, C-3), 69.6, (1C, C-5) 66.5, 66.0 (2C, C-4, -OMe), 61.0 (1C, C-6), 26.7 (6C, TBDMS-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 19.4 (2C, TBDMS-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.6, 18.5 (6C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 12.5 (3C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -3.0, -4.2, -4.3, -4.5 (4C, TBDMS-Si-CH<sub>3</sub>) ppm.

**$^1\text{H-NMR}$  bei RT** (500 MHz,  $d_8$ -Toluen):  $\delta = 5.70$ –4.40 (br, 6H, H-2, H-3, H-4, H-5, H-6, H-6'), 4.28 (s, 3H, -OMe), 1.40–1.35 (21H, TIPS-H), 1.19, 1.16 (jeweils s, 9H, TBDMS-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.45, 0.43, 0.32, 0.30 (jeweils s, 3H, TBDMS-Si-CH<sub>3</sub>) ppm.

**$^1\text{H-NMR}$  bei 373 K** (500 MHz,  $d_8$ -Toluen):  $\delta = 5.42$  (dd,  $^3J_{\text{H-2H-3}} = 3.13$  Hz,  $^4J_{\text{H-2H-4}} = 1.20$  Hz, 1H, H-2), 4.72 (m, br, 1H, H-4), 4.55–4.46 (m, br, 4H, H-3, H-5, H-6, H-6'), 4.49 (s, br, 3H, -OMe), 1.40–1.25 (21H, TIPS-H), 1.15, 1.14 (s, 18H, TBDMS-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.40, 0.39, 0.32, 0.30 (s, 12H, TBDMS-Si-CH<sub>3</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR bei 243 K** (125 MHz,  $d_8$ -Toluen):  $\delta = 338.2$  (1C, Carben-C), 225.7 (1C, *trans*-CO), 217.9 (4C, *cis*-CO), 159.2 (1C, C-1), 102.4 (1C, C-2), 81.9 (1C, C-3), 69.4, (1C, C-5), 68.4, 67.2 (2C, C-4, -OMe), 62.6 (1C, C-6), 27.1, 27.1 (6C, TBDMS-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 19.5 (2C, TBDMS-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.9, 18.9 (6C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 13.5 (3C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -2.9, -3.6, -3.6, -3.7 (4C, TBDMS-Si-CH<sub>3</sub>) ppm.

**FAB-MS** (Matrix: *m*-NBA):  $m/z$  (%) = 763.3 (< 1) [M<sup>+</sup>-H], 652.3 (< 1) [M<sup>+</sup>-4CO], 624.3 (100) [M<sup>+</sup>-5CO], 581.2 (15.6) [M<sup>+</sup>-5CO-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], 567.2 (12.9) [M<sup>+</sup>-5CO-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 493.2 (9.5) [M<sup>+</sup>-5CO-TBDMSO], 457.3 (16.2) [M<sup>+</sup>-Cr-5CO-TBDMS], 425.3 (18.7) [M<sup>+</sup>-Cr-5CO-CH<sub>3</sub>-TBDMS-H], 267.1 (22.2) [M<sup>+</sup>-Cr-5CO-TBDMSO-TIPSO-H], 237.1 (20.5) [M<sup>+</sup>-5CO-2TBDMS-TIPS] amu.

**IR** (PE, Acylchromat):  $\nu = 2040$  (w, A<sub>1</sub><sup>1</sup>), 1954 (s, E), 1913 (vs, A<sub>1</sub><sup>2</sup>) cm<sup>-1</sup>.

**IR** (PE, Methoxycarbenkomplex):  $\nu = 2064$  (m, A<sub>1</sub><sup>1</sup>), 1961 (s, E), 1946 (vs, A<sub>1</sub><sup>2</sup>) cm<sup>-1</sup>.

**CHN:** berechnet: C (53.38), H (7.90)

gefunden: a: C (53.299), H (8.5188); b: C (53.679), H (8.4802).

## 2.4 1,2-Di(1',5'-anhydro-2'-desoxy-4',6'-*O*-isopropyliden-3'-*O*-triisopropylsilyl-*D*-arabino-hex-1'-enitol)ethen (20) durch Dimerisierung von 17

**Nachweis:** Verbindung **20** entsteht bei der EI-massenspektrometrischen Untersuchung von Carbenkomplex **17**. Dabei wird so vorgegangen, dass eine Probe von **17** in die auf 180 °C geheizte Quelle eingeführt wird. Mit zunehmender Erwärmung der Probe findet die (thermische) Reaktion statt. Anfangs beobachtet man neben Cr(CO)<sub>6</sub> nur Verbindung **17**, nach 28 *Scans* (etwa 10–15 min) sind nur noch die *Peaks* von Verbindung **20** zu sehen.

**Summenformel:** C<sub>40</sub>H<sub>72</sub>O<sub>10</sub>Si<sub>2</sub>

**relative mittlere Molekülmasse:** 769.13 amu

**EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 768.4 (8.2) [M<sup>+</sup>], 753.4 (< 1) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 726.4 (3.2) [M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>], 693.4 (1.3) [M<sup>+</sup>-2CH<sub>3</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-2H], 596.3 (1.4) [M<sup>+</sup>-TIPS+H], 220.0 (50.3) [Cr(CO)<sub>6</sub>], 131.1 (21.6) [HOSiC<sub>6</sub>H<sub>14</sub>]<sup>+</sup>, 107.9 (60.6), [Cr(CO)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 79.9 (100) [Cr(CO)]<sup>+</sup>, 51.9 (97.0) [Cr]<sup>+</sup> amu.

## 2.5 Benzanellierungen der Carbenkomplexe 16, 17, 18, und 19

### 2.5.1 Benzanellierung von Carbenkomplex 16 mit 3-Hexin

**Arbeitsvorschrift:** Eine Lösung aus 209.6 mg Carbenkomplex **16** und 0.28 mL (2.50 mmol, 10.0 Äquiv.) 3-Hexin in 6 mL TBME wird über drei Cyclen „freeze, pump and thaw“ mit Argon gesättigt und anschließend 3 h unter Rückfluss erhitzt. Das Rohgemisch wird an im Vakuum getrocknetem Kieselgel adsorbiert und unter Schutzgasbedingungen bei 3 °C aufge-



trennt. Dabei kann entweder der freie Ligand **22** (bei Verwendung von PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 2:1 als Laufmittel) oder der Tricarbonylchrom(0)-Komplex **21** ((*R*)-Isomer; bei Verwendung von PE/E<sub>2</sub>O = 7:1 als Laufmittel) sauber gewonnen werden. Gemäß dieser Vorschrift lassen sich 59.9 mg (0.078 mmol, 31 %) von Verbindung **22** als weißen oder 87.6 mg (0.097 mmol, 39 %) von Verbindung **21** als gelben Feststoff gewinnen.

### 2.5.1.1 Tricarbonyl{4a-8a-η<sup>6</sup>-[6,7-diethyl-5-hydroxy-8-methoxy-(2*R*)-triisopropylsilyloxymethyl-(3*S*,4*R*)-bis(triisopropylsilyloxy)chroman]}chrom(0) (**21**)

**Summenformel:** C<sub>45</sub>H<sub>82</sub>O<sub>9</sub>Si<sub>3</sub>Cr  
**relative mittlere Molekülmasse:** 903.39 amu  
**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.50 (PE/Et<sub>2</sub>O = 8:1)  
**Zersetzungspunkt:** 92–94 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 4.93 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-4H-3</sub> = 3.28 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-4H-2</sub> = 1.69 Hz, 1H, H-4), 4.81 (s, br, 1H, –OH), 4.47 (m, 1H, H-2), 4.42 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-4</sub> = 3.28 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-2</sub> = 1.14 Hz, 1H, H-3), 4.31 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-1H-1'</sub> = 11.23 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-1H-2</sub> = 6.71 Hz, 1H, H-1), 4.26 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-1'H-1</sub> = 11.23 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-1'H-2</sub> = 5.86 Hz, 1H, H-1'), 3.77 (s, 3H, –OMe), 2.85, 2.53 (dq, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> ≈ 14 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> ≈ 7.5 Hz, 2H, –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.46, 2.39 (dq, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> ≈ 15 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> ≈ 7.5 Hz, 2H, –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.80–1.35 (m, 69 H, –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, TIPS-H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 234.8 (3C, Cr(CO)<sub>3</sub>), 134.9, 133.4, 118.8, 112.5, 90.2, 87.5 (6C, C-4a, C-5, C-6, C-7, C-8, C-8a), 83.8 (1C, C-2), 67.9 (1C, C-3), 65.5 (1C, –OMe), 64.8 (1C, C-4), 62.6 (1C, C-1), 22.1, 19.8 (2C, –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 18.3–17.7 (18C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 16.0, 14.9 (2C, –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13.2, 12.6, 12.1 (9C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

**FAB-MS** (Matrix: *m*-NBA): *m/z* (%) = 902.4 (30.5) [M<sup>+</sup>], 859.5 (7.8) [M<sup>+</sup>-CO-CH<sub>3</sub>], 818.5 (16.8) [M<sup>+</sup>-3CO], 644.3 (100) [M<sup>+</sup>-3CO-TIPSO-H], 601.3 (28.7) [M<sup>+</sup>-3CO-2TIPSO-H], 592.3 (13.9) [M<sup>+</sup>-Cr(CO)<sub>3</sub>-TIPS-H], 405.3 (54.8) [M<sup>+</sup>-Cr(CO)<sub>3</sub>-2TIPSO-CH<sub>3</sub>], 223.0 (66.7) [Ar((CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OMe)(OH)(CH<sub>2</sub>OSi))] <sup>+</sup> amu.

**IR** (PE): ν<sub>(C=O)</sub> = 1960 (vs, A<sub>1</sub>), 1888 (s, „E“), 1881 (s, „E“) cm<sup>-1</sup>.

### 2.5.1.2 6,7-Diethyl-5-hydroxy-8-methoxy-(2*R*)-triisopropylsilyloxymethyl-(3*S*,4*R*)-bis(triisopropylsilyloxy)chroman (**22**)

**Summenformel:** C<sub>42</sub>H<sub>82</sub>O<sub>6</sub>Si<sub>3</sub>  
**relative mittlere Molekülmasse:** 767.37 amu  
**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.60 (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 2:1), 0.89 (PE/Et<sub>2</sub>O = 8:1)

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 5.02 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-4H-3</sub> ≈ 3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-4H-2</sub> = 1.38 Hz, 1H, H-4), 4.73 (s, 1H, –OH), 4.41 (m, 1H, H-2), 4.35 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-4</sub> ≈ 3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-2</sub> = 1.19 Hz, 1H, H-3), 4.10

(dd,  $^2J_{\text{H-1H-1}'} = 10.99$  Hz,  $^3J_{\text{H-1H-2}} = 7.59$  Hz, 1H, H-1), 4.00 (dd,  $^2J_{\text{H-1}'}\text{H-1} = 10.99$  Hz,  $^3J_{\text{H-1}'}\text{H-2} = 4.73$  Hz, 1H, H-1'), 3.76 (s, 3H, -OMe), 2.67–2.48 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.30–0.80 (m, 69H, TIPS-H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 148.2, 144.4, 140.4, 135.6, 117.9, 110.3$  (6C, C-4a, C-5, C-6, C-7, C-8, C-8a), 82.4 (1C, C-2), 70.0 (1C, C-3), 64.6 (1C, C-4), 64.2 (1C, C-1), 60.7 (1C, -OMe), 20.0, 19.1 (2C,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 18.3–17.9 (18C, TIPS- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 15.6, 14.4 (2C,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 12.9, 12.6, 12.2 (9C, TIPS- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

**FAB-MS** (Matrix: *m*-NBA):  $m/z$  (%) = 767.6 (2.2) [ $\text{M}^++1$ ], 723.4 (4.1) [ $\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_7$ ], 592.3 (38.9) [ $\text{M}^+-\text{TIPSO-H}$ ], 549.3 (9.2) [ $\text{M}^+-\text{TIPSO-C}_3\text{H}_7\text{-H}$ ], 523.3 (7.8) [ $\text{M}^+-\text{TIPS-2C}_3\text{H}_7$ ], 435.2 (4.4) [ $\text{M}^+-\text{TIPS-TIPS-H}$ ], 405.3 (100) [ $\text{M}^+-2\text{TIPSO-CH}_3$ ] amu.

**IR** (KBr):  $\nu = 3427$  (s, br,  $\nu_{\text{(O-H)}}$ ), 2963 (s,  $\nu_{\text{as(CH}_3)}$ ), 2943 (s,  $\nu_{\text{s(CH}_3)}$ ), 2891 (m,  $\nu_{\text{as(CH}_2)}$ ), 2866 ( $\nu_{\text{s, CH}_2}$ ), 1616 (w,  $\nu_{\text{as(C=C)}}$ ), 1462 (s,  $\delta_{\text{(O-H)}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

## 2.5.2 Benzanellierung von Carbenkomplex **16** mit Tolan

**Arbeitsvorschrift:** 168.7 mg von Carbenkomplex **16** (0.20 mmol) und 71.3 mg Tolan (0.40 mmol, 2.0 Äquiv.) werden in 5 mL TBME gelöst. Nach Sättigung des Reaktionsgemisches über drei Cyclen „freeze, pump and thaw“ mit Argon erhitzt man zwei Stunden unter Rückfluss und adsorbiert das Rohgemisch sodann an der Oberfläche von Kieselgel. Eine Abtrennung der beiden Tricarbonyle **23** (*(R)*-Isomer des Hydrochinon-Komplexes) und **24** ist säulenchromatographisch mit einem 4:1-Gemisch aus PE und  $\text{Et}_2\text{O}$  möglich. Im Anschluss kann der freie Ligand aus dem Vorlauf durch eine zweite Auftrennung mit  $\text{PE/CH}_2\text{Cl}_2 = 3:1$  als mobile Phase gewonnen werden. Die Säulenchromatographie erfolgt jeweils unter Schutzgasbedingungen bei 3 °C. In reiner Form liegen die Verbindungen **23** und **24** als gelbe Feststoffe und Verbindung **25** als weißer Feststoff vor. Als Ausbeute können so folgende Mengen gewonnen werden: 92.3 mg (0.092 mmol, 46 %) Tricarbonylchrom(0)-Komplex **23**, 26.4 mg Tricarbonylchrom(0)-Komplex **24** (0.026 mmol, 13 %) sowie 11.7 mg (0.014 mmol, 7 %) freier Ligand **25**.

### 2.5.2.1 Tricarbonyl{4a-8a- $\eta^6$ -[6,7-diphenyl-5-hydroxy-8-methoxy-(2*R*)-triisopropylsilyloxymethyl-(3*S*,4*R*)-bis(triisopropylsilyloxy)chroman]}chrom(0) (**23**)

**Summenformel:**  $\text{C}_{53}\text{H}_{82}\text{O}_9\text{Si}_3\text{Cr}$

**relative mittlere Molekülmasse:** 999.48 amu

**$R_f$ -Wert:** 0.65 (PE/ $\text{Et}_2\text{O} = 4:1$ )

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.60\text{--}7.00$  (m, 10H, Aryl-H), 5.09 (dd,  $^3J_{\text{H-4H-3}} = 3.48$  Hz,  $^4J_{\text{H-4H-2}} = 1.79$  Hz, 1H, H-4), 4.82 (s, 1H, -OH), 4.60 (ptt,  $^3J_{\text{H-2H-1}} = 6.51$  Hz,  $^3J_{\text{H-2H-1}'} = 6.26$  Hz,  $^4J_{\text{H-2H-4}} = 1.79$  Hz,  $^3J_{\text{H-2H-3}} = 1.29$  Hz, 1H, H-2), 4.54 (dd,  $^3J_{\text{H-3H-4}} = 3.48$  Hz,  $^3J_{\text{H-3H-2}} = 1.29$  Hz, 1H, H-3), 4.43 (dd,  $^2J_{\text{H-1H-1}'} = 11.20$  Hz,  $^3J_{\text{H-1H-2}} = 6.51$  Hz, 1H, H-1), 4.39

(dd,  $^2J_{H-1'H-1} = 11.20$  Hz,  $^3J_{H-1'H-2} = 6.26$  Hz, 1H, H-1'), 3.60 (s, 3H, -OMe), 1.40–0.50 (m, 63H, TIPS-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 234.4$  (3C,  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ) 135.4, 134.9, 134.8, 132.6, 130.8, 129.2 (6C, Hydrochinon-Aren-C), 134.7, 131.8, 131.3, 130.6, 129.7, 128.9, 127.9, 127.3, 127.2, 126.2 (10C, *tert.* Phenyl-C), 117.1, 112.9 (*quart.* Phenyl-C), 84.6 (1C, C-2), 67.8 (1C, C-3), 64.6 (1C, C-4), 62.7 (1C, C-1), 18.5–17.7 (18C, TIPS- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 13.2, 12.6, 12.1 (9C, TIPS- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

**FAB-MS** (Matrix: *m*-NBA) :  $m/z$  (%) = 998.5 (< 1) [ $\text{M}^+$ ], 914.5 (1.6) [ $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ ], 862.5 (3.9) [ $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$ ], 818.5 (1.8) [ $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - \text{C}_3\text{H}_7\text{-H}$ ], 740.3 (2.2) [ $\text{M}^+ - \text{CO} - \text{TIPSO-H}$ ], 688.3 (1.5) [ $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - \text{TIPSO-H}$ ], 645.3 (12.7) [ $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - \text{TIPSO} - \text{C}_3\text{H}_7\text{-H}$ ], 515.1 (25.9) [ $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - 2\text{TIPSO-H}$ ], 501.1 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - 2\text{TIPSO-CH}_3$ ], 471.1 (15.4) [ $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - 2\text{TIPSO} - \text{C}_3\text{H}_7 - 2\text{H}$ ], 433.1 (7.7) [Dien des RDA-Produktes- $\text{C}_3\text{H}_7$ ], 329.0 (21.1) [Dienophil des RDA-Produktes- $\text{C}_3\text{H}_7\text{-CH}_2$ ], 213.1 (26.7) [Dienophil des RDA-Produktes-TIPSO] amu.

**IR** (PE):  $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1961$  (vs,  $A_1$ ), 1892 (s, „E“), 1884 (s, „E“)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.5.2.2 Tricarbonyl{11-16- $\eta^6$ -[6,7-diphenyl-5-hydroxy-8-methoxy-(2*R*)-triisopropylsilyloxymethyl-(3*S*,4*R*)-bis(triisopropylsilyloxy)chroman]}chrom(0) (**24**)

**Summenformel:**  $\text{C}_{53}\text{H}_{82}\text{O}_9\text{Si}_3\text{Cr}$   
**relative mittlere Molekülmasse:** 999.48 amu  
 **$R_f$ -Wert:** 0.55 (PE/ $\text{Et}_2\text{O} = 4:1$ )

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 5.48$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.26$  Hz, 1H, *meta/para*- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Aren-H), 5.26 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.65$  Hz, 1H, *ortho*- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Aren-H), 5.18 (dt,  $^3J_{\text{HH}} = 6.49$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.22$  Hz, 1H, *meta/para*- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Aren-H), 5.14 (dd,  $^3J_{\text{H-4H-3}} = 3.26$  Hz,  $^4J_{\text{H-4H-2}} = 1.59$  Hz, 1H, H-4), 5.11 (d,  $^3J_{\text{HH}} \approx 6.5$  Hz, 1H, *ortho*- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Aren-H), 5.03 (dt,  $^3J_{\text{HH}} \approx 6.5$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} \approx 1$  Hz, 1H, *meta/para*- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Aren-H), 4.90 (s, 1H, -OH), 4.57–4.50 (m, 1H, H-2), 4.41 (dd,  $^3J_{\text{H-3H-4}} = 3.26$  Hz,  $^3J_{\text{H-3H-2}} = 1.34$  Hz, 1H, H-3), 4.20 (dd,  $^2J_{\text{H-1H-1'}} = 11.23$  Hz,  $^3J_{\text{H-1H-2}} = 7.85$  Hz, 1H, H-1), 4.06 (dd,  $^2J_{\text{H-1'H-1}} = 11.23$  Hz,  $^3J_{\text{H-1'H-2}} = 4.17$  Hz, 1H, H-1'), 3.56 (s, 3H, -OMe), 1.34–0.79 (m, 63H, TIPS-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 231.5$  (3C,  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ), 147.5, 137.3, 136.6, 135.8, 131.6, 130.9, 112.4 (6C, Hydrochinon-Aren-C), 127.7, 127.7, 126.9 (5C, *tert.* Phenyl-C), 112.4, 110.6 (2C, *quart.* Phenyl-C), 99.7, 98.3, 94.8, 91.3, 90.7 (5C,  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Phenyl-C), 83.1 (1C, C-2), 69.5 (1C, C-3), 64.1 (1C, C-1), 64.1 (1C, C-4), 60.6 (1C, -OMe), 18.3–17.8 (18C, TIPS- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 12.9, 12.5, 12.1 (9C, TIPS- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

**IR** (PE):  $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1984$  (vs,  $A_1$ ), 1923 (s, „E“), 1913 (s, „E“)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.5.2.3 6,7-Diphenyl-5-hydroxy-8-methoxy-(2*R*)-triisopropylsilyloxymethyl-(3*S*,4*R*)-bis-(triisopropylsilyloxy)chroman (25)

<b>Summenformel:</b>	C <sub>50</sub> H <sub>82</sub> O <sub>6</sub> Si <sub>3</sub>
<b>relative mittlere Molekülmasse:</b>	863.45 amu
<b>R<sub>f</sub>-Wert:</b>	0.62 (PE/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> = 3:1), 0.90 (PE/Et <sub>2</sub> O = 4:1)

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.30–6.95 (m, 10H, Aryl-H), 5.13 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-4H-3</sub> = 3.43 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-4H-2</sub> = 1.59 Hz, 1H, H-4), 4.90 (s, 1H, –OH), 4.52 (pddt, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-1</sub> = 7.55 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-1'</sub> = 4.82 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-2H-4</sub> = 1.59 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-3</sub> = 1.29 Hz, 1H, H-2), 4.44 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-4</sub> = 3.43 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-2</sub> = 1.29 Hz, 1H, H-3), 4.21 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-1H-1'</sub> = 10.95 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-1H-2</sub> = 7.55 Hz, 1H, H-1), 4.10 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-1'H-1</sub> = 10.95 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-1'H-2</sub> = 4.82 Hz, 1H, H-1'), 3.55 (s, 3H, –OMe), 1.30–0.80 (m, 63H, TIPS-H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 147.4, 146.4, 139.7, 137.3, 135.4, 135.1 (6C, Aren-C Hydrochinon), 131.2, 130.6, 128.8, 127.3, 127.1, 126.2 (6C, *tert.* Phenyl-C), 118.7, 111.6 (2C, *quart.* Phenyl-C), 83.1 (1C, C-2), 69.6 (1C, C-3), 64.3 (1C, C-1), 64.0 (1C, C-4), 60.7 (1C, –OMe), 18.20–17.90 (18C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 12.8, 12.5, 12.1 (9C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

**FAB-MS** (Matrix: *m*-NBA): *m/z* (%) = 863.5 (3.6) [M<sup>+</sup>+1], 688.3 (1.6) [M<sup>+</sup>-TIPSO-H], 645.3 (9.7) [M<sup>+</sup>-TIPSO-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-H], 515.1 (28.6) [M<sup>+</sup>-2TIPSO-H], 501.1 (100) [M<sup>+</sup>-2TIPSO-CH<sub>3</sub>], 329.0 (31.0) [Dienophil des RDA-Produktes-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-CH<sub>2</sub>] amu.

### 2.5.3 Benzanellierung von Carbenkomplex 17 mit 3-Hexin

**Arbeitsvorschrift:** 514 mg (0.94 mmol) von Carbenkomplex **17** und 1.1 mL (9.5 mmol, 10.0 Äquiv.) 3-Hexin löst man in 14 mL TBME. Das Gemisch wird durch drei Cyclen „freeze, pump and thaw“ mit Argon gesättigt und 7 h unter Rückfluss erhitzt. Säulenchromatographisch lassen sich von dem Adsorbat des Rohgemisches an im Vakuum getrocknetem Kieselgel mit PE/Et<sub>2</sub>O = 4:1 als mobile Phase 153.4 mg (0.31 mmol, 46 %) des freien Liganden **27** als weißen Feststoff und 271.2 mg (0.42 mmol, 33 %) eines 3:1-Gemisches der Diastereomere **26a** (Hauptisomer, (*R*)-Konfiguration) und **26b** (Minderisomer, (*S*)-Konfiguration) als gelbe Feststoffe abtrennen. Das Hauptisomer des Tricarbonyls **26a** lässt sich durch vorsichtige Kristallisation aus mit Argon gesättigtem *n*-Hexan abtrennen.

### 2.5.3.1 Tricarbonyl{4a-8a- $\eta^6$ -[6,7-diethyl-5-hydroxy-8-methoxy-(2*R*,3*S*)-(buta-3',3'-dimethyl-2',4'-*O*-1',4'-diyl)-(4*R*)-(triisopropylsilyloxy)chroman]}chrom(0) (**26a**, **26b**)

<b>Summenformel:</b>	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>9</sub> SiCr
<b>relative mittlere Molekülmasse:</b>	630.77 amu
<b>R<sub>f</sub>-Wert:</b>	0.64 für <b>26a</b> (PE/Et <sub>2</sub> O = 4:1)
	0.58 für <b>26b</b> (PE/Et <sub>2</sub> O = 4:1)

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, **Hauptisomer 26a**):  $\delta$  = 8.38 (s, 1H, -OH), 5.23 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-4H-3</sub> = 8.61 Hz, 1H, H-4), 4.50 (pt, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-2</sub> = 9.39 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-4</sub> = 8.61 Hz, 1H, H-3), 4.05 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-1eH-1a</sub> = 10.57 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-1eH-2</sub> = 5.79 Hz, 1H, H-1e), 3.97 (pt, <sup>2</sup>J<sub>H-1aH-1e</sub> = 10.57 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-1aH-2</sub> = 10.17 Hz, 1H, H-1a), 3.90 (ptd, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-1a</sub> = 10.17 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-3</sub> = 9.39 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-1e</sub> = 5.79 Hz, 1H, H-2), 3.65 (s, 3H, -OMe), 2.75, 2.53, 2.42, 2.35 (dq, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub>  $\approx$  14 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>  $\approx$  7 Hz, jeweils 1H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.57, 1.46 (s, jeweils 3H, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 1.34 (m, 3H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.27–0.70 (m, 24H, TIPS-H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, **Hauptisomer 26a**):  $\delta$  = 234.6 (3C, Cr(CO)<sub>3</sub>), 136.0, 132.3, 118.5, 113.0, 95.7, 81.9 (6C, C-4a, C-5, C-6, C-7, C-8, C-8a), 100.4 (1C, Acetal-C), 70.9, 70.7, 70.6 (3C, C-2, C-3, C-4), 66.2 (1C, -OMe), 61.0 (1C, C-1), 28.8 (1C, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 21.7, 19.2 (2C, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 18.5 (1C, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 18.3, 18.0 (6C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 16.8, 14.8 (2C, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13.9 (3C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, **Minderisomer 26b**):  $\delta$  = 8.58 (s, 1H, -OH), 5.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-4H-3</sub> = 8.55 Hz, 1H, H-4), 4.22 (ptd, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-1a</sub>  $\approx$  10 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-3</sub>  $\approx$  10 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-1e</sub>  $\approx$  6 Hz, 1H, H-2), 3.68 (s, 3H, -OMe), 2.53 (dq, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub>  $\approx$  14 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>  $\approx$  7.5 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.50 (s, 3H, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 1.40–0.70 (m, 24H, TIPS-H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, **Minderisomer 26b**):  $\delta$  = 234.0 (3C, Cr(CO)<sub>3</sub>), 138.1, 130.9, 128.8, 121.6, 112.8, 94.5 (6C, C-4a, C-5, C-6, C-7, C-8, C-8a), 100.2 (1C, Acetal-C), 73.4, 71.4, 69.0 (3C, C-2, C-3, C-4), 66.1 (1C, -OMe), 60.9 (1C, C-1), 28.8 (1C, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 21.6, 19.2 (2C, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 18.6 (1C, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 18.2, 17.9 (6C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 16.7, 14.7 (2C, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13.5 (3C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

**EI-MS** (70 eV, **Hauptisomer 26a**): m/z (%) = 630.3 (37.5) [M<sup>+</sup>], 615.3 (9.3) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 546.3 (16.6) [M<sup>+</sup>-3CO], 458.2 (64.9) [M<sup>+</sup>-TIPS-CH<sub>3</sub>], 445.2 (94.9) [M<sup>+</sup>-CO-TIPS], 430.2 (22.0) [M<sup>+</sup>-TIPS-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], 403.1 (24.7) [M<sup>+</sup>-CO-TIPS-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>], 372.1 (16.4) [M<sup>+</sup>-3CO-TIPSO-H], 342.1 (57.5) [M<sup>+</sup>-2CO-TIPSO-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O-H], 320.2 (100) [M<sup>+</sup>-Cr(CO)<sub>3</sub>-TIPSO-H], 284.1 (62.6) [M<sup>+</sup>-3CO-TIPSO-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O-CH<sub>3</sub>], 262.1 (42.4) [Ar(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OMe)(OH)(CH<sub>2</sub>OSi)(CH<sub>2</sub>OH)]<sup>+</sup>, 131.1 (33.9) [C<sub>6</sub>O<sub>3</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>, 103.1 (31.4) [C<sub>4</sub>O<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 75.1 (41.0) [C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 61.1 (23.4) [C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> amu.

**HR-MS:** berechnet: 630.231622 amu  
 gefunden: 630.2312 amu  
**IR (PE):**  $\nu_{(C=O)} = 1962$  (vs,  $A_1$ ), 1896 (s, „E“), 1877 (s, „E“)  $\text{cm}^{-1}$ .  
**CHN:** berechnet: C (57.13 %), H (7.35 %)  
 gefunden: a: C (57.085 %), H (7.2683 %); b: C (56.898 %), H (7.4379 %).

### 2.5.3.2 6,7-Diethyl-5-hydroxy-8-methoxy-(2*R*,3*S*)-(buta-3',3'-dimethyl-2',4'-*O*-1',4'-diyl)-(4*R*)-(triisopropylsilyloxy)chroman (27)

**Summenformel:**  $C_{27}H_{46}O_6Si$   
**relative mittlere Molekülmasse:** 494.74 amu  
 **$R_f$ -Wert:** 0.71 (PE/ $CH_2Cl_2 = 2:5$ ), 0.90 (PE/ $Et_2O = 4:1$ )

**$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.92$  (s, 1H, –OH), 5.25 (d,  $^3J_{H-4H-3} = 8.28$  Hz, 1H, H-4), 4.12 (dd,  $^3J_{H-3H-2} = 10.08$  Hz,  $^3J_{H-3H-4} = 8.28$  Hz, 1H, H-3), 4.09 (dd,  $^2J_{H-1eH-1a} = 10.98$  Hz,  $^3J_{H-1eH-2} = 5.72$  Hz, 1H, H-1e), 3.95 (pt,  $^2J_{H-1aH-1e} = 10.98$  Hz,  $^3J_{H-1aH-2} \approx 10$  Hz, 1H, H-1a), 3.83 (ptd,  $^3J_{H-2H-3} = 10.08$  Hz,  $^3J_{H-2H-1a} \approx 10$  Hz,  $^3J_{H-2H-1e} = 5.72$  Hz, 1H, H-2), 3.70 (s, 3H, –OMe), 2.63–2.54 (m, 4H, – $CH_2CH_3$ ), 1.52, 1.45 (s, jeweils 3H, Isopropyliden- $CH_3$ ), 1.30 (m, 3H, – $CH_2CH_3$ ), 1.23–0.70 (24H, TIPS-H, – $CH_2CH_3$ ) ppm.

**$^{13}C$ -NMR** (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 150.8$ , 144.6, 138.7, 137.0, 122.9, 108.3 (6C, C-4a, C-5, C-6, C-7, C-8, C-8a), 99.7 (1C, Acetal-C), 72.7, 72.1, 69.3 (3C, C-2, C-3, C-4), 61.5, 61.1 (2C, C-1, –OMe), 29.0 (1C, Isopropyliden- $CH_3$ ), 19.7, 19.1 (2C, – $CH_2CH_3$ ), 18.7 (1C, Isopropyliden- $CH_3$ ), 18.4, 18.1 (6C, TIPS- $CH(CH_3)_2$ ), 15.5, 14.7 (2C, – $CH_2CH_3$ ), 13.6 (3C, TIPS- $CH(CH_3)_2$ ) ppm.

**EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 494.3 (3.7) [ $M^+$ ], 451.3 (3.9) [ $M^+ - C_3H_7$ ], 419.2 (1.2) [ $M^+ - C_3H_6O_2 - H$ ], 393.2 (2.7) [ $M^+ - C_3H_6O - C_3H_7$ ], 337.2 (5.3) [ $M^+ - TIPS$ ], 320.2 (100) [ $M^+ - TIPS - O - H$ ], 262.1 (32.7) [ $M^+ - C_3H_6O - TIPS - O - H$ ], 131.0 (15.9) [ $C_6H_3O_{11}$ ] $^+$ , 103.0 (15.1) [ $C_4H_3O_7$ ] $^+$ , 75.1 (19.0) [ $C_2O_2H_5$ ] $^+$ , 61.1 (9.8) [ $C_2O_2H_5$ ] $^+$  amu.

**IR** (KBr):  $\nu = 3404$  (s, br,  $\nu_{(O-H)}$ ), 2965 (s,  $\nu_{as(CH_3)}$ ), 2928 (s,  $\nu_s(CH_3)$ ), 2947 (sh,  $\nu_{as(CH_2)}$ ), 2870 (m,  $\nu_s(CH_2)$ ), 1622 (w,  $\nu_{as(C=C)}$ ), 1460 (m,  $\delta_{(O-H)}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.5.4 Benzannellierung von Carbenkomplex 18 mit 3-Hexin: Tricarbonyl{4a-8a- $\eta^6$ -[6,7-diethyl-5-hydroxy-8-methoxy-(2*R*)-methoxymethyl-(3*S*,4*R*)-bis(methoxy)chroman]}-chrom(0) (28)

**Darstellung:** 16.5 mg von Carbenkomplex **18** werden zusammen mit 0.43 mL (3.8 mmol, 10.0 Äquiv.) 3-Hexin in 9 mL TBME gelöst. Die Lösung wird sodann über drei Cyclen „freeze, pump and thaw“ mit Argon gesättigt. Nach 30 min Sieden ist die Reaktion abgeschlossen, IR-spektroskopische Daten über den Tricarbonylchrom(0)-Komplex **28** können aus der Reaktionslösung gewonnen werden.

---

<b>Summenformel:</b>	$C_{18}H_{28}O_6$
<b>relative mittlere Molekülmasse:</b>	340.42 amu
<b>R<sub>F</sub>-Wert:</b>	0.57 (PE/Et <sub>2</sub> O = 3:4)

**IR (PE):**  $\nu_{(C=O)} = 1961$  (vs, A<sub>1</sub>), 1894 (s, „E“), 1884 (s, „E“)  $cm^{-1}$ .

### 2.5.5 Benzanellierung von Carbenkomplex **19** mit 3-Hexin: Tricarbonyl{4a-8a- $\eta^6$ -[6,7-diethyl-5-hydroxy-8-methoxy-(2*R*)-triisopropylsilyloxymethyl-(3*R*,4*R*)-bis(*tert.*-butyldimethylsilyloxy)chroman]}chrom(0) (**29**)

**Darstellung:** Ein Lösung aus 516.5 mg von Carbenkomplex **19** (0.68 mmol) und 0.77 mL (6.80 mmol, 10.0 Äquiv.) 3-Hexin in 15 mL TBME wird über drei Cyclen „freeze, pump and thaw“ mit Argon gesättigt und anschließend 3 h unter Rückfluss erhitzt. Dann wird das Reaktionsgemisch an der Oberfläche von Kieselgel adsorbiert. Der Tricarbonylchrom(0)-Komplex **29** (107.6 mg, 0.13 mmol, 19 %; gelber Feststoff; (*R*)-Konfiguration) kann säulenchromatographisch mit PE/Et<sub>2</sub>O = 6:1 als mobile Phase gewonnen werden. Die Chromatographie erfolgt bei 3 °C unter Schutzgasbedingungen.

<b>Summenformel:</b>	$C_{39}H_{70}O_9Si_3Cr$
<b>relative mittlere Molekülmasse:</b>	819.23 amu
<b>R<sub>F</sub>-Wert:</b>	0.63 (PE/Et <sub>2</sub> O = 8:1)

**<sup>1</sup>H-NMR bei RT (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\delta = 7.83$  (s, 1H, –OH), 4.28 (d,  $^3J_{H-4H-3} = 2.82$  Hz, 1H, H-4), 4.20–4.05 (m, br, 1H, H-2), 4.02 (dd,  $^2J_{H-1H-1'} = 10.36$  Hz,  $^3J_{H-1H-2} = 7.46$  Hz, 1H, H-1), 3.96 (dd,  $^2J_{H-1'H-1} = 10.36$  Hz,  $^3J_{H-1'H-2} = 6.18$  Hz, 1H, H-1'), 3.81 (br, 1H, H-3), 3.68 (s, 3H, –OMe), 2.73 (dq,  $^2J_{HH} \approx 14$  Hz,  $^3J_{HH} = 7.55$  Hz, 1H, –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.60 (dq,  $^2J_{HH} \approx 14$  Hz,  $^3J_{HH} = 40$  Hz, 1H, –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.37 (dq,  $^2J_{HH} \approx 14$  Hz,  $^3J_{HH} = 7.17$  Hz, 1H, –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.36 (dq,  $^2J_{HH} \approx 14$  Hz,  $^3J_{HH} = 7.18$  Hz, 1H, –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.27 (tp,  $^3J_{HH} \approx 7.5$  Hz,  $^3J_{HH} \approx 7.5$  Hz, 3H, –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.18 (pt,  $^3J_{HH} \approx 7.5$  Hz,  $^3J_{HH} \approx 7.5$  Hz, 3H, –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.15–1.08 (m, 21H, TIPS-H), 1.03, 0.96 (s, 18H, TBDMS-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.33–0.08 (s, 12H, TBDMS-Si-CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR bei RT (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\delta = 235.1$  (3C, Cr(CO)<sub>3</sub>), 132.7, 132.8, 118.8, 110.7, 94.0, 81.3 (6C, C-4a, C-5, C-6, C-7, C-8, C-8a), 72.1, 70.0, 67.6 (3C, C-4, C-3, C-2), 65.0 (1C, –OMe), 61.8 (1C, C-1), 29.8, 26.8, 26.2, 26.1, 26.0, (6C, TBDMS-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 21.7 (1C, –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 19.3 (2C, TBDMS-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.0, 17.9, 17.8, (7C, –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 16.1 (14.9 (2C, –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 12.1, 12.0 (3C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), –2.9 bis –4.9 (4C, TBDMS-Si-CH<sub>3</sub>) ppm.

**IR (PE):**  $\nu_{(C=O)} = 1963$  (vs, A<sub>1</sub>), 1894 (s, „E“), 1884 (s, „E“)  $cm^{-1}$ .

## 2.6 Cyclopropanierungen mit Carbenkomplex 16, 17 und 19

### 2.6.1 Cyclopropanierungen von (*E*)-Crotonsäuremethylester

#### 2.6.1.1 1,5-Anhydro-1-(7-methoxy-8,9-*trans*-8-methoxycarboxyl-9-methylcyclopropyl)-2-desoxy-3,4,6-tri-*O*-triisopropylsilyl-*D*-arabino-hex-1-enitol (30a, 30b, 30c, 30d)

**Arbeitsvorschrift:** 168 mg (0.20 mmol) des Carbenkomplexes **16** werden zusammen mit 0.21 mL (0.20 mmol) Crotonsäuremethylester (*E/Z* = 95:5) in 5 mL abs. *n*-Heptan gelöst. Um einer Oxidation des Komplexes mit Luftsauerstoff vorzubeugen, wird das Reaktionsgemisch über drei Cyclen „freeze, pump and thaw“ mit Argon gesättigt. Die Reaktion verläuft optimal bei 82 °C und ist bei dieser Temperatur nach 90 min abgeschlossen. Die Auftrennung des Reaktionsgemisches erfolgt durch Adsorption an Kieselgel und anschließende Säulenchromatographie unter Inertgasbedingungen bei 3 °C mit PE/Et<sub>2</sub>O = 10:1 als Laufmittel. Es werden drei Fraktionen aufgefangen, von denen die erste und dritte jeweils ein Gemisch aus zwei Substanzen ( $R_f = 0.72/0.67$  bzw.  $R_f = 0.38/0.30$ ) und die zweite eine Reinsubstanz darstellt ( $R_f = 0.58$ ). Die Ausbeute an Cyclopropanen beträgt für Fraktion 1 44 % (66.8 mg, 0.088 mmol) für das 12:5-Gemisch aus Isomer **30a** und Isomer **30b** sowie für Fraktion 3 16 % (23.5 mg, 0.031 mmol) für das 9:7-Gemisch aus Isomer **30c** und Isomer **30d**. Alle Fraktionen liegen als farbloses Öl vor.

**Summenformel:** C<sub>40</sub>H<sub>80</sub>O<sub>7</sub>Si<sub>3</sub>

**relative mittlere Molekülmasse:** 757.32 amu

**R<sub>f</sub>-Wert:** (jeweils PE/Et<sub>2</sub>O = 10:1)

Isomer **30a**: 0.72, Isomer **30b**: 0.67

Isomer **30c**: 0.38, Isomer **30d**: 0.30

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, **Isomer 30a**): δ = 4.97 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-3</sub> = 5.17 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-2H-4</sub> = 1.63 Hz, 1H, H-2), 4.24 (ptt, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-6</sub> = 6.75 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-6'</sub> = 6.26 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-5H-3</sub> = 1.86 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-4</sub> = 1.73 Hz, 1H, H-5), 4.15 (pq, <sup>3</sup>J<sub>H-4H-3</sub> ≈ 2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-4H-5</sub> = 1.73 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-4H-2</sub> = 1.63 Hz, 1H, H-4), 4.06 (pdt, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-2</sub> = 5.17 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-4</sub> ≈ 2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-3H-5</sub> = 1.86 Hz, 1H, H-3), 3.99 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-6H-6'</sub> = 10.53 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6H-5</sub> = 6.75 Hz, 1H, H-6), 3.85 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-6'H-6</sub> = 10.53 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6'H-5</sub> = 6.26 Hz, 1H, H-6'), 3.56 (s, 3H, -COOCH<sub>3</sub>), 3.29 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 1.95 (dq, <sup>3</sup>J<sub>H-9H-8</sub> = 7.16 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-9H-10</sub> = 6.26 Hz, 1H, H-9), 1.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-8H-9</sub> = 7.16 Hz, 1H, H-8), 1.20 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-10H-9</sub> = 6.26 Hz, 3H, H-10), 1.11–0.95 (m, 63H, TIPS-H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, **Isomer 30a**): δ = 170.0 (1C, Carbonyl-C), 147.7 (1C, C-1), 101.3 (1C, C-2), 80.9 (1C, C-5), 71.3 (1C, C-7), 69.8 (1C, C-4), 66.4 (1C, C-3), 61.4 (1C, C-6), 55.5 (1C, -COOCH<sub>3</sub>), 51.4 (1C, -OCH<sub>3</sub>), 34.0 (1C, C-8), 24.5 (1C, C-9), 18.2–17.9 (18C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 12.5–12.3 (9C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 10.8 (1C, C-10) ppm.



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, **Isomer 30b**):  $\delta = 4.98$  (dd,  $^3J_{\text{H-2H-3}} = 5.50$  Hz,  $^4J_{\text{H-2H-4}} = 1.65$  Hz, 1H, H-2), 4.26 (pdt,  $^3J_{\text{H-5H-6}} \approx 6$  Hz,  $^3J_{\text{H-5H-6'}} \approx 6$  Hz,  $^3J_{\text{H-5H-4}} = 2.06$  Hz,  $^4J_{\text{H-5H-3}} \approx 2$  Hz, 1H, H-5), 4.25 (m, 1H, H-4), 4.10 (pdt,  $^3J_{\text{H-3H-2}} = 5.50$  Hz,  $^3J_{\text{H-3H-4}} \approx 2$  Hz,  $^4J_{\text{H-3H-5}} \approx 2$  Hz, H-3), 4.06 (dd,  $^2J_{\text{H-6H-6'}} \approx 11$  Hz,  $^3J_{\text{H-6H-5}} \approx 6$  Hz, 1H, H-6), 3.58 (dd,  $^2J_{\text{H-6'H-6}} \approx 11$  Hz,  $^3J_{\text{H-6'H-5}} \approx 6$  Hz, 1H, H-6'), 3.58 (s, 3H, -COOCH<sub>3</sub>), 3.31 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 1.79 (dq,  $^3J_{\text{H-9H-8}} = 6.86$  Hz,  $^3J_{\text{H-9H-10}} = 6.26$  Hz, 1H, H-9), 1.61 (d,  $^3J_{\text{H-8H-9}} = 6.86$  Hz, 1H, H-8), 1.21 (d,  $^3J_{\text{H-10H-9}} = 6.26$  Hz, 1H, H-10), 1.11–0.95 (m, 63H, TIPS-H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, **Isomer 30b**):  $\delta = 170.3$  (1C, Carbonyl-C), 147.7 (1C, C-1), 102.2 (1C, C-2), 80.3 (1C, C-5), 71.8 (1C, C-7), 68.9 (1C, C-4), 66.2 (1C, C-3), 61.1 (1C, C-6), 55.4 (1C, -COOCH<sub>3</sub>), 51.3 (1C, -OCH<sub>3</sub>), 33.3 (1C, C-8), 25.3 (1C, C-9), 18.2–17.9 (18C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 12.5–12.3 (9C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 10.8 (1C, C-10) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, **Isomer 30c**):  $\delta = 5.08$  (dd,  $^3J_{\text{H-2H-3}} = 5.19$  Hz,  $^4J_{\text{H-2H-4}} = 1.60$  Hz, 1H, H-2), 4.36–4.29 (m, 1H, H-5), 4.10–4.04 (m, 1H, H-4), 4.08 (pdt,  $^3J_{\text{H-3H-2}} = 5.19$  Hz,  $^3J_{\text{H-3H-4}} \approx 2$  Hz,  $^4J_{\text{H-3H-5}} \approx 2$  Hz, 1H, H-3), 3.98 (dd,  $^2J_{\text{H-6H-6'}} = 10.11$  Hz,  $^3J_{\text{H-6H-5}} = 7.62$  Hz, 1H, H-6), 3.85 (dd,  $^2J_{\text{H-6'H-6}} = 10.11$  Hz,  $^3J_{\text{H-6'H-5}} = 4.87$  Hz, 1H, H-6'), 3.69 (s, 3H, -COOCH<sub>3</sub>), 3.16 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 2.05 (dq,  $^3J_{\text{H-9H-8}} \approx 7$  Hz,  $^3J_{\text{H-9H-10}} \approx 6.5$  Hz, 1H, H-9), 2.03 (d,  $^3J_{\text{H-8H-9}} \approx 7$  Hz, 1H, H-8), 1.10–0.97 (m, 66H, H-10, TIPS-H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, **Isomer 30c**):  $\delta = 170.7$  (1C, Carbonyl-C), 147.3 (1C, C-1), 100.3 (1C, C-2), 81.5 (1C, C-5), 72.7 (1C, C-7), 69.6 (1C, C-4), 65.9 (1C, C-3), 61.5 (1C, C-6), 55.3 (1C, -COOCH<sub>3</sub>), 51.8 (1C, -OCH<sub>3</sub>), 30.2 (1C, C-8), 27.1 (1C, C-9), 18.2–17.9 (18C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 12.4–12.2 (9C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 11.9 (1C, C-10) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, **Isomer 30d**):  $\delta = 5.10$  (dd,  $^3J_{\text{H-2H-3}} = 5.38$  Hz,  $^3J_{\text{H-2H-4}} = 1.67$  Hz, 1H, H-2), 4.36–4.29 (m, 1H, H-5), 4.10–4.04 (m, 1H, H-4), 4.05 (pdt,  $^3J_{\text{H-3H-2}} = 5.38$  Hz,  $^3J_{\text{H-3H-4}} \approx 2$  Hz,  $^4J_{\text{H-3H-5}} \approx 2$  Hz, 1H, H-3), 3.94 (dd,  $^2J_{\text{H-6H-6'}} = 10.88$  Hz,  $^3J_{\text{H-6H-5}} = 7.29$  Hz, 1H, H-6), 3.87 (dd,  $^2J_{\text{H-6'H-6}} = 10.88$  Hz,  $^3J_{\text{H-6'H-5}} = 5.38$  Hz, 1H, H-6'), 3.69 (s, 3H, -COOCH<sub>3</sub>), 3.17 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 2.02 (dq,  $^3J_{\text{H-9H-8}} = 6.79$  Hz,  $^3J_{\text{H-9H-10}} \approx 6.5$  Hz, 1H, H-9), 1.89 (d,  $^3J_{\text{H-8H-9}} = 6.79$  Hz, 1H, H-8), 1.10–0.97 (m, 66H, H-10, TIPS-H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, **Isomer 30d**):  $\delta = 170.6$  (1C, Carbonyl-C), 147.1 (1C, C-1), 100.8 (1C, C-2), 81.4 (1C, C-5), 72.9 (1C, C-7), 69.2 (1C, C-4), 65.9 (1C, C-3), 61.8 (1C, C-6), 55.2 (1C, -COOCH<sub>3</sub>), 51.8 (1C, -OCH<sub>3</sub>), 30.7 (1C, C-8), 27.2 (1C, C-9), 18.2–17.9 (18C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 12.4–12.2 (9C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 11.9 (1C, C-10) ppm.

**FAB-MS** (Matrix: *m*-NBA, **Isomer 30a/30b**):  $m/z$  (%) = 756.5 (32.7) [ $\text{M}^+$ ], 713.4 (80.7) [ $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$ ], 583.3 (71.5) [ $\text{M}^+ - \text{TIPSO}$ ], 551.3 (100), [ $\text{M}^+ - \text{TIPSO} - \text{OCH}_3 + \text{H}$ ], 385.3 (93.1) [Dienophil des RDA-Produktes-H]<sup>+</sup> amu.

**EI-MS** (70 eV, **Isomer 30c/30d**):  $m/z$  (%) = 756.5 (100) [ $\text{M}^+$ ], 713.4 (38.4), 408.2 (12.3) [ $\text{M}^+ - 2\text{TIPSOH}$ ], 365.1 (26.3) [ $\text{M}^+ - 2\text{TIPSOH} - \text{C}_3\text{H}_7$ ], [ $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$ ], 395.2 (11.8) [ $\text{M}^+ - \text{TIPSO} - \text{TIPSO} - \text{OMe}$ ], 385.2 (34.1) [Dienophil des RDA-Produktes-H], 157.1 (41.7) [ $\text{TIPSO}^+$ ], 115.1 (52.5) [ $\text{TIPSH} - \text{C}_3\text{H}_7$ ]<sup>+</sup>, 87.0 (21.9) [ $\text{TIPS} - 2\text{C}_3\text{H}_7$ ]<sup>+</sup> amu.

### 2.6.1.2 1,5-Anhydro-1-(7-methoxy-8,9-*trans*-8-methoxycarboxyl-9-methylcyclopropyl)-2-desoxy-4,6-*O*-isopropyliden-3-*O*-triisopropylsilyl-*D*-arabino-hex-1-enitol (**31a**, **31b**, **31c**, **31d**)

**Arbeitsvorschrift:** Zunächst werden 347.3 mg (0.60 mmol) der Verbindung **17** und 0.64 mL (0.60 mmol) des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureesters ( $E/Z = 95:5$ ) in 15 mL abs. *n*-Heptan in Lösung gebracht. Nach drei Cyclen „freeze, pump and thaw“ kann die Cyclopropanierung durch 180 minütiges Erwärmen auf 82 °C durchgeführt werden. Man findet die Produkte dünn-schichtchromatographisch im Bereich zwischen  $R_f = 0.65$  und  $R_f = 0.52$ , wenn als Laufmittel PE/Et<sub>2</sub>O = 3:1 verwendet wird. Mit diesem Laufmittelgemisch wird auch die säulenchromatographische Auftrennung durchgeführt. Dazu adsorbiert man das Rohgemisch an Kieselgel und eluiert bei 3 °C unter Inertgasbedingungen. Neben einem fünften Spurenisomer eluieren vier Isomere, die, in der Reihenfolge steigender Polarität (**31a-31d**), in folgenden Mengen vorliegen: 130.3 mg (0.27 mmol, 45 %) **31a**, 51.6 mg (0.11 mmol, 18 %) **31b**, 21.8 mg (0.045 mmol, 7 %) **31c** und 14.6 mg (0.030 mmol, 5 %) **31d**. Die Gesamtausbeute an den Cyclopropanisomeren **31a-31d** beträgt 75 % (218.3 mg, 0.45 mmol). Alle Isomere liegen als farbloses Öl vor.

<b>Summenformel:</b>	C <sub>25</sub> H <sub>44</sub> O <sub>7</sub> Si
<b>relative mittlere Molekülmasse:</b>	484.71 amu
<b>R<sub>f</sub>-Wert:</b>	0.64–0.52 für Isomer <b>31a-d</b> (PE/Et <sub>2</sub> O = 3:1)

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, d<sub>6</sub>-Benzen, **Isomer 31a**):  $\delta = 5.18$  (d,  $^3J_{H-2H-3} = 2.22$  Hz, 1H, H-2), 4.64 (dd,  $^3J_{H-3H-4} = 7.20$  Hz,  $^3J_{H-3H-2} = 2.22$  Hz, 1H, H-3), 4.00 (dd,  $^3J_{H-4H-5} = 10.07$  Hz,  $^3J_{H-4H-3} = 7.20$  Hz, 1H, H-4), 3.90 (dd,  $^2J_{H-6eH-6a} = 9.91$  Hz,  $^3J_{H-6eH-5} = 4.95$  Hz, dd, H-6e), 3.84 (ptd,  $^3J_{H-5H-4} = 10.07$  Hz,  $^3J_{H-5H-6a} = 10.02$  Hz,  $^3J_{H-5H-6e} = 4.95$  Hz, 1H, H-5), 3.81 (pt,  $^3J_{H-6aH-5} = 10.02$  Hz,  $^2J_{H-6aH-6e} = 9.91$  Hz, 1H, H-6a), 3.40 (s, 3H, –COOCH<sub>3</sub>), 3.28 (s, 3H, –OCH<sub>3</sub>), 2.11 (dq,  $^3J_{H-9H-8} = 6.76$  Hz,  $^3J_{H-9H-10} = 6.46$  Hz, 1H, H-9), 1.77 (d,  $^3J_{H-8H-9} = 6.76$  Hz, 1H, H-8), 1.46, 1.27 (s, 6H, –CH<sub>3</sub>), 1.25–1.14 (m, 21H, TIPS-H), 1.08 (d,  $^3J_{H-10H-9} = 6.46$  Hz, 3H, H-10) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, d<sub>6</sub>-Benzen, **Isomer 31a**):  $\delta = 170.4$  (1C, Carbonyl-C), 150.0 (1C, C-1), 108.1 (1C, C-2), 99.6 (1C, Acetal-C), 73.8 (1C, C-4), 71.4 (1C, C-7), 70.7, 69.0 (2C, C-3, C-5), 62.0 (1C, C-6), 55.6 (1C, –COOCH<sub>3</sub>), 51.2 (1C, –OCH<sub>3</sub>), 33.3 (1C, C-8), 29.2 (1C, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 26.8 (1C, C-9), 18.8 (1C, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 18.3, 18.2 (6C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 12.6 (3C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 10.8 (1C, C-10) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, d<sub>6</sub>-Benzen, **Isomer 31b**):  $\delta = 5.17$  (d,  $^3J_{H-2H-3} = 2.12$  Hz, 1H, H-2), 4.62 (dd,  $^3J_{H-3H-4} = 7.13$  Hz,  $^3J_{H-3H-2} = 2.12$  Hz, 1H, H-3), 3.97 (dd,  $^3J_{H-4H-5} = 10.28$  Hz,  $^3J_{H-4H-3} = 7.13$  Hz, 1H, H-4), 3.93 ( $^2J_{H-6eH-6a} = 10.28$  Hz,  $^3J_{H-6eH-5} = 5.27$  Hz, 1H, H-6e), 3.83 (ptd,  $^3J_{H-5H-4} = 10.28$  Hz,  $^3J_{H-5H-6a} = 10.27$  Hz,  $^3J_{H-5H-6e} = 5.27$  Hz, 1H, H-5), 3.75 (pt,  $^2J_{H-6aH-6e} = 10.28$  Hz,  $^3J_{H-6aH-5} = 10.27$  Hz, 1H, H-6a), 3.40 (s, 3H, –COOCH<sub>3</sub>), 3.24 (s, 3H, –OCH<sub>3</sub>), 2.19

(dq,  $^3J_{\text{H-9H-8}} = 6.95$  Hz,  $^3J_{\text{H-9H-10}} = 6.26$  Hz, 1H, H-9), 1.79 (d,  $^3J_{\text{H-8H-9}} = 6.95$  Hz, 1H, H-8), 1.45, 1.29 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.24–1.10 (m, 21H, TIPS-H), 1.06 (d,  $^3J_{\text{H-10H-9}} = 6.26$  Hz) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{d}_6$ -Benzen, **Isomer 31b**):  $\delta = 170.0$  (1C, Carbonyl-C), 149.6 (1C, C-1), 106.9 (1C, C-2), 99.5 (1C, Acetal-C), 73.7 (1C, C-4), 70.9 (1C, C-7), 70.2, 69.1 (2C, C-3, C-5), 62.0 (1C, C-6), 55.5 (1C,  $-\text{COOCH}_3$ ), 51.2 (1C,  $-\text{OCH}_3$ ), 34.5 (1C, C-8), 29.2 (1C, Isopropyliden- $\text{CH}_3$ ), 25.6 (1C, C-9), 18.8 (1C, Isopropyliden- $\text{CH}_3$ ), 18.3, 18.2, 17.9 (6C, TIPS- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 12.7 (3C, TIPS- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 10.8 (1C, C-10) ppm.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{d}_6$ -Benzen, **Isomer 31c**):  $\delta = 5.30$  (d,  $^3J_{\text{H-2H-3}} = 2.18$  Hz, 1H, H-2), 4.61 (dd,  $^3J_{\text{H-3H-4}} = 7.05$  Hz,  $^3J_{\text{H-3H-2}} = 2.18$  Hz, 1H, H-3), 3.92–3.87 (m, 1H, H-4), 3.78 (dd,  $^2J_{\text{H-6eH-6a}} \approx 10$  Hz,  $^3J_{\text{H-6eH-5}} \approx 5$  Hz, 1H, H-6e), 3.67–3.58 (m, 2H, H-5, H-6a), 3.44 (s, 3H,  $-\text{COOCH}_3$ ), 3.31 (s, 3H,  $-\text{OCH}_3$ ), 2.42 (dq,  $^3J_{\text{H-9H-8}} = 7.15$  Hz,  $^3J_{\text{H-9H-10}} = 6.46$  Hz, 1H, H-9), 2.25 (d,  $^3J_{\text{H-8H-9}} = 7.15$  Hz, 1H, H-8), 1.46, 1.26 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.24–1.08 (m, 21H, TIPS-H), 0.91 (d,  $^3J_{\text{H-10H-9}} = 6.46$  Hz, 3H, H-10) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{d}_6$ -Benzen, **Isomer 31c**):  $\delta = 169.3$  (1C, Carbonyl-C), 149.3 (1C, C-1), 105.7 (1C, C-2), 99.5 (1C, Acetal-C), 73.9 (1C, C-4), 71.6 (1C, C-7), 70.0, 69.1 (2C, C-3, C-5), 61.7 (1C, C-6), 55.5 (1C,  $-\text{COOCH}_3$ ), 51.4 (1C,  $-\text{OCH}_3$ ), 31.0 (1C, C-8), 29.2 (1C, Isopropyliden- $\text{CH}_3$ ), 27.1 (1C, C-9), 18.3–17.9 (6C, TIPS- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 12.8–12.6 (3C, TIPS- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 11.9 (1C, C-10) ppm.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{d}_6$ -Benzen, **Isomer 31d**):  $\delta = 5.24$  (d,  $^3J_{\text{H-2H-3}} = 1.99$  Hz, 1H, H-2), 4.59 (dd,  $^3J_{\text{H-3H-4}} = 7.25$  Hz,  $^3J_{\text{H-3H-2}} = 1.99$  Hz, 1H, H-3), 3.92–3.87 (m, 1H, H-4), 3.75 (dd,  $^2J_{\text{H-6eH-6a}} \approx 10$  Hz,  $^3J_{\text{H-6eH-5}} \approx 5$  Hz, 1H, H-6e), 3.67–3.58 (m, 2H, H-5, H-6a), 3.43 (s, 3H,  $-\text{COOCH}_3$ ), 3.30 (s, 3H,  $-\text{OCH}_3$ ), 2.36 (dq,  $^3J_{\text{H-9H-8}} = 7.06$  Hz,  $^3J_{\text{H-9H-10}} = 6.46$  Hz, 1H, H-9), 2.05 (d,  $^3J_{\text{H-8H-9}} = 7.06$  Hz, 1H, H-8), 1.46, 1.26 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.24–1.08 (m, 21H, TIPS-H), 0.98 (d,  $^3J_{\text{H-10H-9}} = 6.46$  Hz, 3H, H-10) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{d}_6$ -Benzen, **Isomer 31d**):  $\delta = 169.5$  (1C, Carbonyl-C), 149.3 (1C, C-1), 106.2 (1C, C-2), 96.1 (1C, Acetal-C), 73.8 (1C, C-4), 71.6 (1C, C-7), 70.5, 68.8 (2C, C-3, C-5), 61.8 (1C, C-6), 55.6 (1C,  $-\text{COOCH}_3$ ), 51.4 (1C,  $-\text{OCH}_3$ ), 32.4 (1C, C-8), 29.2 (1C, Isopropyliden- $\text{CH}_3$ ), 26.5 (1C, C-9), 18.3–17.9 (6C, TIPS- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 12.8–12.6 (3C, TIPS- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 11.9 (1C, C-10) ppm.

**EI-MS** (70 eV, **Isomer 31a/31b**):  $m/z$  (%) = 484.3 (79.1) [ $\text{M}^+$ ], 441.2 (100) [ $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$ ], 409.2 (20.2) [ $\text{M}^+ - 2\text{CH}_3 - \text{COOH}$ ], 383.2 (34.5) [ $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{17}$ ], 323.1 (25.9) [ $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{Si}^+$ ], 199.1 (22.4) [ $\text{TIPSO-CH=CH}^+$ ], 143.0 (23.6) [ $\text{C}_3\text{H}_2(\text{Me})(\text{OMe})(\text{COOMe})$  (Cyclopropylrest)] $^+$  amu.

**HR-MS (Isomer 31a/31b)**: berechnet: 484.2856 amu  
 gefunden: 484.28605 amu (Standardabweichung: 0.68 ppm)

**EI-MS** (70 eV, **Isomer 31c/31d**):  $m/z$  (%) = 484.3 (74.0) [ $\text{M}^+$ ], 441.2 (93.6) [ $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$ ], 409.3 (24.8) [ $\text{M}^+ - 2\text{CH}_3 - \text{COOH}$ ], 383.2 (43.8) [ $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{17}$ ], 323.2 (53.2) [ $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{Si}^+$ ], 199.1 (76.0) [ $\text{TIPSO-CH=CH}^+$ ], 149.3 (100) [ $\text{C}_5\text{O}_5\text{H}_9^+$ ], 143.0 (62.0) [ $\text{C}_3\text{H}_2(\text{Me})(\text{OMe})(\text{COOMe})$  (Cyclopropylrest)] $^+$  amu.

**HR-MS (Isomer 31c/31d):** berechnet: 484.2856 amu  
 gefunden: 484.28653 amu (Standardabweichung: 0.66 ppm)

### 2.6.1.3 1,5-Anhydro-3,4-di-*O*-(*tert.*-butyldimethylsilyl)-1-(7-methoxy-8,9-*trans*-8-methoxycarboxyl-9-methylcyclopropyl)-2-desoxy-*D*-lyxo-hex-1-enitol ( **32a**, **32b**, **32c**, **32d**)

**Arbeitsvorschrift:** Eine Lösung aus 516.5 mg (0.68 mmol) Carbenkomplexes **19** und 0.72 mL (0.68 mmol) Crotonsäuremethylester (*E/Z* = 95:5) in 15 mL abs. *n*-Heptan wird über drei Cyclen „freeze, pump and thaw“ mit Argon gesättigt und anschließend 160 min auf 82 °C erwärmt. Das Rohgemisch wird bei 3 °C säulenchromatographisch aufgetrennt, wobei PE/Et<sub>2</sub>O = 5:1 die mobile Phase darstellt. Die Chromatographie wird unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Es können zwei Fraktionen aufgefangen werden, die Cyclopropane enthalten. Beide liegen als farbloses Öl vor. Die erste (**32a**, 216.1 mg, 0.32 mmol, 47 %) besteht, abgesehen von einer Spur (**32b**), nur aus einem Isomer, die zweite (**32c** und **32d**, R, 34.2 mg, 0.051 mmol, 8 %) aus zwei Isomeren. Die Produktverteilung ergibt sich nach Integration des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von Fraktion 2 wie folgt: **32a/32c/32d** = 87:9:4.

**Summenformel:** C<sub>34</sub>H<sub>68</sub>O<sub>7</sub>Si<sub>3</sub>  
**relative mittlere Molekülmasse:** 673.17 amu  
**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.65 für das Isomerenpaar **32a/b** (PE/Et<sub>2</sub>O = 5:1)  
 0.36 für das Isomerenpaar **32c/d** (PE/Et<sub>2</sub>O = 5:1)

**<sup>1</sup>H-NMR bei 358 K** (500 MHz, d<sub>8</sub>-Toluen, **Isomer 32a**): δ = 5.09 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-3</sub> = 3.63 Hz, 1H, H-2), 4.55 (br, 1H, H-3), 4.39–4.24 (br, 4H, H-4, H-5, H-6, H-6'), 3.67 (s, 3H, –COOCH<sub>3</sub>), 3.58 (s, 3H, –OCH<sub>3</sub>), 2.14 (dq, <sup>3</sup>J<sub>H-9H-8</sub> = 6.75 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-9H-10</sub> ≈ 6.5 Hz, 1H, H-9), 1.82 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-8H-9</sub> = 6.75 Hz, 1H, H-8), 1.35–1.23 (m, 24H, TIPS-H, H-10), 1.18, 1.15 (s, 18H, TBDMS-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.37, 0.36, 0.31, 0.29 (s, 12H, TBDMS-Si-CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR bei 358 K** (500 MHz, d<sub>8</sub>-Toluen, **Isomer 32a**): δ = 170.9 (1C, Carbonyl-C), 150.7 (1C, C-1), 105.3 (1C, C-2), 81.3 (1C, C-5), 72.4 (1C, C-7), 69.4, 68.2 (2C, C-4, C-3), 63.1 (1C, C-6), 56.5 (1C, –COOCH<sub>3</sub>), 51.6 (1C, –OCH<sub>3</sub>), 34.2 (1C, C-8), 27.3 (1C, C-9), 27.0 (6C, TBDMS-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 190.0, 18.9, 18.9 (8C, TBDMS-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 13.4 (3C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 11.4 (1C, C-10), –3.0, –3.6, –3.7, –4.0 (4C, TBDMS-Si-CH<sub>3</sub>), ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR bei 358 K** (500 MHz, d<sub>8</sub>-Toluen, **Spur Isomer 32b**): δ = 5.25 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-3</sub> ≈ 2.5 Hz, 1H, H-2), 4.65 (br, 1H, H-3), 4.39–4.24 (br, 4H, H-4, H-5, H-6, H-6'), 3.72 (s, 3H, –COOCH<sub>3</sub>), 3.62 (s, 3H, –OCH<sub>3</sub>), 1.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-8H-9</sub> = 7.13 Hz, 1H, H-8), 0.40 (s, 3H, TBDMS-Si-CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR bei 358 K** (500 MHz, d<sub>8</sub>-Toluen, **Isomer 32c**): δ = 5.27 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-3</sub> = 3.89 Hz, 1H, H-2), 4.54 (pt, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-4</sub> ≈ 3.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-2</sub> = 3.89 Hz, 1H, H-3), 4.47–4.25 (m, 4H, H-4, H-5, H-6, H-6'), 3.64 (s, 3H, –COOCH<sub>3</sub>), 3.49 (s, 3H, –OCH<sub>3</sub>), 2.44 (dq, <sup>3</sup>J<sub>H-9H-8</sub> = 7.14 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-9H-10</sub> ≈ 6.5 Hz, 1H, H-9), 2.35 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-8H-9</sub> = 7.14 Hz, 1H, H-8), 1.62–1.28 (m, 24H, TIPS-

H, H-10), 1.18–1.14 (m, 18H, TBDMS-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.34, 0.33, 0.32, 0.31 (s, 12H, TBDMS-Si-CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR bei RT (500 MHz, d<sub>8</sub>Toluen, **Isomer 32c**): δ = 170.1 (1C, Carbonyl-C), 149.3 (1C, C-1), 72.6 (1C, C-7) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR bei 358 K (500 MHz, d<sub>8</sub>-Toluen, **Isomer 32c**): δ = 103.5 (1C, C-2), 81.7 (1C, C-5), 69.9, 67.8 (2C, C-3, C-4), 63.1 (1C, C-6), 56.3 (1C, –COOCH<sub>3</sub>), 51.7 (1C, –CH<sub>3</sub>), 33.0 (1C, C-8), 27.5 (1C, C-9), 27.2–26.9 (6C, TBDMS-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 19.1–18.8 (6C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 13.6–13.2 (4C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C-10), –3.0, –3.5, –3.5, –4.0 (4C, TBDMS-Si-CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>1</sup>H-NMR bei 358 K (500 MHz, d<sub>8</sub>-Toluen, **Isomer 32d**): δ = 5.27 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-3</sub> = 3.77 Hz, 1H, H-2), 4.59 (pt, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-2</sub> = 3.77 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-4</sub> ≈ 3.5 Hz, 1H, H-3), 4.47–4.25 (m, 4H, H-4, H-5, H-6, H-6'), 3.66 (s, 3H, –COOCH<sub>3</sub>), 3.51 (s, 3H, –OCH<sub>3</sub>), 2.44 (dq, <sup>3</sup>J<sub>H-9H-8</sub> = 7.01 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-9H-10</sub> ≈ 6.5 Hz, 1H, H-9), 2.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-8H-9</sub> = 7.01 Hz, 1H, H-8), 1.62–1.28 (m, 24H, TIPS-H, H-10), 1.18–1.14 (m, 18H, TBDMS-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.36, 0.34, 0.32, 0.31 (s, 12H, TBDMS-Si-CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR bei RT (500 MHz, d<sub>8</sub>-Toluen, **Isomer 32d**): δ = 170.1 (1C, Carbonyl-C), 149.7 (1C, C-1), 73.0 (1C, C-7) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR bei 358 K (500 MHz, d<sub>8</sub>-Toluen, **Isomer 32d**): δ = 103.5 (1C, C-2), 81.7 (1C, C-5), 69.5, 68.3 (2C, C-3, C-4), 63.2 (1C, C-6), 56.3 (1C, –COOCH<sub>3</sub>), 51.7 (1C, –CH<sub>3</sub>), 32.7 (1C, C-8), 27.6 (1C, C-9), 27.2–26.9 (6C, TBDMS-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 19.1–18.8 (6C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 13.6–13.2 (4C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C-10), –3.1, –3.6, –3.7, –4.0 (4C, TBDMS-Si-CH<sub>3</sub>) ppm.

EI-MS (70 eV, **Isomer 32a/32b**): m/z (%) = 672.5 (7.9) [M<sup>+</sup>], 629.3 (12.5) [M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], 541.3 (35.2) [M<sup>+</sup>-OTBDMS], 343.3 (14.0) [Dienophil des RDA-Produktes-H] 307.1 (100) [M<sup>+</sup>-OTBS-OTIPS-C<sub>4</sub>H<sub>13</sub>] amu.

HR-MS (**Isomer 32a/32b**): berechnet: 672.4273 amu  
 gefunden: 672.4272 amu (Standardabweichung: 0.10 ppm)

EI-MS (70 eV, **Isomer 32c/32d**): m/z (%) = 672.5 (47.3) [M<sup>+</sup>], 629.4 (49.1) [M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], 615.4 (21.4) [M<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 583.4 (5.6) [M<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-OCH<sub>3</sub>-H], 540.4 (32.6) [M<sup>+</sup>-OTBDMS-H], 343.3 (81.3) [Dienophil des RDA-Produktes-H], 73.1 (100) [TIPSO]<sup>+</sup> amu.

HR-MS (**Isomer 32c/32d**): berechnet: 672.4273 amu  
 gefunden: 672.4259 amu (Standardabweichung: 0.39 ppm)

### 2.6.2 Cyclopropanierung von Crotonsäureethylester mit Carbenkomplex **17**: 1,5-Anhydro-1-(8,9-*trans*-8-ethoxycarboxyl-7-methoxy-9-methylcyclopropyl)-2-desoxy-4,6-*O*-isopropyliden-3-*O*-triisopropylsilyl-*D*-arabino-hex-1-enitol (**33a**, **33b**)

**Arbeitsvorschrift:** Carbenkomplex **17** (271.8 mg, 0.47 mmol) und (*E*)-Crotonsäureethylester (0.58 mL, 0.47 mmol) werden zunächst in 12 mL abs. *n*-Heptan gelöst. Die Lösung sättigt man durch drei Cyclen „freeze, pump and thaw“ mit Argon und erwärmt sie anschließend

auf 82 °C. Die Reaktion dauert 200 min und wird durch Entfernen des Lösemittels bei vermindertem Druck beendet. Zur säulenchromatographischen Abtrennung der Cyclopropanfraktion (geeignetes Laufmittel: PE/Et<sub>2</sub>O = 4:1) adsorbiert man zunächst das Rohprodukt an Kieselgel und trägt dieses dann bei 3 °C auf die Chromatographiesäule auf. Man erhält so 102.3 mg (0.205 mmol, 44 %) eines farblosen Öls, dessen Isomerenzusammensetzung mittels HPLC auf **33a/33b** = 8.9:9.7 bestimmt werden kann. Neben den beiden Hauptisomeren kann ein drittes Isomer NMR-spektroskopisch als Spur nachgewiesen werden. Die Cyclopropane liegen in Form farbloser Öle vor.

<b>Summenformel:</b>	C <sub>26</sub> H <sub>46</sub> O <sub>7</sub> Si
<b>relative mittlere Molekülmasse:</b>	498.73 amu
<b>R<sub>f</sub>-Wert:</b>	0.63–0.60 (PE/Et <sub>2</sub> O = 4:1; R <sub>f</sub> <b>33a</b> > R <sub>f</sub> <b>33b</b> )

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, **Isomer 33a**): δ = 4.84 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-3</sub> = 1.78 Hz, 1H, H-2), 4.45 (pdt, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-4</sub> = 5.40 Hz, J<sub>H-3H-2</sub> = 1.78 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-3H-5</sub> ≈ 1.5 Hz, 1H, H-3), 4.10 (dq, <sup>2</sup>J<sub>H-11H-11'</sub> = 10.84 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-11H-12</sub> = 7.12 Hz, 1H, H-11), 4.03 (dq, <sup>2</sup>J<sub>H-11'H-11</sub> = 10.84 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-11'H-12</sub> = 7.12 Hz, 1H, H-11'), 3.91 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-6eH-6a</sub> ≈ 10 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6eH-5</sub> ≈ 3 Hz, 1H, H-6e), 3.74 (m, 1H, H-5), 3.70 (pt, <sup>2</sup>J<sub>H-6aH-6e</sub> ≈ 10 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6aH-5</sub> ≈ 10 Hz, 1H, H-6a), 3.66 (m, 1H, H-4), 3.28 (s, 3H, –OCH<sub>3</sub>), 1.88 (dq, <sup>3</sup>J<sub>H-9H-8</sub> = 6.90 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-9H-10</sub> = 6.25 Hz, 1H, H-9), 1.58 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-8H-9</sub> = 6.90 Hz, 1H, H-8), 1.46, 1.58 (s, 6H, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 1.24 (pt, <sup>3</sup>J<sub>H-12H-11</sub> = 7.12 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-12H-11'</sub> = 7.12 Hz, 3H, H-12), 1.18 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-10H-9</sub> = 6.25 Hz, 3H, H-10), 1.15–0.99 (m, 21H, TIPS-H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, **Isomer 33a**): δ = 169.8 (1C, Carbonyl-C), 148.7 (1C, C-1), 107.2 (1C, C-2), 99.4 (1C, Acetal-C), 73.1 (1C, C-4), 70.5 (1C, C-7), 70.0, 68.4 (2C, C-3, C-5), 61.8 (1C, C-6), 60.5 (1C, –OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 55.5 (1C, –OCH<sub>3</sub>), 34.0 (1C, C-8), 28.8 (1C, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 25.3 (1C, C-9), 18.7 (1C, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 17.9, 17.8 (6C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 14.2 (1C, –OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 12.4 (3C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 10.6 (1C, C-10) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, **Isomer 33b**): δ = 4.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-3</sub> = 2.14 Hz, 1H, H-2), 4.43 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-4</sub> = 7.22 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-2</sub> = 2.14 Hz, 1H, H-3), 4.07 (dq, <sup>2</sup>J<sub>H-11H-11'</sub> = 10.78 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-11H-12</sub> = 7.14 Hz, 1H, H-11), 4.02 (dq, <sup>2</sup>J<sub>H-11'H-11</sub> = 10.78 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-11'H-12</sub> = 7.14 Hz, 1H, H-11'), 3.83 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-6eH-6a</sub> = 10.58 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6eH-5</sub> = 6.64 Hz, 1H, H-6e), 3.80 (pt, <sup>3</sup>J<sub>H-6aH-6e</sub> = 10.58 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6aH-5</sub> = 10.10 Hz, 1H, H-6a), 3.77 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-4H-5</sub> = 10.15 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-4H-3</sub> = 7.22 Hz, 1H, H-4), 3.54 (pdt, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-4</sub> = 10.15 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-6a</sub> = 10.10 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-6e</sub> = 6.64 Hz, 1H, H-5), 3.32 (s, 3H, –OCH<sub>3</sub>), 1.80 (dq, <sup>3</sup>J<sub>H-9H-8</sub> = 6.57 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-9H-10</sub> = 6.41 Hz, 1H, H-9), 1.55 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-8H-9</sub> = 6.57 Hz, 1H, H-8), 1.49, 1.35 (s, 6H, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 1.22 (pt, <sup>3</sup>J<sub>H-12H-11</sub> = 7.14 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-12H-11'</sub> = 7.14 Hz, 3H, H-12), 1.20 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-10H-9</sub> = 6.41 Hz, 3H, H-10), 1.14–1.01 (m, 21H, TIPS-H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, **Isomer 33b**): δ = 170.1 (1C, Carbonyl-C), 148.9 (1C, C-1), 108.1 (1C, C-2), 99.4 (1C, Acetal-C), 73.3 (1C, C-4), 71.1 (1C, C-7), 70.1, 68.4 (2C, C-3,

C-5), 61.8 (1C, C-6), 60.5 (1C, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 55.6 (1C, -OCH<sub>3</sub>), 33.0 (1C, C-8), 28.8 (1C, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 26.3 (1C, C-9), 18.8 (1C, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 17.9, 17.8 (6C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 14.2 (1C, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 12.4 (3C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 10.6 (1C, C-10) ppm.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Spur): δ = 4.82 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-3</sub> = 2.08 Hz, 1H, H-2), 4.36 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-4</sub> = 7.17 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-2</sub> = 2.08 Hz, 1H, H-3), 4.20 (dq, <sup>2</sup>J<sub>H-11H-11'</sub> ≈ 11.06 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-11H-12</sub> ≈ 6 Hz, 1H, H-11), 4.17 (<sup>2</sup>J<sub>H-11'H-11</sub> ≈ 11 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-11'H-12</sub> ≈ 6 Hz, 1H, H-11'), 3.74 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-4H-5</sub> = 10.66 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-4H-3</sub> = 7.17 Hz, 1H, H-4), 1.67 (dq, <sup>3</sup>J<sub>H-9H-8</sub> ≈ 6.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-9H-10</sub> ≈ 6.5 Hz, 1H, H-9) ppm.

EI-MS (70 eV, Isomer 33a): m/z (%) = 498.3 (77.6) [M<sup>+</sup>], 455.3 (100) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 423.3 (18.1) [M<sup>+</sup>-COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-2H], 397.3 (31.1) [M<sup>+</sup>-2C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-CH<sub>3</sub>], 323.2 (37.8) [M<sup>+</sup>-TIPSO-2H], 199.2 (75.3) [Dien des RDA-Produktes-TIPO-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>+H]<sup>+</sup> amu.

HR-MS (Isomer 33a): berechnet: 498.3013 amu  
 gefunden: 498.3008 amu (Standardabweichung: 0.55 ppm)

EI-MS (70 eV, Isomer 33b): m/z (%) = 498.3 (66.5) [M<sup>+</sup>], 455.3 (100) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 423.3 (18.3) [M<sup>+</sup>-COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-2H], 397.3 (33.7) [M<sup>+</sup>-2C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-CH<sub>3</sub>], 323.2 (32.2) [M<sup>+</sup>-TIPSOH-H], 199.2 (69.9) [Dien des RDA-Produktes-TIPS-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>+H]<sup>+</sup> amu.

HR-MS (Isomer 33b): berechnet: 498.3013 amu  
 gefunden: 498.3010 amu (Standardabweichung: 0.49 ppm)

## 2.6.3 Cyclopropanierungen von Alken 7

### 2.6.3.1 1,5-Anhydro-1-(8,9-*trans*-8-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -*D*-galactopyranosyl)-carboxyl-7-methoxy-9-methyl)cyclopropyl-2-desoxy-3,4,6-tri-*O*-triisopropylsilyl-*D*-arabino-hex-1-enitol (34)

**Arbeitsvorschrift:** Man löst 409 mg (0.48 mmol) Carbenkomplex **16** und 157.6 mg (0.48 mmol, 1.0 Äquiv.) des (*E*)-Alkens **7** in 13 mL *n*-Heptan und sättigt das Gemisch mittels drei Cyclen „freeze, pump and thaw“ mit Argon. Bei 80 °C ist die Umsetzung der Organometall-Verbindung nach 3 h beendet. Zur Lagerung wird das Lösemittel bei vermindertem Druck entfernt. Die Auftrennung erfolgt durch Adsorption des Gemisches aus Rohprodukten an Kieselgel und Auftragen des Pulvers bei 3 °C auf eine unter Inertgas mit Cyclohexan/ TBME = 5:1 als Laufmittel gepackte Chromatographiesäule. Eine Cyclopropane enthaltende Fraktion eluiert mit einem R<sub>F</sub>-Wert von 0.58 (259.4 mg, 0.26 mmol, 54 %).

**Summenformel:** C<sub>51</sub>H<sub>96</sub>O<sub>12</sub>Si<sub>3</sub>  
**relative mittlere Molekülmasse:** 985.57 amu  
**R<sub>F</sub>-Wert:** 0.58 (Cyclohexan/TBME = 5:1)

**FAB-MS** (Matrix: *m*-NBA):  $m/z$  (%) = 984.8 (20.7) [ $M^+$ ], 941.7 (30.1) [ $M^+ - C_3H_7$ ], 811.5 (49.1) [ $M^+ - TIPS(O)$ ], 637.3 (15.1) [ $M^+ - 2TIPSOH$ ], 623.1 (28.7) [ $M^+ - 2TIPSO - CH_3 - H$ ], 385.3 (100) [Dienophil des RDA-Produktes-H], 185.1 (55.1) [ $C_{12}H_{19}O_6$ ]<sup>+</sup> amu.

### 2.6.3.2 1,5-Anhydro-1-(8,9-*trans*-8-(1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -*D*-galactopyranosyl)-carboxyl-7-methoxy-9-methyl)cyclopropyl)-2-desoxy-4,6-*O*-isopropyliden-3-*O*-triisopropylsilyl-*D*-arabino-hex-1-enitol (**35**)

**Arbeitsvorschrift:** Eine Lösung aus 865.0 mg (1.50 mmol) Carbenkomplex **17** und 492.5 mg (1.50 mmol, 1.0 Äquiv.) des (*E*)-Alkens **7** in 20 mL abs. *n*-Heptan sättigt man durch drei Cyclen „freeze, pump and thaw“ mit Argon, um eine Oxidation der metallorganischen Verbindung zu vermeiden. Die Reaktion starten beim Erreichen von 80 °C und dauert bei konstant eingestellter Temperatur 16 h. Die Umsetzung wird abgebrochen, indem das Solvens bei vermindertem Druck entfernt wird. Zur säulenchromatographischen Abtrennung der die Cyclopropane enthaltenden Fraktion ( $R_f = 0.68 - 0.60$ ) empfiehlt es sich, bei 3 °C und unter Schutzgasbedingungen zu arbeiten. Als mobile Phase bewährt sich ein 3:2-Gemisch aus Petrolether 40/60 und Diethylether. Die Ausbeute der Cyclopropanfraktion beträgt 287.3 mg (0.40 mmol, 27 %).

**Summenformel:**  $C_{36}H_{60}O_{12}Si$   
**relative mittlere Molekülmasse:** 712.95 amu  
 **$R_f$ -Wert:** 0.66 (PE/Et<sub>2</sub>O = 3:2)

**FAB-MS** (Matrix: *m*-NBA):  $m/z$  (%) = 712.5 (2.6) [ $M^+$ ], 697.5 (< 1) [ $M^+ - CH_3$ ], 669.5 (3.0) [ $M^+ - C_3H_7$ ], 539.3 (60.4) [ $M^+ - TIPS(O)$ ], 329.1 (100) entspricht etwa: [ $C_{16}H_{25}O_7$ ]<sup>+</sup> amu.

### 2.6.4 Cyclopropanierung von $\gamma$ -Crotonolacton mit Carbenkomplex **17**: 1,5-Anhydro-2-desoxy-1-(7-methoxy-12-*O*-[3.1.0]-hexan-11-onyl)-4,6-*O*-isopropyliden-3-*O*-triisopropylsilyl-*D*-arabino-hex-1-enitol (**36a**, **36b**)

**Arbeitsvorschrift:** Bei 80 °C wird eine mittels drei Cyclen „freeze, pump and thaw“ mit Argon gesättigte Lösung aus 288.3 mg (0.50 mmol) Carbenkomplex **17** und 0.14 mL (2.00 mmol, 4.0 Äquiv.)  $\gamma$ -Crotonolacton in 15 mL abs. *n*-Heptan 20 h gerührt. Das Lösemittel wird bei vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt an Kieselgel adsorbiert. Die Auftrennung erfolgt säulenchromatographisch bei 3 °C. Es können drei Fraktionen aufgefangen werden, wobei erstere mit PE/Et<sub>2</sub>O = 3:1 und die beiden folgenden nach einem Lösemittelwechsel zu PE/Et<sub>2</sub>O = 1:1 eluiert werden. Die zweite Fraktion konnte näher charakterisiert werden. Sie stellt ein Gemisch aus zwei isomeren Cyclopropanen dar (Verbindungen **36a** und **36b**). Die Ausbeute beträgt 12.4 mg (0.026 mmol, 5 %) an einem farblosen Öl.



**Summenformel:**  $C_{24}H_{40}O_7Si_1$

**relative mittlere Molekülmasse:** 468.66 amu

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.77 für Fraktion 1 (PE/Et<sub>2</sub>O = 3:1)  
0.38 für Fraktion 2 (PE/Et<sub>2</sub>O = 3:1; Verbindungen **36a** und **36b**)  
0.27 für Fraktion 3 (PE/Et<sub>2</sub>O = 3:1)

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, **Isomer 36a**): δ = 4.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-3</sub> = 2.12 Hz, 1H, H-2), 4.45 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-4</sub> ≈ 10 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-2</sub> = 2.12 Hz, 1H, H-3), 4.43–4.98 (m, 2H, H-10, H-10'), 3.88 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-6eH-6a</sub> = 10.76 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6eH-5</sub> = 5.58 Hz, 1H, H-6e), 3.76 (pt, <sup>3</sup>J<sub>H-4H-5</sub> = 10.33 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-4H-3</sub> ≈ 10 Hz, 1H, H-4), 3.72 (pt, <sup>2</sup>J<sub>H-6aH-6e</sub> = 10.76 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6aH-5</sub> = 10.40 Hz, 1H, H-6a), 3.64 (ptd, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-6a</sub> = 10.40 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-4</sub> = 10.33 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-6e</sub> = 5.58 Hz, 1H, H-5), 3.43 (s, 3H, –OCH<sub>3</sub>), 2.68 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-8H-9</sub> = 6.97 Hz, 1H, H-8), 2.46 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H-9H-8</sub> = 6.97 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-9cisH-10</sub> = 4.60 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-9transH-10</sub> = 2.26 Hz, 1H, H-8), 1.48 (s, 3H, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 1.37 (s, 3H, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 1.12–0.98 (m, 21H, TIPS-H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, **Isomer 36a**): δ = 173.4 (1C, Carbonyl-C), 147.2 (1C, C-1), 103.6 (1C, C-2), 99.6 (1C, Acetal-C), 73.1 (1C, C-4), 70.3, 68.0 (2C, C-3, C-5), 65.6 (1C, C-10), 65.0 (1C, C-7), 61.6 (1C, C-6), 56.5 (1C, –OMe), 31.5 (1C, C-9), 29.2 (1C, C-8), 28.9, 18.9 (2C, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 18.9, 18.0, 17.9 (6C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 12.2 (3C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, **Isomer 36b**): δ = 4.70 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2H-3</sub> = 2.54 Hz, 1H, H-2), 4.43 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-4</sub> ≈ 10 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-3H-2</sub> = 2.54 Hz, 1H, H-3), 4.43–4.98 (m, 2H, H-10, H-10'), 3.87 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-6eH-6a</sub> = 10.23 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6eH-5</sub> = 5.47 Hz, 1H, H-6e), 3.76 (pt, <sup>3</sup>J<sub>H-4H-5</sub> = 10.15 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-4H-3</sub> ≈ 10 Hz, 1H, H-4), 3.71 (pt, <sup>2</sup>J<sub>H-6aH-6e</sub> = 10.23 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-6aH-5</sub> = 10.10 Hz, 1H, H-6a), 3.66 (ptd, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-4</sub> = 10.15 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-6a</sub> = 10.10 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-5H-6e</sub> = 5.47 Hz, 1H, H-5), 3.44 (s, 3H, –OCH<sub>3</sub>), 2.61 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-8H-9</sub> = 6.97 Hz, 1H, H-8), 2.54 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H-9H-8</sub> = 6.97 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-9cisH-10</sub> = 5.15 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-9transH-10</sub> = 1.42 Hz, 1H, H-9), 1.46 (s, 3H, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 1.37 (s, 3H, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 1.12–0.98 (m, 21H, TIPS-H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, **Isomer 36b**): δ = 173.4 (1C, Carbonyl-C), 147.2 (1C, C-1), 103.5 (1C, C-2), 99.6 (1C, Acetal-C), 73.0 (1C, C-4), 70.3, 67.9 (2C, C-3, C-5), 65.6 (1C, C-10), 65.3 (1C, C-7), 61.6 (1C, C-6), 56.8 (1C, –OMe), 30.6 (1C, C-9), 30.3 (1C, C-8), 28.9, 18.9 (2C, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 18.9, 18.0, 17.9 (6C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 12.2 (3C, TIPS-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

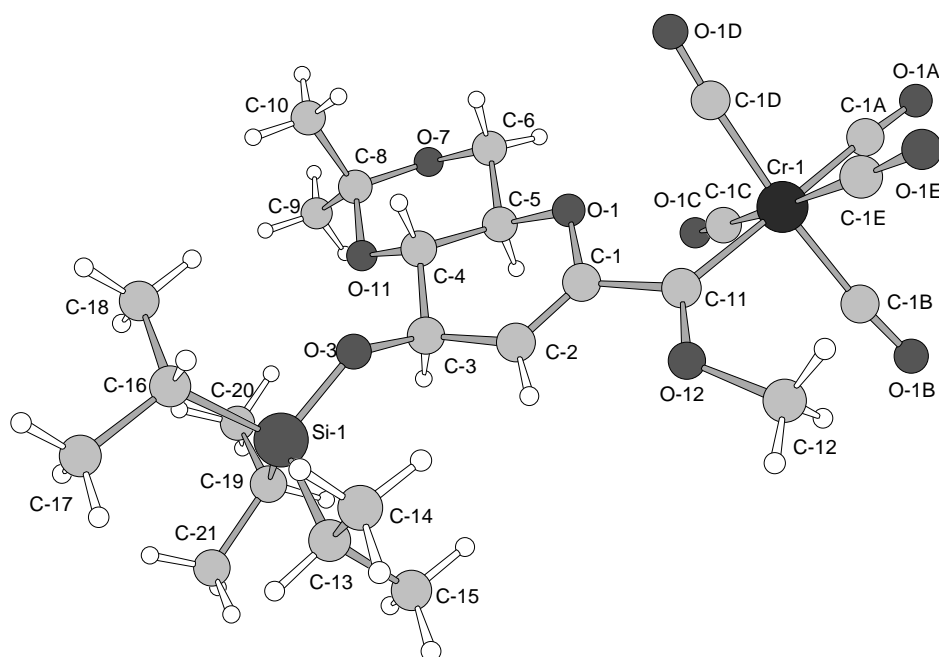
**EI-MS** (70 eV, **Isomer 36a/36b**): m/z (%) = 468.3 (5.4) [M<sup>+</sup>], 453.3 (19.0) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 439.3 (12.3) [M<sup>+</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>], 425.3 (100) [M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>] amu.

**HR-MS** (**Isomer 36a/36b**): berechnet: 468.2543 amu  
gefunden: 468.2539 amu (Standardabweichung: 0.44 ppm)

## F. ANHANG

### Anhang A: Röntgenstrukturanalysen

#### A-1: Pentacarbonyl[2-desoxy-4,6-*O*-isopropyliden-3-*O*-triisopropylsilyl-*D*-arabino-hex-1-enopyranosyl(methoxy)carben]chrom(0) (17)



#### *Kristalldaten und Feinstruktur* (17)

Summenformel	$C_{25}H_{36}CrO_{10}Si$	
Formelgewicht	576.63 amu	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK $\alpha$ )	
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, P2(1)2(1)2(1) (Nr. 19)	
Dimension Elementarzelle	$a = 11.1512(7)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.2972(8)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 23.0370(17)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2902.1(3)$ Å <sup>3</sup>	
Z, berechnete Dichte	4, 1.320 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.486 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1216	

Kristallmaß	0.25 x 0.15 x 0.03 mm
Diffraktometer	Nonius Kappa-CCD
$\theta$ -Bereich Datensammlung	2.54°–25.00°
Begrenzungsindizes	$-13 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 13, -27 \leq l \leq 27$
gesammelte Reflexe/einmalig	34244/5045 [R(int) = 0.1488]
Absorptionskorrektur	empirisch von mehrfachen Reflexen
max. und min. Transmission	0.9758 und 0.8439
Verfeinerungsmethode	<i>Full-matrix least-squares</i> an $F^2$
Daten/Beschränkung/Parameter	5045/0/334
<i>Goodness-of-fit</i> an $F^2$	0.918
letzte R Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0535, wR2 = 0.0837
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.1251, wR2 = 0.1006
absoluter Strukturparameter	0.01(4)
größte Differenz <i>Peak/Lücke</i>	0.467 eÅ <sup>-3</sup> und -0.389 eÅ <sup>-3</sup>

*Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Verschiebungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Strecke des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Vektors (17)*

Atom	x	y	z	U(eq)
Cr-1	2444(1)	8086(1)	2114(1)	35(1)
C-1A	2566(5)	7728(3)	1322(2)	40(1)
O-1A	2700(4)	7534(3)	835(2)	63(1)
C-1B	3656(5)	9208(5)	1978(3)	36(2)
O-1B	4390(4)	9863(4)	1848(2)	59(1)
C-1C	3622(5)	6906(6)	2226(2)	40(2)
O-1C	4351(3)	6177(4)	2266(2)	62(2)
C-1D	1185(5)	6964(6)	2189(3)	40(2)
O-1D	413(3)	6295(4)	2204(2)	63(2)
C-1E	1278(5)	9217(6)	1926(3)	40(2)
O-1E	556(3)	9883(4)	1768(2)	53(1)
O-1	2323(3)	6301(2)	3180(1)	36(1)
C-1	2456(5)	7403(4)	3430(2)	31(1)
C-2	2651(4)	7541(4)	3996(2)	31(1)
C-3	2736(4)	6553(3)	4430(2)	31(1)
C-4	2378(5)	5408(3)	4136(2)	33(1)
C-5	2843(4)	5375(4)	3531(2)	33(1)
C-6	2551(6)	4205(3)	3248(2)	38(1)

O-7	3032(3)	3271(3)	3597(1)	43(1)
C-8	2677(6)	3295(4)	4192(2)	44(1)
C-9	3509(5)	2455(5)	4491(3)	58(2)
C-10	1354(5)	2948(5)	4267(3)	56(2)
O-11	2886(3)	4435(3)	4447(1)	40(1)
C-11	2414(4)	8379(3)	2984(2)	31(1)
O-12	2407(3)	9374(2)	3285(1)	39(1)
C-12	2487(5)	10529(3)	3010(2)	43(1)
O-3	1993(2)	6787(3)	4917(1)	32(1)
Si-1	2326(1)	7150(1)	5596(1)	32(1)
C-13	2448(5)	8813(3)	5646(2)	30(1)
C-14	1348(4)	9439(5)	5393(2)	45(2)
C-15	3594(4)	9308(6)	5387(3)	45(2)
C-16	959(4)	6632(5)	5983(3)	34(2)
C-17	912(4)	6918(6)	6632(3)	52(2)
C-18	670(4)	5308(5)	5896(3)	44(2)
C-19	3782(4)	6486(5)	5840(3)	39(2)
C-20	3852(5)	5147(5)	5824(3)	59(2)
C-21	4180(4)	6916(6)	6455(3)	55(2)

**Bindungslängen (17)**

Atome	Bindungslänge [Å]	Atome	Bindungslänge [Å]
Cr-1 – C-1E	1.847(6)	Cr-1 – C-1A	1.847(5)
Cr-1 – C-1B	1.879(6)	Cr-1 – C-1C	1.889(6)
Cr-1 – C-1D	1.900(6)	Cr-1 – C-11	2.032(4)
C-1A – O-1A	1.154(5)	C-1B – O-1B	1.144(6)
C-1C – O-1C	1.161(6)	C-1D – O-1D	1.146(6)
C-1E – O-1E	1.161(6)	O-1 – C-1	1.380(4)
O-1 – C-5	1.44(5)	C-1 – C-2	1.331(5)
C-1 – C-11	1.507(5)	C-2 – C-3	1.502(5)
C-3 – O-3	1.418(5)	C-3 – C-4	1.514(5)
C-4 – O-11	1.428(5)	C-4 – C-5	1.489(5)
C-5 – C-6	1.508(5)	C-6 – O-7	1.431(5)
O-7 – C-8	1.426(5)	C-8 – O-11	1.435(5)
C-8 – C-9	1.496(6)	C-8 – C-10	1.536(7)
C-11 – O-12	1.320(4)	O-12 – C-12	1.453(4)

O-3 – Si-1	1.660(3)	Si-1 – C-16	1.861(5)
Si-1 – C-19	1.875(5)	Si-1 – C-13	1.887(4)
C-13 – C-15	1.517(7)	C-13 – C-14	1.531(6)
C-16 – C-17	1.529(7)	C-16 – C-18	1.544(8)
C-19 – C-20	1.515(7)	C-19 – C-21	1.561(8)

**Bindungswinkel (17)**

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
C-1E – Cr-1 – C-1A	88.4(2)	C-1E – Cr-1 – C-1B	90.00(18)
C-1A – Cr-1 – C-1B	86.1(2)	C-1E – Cr-1 – C-1C	174.4 (3)
C-1A – Cr-1 – C-1C	86.0(2)	C-1B – Cr-1 – C-1C	90.0(2)
C-1E – Cr-1 – C-1D	87.9(2)	C-1A – Cr-1 – C-1D	89.8(2)
C-1B – Cr-1 – C-1D	175.4(3)	C-1C – Cr-1 – C-1D	91.76(19)
C-1E – Cr-1 – C-11	96.1(2)	C-1A – Cr-1 – C-11	175.5(2)
C-1B – Cr-1 – C-11	93.8(2)	C-1C – Cr-1 – C-11	89.5(2)
C-1D – Cr-1 – C-11	90.4(2)	O-1A – C-1A – Cr-1	176.3(6)
O-1B – C-1B – Cr-1	174.3(5)	O-1C – C-1C – Cr-1	176.7(5)
O-1D – C-1D – Cr-1	176.5(5)	O-1E – C-1E – Cr-1	174.9(6)
C-1 – O-1 – C-5	112.2(3)	C-2 – C-1 – O-1	122.2(4)
C-2 – C-1 – C-11	125.9(4)	O-1 – C-1 – C-11	111.8(4)
C-1 – C-2 – C-3	125.1(4)	O-3 – C-3 – C-2	110.5(4)
O-3 – C-3 – C-4	111.0(4)	C-2 – C-3 – C-4	108.7(4)
O-11 – C-4 – C-5	108.1(4)	O-11 – C-4 – C-3	109.2(4)
C-5 – C-4 – C-3	110.4(4)	O-1 – C-5 – C-4	111.5(4)
O-1 – C-5 – C-6	107.9(3)	C-4 – C-5 – C-6	110.6(4)
O-7 – C-6 – C-5	108.9(4)	C-8 – O-7 – C-6	114.9(3)
O-7 – C-8 – O-11	111.4(4)	O-7 – C-8 – C-9	104.9(4)
O-11 – C-8 – C-9	106.3(4)	O-7 – C-8 – C-10	111.7(5)
O-11 – C-8 – C-10	109.9(4)	C-9 – C-8 – C-10	112.4 (5)
C-4 – O-11 – C-8	114.9(3)	O-12 – C-11 – C-1	105.4(4)
O-12 – C-11 – Cr-1	131.0(3)	C-1 – C-11 – Cr-1	123.6(3)
C-11 – O-12 – C-12	122.4(3)	C-3 – O-3 – Si-1	131.3(3)
O-3 – Si-1 – C-16	101.0(2)	O-3 – Si-1 – C-19	112.2(2)
C-16 – Si-1 – C-19	116.1(2)	O-3 – Si-1 – C-13	108.65(18)
C-16 – Si-1 – C-13	110.1(3)	C-19 – Si-1 – C-13	108.5(3)
C-15 – C-13 – C-14	110.8(3)	C-15 – C-13 – Si-1	113.8(4)

C-14 – C-13 – Si-1	112.3(4)	C-17 – C-16 – C-18	109.0(5)
C-17 – C-16 – Si-1	115.5(4)	C-18 – C-16 – Si-1	114.4(4)
C-20 – C-19 – C-21	108.5(5)	C-20 – C-19 – Si-1	115.9(4)
C-21 – C-19 – Si-1	113.2(4)		

*Torsionswinkel (17)*

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
C-1E – Cr-1 – C-1A – O-1A	111(6)	C-1B – Cr-1 – C-1A – O-1A	20(6)
C-1C – Cr-1 – C-1A – O-1A	-70(6)	C-1D – Cr-1 – C-1A – O-1A	-162(6)
C-11 – Cr-1 – C-1A – O-1A	-69(7)	C-1E – Cr-1 – C-1B – O-1B	-87(5)
C-1A – Cr-1 – C-1B – O-1B	1(5)	C-1C – Cr-1 – C-1B – O-1B	87(5)
C-1D – Cr-1 – C-1B – O-1B	-25(8)	C-11 – Cr-1 – C-1B – O-1B	177(5)
C-1E – Cr-1 – C-1C – O-1C	11(11)	C-1A – Cr-1 – C-1C – O-1C	8(9)
C-1B – Cr-1 – C-1C – O-1C	-79(9)	C-1D – Cr-1 – C-1C – O-1C	97(9)
C-11 – Cr-1 – C-1C – O-1C	-172(9)	C-1E – Cr-1 – C-1D – O-1D	64(9)
C-1A – Cr-1 – C-1D – O-1D	-24(9)	C-1B – Cr-1 – C-1D – O-1D	2(11)
C-1C – Cr-1 – C-1D – O-1D	-110(9)	C-11 – Cr-1 – C-1D – O-1D	160(9)
C-1A – Cr-1 – C-1E – O-1E	10(6)	C-1B – Cr-1 – C-1E – O-1E	96(6)
C-1C – Cr-1 – C-1E – O-1E	6(8)	C-1D – Cr-1 – C-1E – O-1E	-80(6)
C-11 – Cr-1 – C-1E – O-1E	-170(6)	C-5 – O-1 – C-1 – C-2	-21.4(8)
C-5 – O-1 – C-1 – C-11	155.7(4)	O-1 – C-1 – C-2 – C-4	-0.9(9)
C-11 – C-1 – C-2 – C-3	-177.5(5)	C-1 – C-2 – C-3 – O-3	-130.6(5)
C-1 – C-2 – C-3 – C-4	-8.5(7)	O-3 – C-3 – C-4 – O-11	-81.0(5)
C-2 – C-3 – C-4 – O-11	157.2(4)	O-3 – C-3 – C-4 – C-5	160.2(4)
C-2 – C-3 – C-4 – C-5	38.5(6)	C-1 – O-1 – C-5 – C-4	53.3(5)
C-1 – O-1 – C-5 – C-6	174.8(5)	O-11 – C-4 – C-5 – O-1	177.3(3)
C-3 – C-4 – C-5 – O-1	-63.3(5)	O-11 – C-4 – C-5 – C-6	57.2(5)
C-3 – C-4 – C-5 – C-6	176.6(4)	O-1 – C-5 – C-6 – C-7	-178.5(4)
C-4 – C-5 – C-6 – O-7	-56.4(6)	C-5 – C-6 – O-7 – C-8	53.8(6)
C-6 – O-7 – C-8 – O-11	-51.5(6)	C-6 – O-7 – C-8 – C-9	-166.1(4)
C-6 – O-7 – C-8 – C-10	71.8(5)	C-5 – C-4 – O-11 – C-8	-56.1(5)
C-3 – C-4 – O-11 – C-8	-176.3(4)	O-7 – C-8 – O-11 – C-4	52.9(5)
C-9 – C-8 – O-11 – C-4	166.6(4)	C-10 – C-8 – O-11 – C-4	-71.5(5)
C-2 – C-1 – C-11 – O-12	-10.2(8)	O-1 – C-1 – C-11 – O-11	172.8(5)
C-2 – C-1 – C-11 – Cr-1	167.3(5)	O-1 – C-1 – C-11 – Cr-1	-9.7(7)
C-1E – Cr-1 – C-11 – O-12	-44.8(5)	C-1A – Cr-1 – C-11 – O-12	134(2)

C-1B – Cr-1 – C-11 – O-12	45.6(5)	C-1C – Cr-1 – C-11 – O-12	135.6(5)
C-1D – Cr-1 – C-11 – O-12	-132.7(5)	C-1E – Cr-1 – C-11 – C-1	138.4(4)
C-1A – Cr-1 – C-11 – C-1	-43.3(3)	C-1B – Cr-1 – C-11 – C-1	-131.2(4)
C-1C – Cr-1 – C-11 – C-1	-41.3(5)	C-1D – Cr-1 – C-11 – C-1	50.5(5)
C-1 – C-11 – O-12 – C-12	173.9(5)	Cr-1 – C-11 – O-12 – C-12	-3.4(7)
C-2 – C-3 – O-3 – Si1	-108.8(4)	C-4 – C-3 – O-3 – Si-1	130.5(3)
C-3 – O-3 – Si-1 – C-16	-155.8(4)	C-3 – O-3 – Si-1 – C-19	-31.5(4)
C-3 – O-3 – Si-1 – C-13	88.4(4)	O-3 – Si-1 – C-13 – C-15	-75.3(4)
C-16 – Si-1 – C-13 – C-15	175.0(3)	C-19 – Si-1 – C-13 – C-15	46.9(4)
O-3 – Si-1 – C-13 – C-14	51.6(4)	C-16 – Si-1 – C-13 – C-14	-58.2(4)
C-19 – Si-1 – C-13 – C-14	173.8(4)	O-3 – Si-1 – C-16 – C-17	-175.4(4)
C-19 – Si-1 – C-16 – C-17	63.0(5)	C-13 – Si-1 – C-16 – C-17	-60.7(5)
O-3 – Si-1 – C-16 – C-18	56.9(4)	C-19 – Si-1 – C-16 – C-18	-64.7(5)
C-13 – Si-1 – C-16 – C-18	171.6(4)	O-3 – Si-1 – C-19 – C-20	-59.4(5)
C-16 – Si-1 – C-19 – C-20	56.0(6)	C-13 – Si-1 – C-19 – C-20	-179.5(5)
O-3 – Si-1 – C-19 – C-21	174.2(4)	C-16 – Si-1 – C-19 – C-21	-70.4(5)
C-13 – Si-1 – C-19 – C-21	54.2(5)		

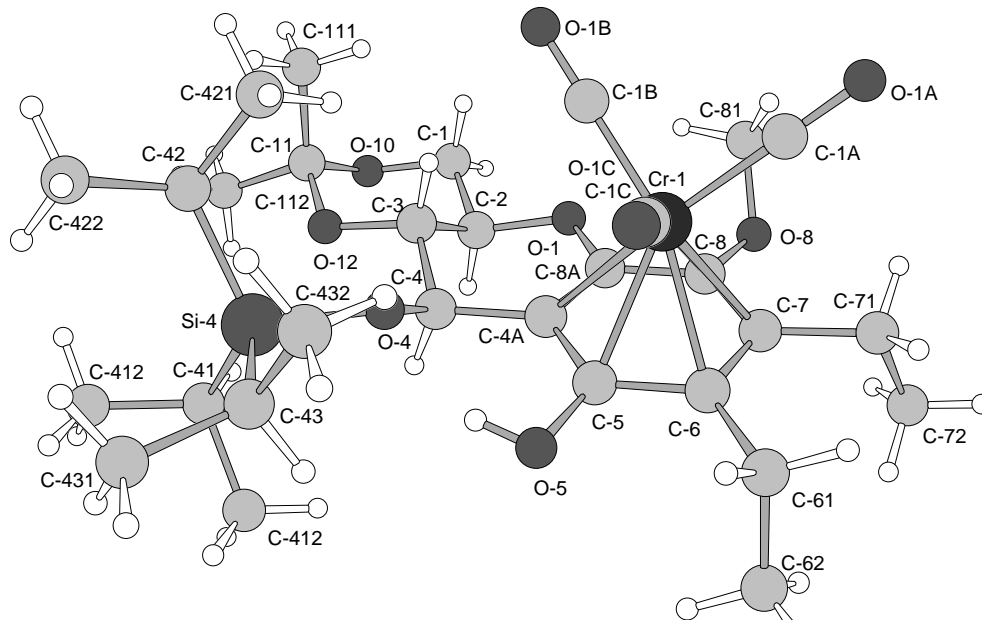
### Wasserstoffbückenbindungen (17)

Verwendete Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome:

#1	$-x + \frac{1}{2}, -y + 1, z + \frac{1}{2}$	#2	$-x + 1, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$
#3	$-x, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$	#4	$x, y + 1, z$

D-H----A	$d_{(D-H)}$ [Å]	$d_{(H---A)}$ [Å]	$d_{(D---A)}$ [Å]	$\angle (DHA)$ [°]
C-20 – H-20A----O-11	0.98	2.47	3.446(7)	171.8
C-9 – H-9A----O-1A #1	0.98	2.42	3.377(7)	164.9
C-5 – H-5----O-1B #2	1.00	2.38	3.258(6)	146.4
C-12 – H-12B----O-1D #3	0.98	2.58	3.383(7)	139.5
C-12 – H-12A----O-7 #4	0.98	2.56	3.434(5)	147.9

**A-2: Tricarbonyl{4a-8a- $\eta^6$ -[6,7-diethyl-5-hydroxy-8-methoxy-(2*R*,3*S*)-(buta-3',3'-dimethyl-2',4'-O-1',4'-diyl)-(4*R*)-(triisopropylsilyloxy)chroman]}chrom(0) (**26a**)**



**Kristalldaten und Feinstruktur (**26a**)**

Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> CrO <sub>9</sub> Si	
Formelgewicht	630.76 amu	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK $\alpha$ )	
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, P2(1)2(1)2(1) (Nr. 19)	
Dimension Elementarzelle	a = 8.8866(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 17.6827(4) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 20.4121(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	3207.54(11) Å <sup>3</sup>	
Z, berechnete Dichte	4, 1.306 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.443 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1344	
Kristallmaß	0.25 x 0.25 x 0.10 mm	
Diffraktometer	Nonius Kappa-CCD	
$\theta$ -Bereich Datensammlung	3.04°–28.27°	
Begrenzungsindizes	–11 ≤ h ≤ 11, –23 ≤ k ≤ 23, –27 ≤ l ≤ 26	
gesammelte Reflexe/einmalig	44382/7934 [R(int) = 0.0527]	
Absorptionskorrektur	empirisch von mehrfachen Reflexen	
max. und min. Transmission	0.9533 und 0.8676	



---

Verfeinerungsmethode	<i>Full-matrix least-squares</i> an F <sup>2</sup>
Daten/Beschränkung/Parameter	7934/1/373
<i>Goodness-of-fit</i> an F <sup>2</sup>	0.994
letzte R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0308, wR2 = 0.0732
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0385, wR2 = 0.0753
absoluter Strukturparameter	−0.006(11)
größte Differenz <i>Peak/Lücke</i>	0.264 eÅ <sup>−3</sup> und −0.269 eÅ <sup>−3</sup>

*Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und isotrope Verschiebungsparameter (Å<sup>2</sup>x10<sup>3</sup>). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Strecke des orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Vektors (26a)*

---

Atom	x	y	z	U(eq)
Cr-1	3320(1)	6066(1)	6137(1)	18(1)
C-1A	1767(2)	5600(1)	5703(1)	24(1)
O-1A	834(2)	5295(1)	5416(1)	35(1)
C-1B	3480(2)	5196(1)	6629(1)	26(1)
O-1B	3606(2)	4642(1)	6930(1)	38(1)
C-1C	1934(2)	6471(1)	6717(1)	26(1)
O-1C	1070(2)	6741(1)	7055(1)	43(1)
O-1	6690(1)	5329(1)	5869(1)	20(1)
C-2	7818(2)	5353(1)	6375(1)	19(1)
C-3	7127(2)	5577(1)	7025(1)	18(1)
C-4	6619(2)	6394(1)	6978(1)	17(1)
C-4A	5656(2)	6479(1)	6362(1)	17(1)
C-5	4723(2)	7117(1)	6262(1)	17(1)
O-5	4656(1)	7674(1)	6717(1)	22(1)
H-5	4980(20)	7492(11)	7061(8)	33(1)
C-6	3793(2)	7196(1)	5694(1)	18(1)
C-61	2795(2)	7890(1)	5657(1)	23(1)
C-62	3630(2)	8588(1)	5413(1)	29(1)
C-7	3862(2)	6635(1)	5206(1)	19(1)
C-71	2916(2)	6671(1)	4587(1)	23(1)
C-72	3717(2)	7045(1)	4014(1)	32(1)
C-8	4867(2)	6016(1)	5277(1)	19(1)
O-8	5012(1)	5521(1)	4758(1)	23(1)
C-81	4743(3)	4738(1)	4878(1)	33(1)
C-8A	5763(2)	5941(1)	5840(1)	18(1)

---

C-9	8477(2)	4565(1)	6431(1)	22(1)
O-10	9552(1)	4576(1)	6949(1)	25(1)
C-11	8947(2)	4789(1)	7567(1)	24(1)
C-111	7864(2)	4199(1)	7830(1)	33(1)
C-112	10296(2)	4900(1)	8008(1)	36(1)
O-12	8244(1)	5519(1)	7520(1)	20(1)
O-4	5766(1)	6646(1)	7529(1)	19(1)
Si-4	6288(1)	6836(1)	8309(1)	18(1)
C-41	8292(2)	7171(1)	8310(1)	23(1)
C-411	8476(2)	7934(1)	7955(1)	32(1)
C-412	9036(2)	7207(1)	8988(1)	35(1)
C-42	6043(2)	5953(1)	8817(1)	25(1)
C-421	4722(2)	5450(1)	8594(1)	33(1)
C-422	5917(3)	6107(1)	9558(1)	38(1)
C-43	4920(2)	7618(1)	8506(1)	25(1)
C-431	5225(3)	8054(1)	9143(1)	37(1)
C-432	3276(2)	7363(1)	8480(1)	38(1)

### Bindungslängen (26a)

Atome	Bindungslänge [Å]	Atome	Bindungslänge [Å]
Cr-1 – C-1A	1.8359(19)	Cr-1 – C-1B	1.8435(18)
Cr-1 – C-1C	1.8527(19)	Cr-1 – Z(Ar)	1.7321(7)
Cr-1 – C-7	2.2039(16)	Cr-1 – C-8	2.2306(15)
Cr-1 – C-6	2.2335(16)	Cr-1 – C-4A	2.2478(17)
Cr-1 – C-5	2.2514(16)	Cr-1 – C-8A	2.2640(16)
C-1A – O-1A	1.149(2)	C-1B – O-1B	1.160(2)
C-1C – O-1C	1.138(2)	O-1 – C-8A	1.3609(19)
O-1 – C-2	1.4406(19)	C-2 – C-3	1.516(2)
C-2 – C-9	1.516(2)	C-3 – O-12	1.4196(19)
C-3 – C-4	1.516(2)	C-4 – O-4	1.4278(19)
C-4 – C-4A	1.528(2)	C-4A – Cr -5	1.415(2)
C-4A – C-8A	1.432(2)	C-5 – O-5	1.3567(19)
C-5 – C-6	1.431(2)	O-5 – H-5	0.823(15)
C-6 – C-7	1.407(2)	C-6 – C-61	1.516(2)
C-61 – C-62	1.523(3)	C-7 – C-8	1.420(2)
C-7 – C-71	1.518(2)	C-71 – C-72	1.520(2)

C-8 – O-8	1.3813(19)	C-8 – C-8A	1.405(2)
O-8 – C-81	1.427(2)	C-9 – O-10	1.424(2)
O-10 – C-11	1.421(2)	C-11 – O-12	1.437(2)
C-11 – C-112	1.512(3)	C-11 – C-111	1.518(3)
O-4 – Si-4	1.6930(12)	Si-4 – C-41	1.8773(19)
Si-4 – C-43	1.8854(18)	Si-4 – C-42	1.8861(17)
C-41 – C-412	1.535(2)	C-41 – C-411	1.539(2)
C-42 – C-422	1.541(2)	C-42 – C-421	1.542(3)
C-43 – C-432	1.530(3)	C-43 – C-431	1.536(3)

*Bindungswinkel (26a)*

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
C-1A – Cr-1 – C-1B	86.95(8)	C-1A – Cr-1 – C-1C	88.94(8)
C-1B – Cr-1 – C-1C	91.43(8)	Z(Ar) – Cr-1 – C-1A	125.7(1)
Z(Ar) – Cr-1 – C-1B	126.9(1)	Z(Ar) – Cr-1 – C-1C	125.1(1)
C-1A – Cr-1 – C-7	87.29(7)	C-1B – Cr-1 – C-7	146.60(7)
C-1C – Cr-1 – C-7	121.32(7)	C-1A – Cr-1 – C-8	93.77(7)
C-1B – Cr-1 – C-8	110.41(7)	C-1C – Cr-1 – C-8	158.09(7)
C-7 – Cr-1 – C-8	37.36(6)	C-1A – Cr-1 – C-6	110.32(7)
C-1B – Cr-1 – C-6	162.41(7)	C-1C – Cr-1 – C-6	92.19(7)
C-7 – Cr-1 – C-6	36.96(6)	C-8 – Cr-1 – C-6	66.48(6)
C-1A – Cr-1 – C-4A	159.88(7)	C-1B – Cr-1 – C-4A	95.09(7)
C-1C – Cr-1 – C-4A	110.98(7)	C-7 – Cr-1 – C-4A	80.00(6)
C-8 – Cr-1 – C-4A	66.73(6)	C-6 – Cr-1 – C-4A	67.57(6)
C-1A – Cr-1 – C-5	147.26(7)	C-1B – Cr-1 – C-5	125.75(7)
C-1C – Cr-1 – C-5	88.68(7)	C-7 – Cr-1 – C-5	66.42(6)
C-8 – Cr-1 – C-5	77.35(6)	C-6 – Cr-1 – C-5	37.20(6)
C-4A – Cr-1 – C-5	36.65(6)	C-1A – Cr-1 – C-8A	123.22(7)
C-1B – Cr-1 – C-8A	89.45(7)	C-1C – Cr-1 – C-8A	147.82(7)
C-7 – Cr-1 – C-8A	66.73(6)	C-8 – Cr-1 – C-8A	36.41(6)
C-6 – Cr-1 – C-8A	78.41(6)	C-4A – Cr-1 – C-8A	37.00(6)
C-5 – Cr-1 – C-8A	65.21(6)	O-1A – C-1A – Cr-1	177.36(17)
O-1B – C-1B – Cr-1	178.41(17)	O-1C – C-1C – Cr-1	177.26(18)
C-8A – O-1 – C-2	115.40(12)	O-1 – C-2 – C-3	110.68(13)
O-1 – C-2 – C-9	107.25(13)	C-3 – C-2 – C-9	109.28(13)
O-12 – C-3 – C-2	108.70(13)	O-12 – C-3 – C-4	108.81(13)

---

C-2 – C-3 – C-4	108.32(13)	O-4 – C-4 – C-3	113.91(12)
O-4 – C-4 – C-4A	108.68(13)	C-3 – C-4 – C-4A	108.25(13)
C-5 – C-4A – C-8A	117.47(14)	C-5 – C-4A – C-4	121.73(14)
C-8A – C-4A – C-4	120.62(14)	C-5 – C-4A – Cr-1	71.81(9)
C-8A – C-4A – C-1	72.12(9)	C-4 – C-4A – Cr-1	130.79(11)
O-5 – C-5 – C-4A	120.42(14)	O-5 – C-5 – C-6	117.28(14)
C-4A – C-5 – C-6	122.28(14)	O-5 – C-5 – Cr-1	130.81(11)
C-4A – C-5 – Cr-1	71.54(9)	C-6 – C-5 – Cr-1	70.72(9)
C-5 – O-5 – H-5	106.4(15)	C-7 – C-6 – C-5	118.66(15)
C-7 – C-6 – C-61	124.11(14)	C-5 – C-6 – C-61	117.23(14)
C-7 – C-6 – Cr-1	70.37(9)	C-5 – C-6 – Cr-1	72.08(9)
C-61 – C-6 – Cr-1	129.39(11)	C-6 – C-61 – C-62	112.76(14)
C-6 – C-7 – C-8	119.87(15)	C-6 – C-7 – C-71	122.39(15)
C-8 – C-7 – C-71	117.72(14)	C-6 – C-7 – Cr-1	72.67(9)
C-8 – C-7 – Cr-1	72.34(9)	C-71 – C-7 – Cr-1	127.99(11)
C-7 – C-71 – C-72	113.50(14)	O-8 – C-8 – C-8A	121.00(15)
O-8 – C-8 – C-7	117.96(14)	C-8A – C-8 – C-7	120.90(15)
O-8 – C-8 – Cr-1	133.35(11)	C-8A – C-8 – Cr-1	73.09(9)
C-7 – C-8 – Cr-1	70.30(9)	C-8 – O-8 – C-81	117.84(13)
O-1 – C-8A – C-8	116.98(14)	O-1 – C-8A – C-4A	122.46(14)
C-8 – C-8A – C-4A	120.54(15)	O-1 – C-8A – Cr-1	130.33(11)
C-8 – C-8A – Cr-1	70.50(9)	C-4A – C-8A – Cr-1	70.88(9)
O-10 – C-9 – C-2	107.60(13)	C-11 – O-10 – C-9	114.12(13)
O-10 – C-11 – O-12	110.06(13)	O-10 – C-11 – C-112	105.25(15)
O-12 – C-11 – C-112	105.55(14)	O-10 – C-11 – C-111	111.77(15)
O-12 – C-11 – C-111	111.46(15)	C-112 – C-11 – C-111	112.41(16)
C-3 – O-12 – C-11	114.61(12)	C-4 – O-4 – Si-4	131.17(10)
O-4 – Si-4 – C-41	108.84(7)	O-4 – Si-4 – C-43	99.76(7)
C-41 – Si-4 – C-43	112.33(8)	O-4 – Si-4 – C-42	108.74(7)
C-41 – Si-4 – C-42	111.77(8)	C-43 – Si-4 – C-42	114.57(8)
C-412 – C-41 – C-411	110.06(15)	C-412 – C-41 – Si-4	114.92(12)
C-411 – C-41 – Si-4	112.18(13)	C-422 – C-42 – C-421	109.64(15)
C-422 – C-42 – Si-4	113.70(13)	C-421 – C-42 – Si-4	113.77(13)
C-432 – C-43 – C-431	110.27(16)	C-432 – C-43 – Si-4	113.05(13)
C-431 – C-43 – Si-4	115.71(14)		

---

*Torsionswinkel (26a)*

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
C-1B – Cr-1 – C-1A – O-1 A	–82(4)	C-1C – Cr-1 – C-1A – O-1A	–174(4)
C-7 – Cr-1 – C-1A – O-1A	65(4)	C-8 – Cr-1 – C-1A – O-1A	28(4)
C-6 – Cr-1 – C-1A – O-1A	94(4)	C-4A – Cr-1 – C-1A – O-1A	14(4)
C-5 – Cr-1 – C-1A – O-1A	100(4)	C-8A – Cr-1 – C-1A – O-1A	5(4)
C-1A – Cr-1 – C-1B – O-1B	95(6)	C-1C – Cr-1 – C-1B – O-1B	–176(100)
C-7 – Cr-1 – C-1B – O-1B	15(6)	C-8 – Cr-1 – C-1B – O-1B	2(6)
C-6 – Cr-1 – C-1B – O-1B	–74(6)	C-4A – Cr-1 – C-1B – O-1B	–65(6)
C-5 – Cr-1 – C-1B – O-1B	–87(6)	C-8A – Cr-1 – C-1B – O-1B	–28(6)
C-1A – Cr-1 – C-1C – O-1C	–81(4)	C-1B – Cr-1 – C-1C – O-1C	–168(4)
C-7 – Cr-1 – C-1C – O-1C	5(4)	C-8 – Cr-1 – C-1C – O-1C	16(4)
C-6 – Cr-1 – C-1C – O-1C	29(4)	C-4A – Cr-1 – C-1C – O-1C	96(4)
C-5 – Cr-1 – C-1C – O-1C	66(4)	C-8A – Cr-1 – C-1C – O-1C	101(4)
C-8A – O-1 – C-2 – C-3	47.79(18)	C-8A – O-1 – C-2 – C-9	166.92(13)
O-1 – C-2 – C-3 – O-12	174.17(12)	C-9 – C-2 – C-3 – O-12	56.28(17)
O-1 – C-2 – C-3 – C-4	–67.76(17)	C-9 – C-2 – C-3 – C-4	174.35(14)
O-12 – C-3 – C-4 – O-4	–69.87(17)	C-2 – C-3 – C-4 – O-4	172.13(13)
O-12 – C-3 – C-4 – C-4A	169.12(12)	C-2 – C-3 – C-4 – C-4A	51.12(17)
O-4 – C-4 – C-4A – C-5	40.3(2)	C-3 – C-4 – C-4A – C-5	164.49(15)
O-4 – C-4 – C-4A – C-8A	–144.75(14)	C-3 – C-4 – C-4A – C-8A	–20.6(2)
O-4 – C-4 – C-4A – Cr-1	–52.49(18)	C-3 – C-4 – C-4A – Cr-1	71.70(17)
C-1A – Cr-1 – C-4A – C-5	115.3(2)	C-1B – Cr-1 – C-4A – C-5	–149.66(10)
C-1C – Cr-1 – C-4A – C-5	–56.17(11)	C-7 – Cr-1 – C-4A – C-5	63.68(9)
C-8 – Cr-1 – C-4A – C-5	100.29(10)	C-6 – Cr-1 – C-4A – C-5	27.29(9)
C-8A – Cr-1 – C-4A – C-5	128.04(13)	C-1A – Cr-1 – C-4A – C-8A	–12.7(2)
C-1B – Cr-1 – C-4A – C-8A	82.30(10)	C-1C – Cr-1 – C-4A – C-8A	175.79(10)
C-7 – Cr-1 – C-4A – C-8A	–64.36(9)	C-8 – Cr-1 – C-4A – C-8A	–27.75(9)
C-6 – Cr-1 – C-4A – C-8A	–100.75(10)	C-5 – Cr-1 – C-4A – C-8A	–128.04(13)
C-1A – Cr-1 – C-4A – C-4	–128.1(2)	C-1B – Cr-1 – C-4A – C-4	–33.07(15)
C-1C – Cr-1 – C-4A – C-4	60.43(16)	C-7 – Cr-1 – C-4A – C-4	–179.72(15)
C-8 – Cr-1 – C-4A – C-4	–143.12(16)	C-6 – Cr-1 – C-4A – C-4	143.89(16)
C-5 – Cr-1 – C-4A – C-4	116.60(18)	C-8A – Cr-1 – C-4A – C-4	–115.37(18)
C-8A – C-4A – C-5 – O-5	–175.27(14)	C-4 – C-4A – C-5 – O-5	–0.2(2)
Cr-1 – C-4A – C-5 – O-5	127.09(14)	C-8A – C-4A – C-5 – C-6	6.2(2)
C-4 – C-4A – C-5 – C-6	–178.74(14)	Cr-1 – C-4A – C-5 – C-6	–51.49(14)
C-8A – C-4A – C-5 – Cr-1	57.65(13)	C-4 – C-4A – C-5 – Cr-1	–127.25(15)

C-1A – Cr-1 – C-5 – O-5	100.45(17)	C-1B – Cr-1 – C-5 – O-5	-76.34(17)
C-1C – Cr-1 – C-5 – O-5	14.47(15)	C-7 – Cr-1 – C-5 – O-5	139.74(16)
C-8 – Cr-1 – C-5 – O-5	177.48(15)	C-6 – Cr-1 – C-5 – O-5	109.85(18)
C-4A – Cr-1 – C-5 – O-5	-114.65(17)	C-8A – Cr-1 – C-5 – O-5	-146.12(16)
C-1A – Cr-1 – C-5 – C-4A	-144.90(13)	C-1B – Cr-1 – C-5 – C-4A	38.31(12)
C-1C – Cr-1 – C-5 – C-4A	129.12(10)	C-7 – Cr-1 – C-5 – C-4A	-105.61(10)
C-8 – Cr-1 – C-5 – C-4A	-67.88(9)	C-6 – Cr-1 – C-5 – C-4A	-135.50(14)
C-8A – Cr-1 – C-5 – C-4A	-31.48(9)	C-1A – Cr-1 – C-5 – C-6	-9.40(17)
C-1B – Cr-1 – C-5 – C-6	173.81(10)	C-1C – Cr-1 – C-5 – C-6	-95.38(10)
C-7 – Cr-1 – C-5 – C-6	29.89(9)	C-8 – Cr-1 – C-5 – C-6	67.62(10)
C-4A – Cr-1 – C-5 – C-6	135.50(14)	C-8A – Cr-1 – C-5 – C-6	104.02(10)
O-5 – C-5 – C-6 – C-7	178.61(14)	C-4A – C-5 – C-6 – C-7	-2.8(2)
Cr-1 – C-5 – C-6 – C-7	-54.61(13)	O-5 – C-5 – C-6 – C-61	-1.1(2)
C-4A – C-5 – C-6 – C-61	177.55(15)	Cr-1 – C-5 – C-6 – C-61	125.70(14)
O-5 – C-5 – C-6 – Cr-1	-126.78(14)	C-4A – C-5 – C-6 – Cr-1	51.85(14)
C-1A – Cr-1 – C-6 – C-7	-54.83(11)	C-1B – Cr-1 – C-6 – C-7	113.7(2)
C-1C – Cr-1 – C-6 – C-7	-144.51(11)	C-8 – Cr-1 – C-6 – C-7	30.31(9)
C-4A – Cr-1 – C-6 – C-7	103.66(11)	C-5 – Cr-1 – C-6 – C-7	130.58(14)
C-8A – Cr-1 – C-6 – C-7	66.53(10)	C-1A – Cr-1 – C-6 – C-5	174.59(10)
C-1B – Cr-1 – C-6 – C-5	-16.8(3)	C-1C – Cr-1 – C-6 – C-5	84.91(10)
C-7 – Cr-1 – C-6 – C-5	-130.58(14)	C-8 – Cr-1 – C-6 – C-5	-100.27(10)
C-4A – Cr-1 – C-6 – C-5	-26.92(9)	C-8A – Cr-1 – C-6 – C-5	-64.04(9)
C-1A – Cr-1 – C-6 – C-61	63.70(16)	C-1B – Cr-1 – C-6 – C-61	-127.7(2)
C-1C – Cr-1 – C-6 – C-61	-25.98(15)	C-7 – Cr-1 – C-6 – C-61	118.53(18)
C-8 – Cr-1 – C-6 – C-61	148.84(16)	C-4A – Cr-1 – C-6 – C-61	-137.81(16)
C-5 – Cr-1 – C-6 – C-61	-110.89(18)	C-8A – Cr-1 – C-6 – C-61	-174.93(15)
C-7 – C-6 – C-61 – C-62	-97.60(19)	C-5 – C-6 – C-61 – C-62	82.06(18)
Cr-1 – C-6 – C-61 – C-62	170.61(12)	C-5 – C-6 – C-7 – C-8	-1.5(2)
C-61 – C-6 – C-7 – C-8	178.17(15)	Cr-1 – C-6 – C-7 – C-8	-56.92(13)
C-5 – C-6 – C-7 – C-71	179.88(15)	C-61 – C-6 – C-7 – C-71	-0.5(2)
Cr-1 – C-6 – C-7 – C-71	124.44(15)	C-5 – C-6 – C-7 – Cr-1	55.44(13)
C-61 – C-6 – C-7 – Cr-1	-124.90(15)	C-1A – Cr-1 – C-7 – C-6	129.88(11)
C-1B – Cr-1 – C-7 – C-6	-149.83(13)	C-1C – Cr-1 – C-7 – C-6	42.77(13)
C-8 – Cr-1 – C-7 – C-6	-130.31(14)	C-4A – Cr-1 – C-7 – C-6	-65.79(10)
C-5 – Cr-1 – C-7 – C-6	-30.07(9)	C-8A – Cr-1 – C-7 – C-6	-101.99(10)
C-1A – Cr-1 – C-7 – C-8	-99.81(11)	C-1B – Cr-1 – C-7 – C-8	-19.52(17)
C-1C – Cr-1 – C-7 – C-8	173.08(10)	C-6 – Cr-1 – C-7 – C-8	130.31(14)
C-4A – Cr-1 – C-7 – C-8	64.52(10)	C-5 – Cr-1 – C-7 – C-8	100.24(10)

C-8A – Cr-1 – C-7 – C-8	28.32(9)	C-1A – Cr-1 – C-7 – C-71	11.95(15)
C-1B – Cr-1 – C-7 – C-71	92.25(19)	C-1C – Cr-1 – C-7 – C-71	-75.15(16)
C-8 – Cr-1 – C-7 – C-71	111.77(18)	C-6 – Cr-1 – C-7 – C-71	-117.93(19)
C-4A – Cr-1 – C-7 – C-71	176.29(15)	C-5 – Cr-1 – C-7 – C-71	-148.00(16)
C-8A – Cr-1 – C-7 – C-71	140.08(16)	C-6 – C-7 – C-71 – C-72	93.28(19)
C-8 – C-7 – C-71 – C-72	-85.38(19)	Cr-1 – C-7 – C-71 – C-72	-173.98(13)
C-6 – C-7 – C-8 – O-8	-173.46(14)	C-71 – C-7 – C-8 – O-8	5.2(2)
Cr-1 – C-7 – C-8 – O-8	129.46(14)	C-6 – C-7 – C-8 – C-8A	2.1(2)
C-71 – C-7 – C-8 – C-8A	-179.17(15)	Cr-1 – C-7 – C-8 – C-8A	-54.95(14)
C-6 – C-7 – C-8 – Cr-1	57.08(13)	C-71 – C-7 – C-8 – Cr-1	-124.22(14)
C-1A – Cr-1 – C-8 – O-8	-29.74(16)	C-1B – Cr-1 – C-8 – O-8	58.40(17)
C-1C – Cr-1 – C-8 – O-8	-126.3(2)	C-7 – Cr-1 – C-8 – O-8	-110.28(19)
C-6 – Cr-1 – C-8 – O-8	-140.28(17)	C-4A – Cr-1 – C-8 – O-8	145.13(17)
C-5 – Cr-1 – C-8 – O-8	-177.86(17)	C-8A – Cr-1 – C-8 – O-8	117.0(2)
C-1A – Cr-1 – C-8 – C-8A	-146.70(10)	C-1B – Cr-1 – C-8 – C-8A	-58.55(11)
C-1C – Cr-1 – C-8 – C-8A	116.8(2)	C-7 – Cr-1 – C-8 – C-8A	132.76(14)
C-6 – Cr-1 – C-8 – C-8A	102.76(11)	C-4A – Cr-1 – C-8 – C-8A	28.17(9)
C-5 – Cr-1 – C-8 – C-8A	65.19(10)	C-1A – Cr-1 – C-8 – C-7	80.54(11)
C-1B – Cr-1 – C-8 – C-7	168.68(10)	C-1C – Cr-1 – C-8 – C-7	-16.0(2)
C-6 – Cr-1 – C-8 – C-7	-30.00(9)	C-4A – Cr-1 – C-8 – C-7	-104.59(10)
C-5 – Cr-1 – C-8 – C-7	-67.58(10)	C-8A – Cr-1 – C-8 – C-7	-132.76(14)
C-8A – C-8 – O-8 – C-81	60.3(2)	C-7 – C-8 – C-9 – C-81	-124.08(17)
Cr-1 – C-8 – O-8 – C-81	-35.4(2)	C-2 – O-1 – C-8A – C-8	166.92(14)
C-2 – O-1 – C-8A – C-4A	-14.7(2)	C-2 – O-1 – C-8A – Cr-1	-106.47(15)
O-8 – C-8 – C-8A – O-1	-4.7(2)	C-7 – C-8 – C-8A – O-1	179.82(14)
Cr-1 – C-8 – C-8A – O-1	126.16(13)	O-8 – C-8 – C-8A – -4A	176.88(14)
C-7 – C-8 – C-8A – C-4A	1.4(2)	Cr-1 – C-8 – C-8A – C-4A	-52.24(14)
O-8 – C-8 – C-8A – Cr-1	-130.88(15)	C-7 – C-8 – C-8A – Cr-1	53.66(14)
C-5 – C-4A – C-8A – O-1	176.26(14)	C-4 – C-4A – C-8A – O-1	1.1(2)
Cr-1 – C-4A – C-8A – O-1	-126.24(15)	C-5 – C-4A – C-8A – C-8	-5.4(2)
C-4 – C-4A – C-8A – C-8	179.42(14)	Cr-1 – C-4A – C-8A – C-8	52.07(14)
C-5 – C-4A – C-8A – Cr-1	-57.49(13)	C-4 – C-4A – C-8A – Cr-1	127.35(14)
C-1A – Cr-1 – C-8A – O-1	-68.40(16)	C-1B – Cr-1 – C-8A – O-1	17.59(15)
C-1C – Cr-1 – C-8A – O-1	109.41(17)	C-7 – Cr-1 – C-8A – O-1	-138.32(15)
C-8 – Cr-1 – C-8A – O-1	-109.31(18)	C-6 – Cr-1 – C-8A – O-1	-175.22(15)
C-4A – Cr-1 – C-8A – O-1	116.80(17)	C-5 – Cr-1 – C-8A – O-1	147.99(15)
C-1A – Cr-1 – C-8A – C-8	40.92(12)	C-1B – Cr-1 – C-8A – C-8	126.91(11)
C-1C – Cr-1 – C-8A – C-8	-141.28(14)	C-7 – Cr-1 – C-8A – C-8	-29.01(10)

C-6 – Cr-1 – C-8A – C-8	-65.91(10)	C-4A – Cr-1 – C-8A – C-8	-133.89(14)
C-5 – Cr-1 – C-8A – C-8	-102.70(11)	C-1A – Cr-1 – C-8A – C-4A	174.80(10)
C-1B – Cr-1 – C-8A – C-4A	-99.21(10)	C-1C – Cr-1 – C-8A – C-4A	-7.39(17)
C-7 – Cr-1 – C-8A – C-4A	104.88(10)	C-8 – Cr-1 – C-8A – C-4A	133.89(14)
C-6 – Cr-1 – C-8A – C-4A	67.98(9)	C-5 – Cr-1 – C-8A – C-4A	31.19(9)
O-1 – C-2 – C-9 – O-10	-177.66(12)	C-3 – C-2 – C-9 – O-10	-57.64(18)
C-2 – C-9 – O-10 – C-11	59.20(18)	C-9 – O-10 – C-11 – O-12	-56.88(19)
C-9 – O-10 – C-11 – C-112	-170.17(14)	C-9 – O-10 – C-11 – C-111	67.54(18)
C-2 – C-3 – O-12 – C-11	-55.64(17)	C-4 – C-3 – O-12 – C-11	-173.40(13)
O-10 – C-11 – O-12 – C-3	54.96(19)	C-112 – C-11 – O-12 – C-3	168.05(14)
C-111 – C-11 – O-12 – C-3	-69.63(17)	C-3 – C-4 – O-4 – Si-4	71.46(18)
C-4A – C-4 – O-4 – Si-4	-167.78(11)	C-4 – O-4 – Si-4 – C-41	29.97(15)
C-4 – O-4 – Si-4 – C-43	147.74(13)	C-4 – O-4 – Si-4 – C-42	-92.00(14)
O-4 – Si-4 – C-41 – C-412	-167.63(13)	C-43 – Si-4 – C-41 – C-412	82.88(15)
C-42 – Si-4 – C-41 – C-412	-47.51(16)	O-4 – Si-4 – C-41 – C-411	65.66(13)
C-43 – Si-4 – C-41 – C-411	-43.84(14)	C-42 – Si-4 – C-41 – C-411	-174.23(12)
O-4 – Si-4 – C-42 – C-422	-159.02(13)	C-41 – Si-4 – C-42 – C-422	80.80(16)
C-43 – Si-4 – C-42 – C-422	-48.42(17)	O-4 – Si-4 – C-42 – C-421	-32.55(15)
C-41 – Si-4 – C-42 – C-421	-152.73(13)	C-43 – Si-4 – C-42 – C-421	78.05(15)
O-4 – Si-4 – C-43 – C-432	62.47(15)	C-41 – Si-4 – C-43 – C-432	177.61(13)
C-42 – Si-4 – C-43 – C-432	-53.45(17)	O-4 – Si-4 – C-43 – C-431	-169.02(14)
C-41 – Si-4 – C-43 – C-431	-53.87(16)	C-42 – Si-4 – C-43 – C-431	75.07(16)

### Wasserstoffbückenbindungen (26a)

Verwendete Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome:

#1  $-x + \frac{1}{2}, -y + 1, z + \frac{1}{2}$

#2  $x + 1, y, z$

D-H----A	$d_{(D-H)}$ [Å]	$d_{(H---A)}$ [Å]	$d_{(D---A)}$ [Å]	$\angle (DHA)$ [°]
O-5 – H-5----O-4	0.823(15)	1.909(17)	2.6517(16)	149.2
C-422 – H-42E----O-1A #1	0.98	2.60	3.411(2)	140.4
C-9 – H-9B----O-1A #2	0.99	2.58	3.216(2)	122.3



---

## Anhang B: Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Abkürzungen (siehe auch Kapitel 1.3.1 und 1.3.2)

a	axial
Å	Ångström
Abb.	Abbildung
abs.	absolutiert (für wasserfreie Lösemittel)
Ac	Acetyl-Substituent
AcOEt	Essigsäureethylester
amu	<i>atomic mass units</i>
Äquiv.	Äquivalente
atm	Atmosphären (SI-fremde Maßeinheit für den Druck)
Bn	Benzyl-Substituent
Bu	Butyl-Substituent
<i>n</i> -Bu	<i>neo</i> -Butyl
<i>t</i> -Bu	<i>tertiär</i> -Butyl
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad Celsius
ca.	circa
cal	Kalorien
d <sub>x</sub>	deuterierte Verbindung mit x D-Atomen.
CHN	Elementaranalyse basierend auf Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DC	Dünnschichtchromatographie
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyan- <i>p</i> -benzochinon
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
e	äquatorial
E <sub>a</sub>	Aktivierungsenergie
EI-MS	Elektronenstoßionisations-Massenspektrometrie
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
eV	Elektronenvolt
FAB	<i>Fast Atom Bombardment</i> -Massenspektrometrie
FT	<i>Fourier</i> -Transformation
g	Gramm
h	Stunde
HPLC	<i>High Performance Liquid</i> -Chromatographie
HR-MS	<i>High Resolution Mass Spectroscopy</i> (hochauflösende Massenspektro-

---

	metrie)
Hrsg.	Herausgeber
IR	Infrarot
J	Joule
konz.	konzentriert
L	<i>large</i> (hochgestellt, für große Substituenten)
LDA	Lithiumdiisopropylamid
M	molar
M <sup>+</sup>	Molekülion $peak$
max.	maximal
Me	Methyl-Substituent
mg	Milligramm
min	Minute
min.	minimal
mL	Milliliter
m/z	in der Massenspektrometrie: Massenanteil pro Ladung des Fragmentes
<i>n</i> -	geradkettiger Alkylrest
<i>m</i> -NBA	<i>m</i> -Nitrobenzylalkohol
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
PE	Petrolether, Fraktion 40–60°C
Ph	Phenyl-Substituent
Piv	Pivaloyl-Substituent
ppm	<i>parts per million</i>
Pyr	Pyridyl (von Pyridin)
R <sub>f</sub>	Retentionsfaktor (relative Fließgeschwindigkeit)
RDA	Retro- <i>Diels-Alder</i>
RT	Raumtemperatur
S	<i>small</i> (hochgestellt, für kleine Substituenten)
s	Sekunde
s.	siehe
<i>sec.</i>	sekundärer Alkylrest
TBAF	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid
TBAI	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumiodid
TBDMS	<i>tert.</i> -Butyldimethylsilyl
TBDMSCl	<i>tert.</i> -Butyldimethylsilylchlorid
TBDMSOTf	<i>tert.</i> -Butyldimethylsilyl
TBME	<i>tert.</i> -Butylmethylether
<i>tert.</i>	tertiärer Alkylrest
Tf	Triflat, Trifluormethansulfonat

---

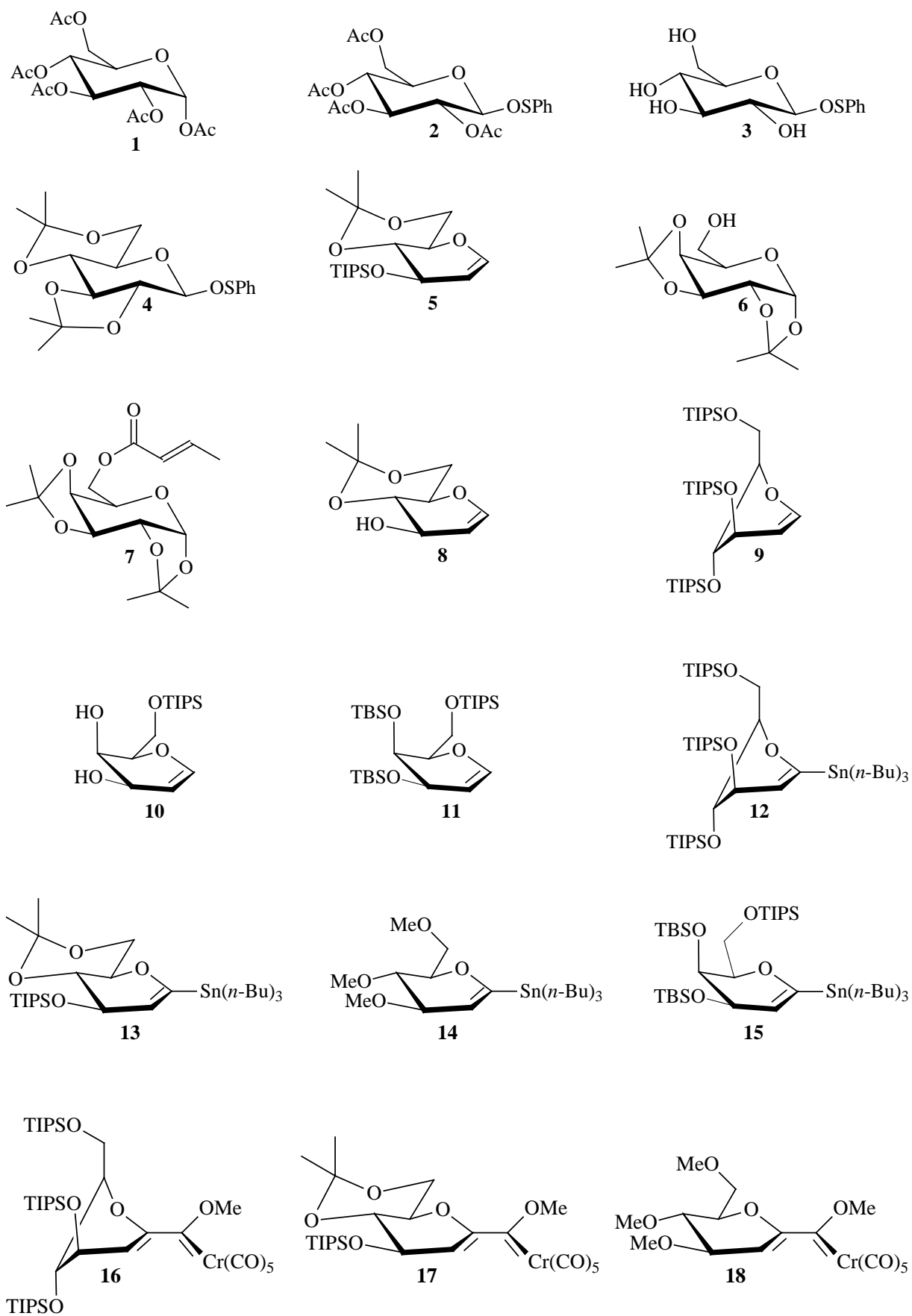
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl
TIPSCl	Triisopropylsilylchlorid
TIPSOTf	Triisopropylsilyltrifluormethansulfonat
TMP	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin
TMS	Trimethylsilyl
u. a.	und andere
usw.	und so weiter
vgl.	vergleiche
z. T.	zum Teil

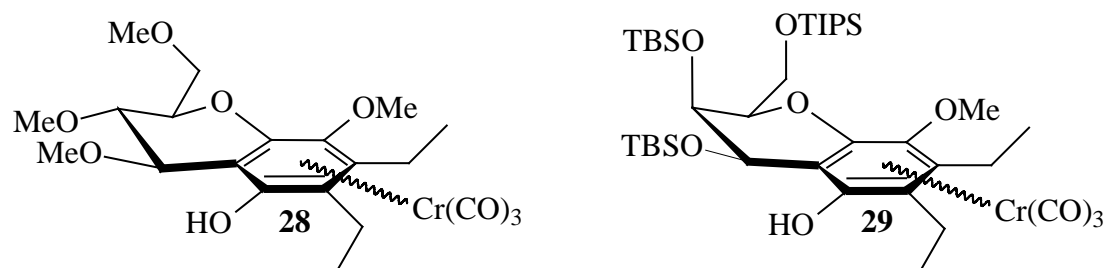
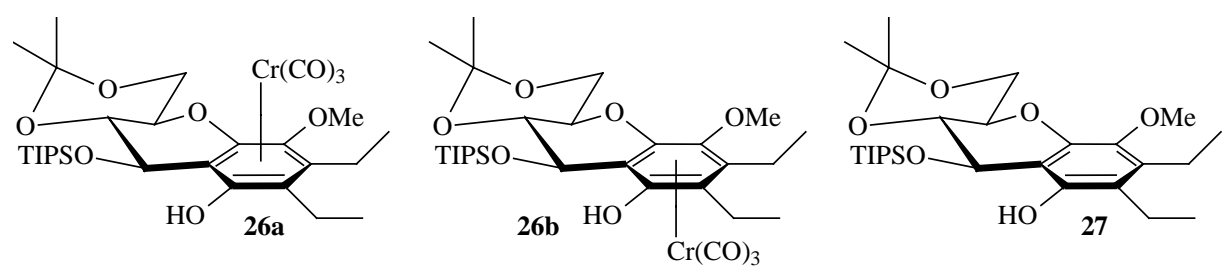
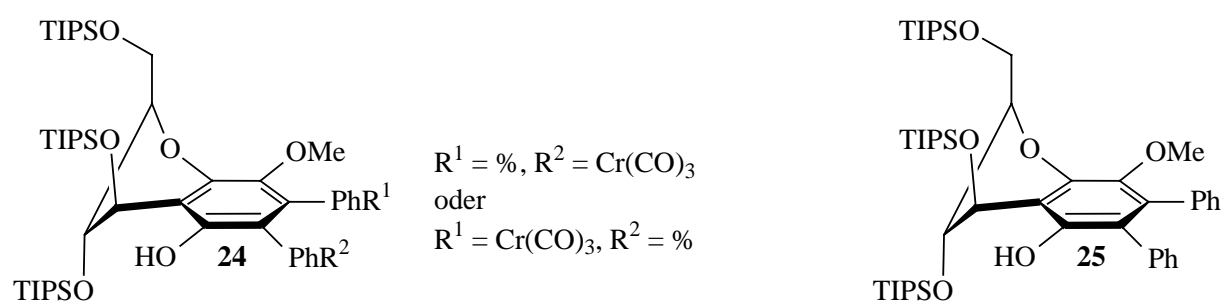
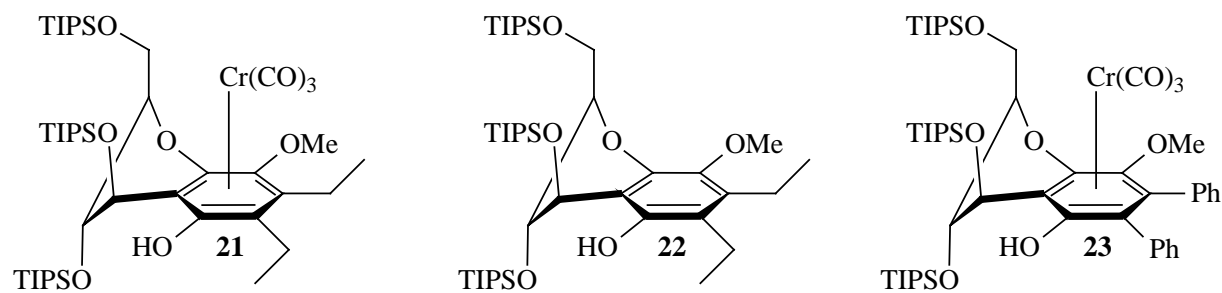
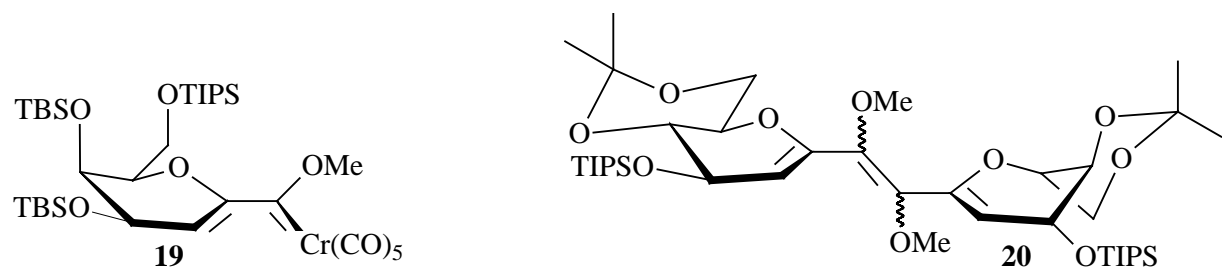
### **Anhang C: Liste der literaturbekanntesten Verbindungen**

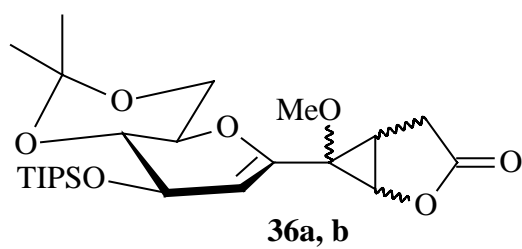
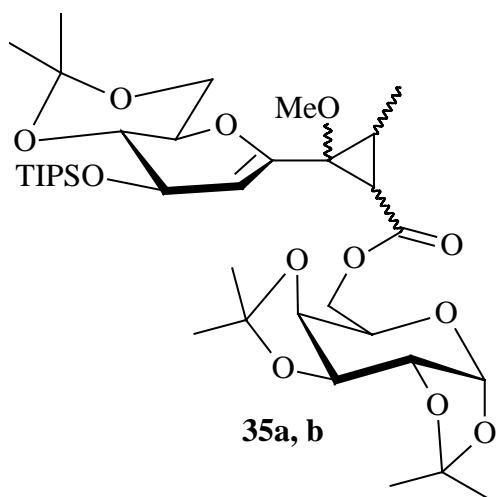
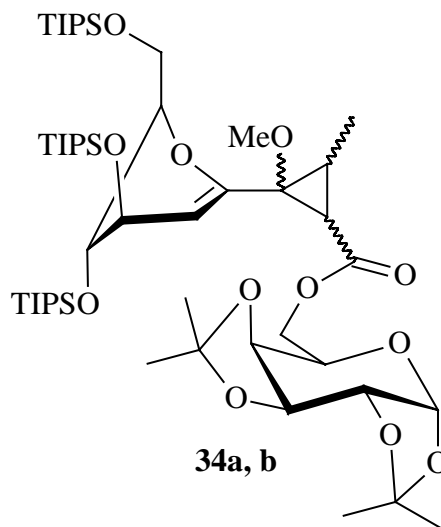
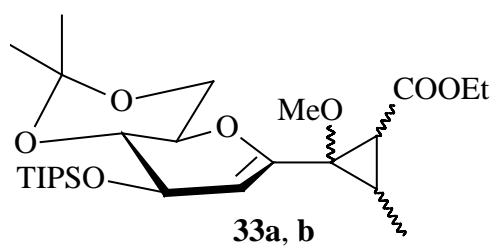
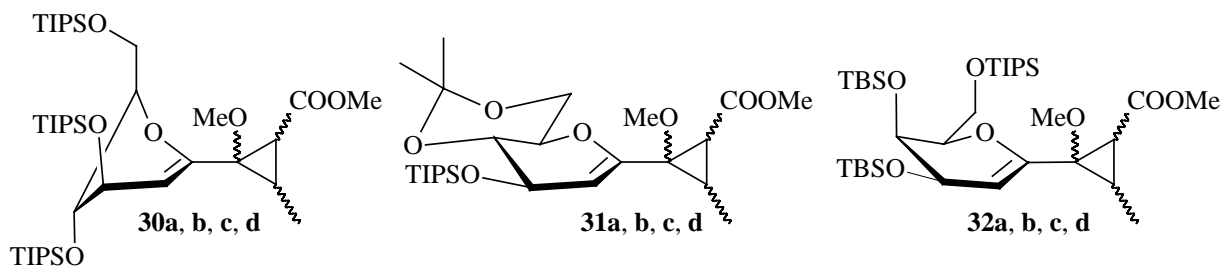
Folgende Verbindungen wurden bereits vor Anfertigung dieser Arbeit von anderen Autoren in der Literatur beschrieben:

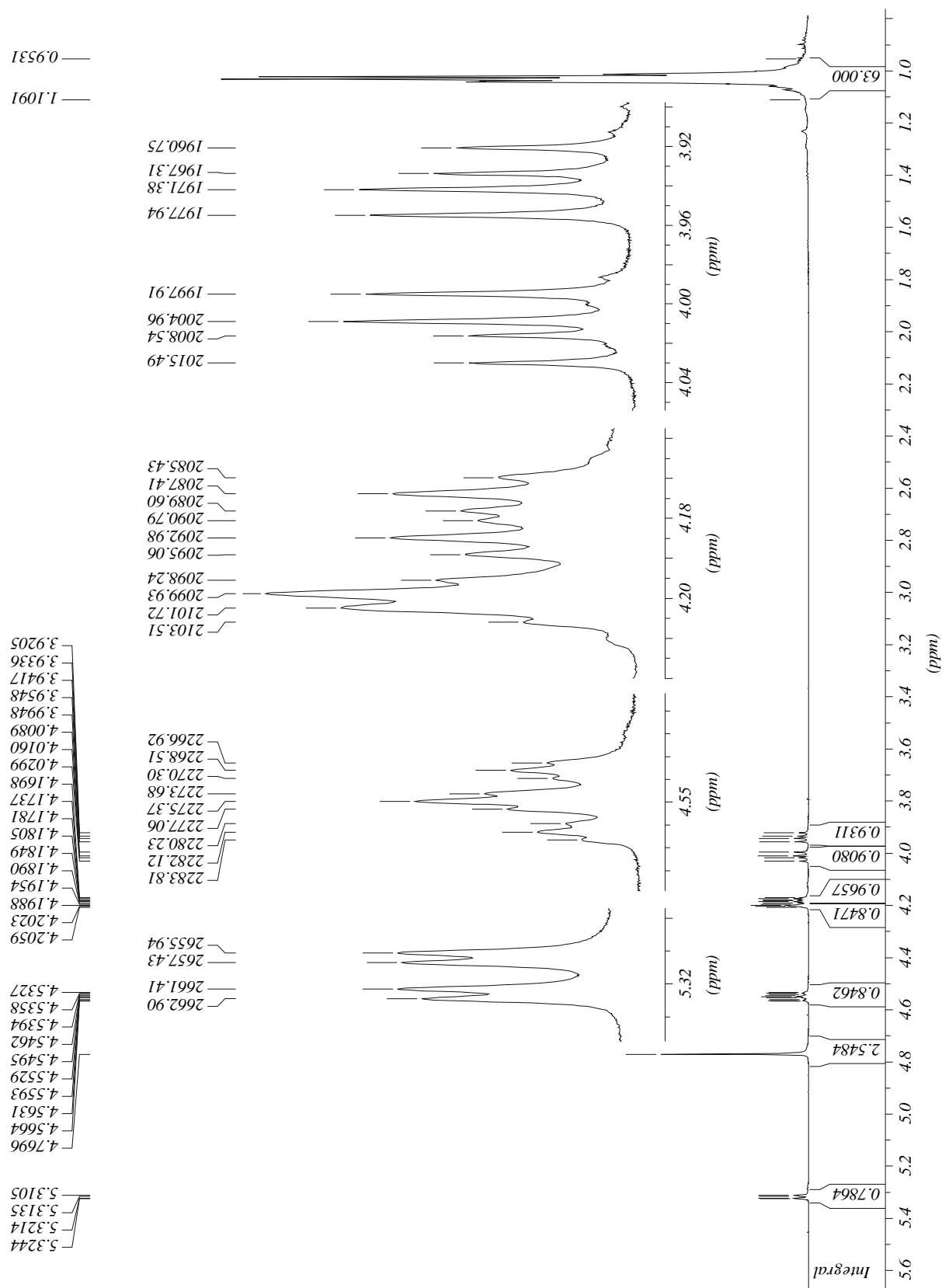
**1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 21 und 22.**

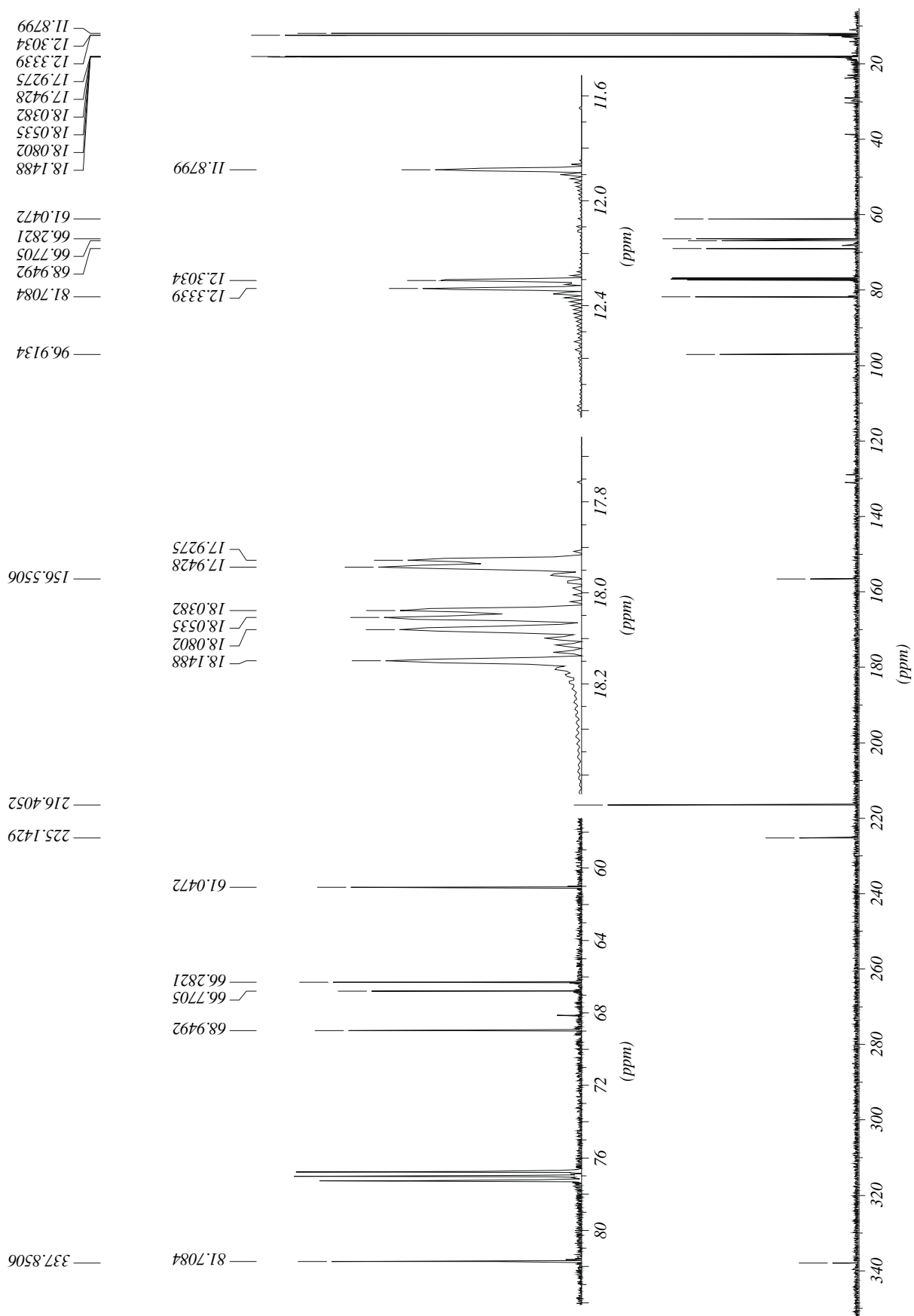
Die Literaturstellen sind im allgemeinen oder speziellen Teil an entsprechender Stelle angegeben.

**Anhang D: Liste der nummerierten Verbindungen**

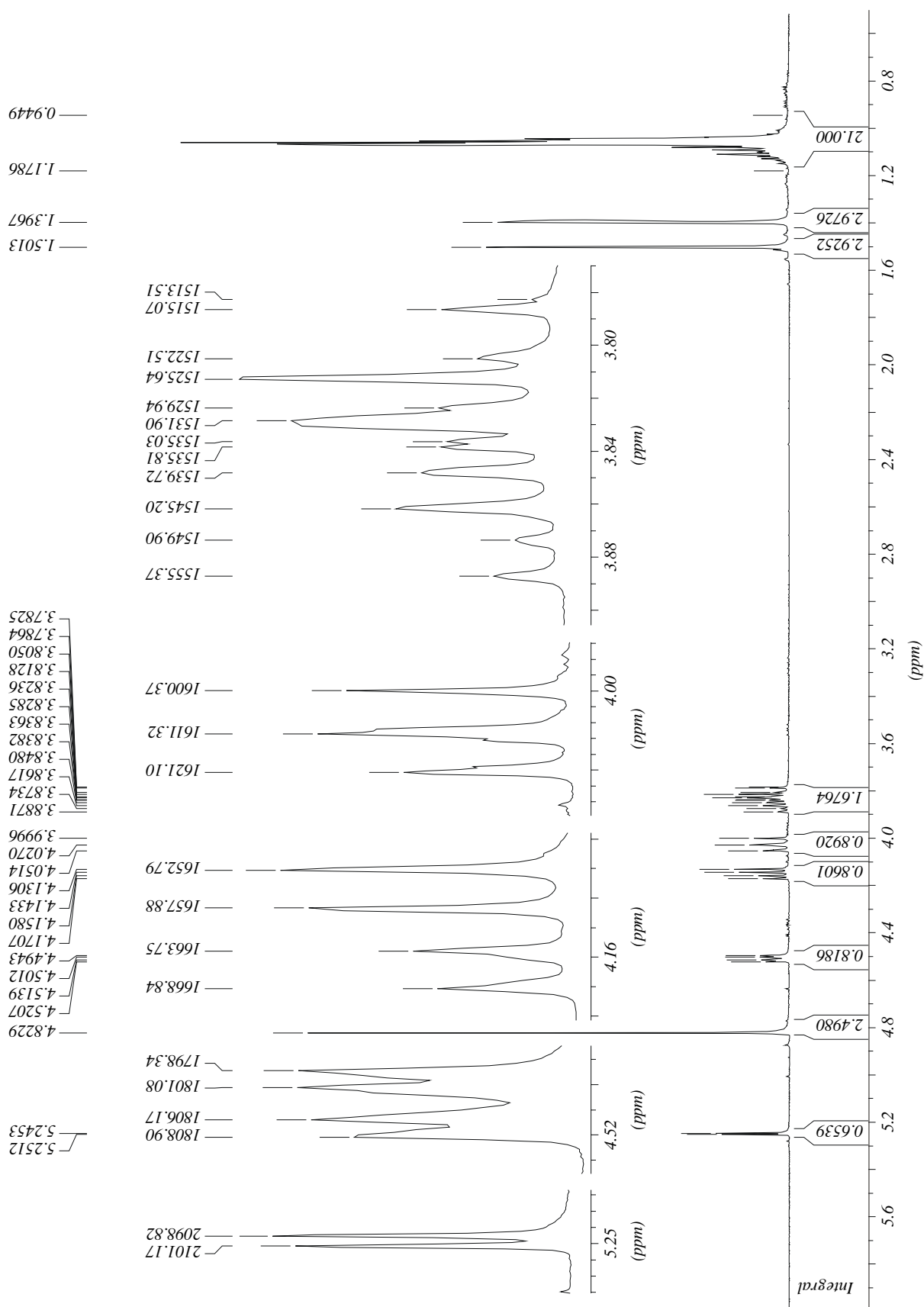


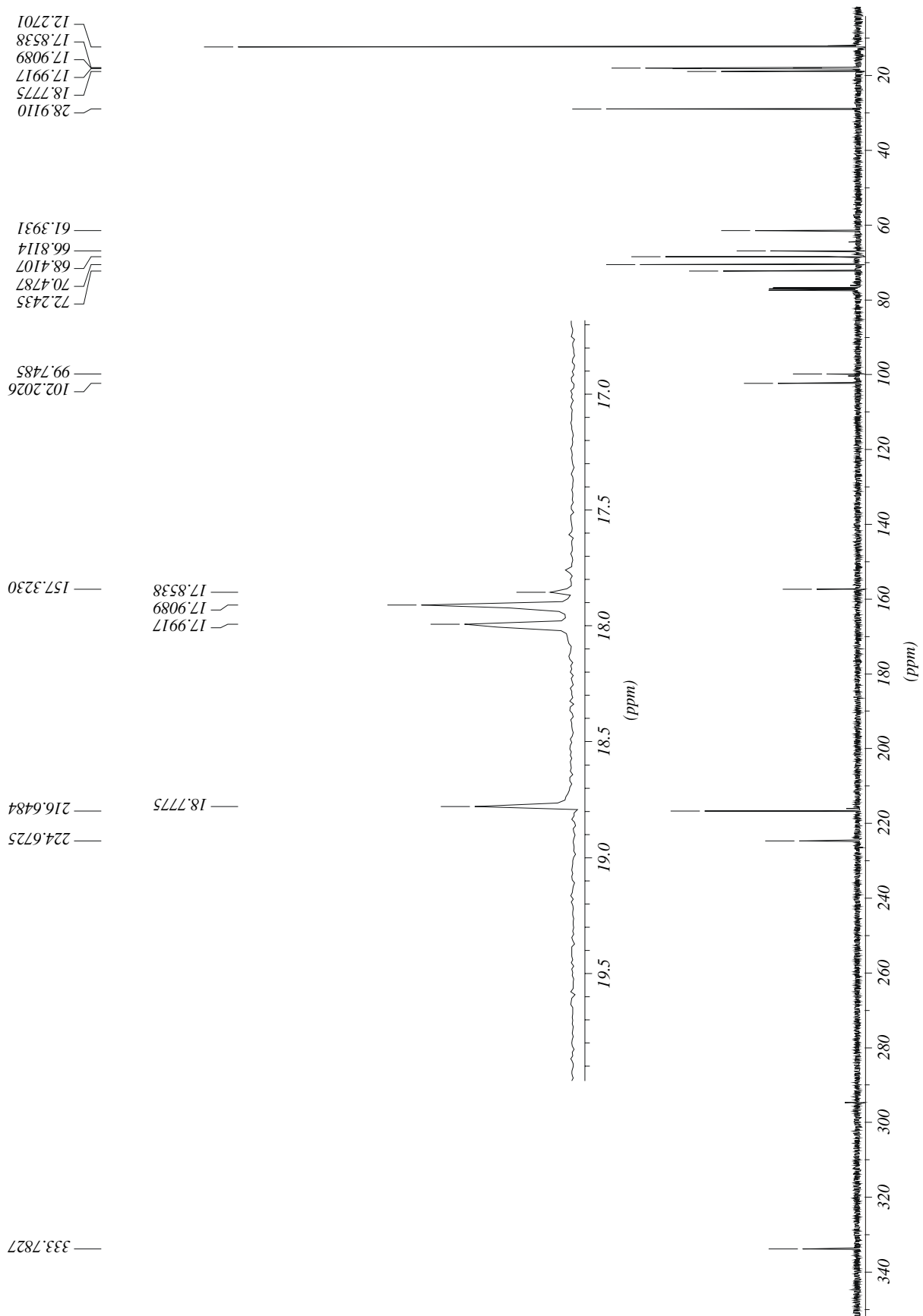


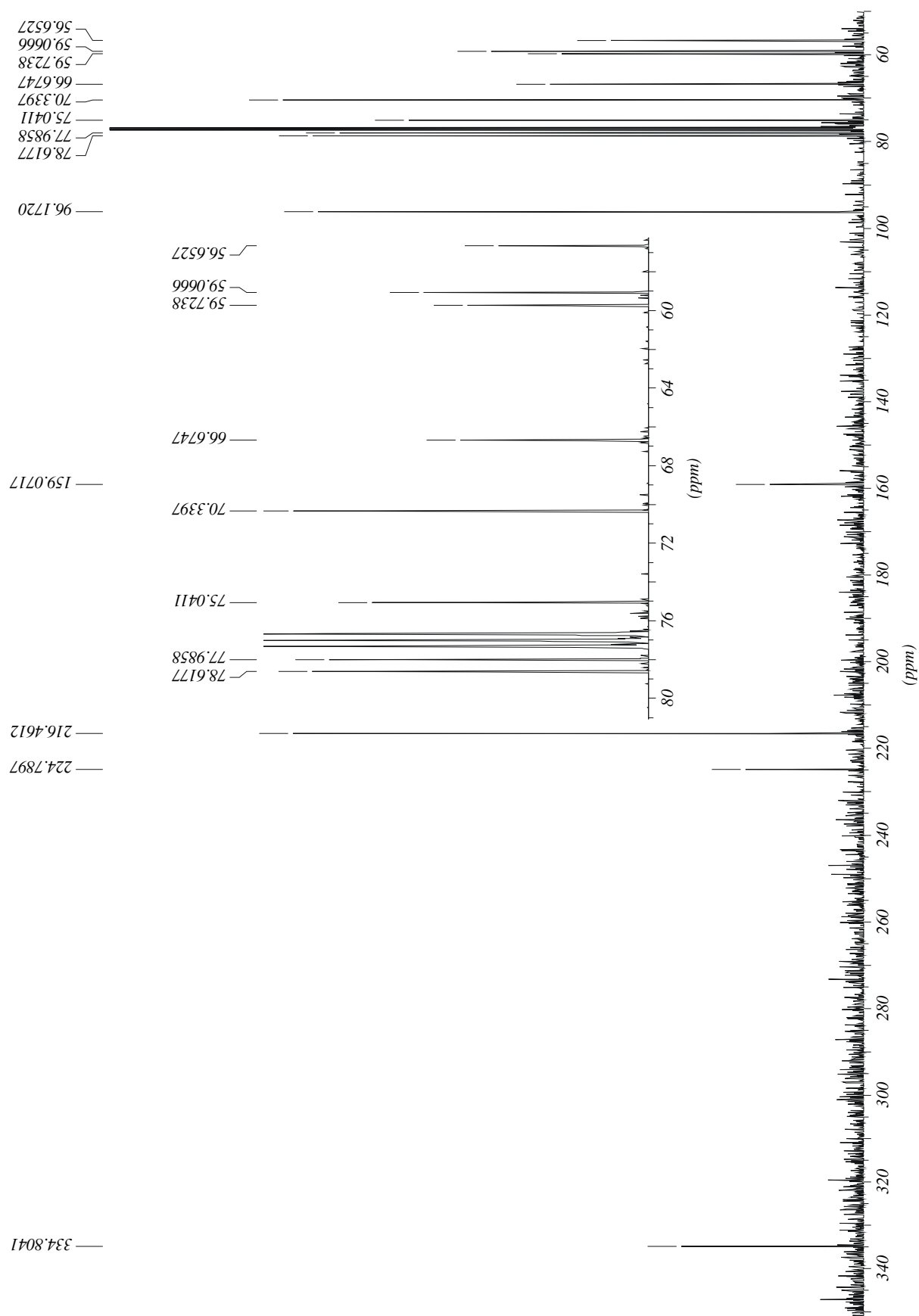
**Anhang E: Ausgewählte Kernresonanzspektren****E-1:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung 16 in  $\text{CDCl}_3$** 

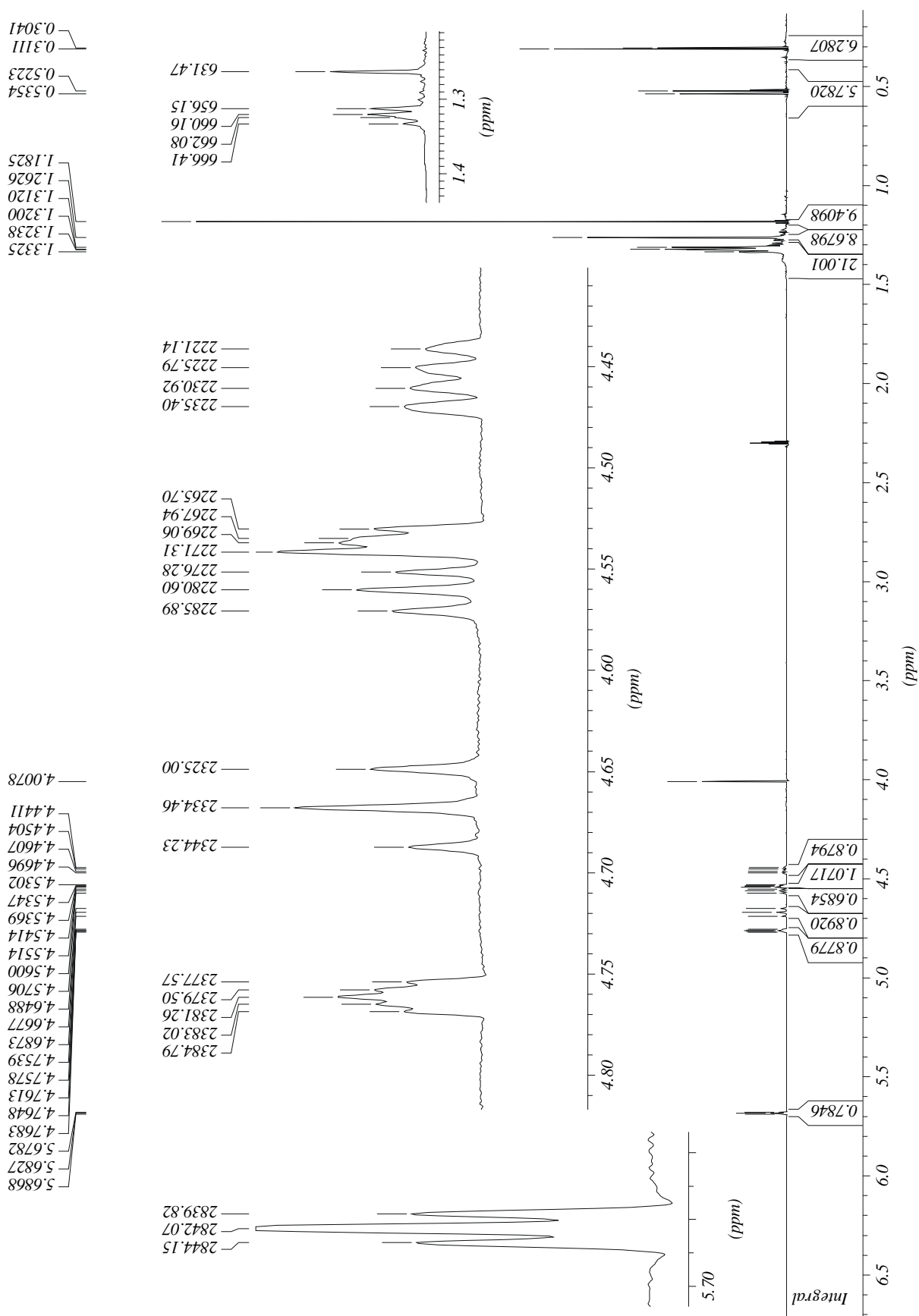
E-2:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung 16 in  $\text{CDCl}_3$ 

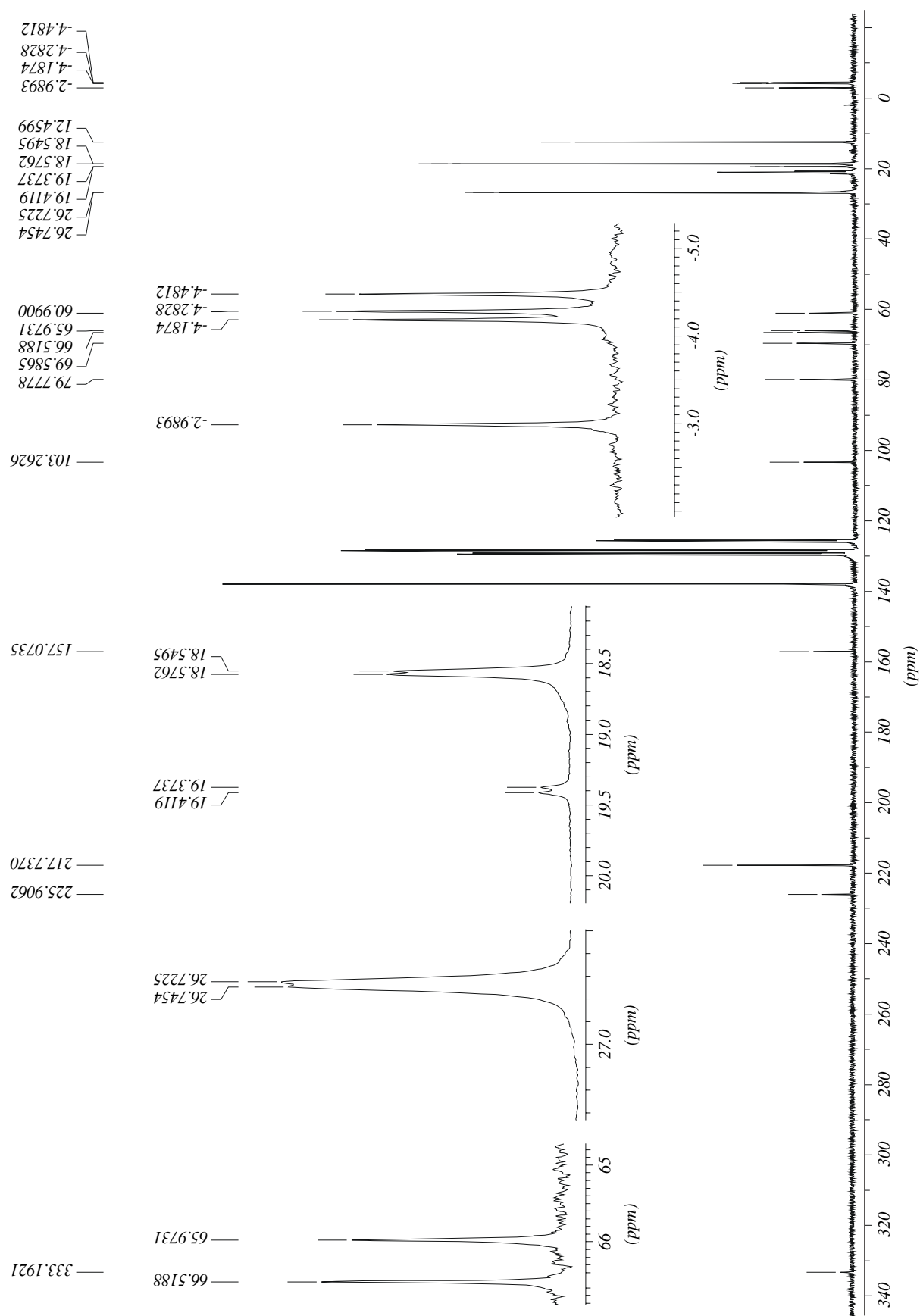


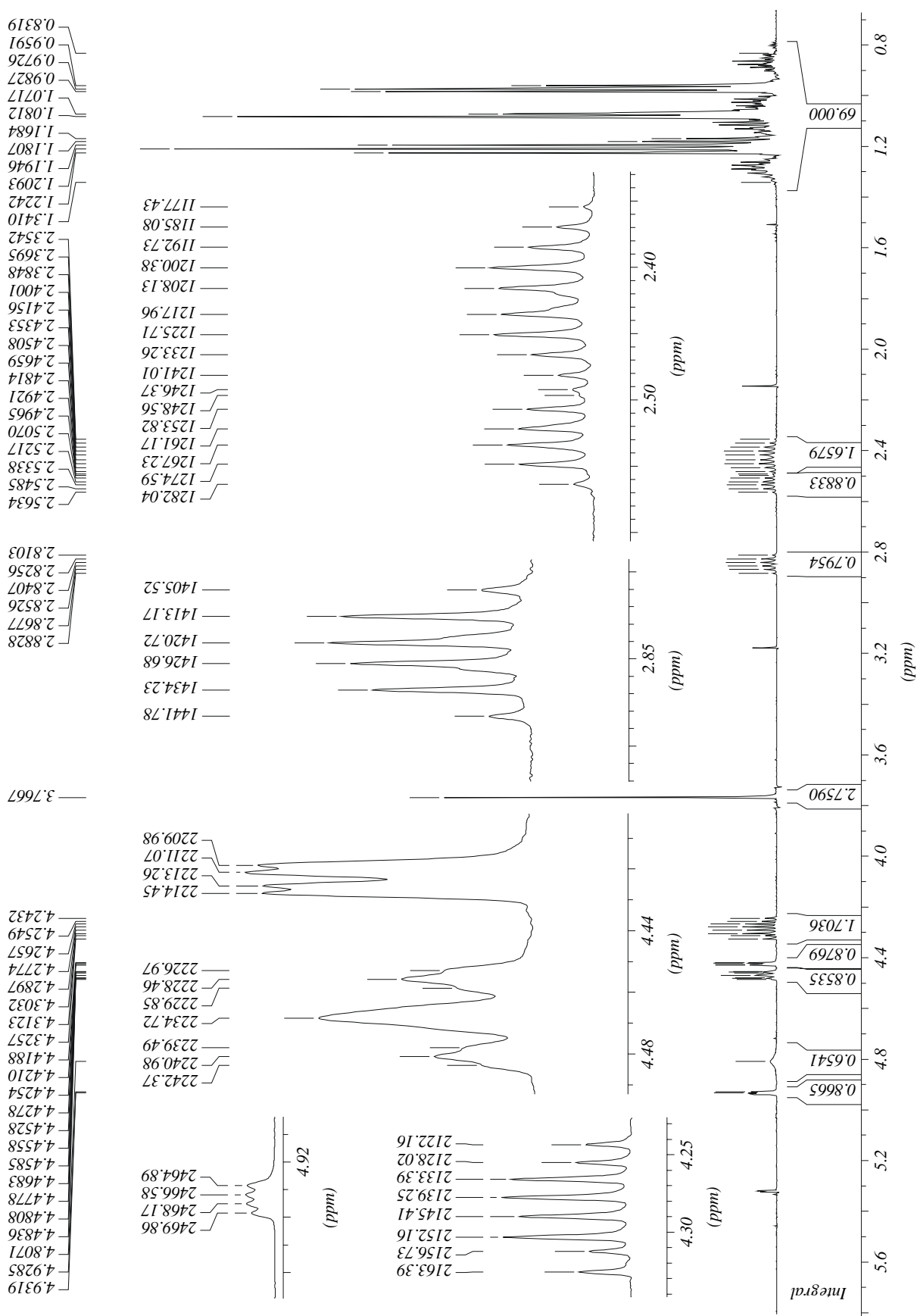
E-3:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung 17 in  $\text{CDCl}_3$ 

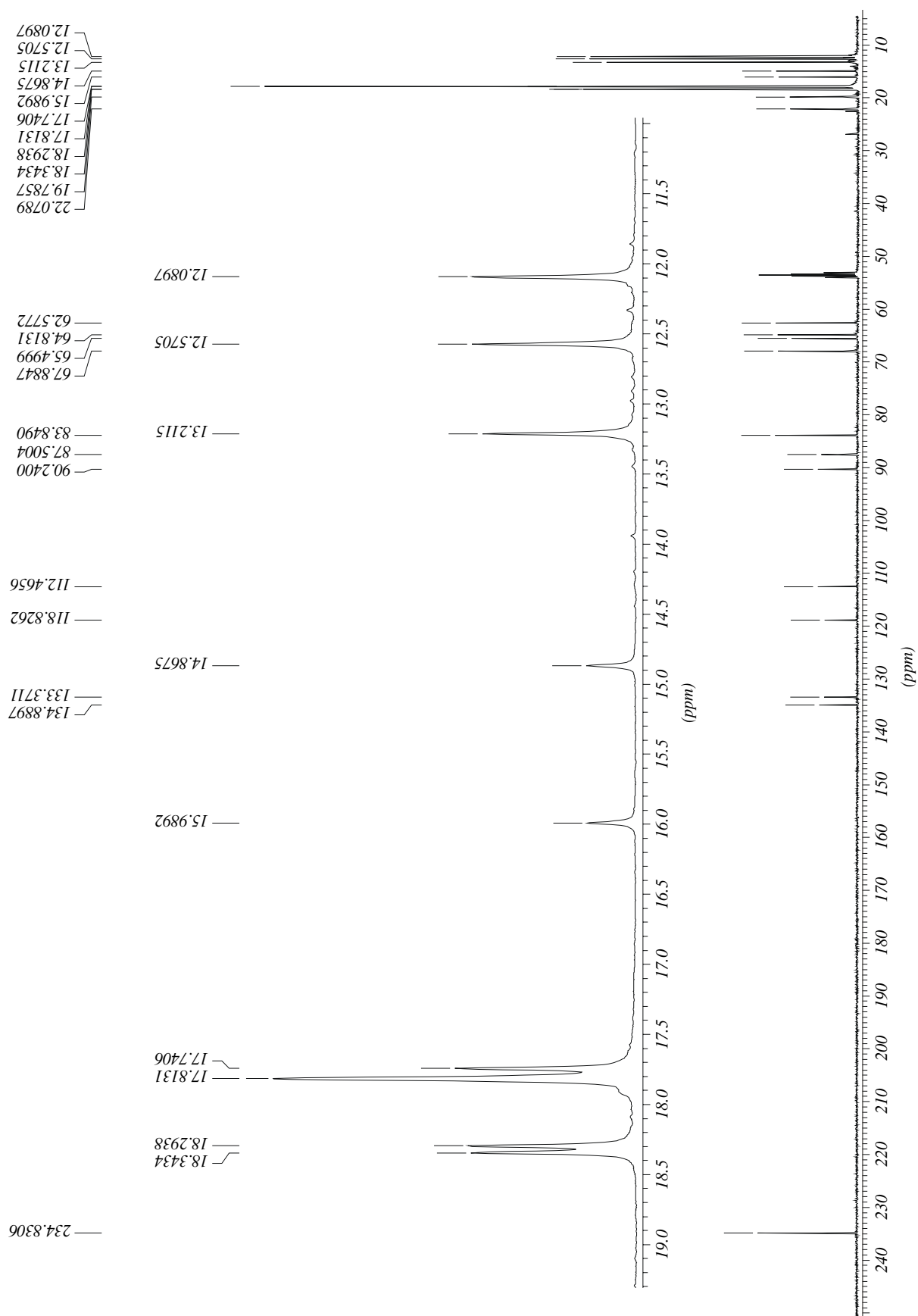
**E-4:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung 17 in  $\text{CDCl}_3$** 

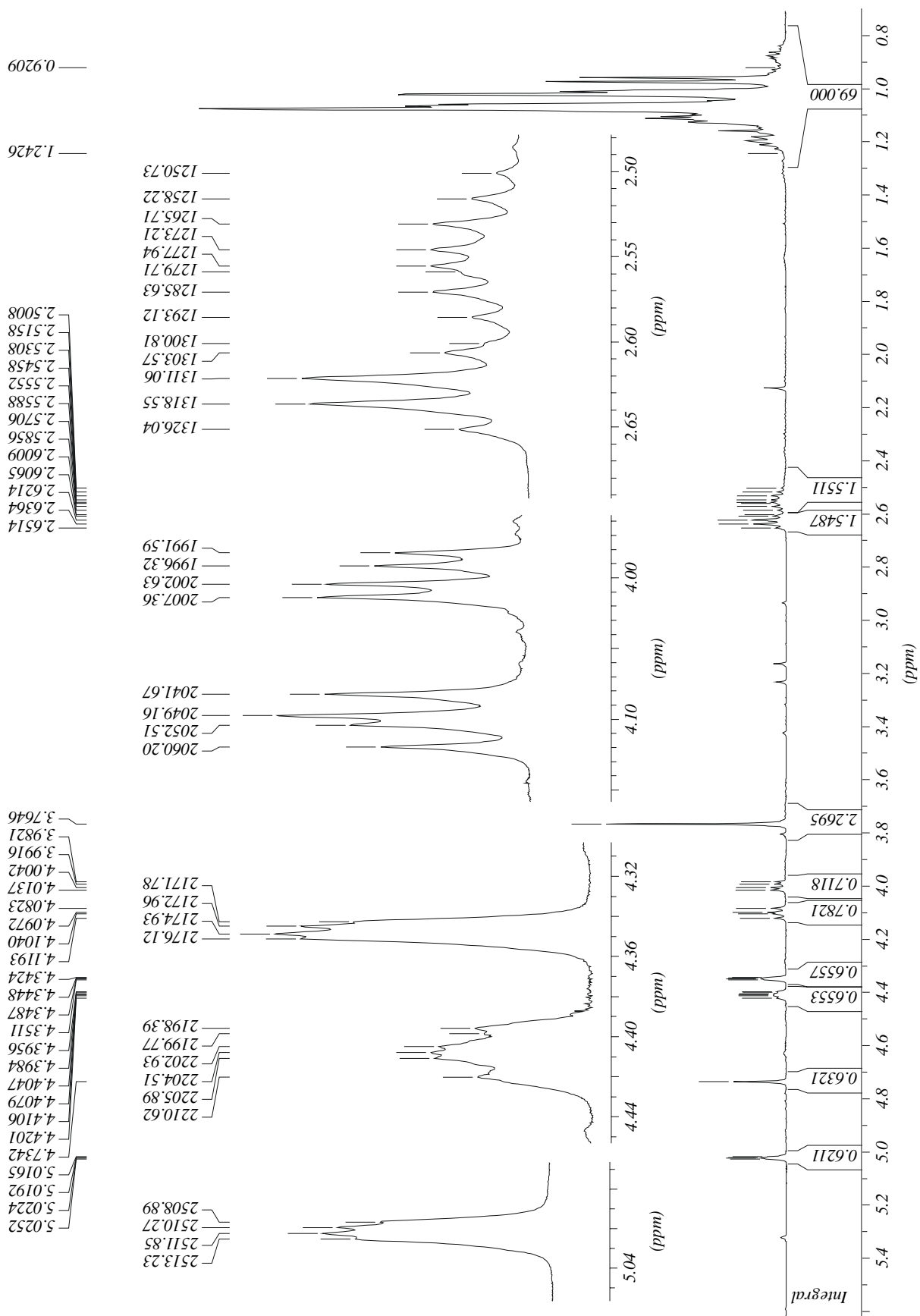
**E-5:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung 18 in  $\text{CDCl}_3$** 

**E-6:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung 19 bei 243 K in  $d_8$ -Toluen**


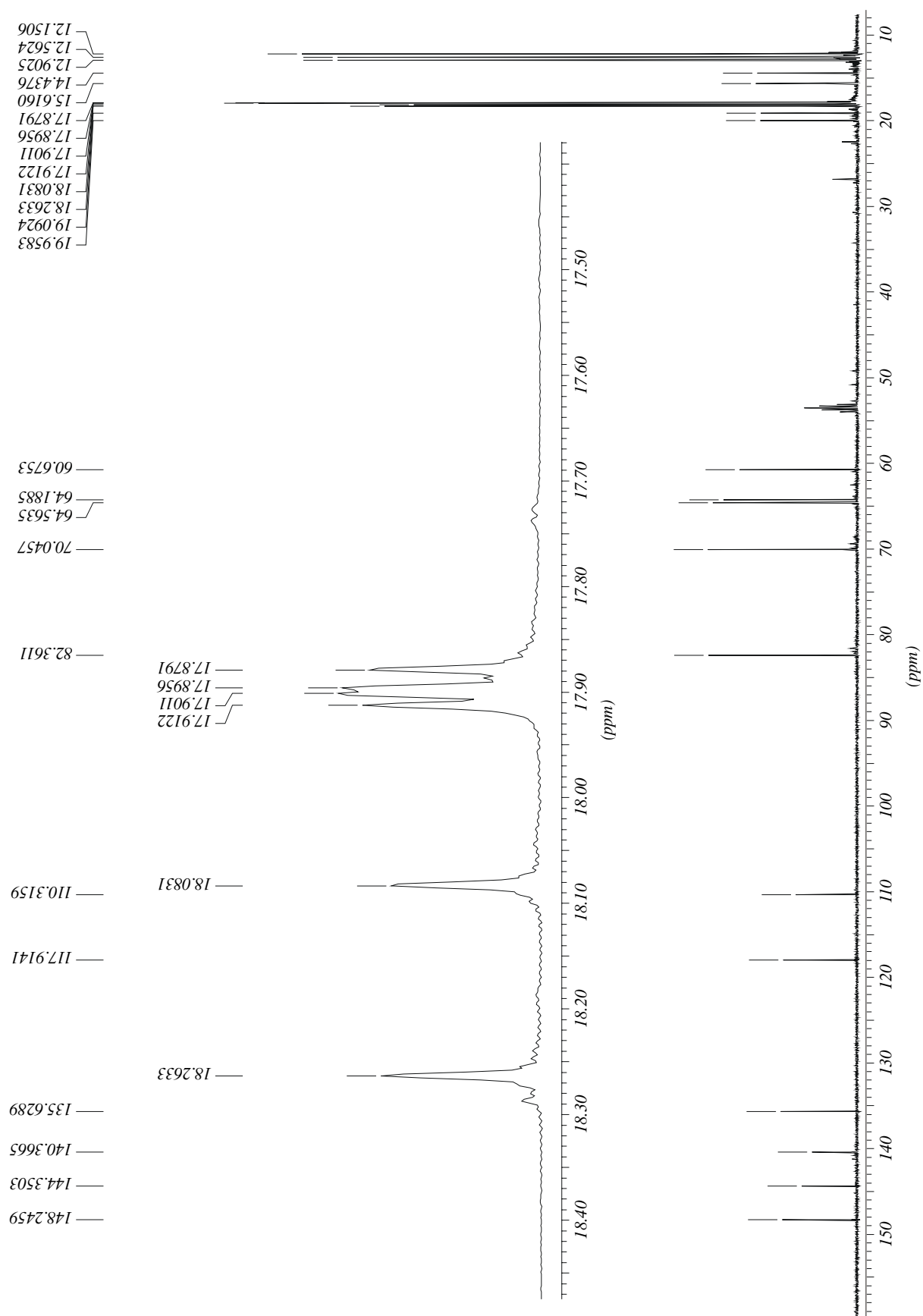
E-7:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung 19 bei 243 K in  $d_8$ -Toluol

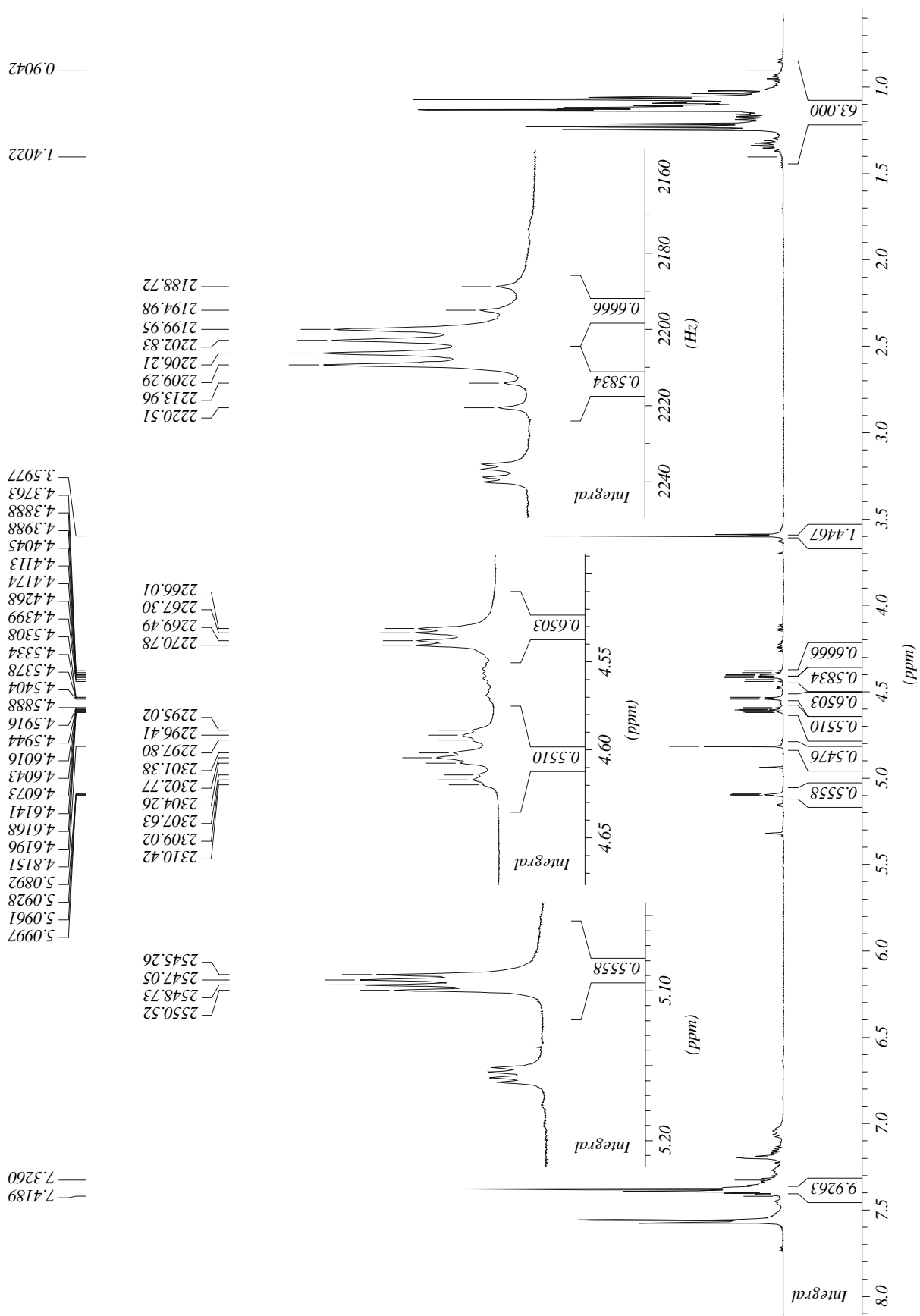
E-8:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung 21 in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 

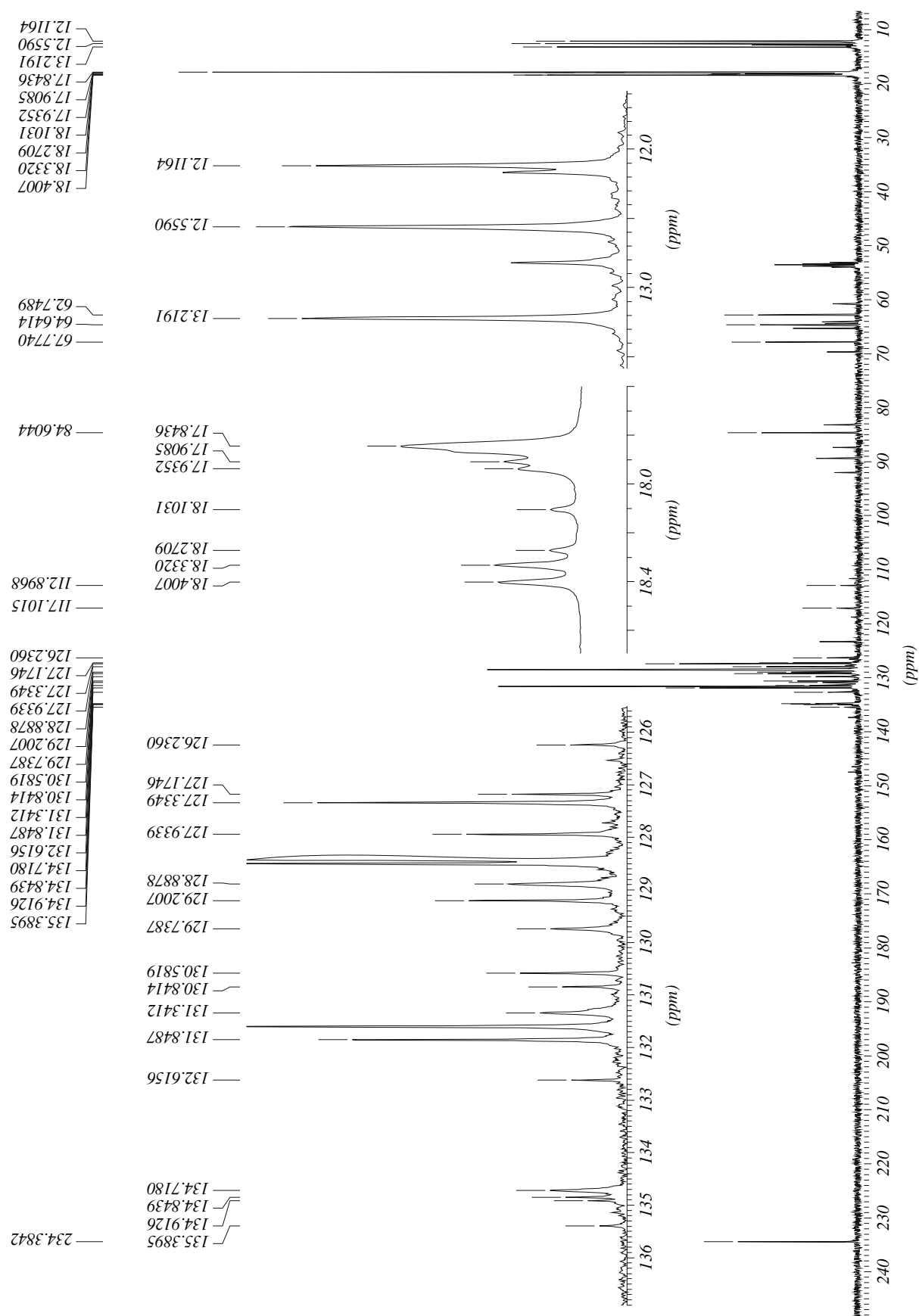
E-9:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung 21 in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 

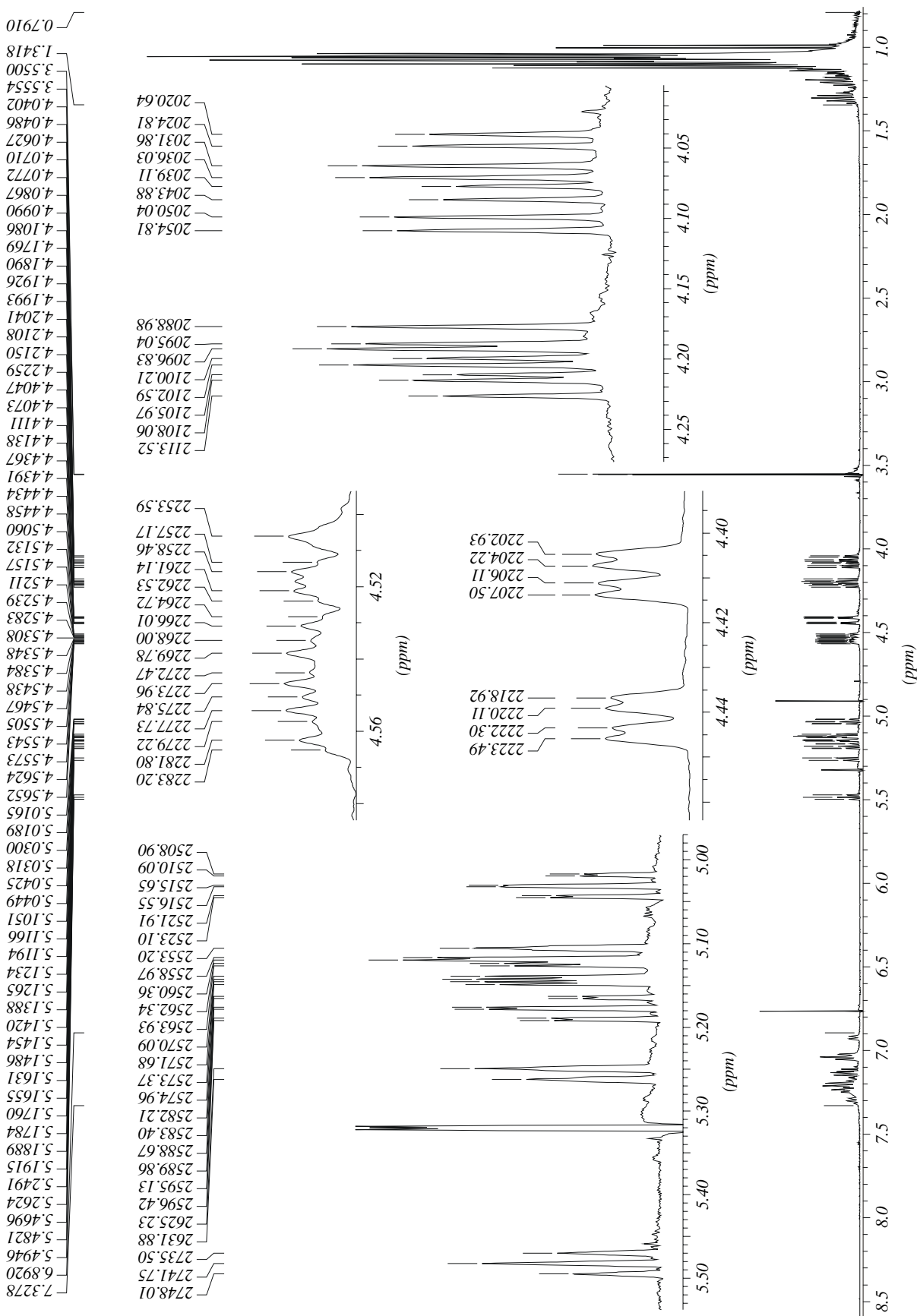
E-10:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung 22 in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 



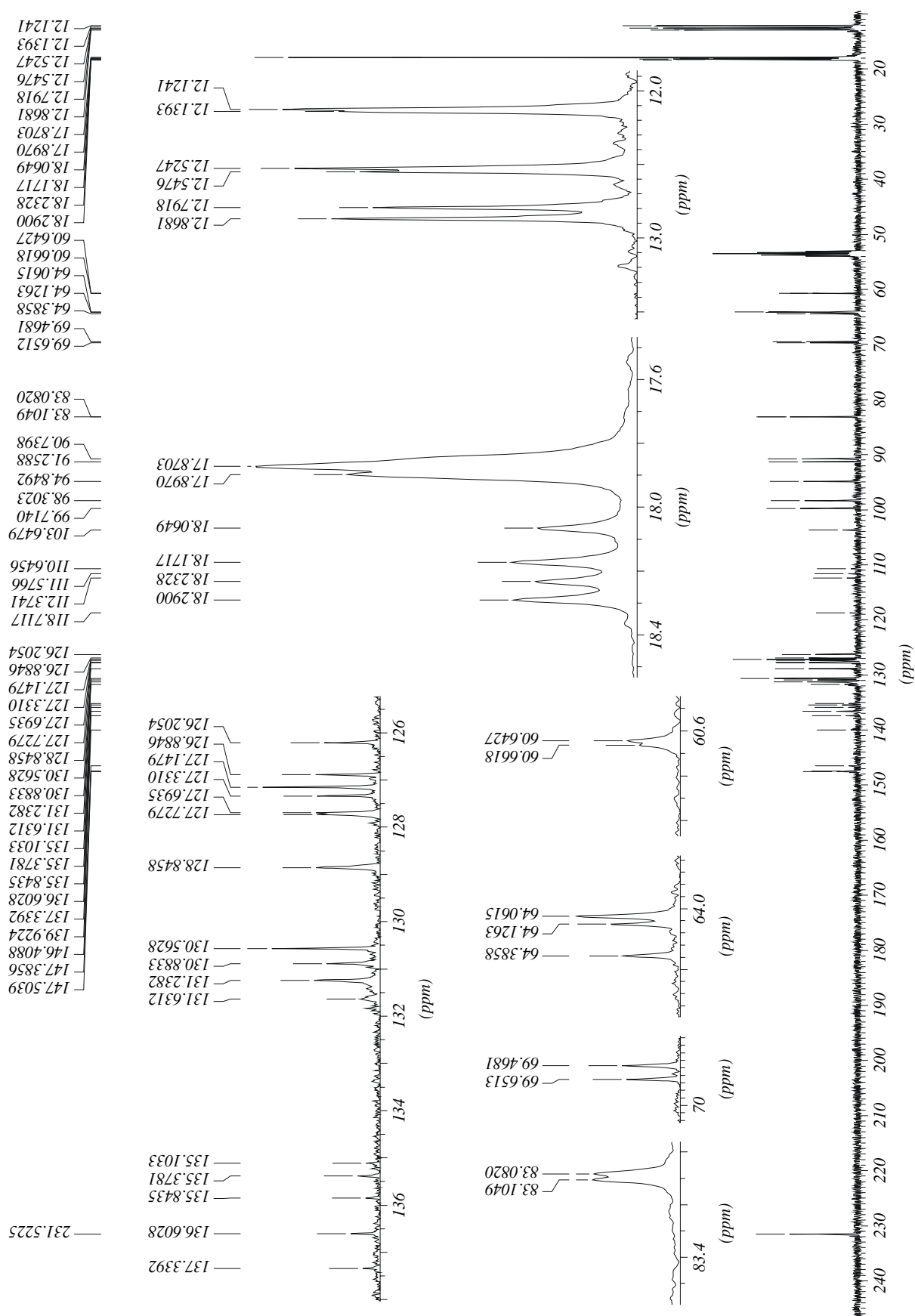
E-11:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung 22 in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 

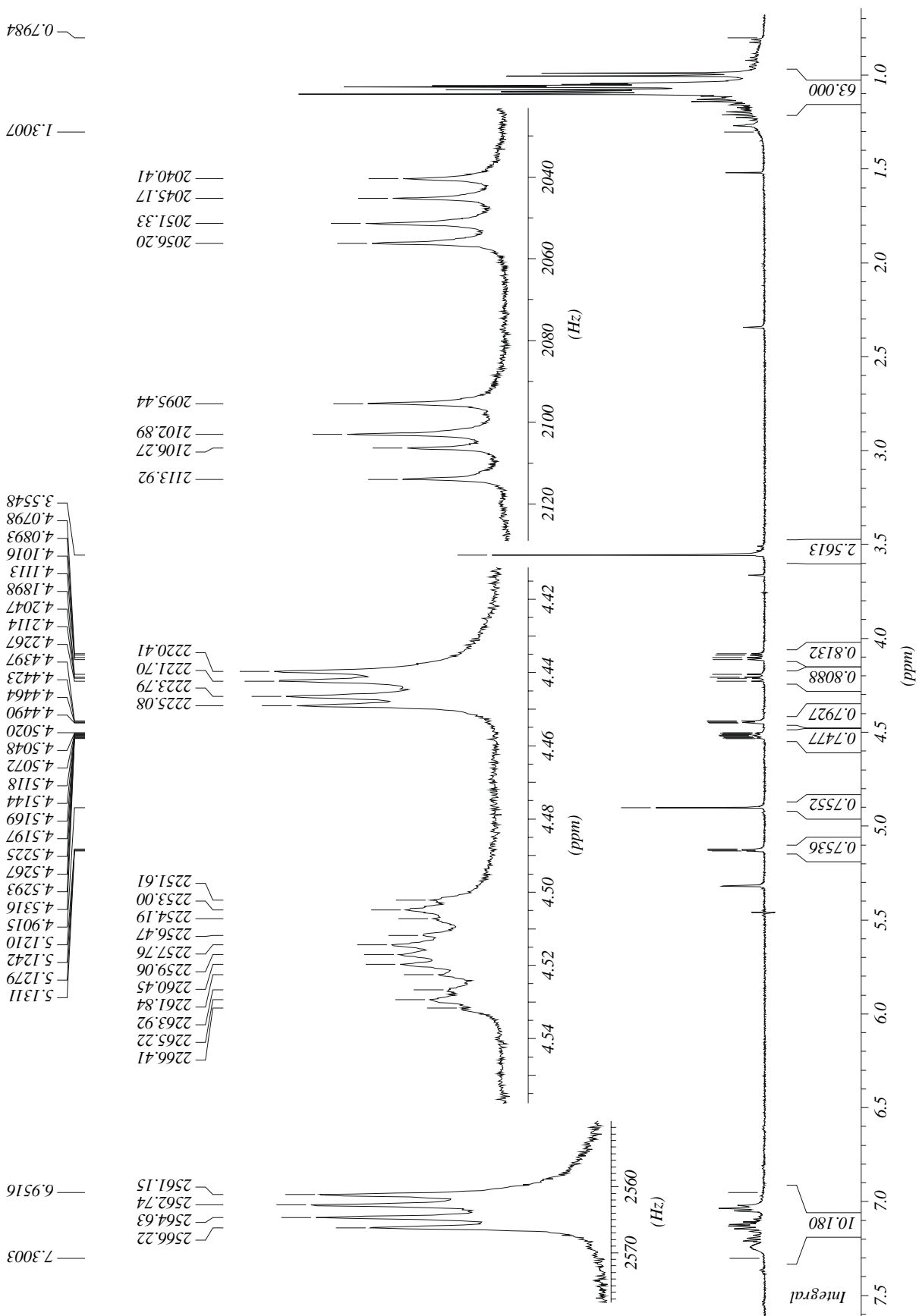
E-12:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung 23 (neben Verbindung 25) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 

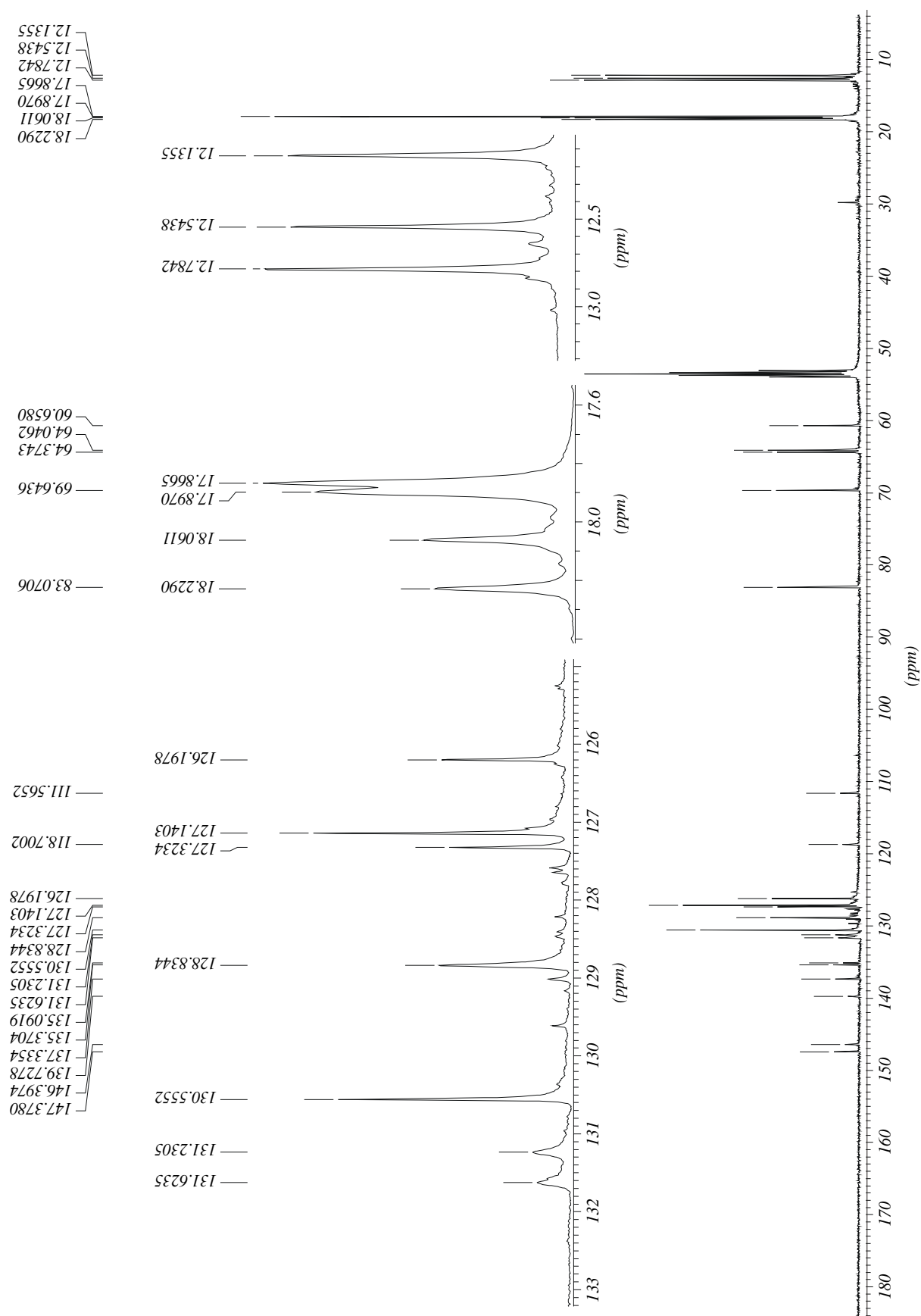
**E-13:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung 23 (neben Tolan) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 

E-14:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung 24 (neben Verbindung 25) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 

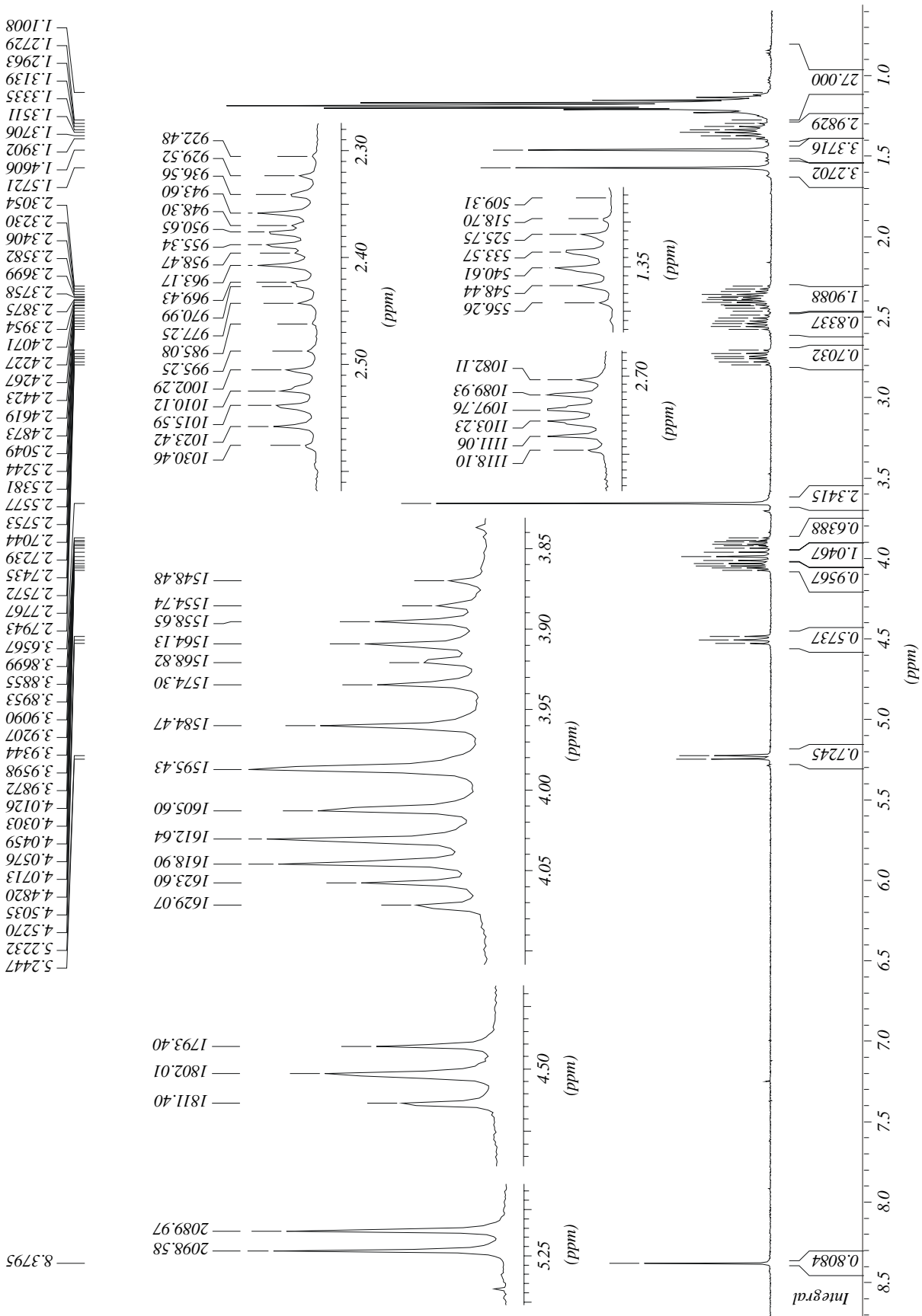
**E-15:** <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von Verbindung 24 (neben Verbindung 25) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



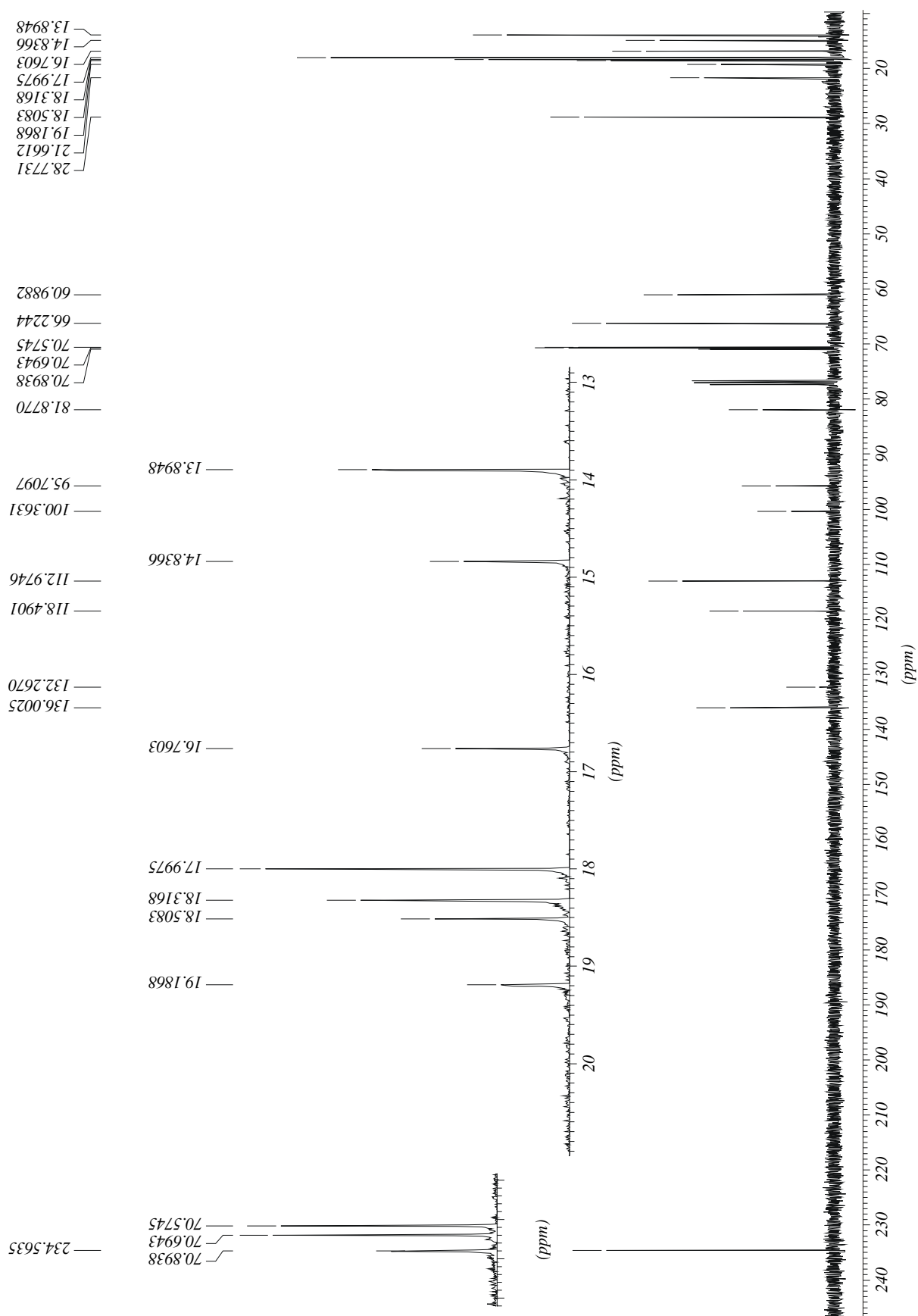
E-16:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung 25 in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 

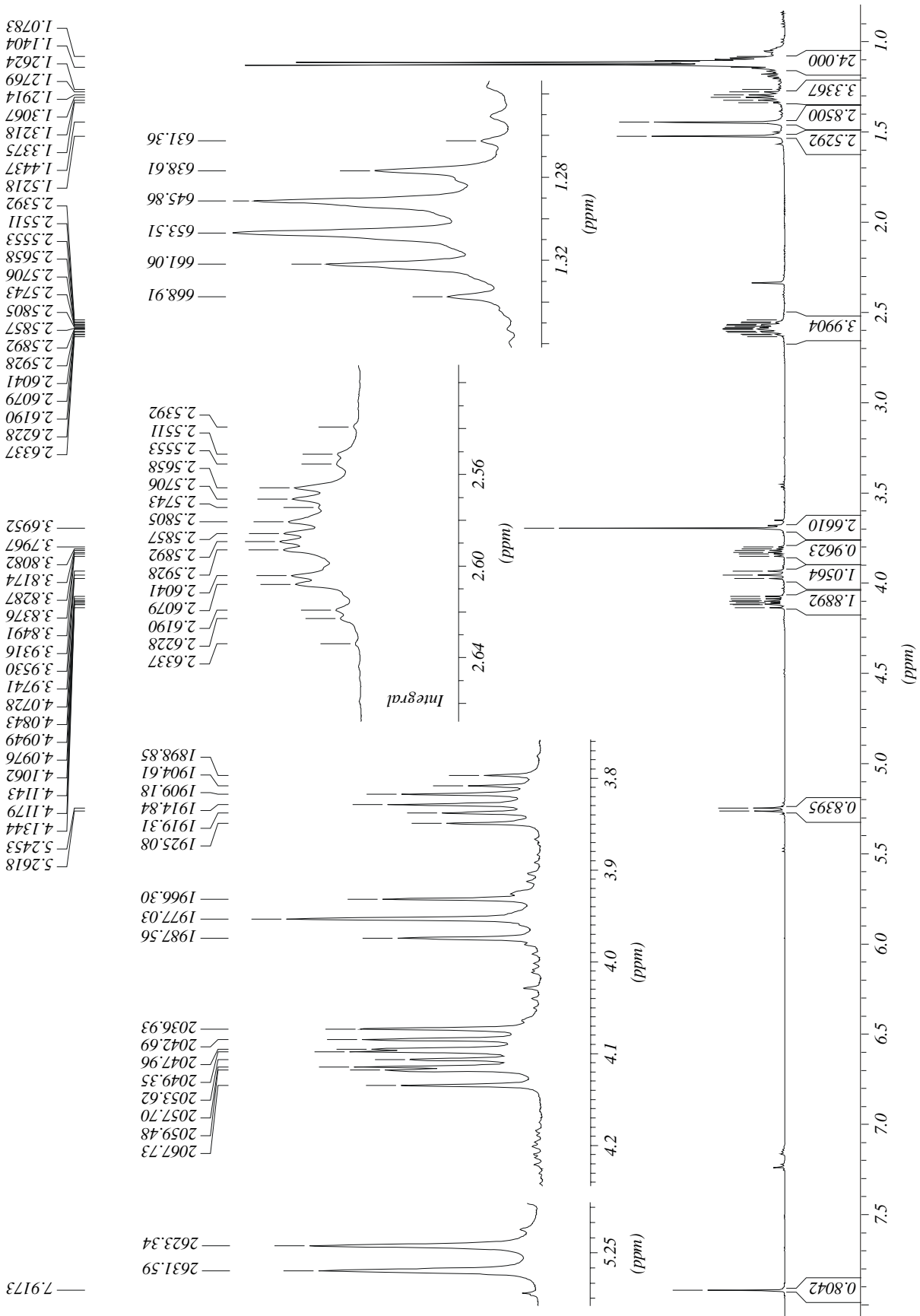
E-17:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung 25 in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 

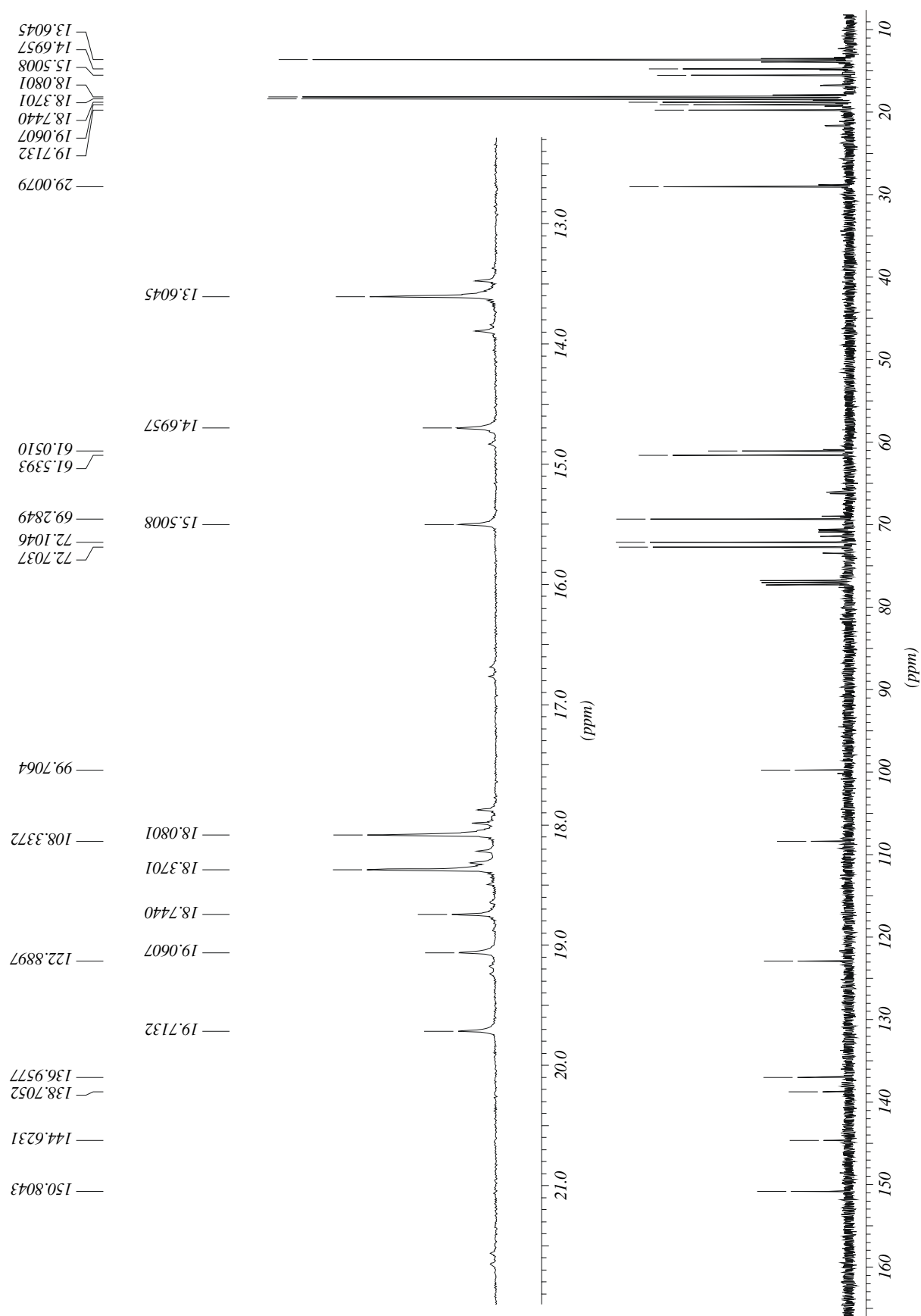
E-18: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Verbindung **26a** in CDCl<sub>3</sub>



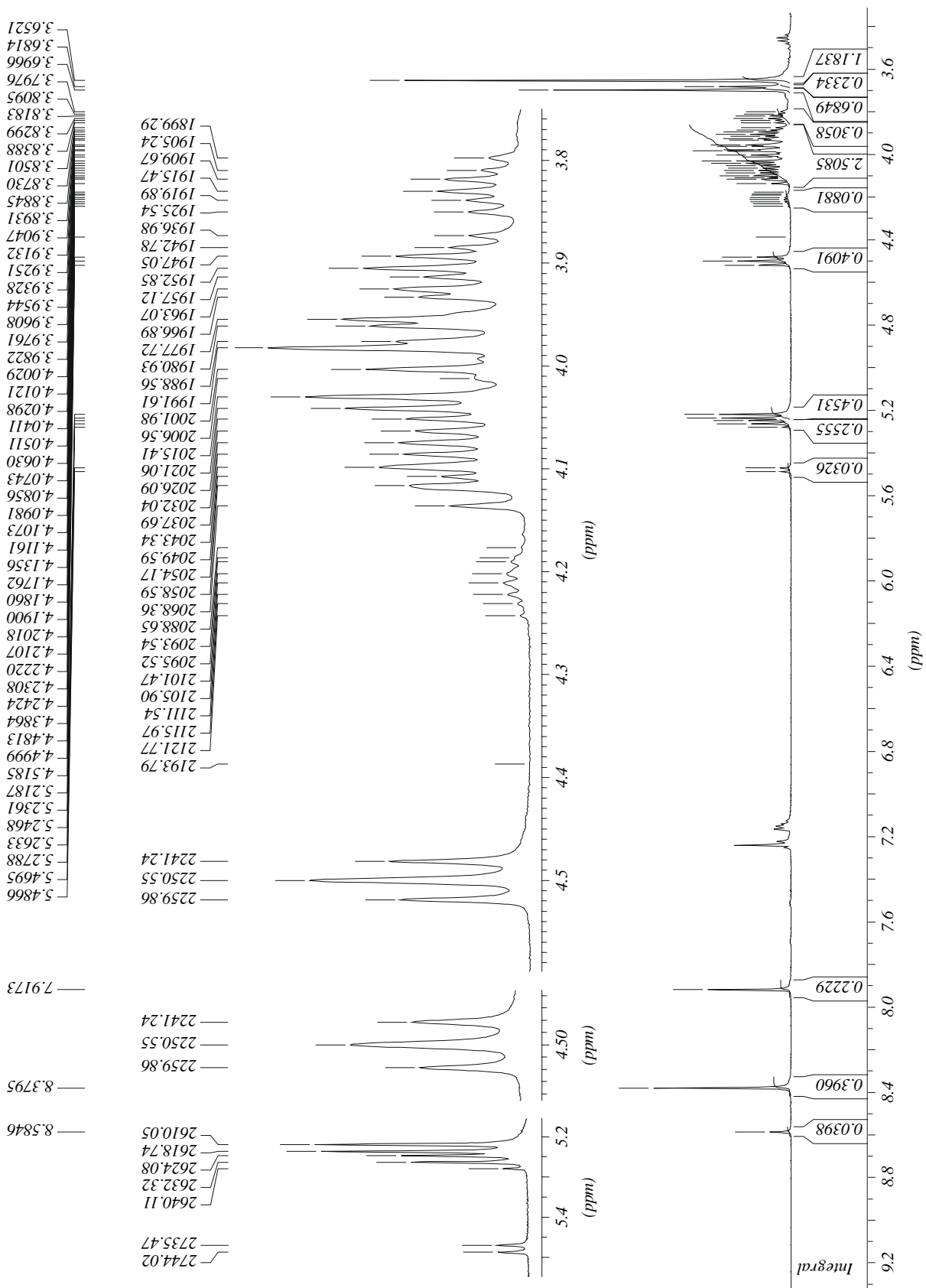


**E-19:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung 26a in  $\text{CDCl}_3$ 

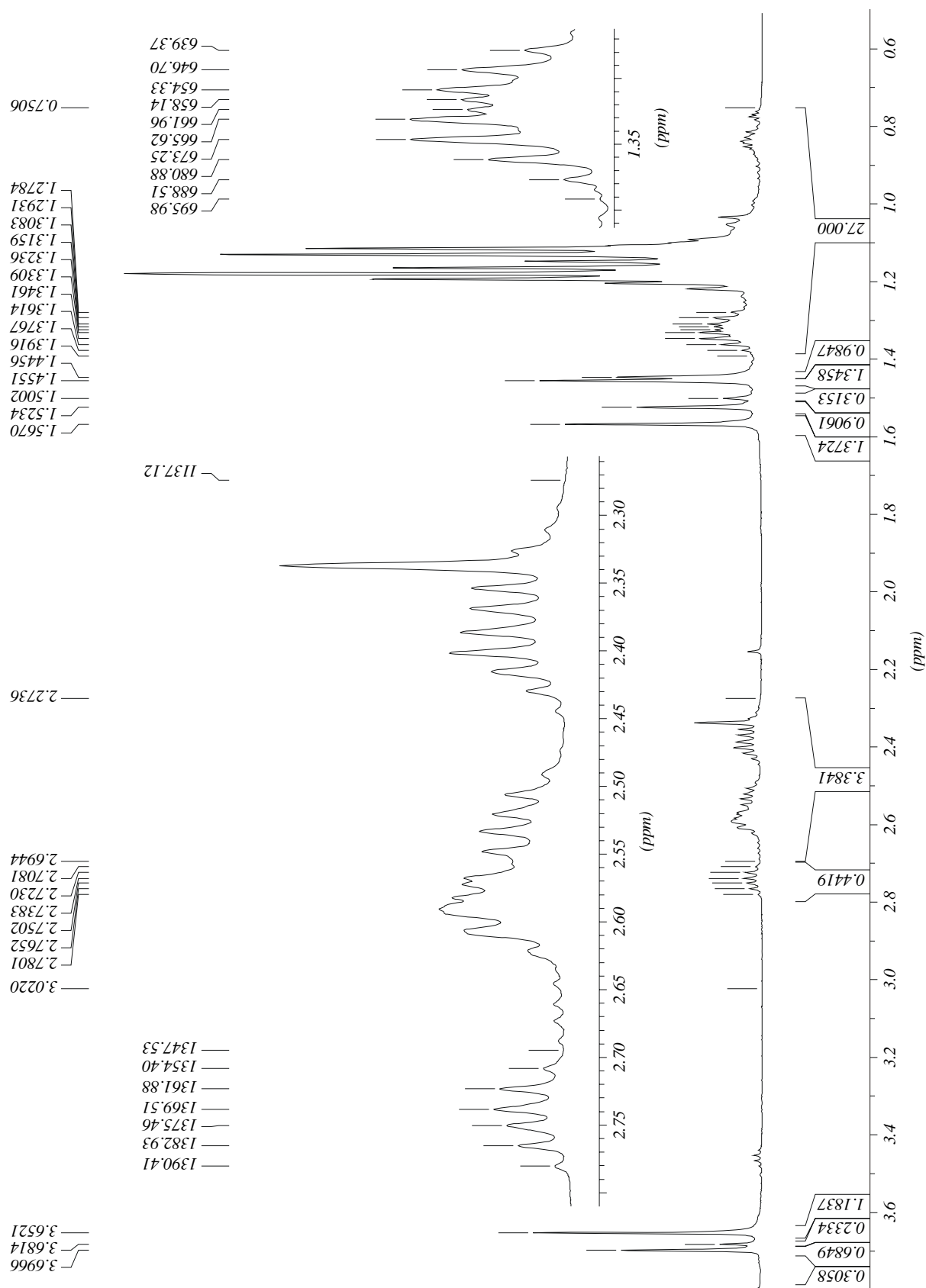
E-20:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung 27 in  $\text{CDCl}_3$ 

E-21:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung 27 in  $\text{CDCl}_3$ 

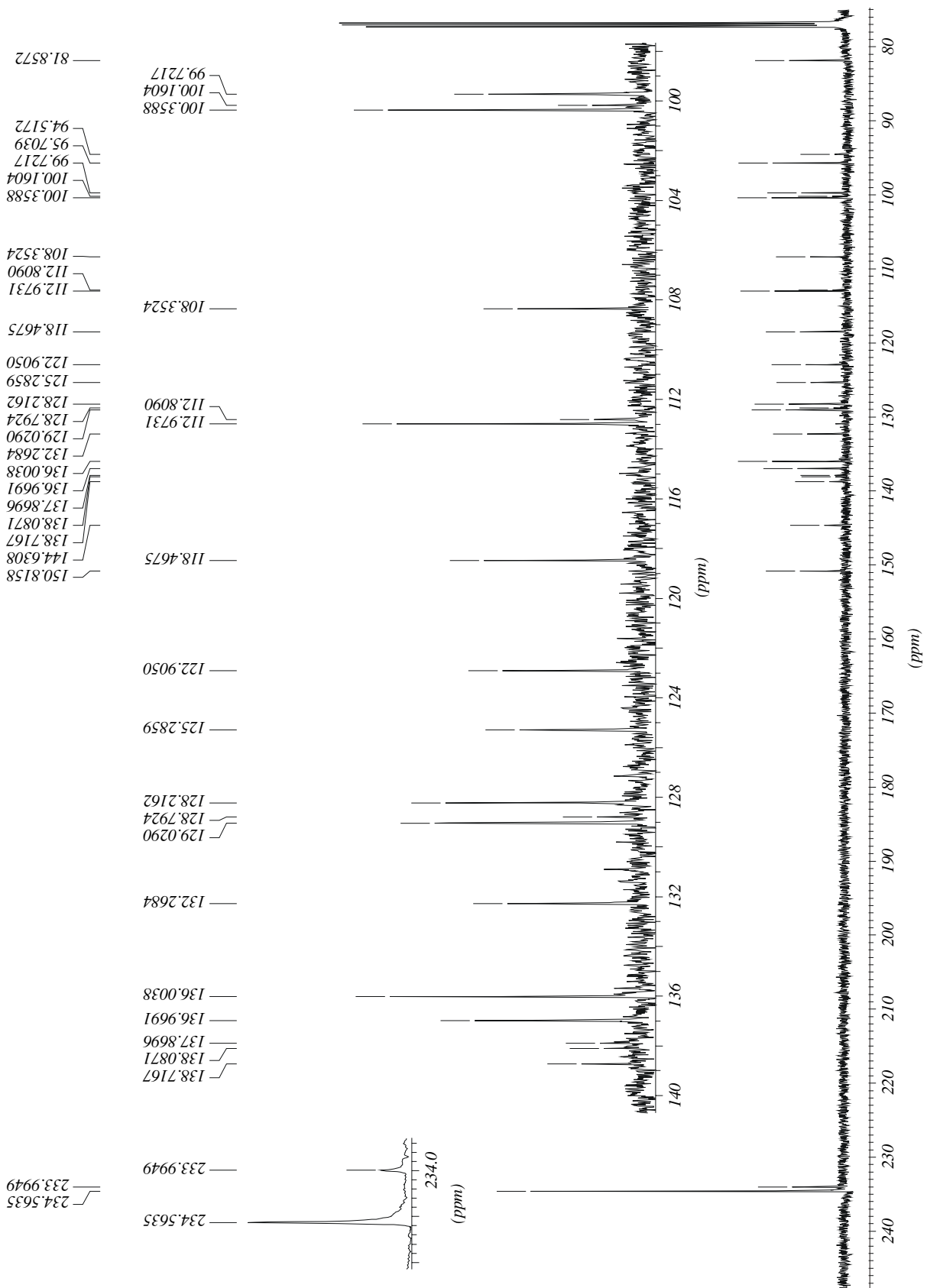
**E-22:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines Gemisches aus Verbindung 26a, 26b und 27 in  $\text{CDCl}_3$**   
**(1 von 2)**



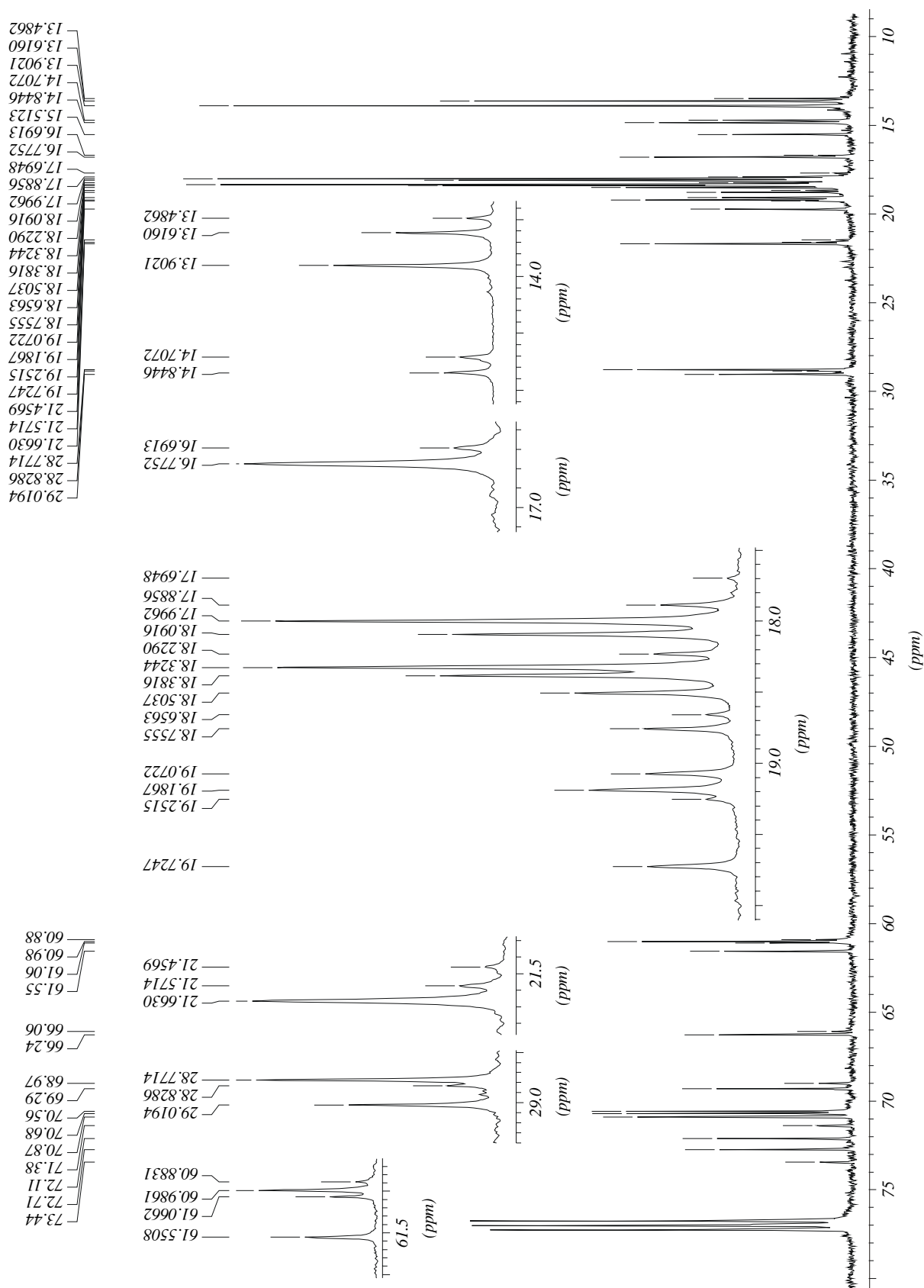
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eines Gemisches aus Verbindung 26a, 26b und 27 in CDCl<sub>3</sub>  
(2 von 2)

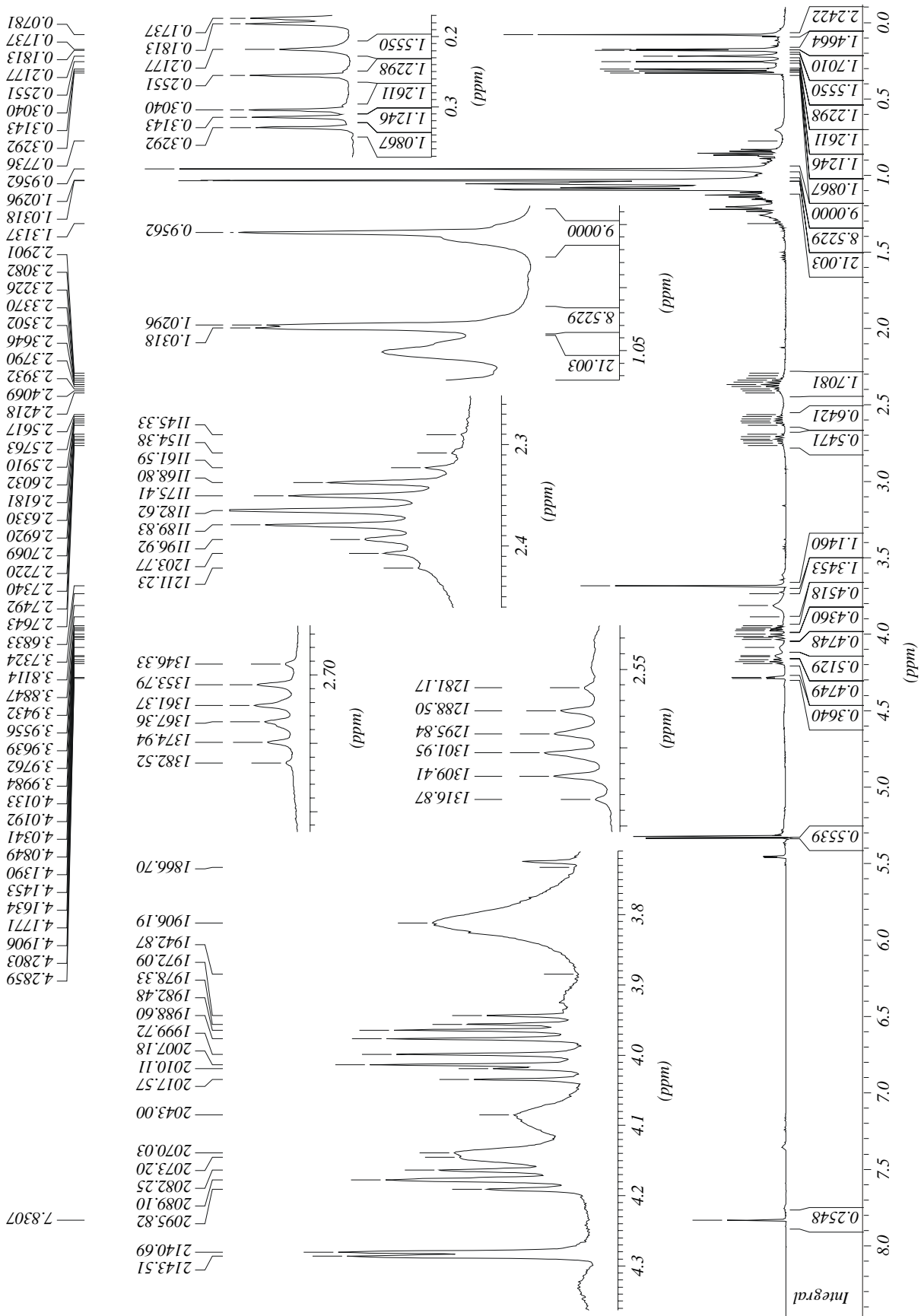


**E-23:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eines Gemisches aus Verbindung 26a, 26b und 27 in  $\text{CDCl}_3$   
(1 von 2)**

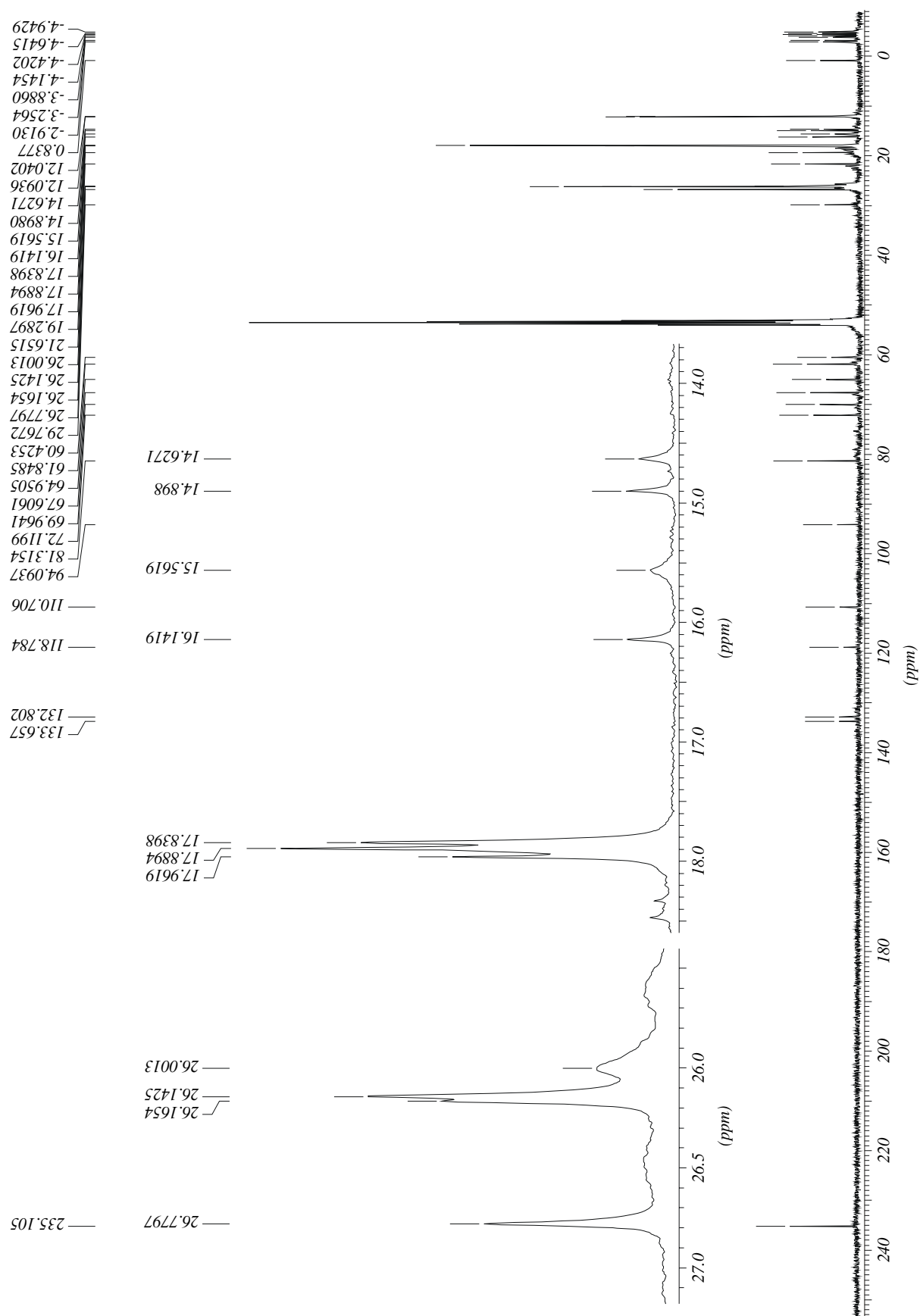


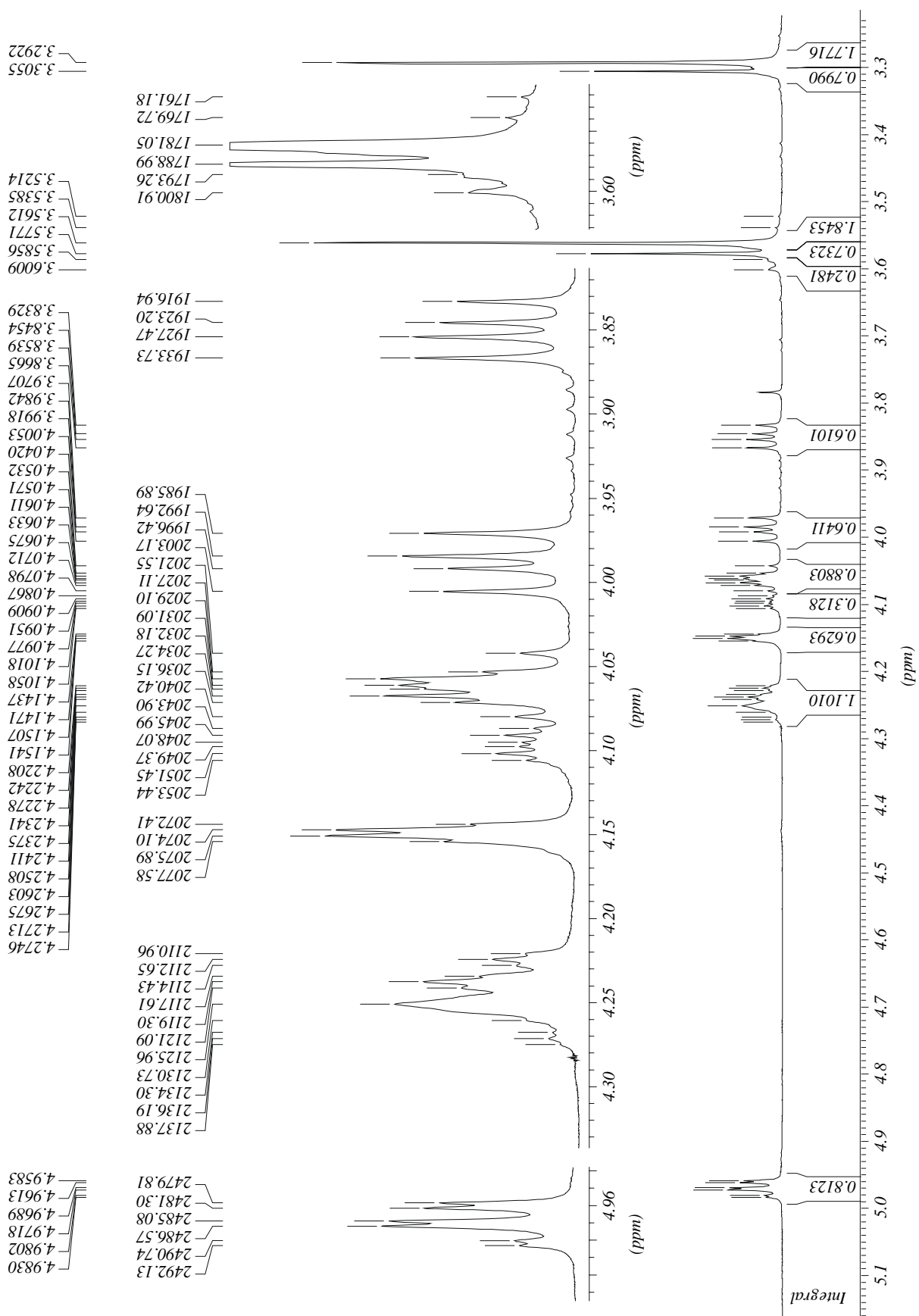
$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eines Gemisches aus Verbindung 26a, 26b und 27 in  $\text{CDCl}_3$   
(2 von 2)

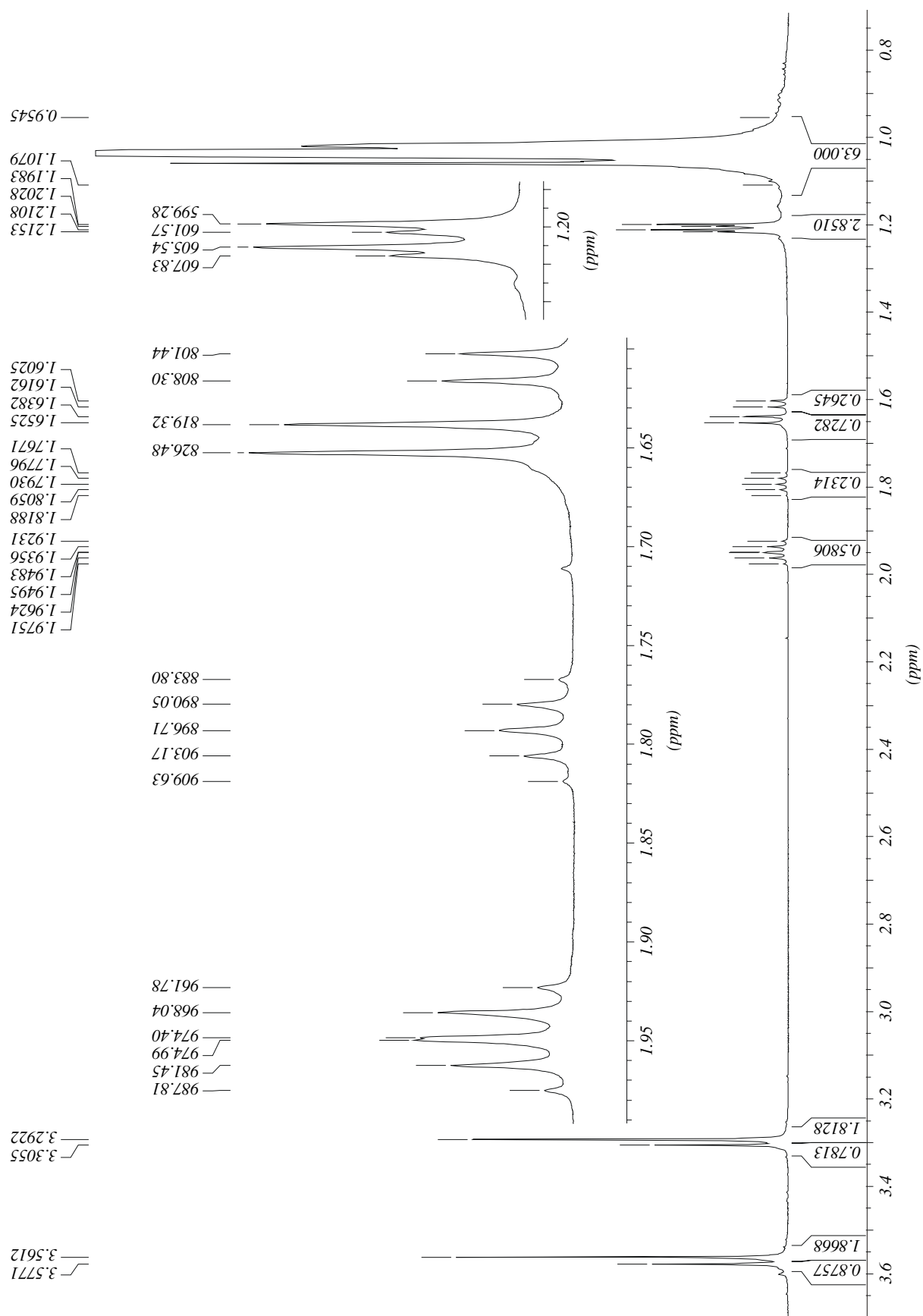


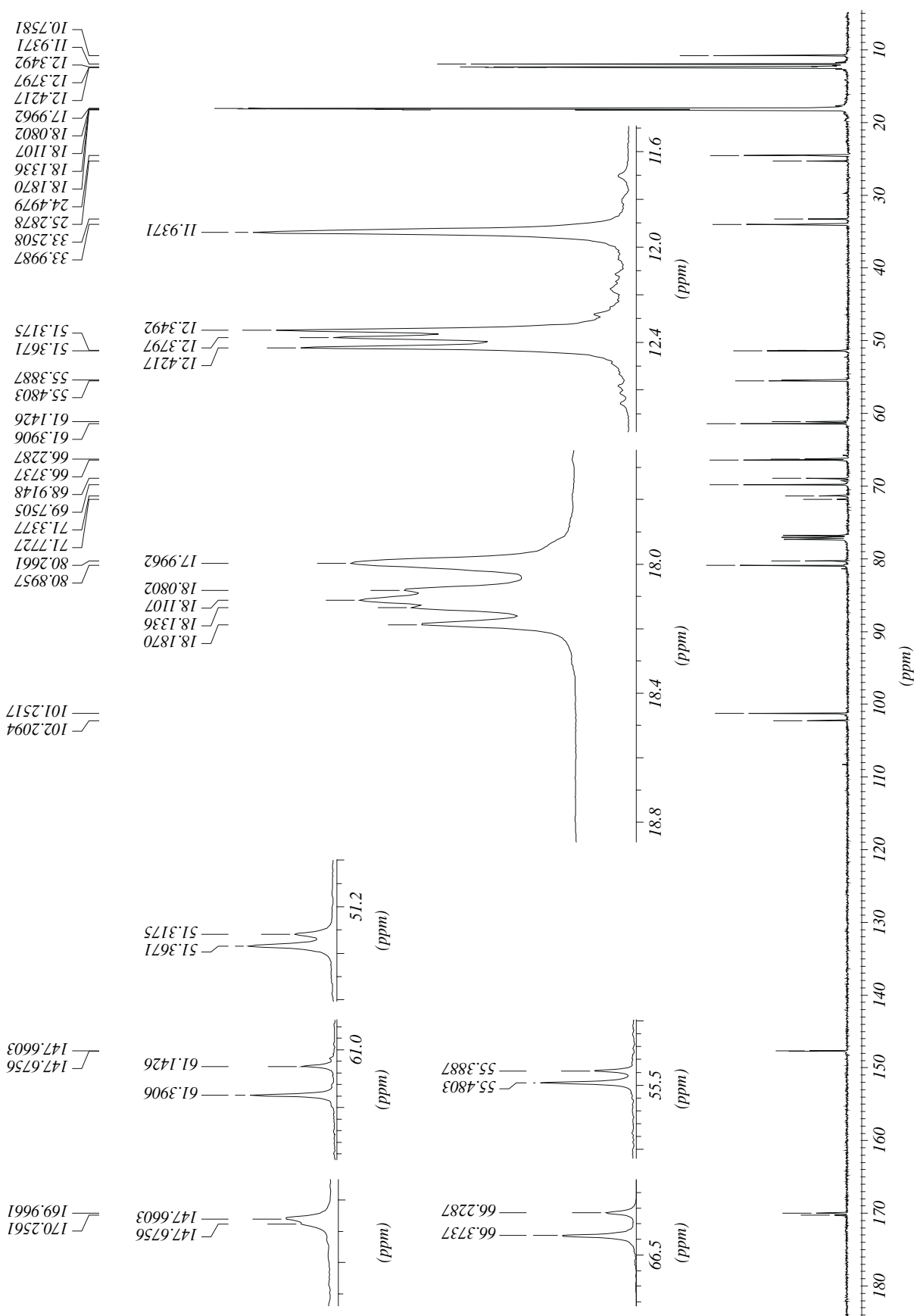
E-24:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung 29 bei Raumtemperatur in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 



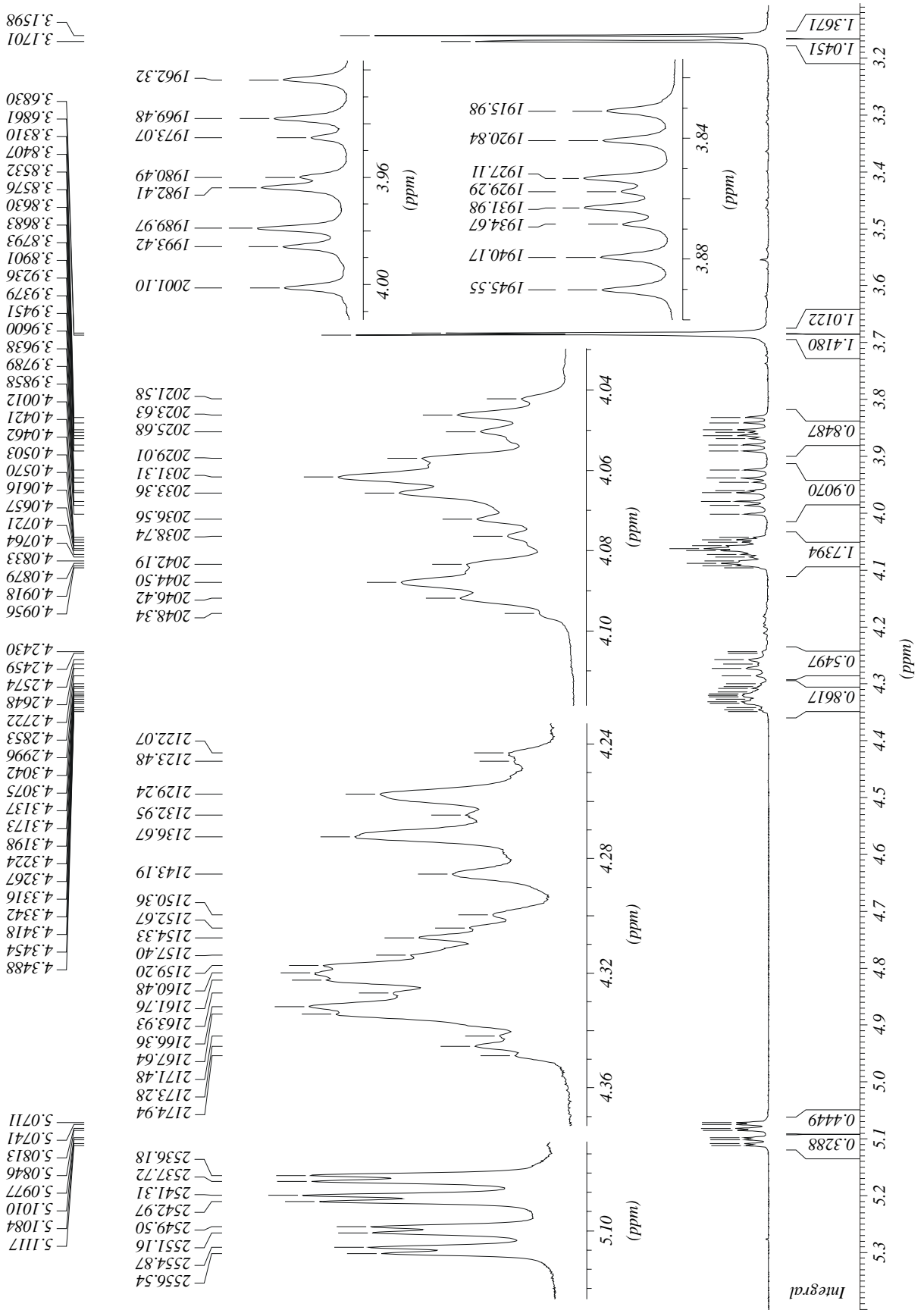
**E-25:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung 29 bei Raumtemperatur in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 

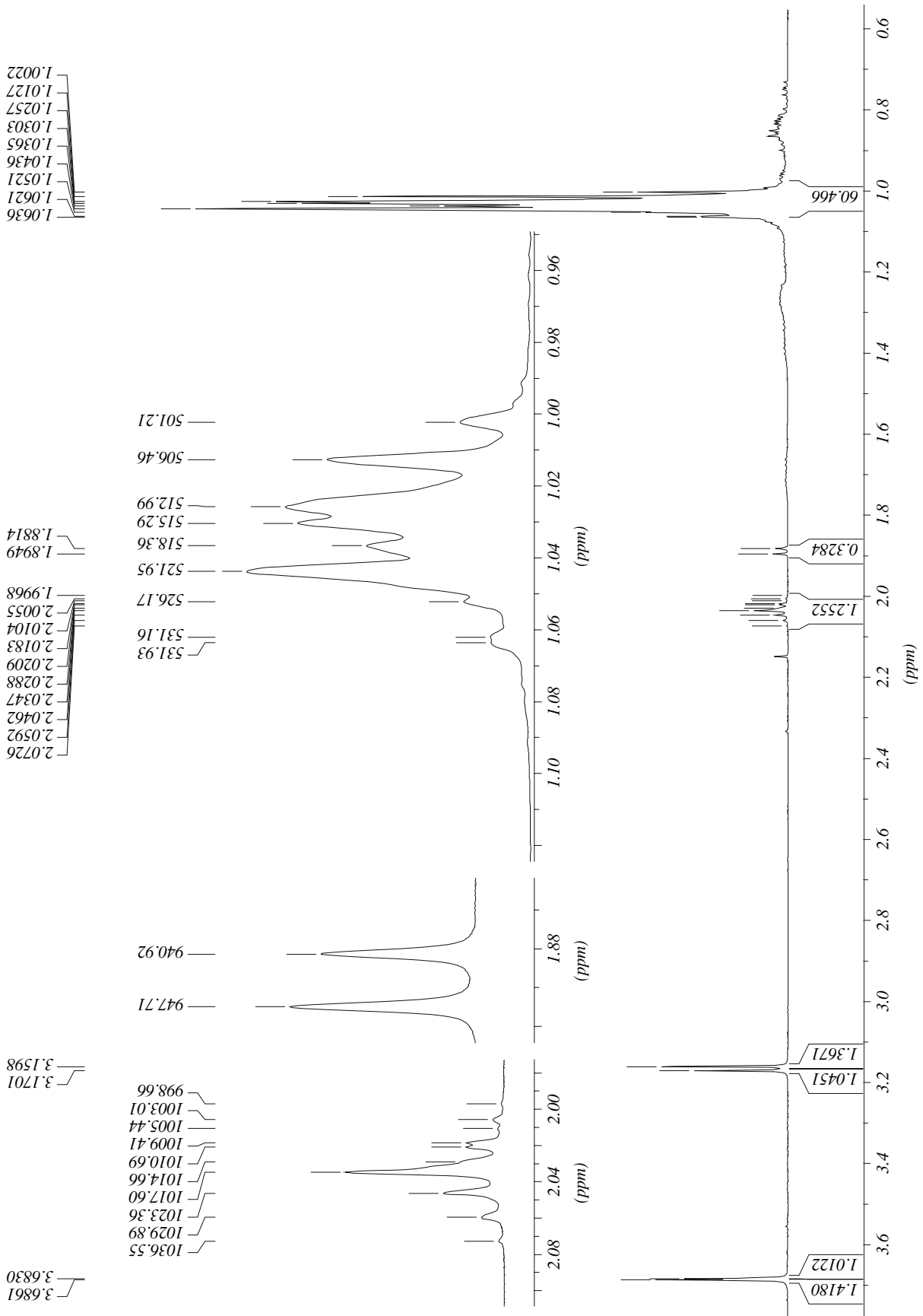
E-26:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **30a** und **30b** in  $\text{CDCl}_3$  (1 von 2)

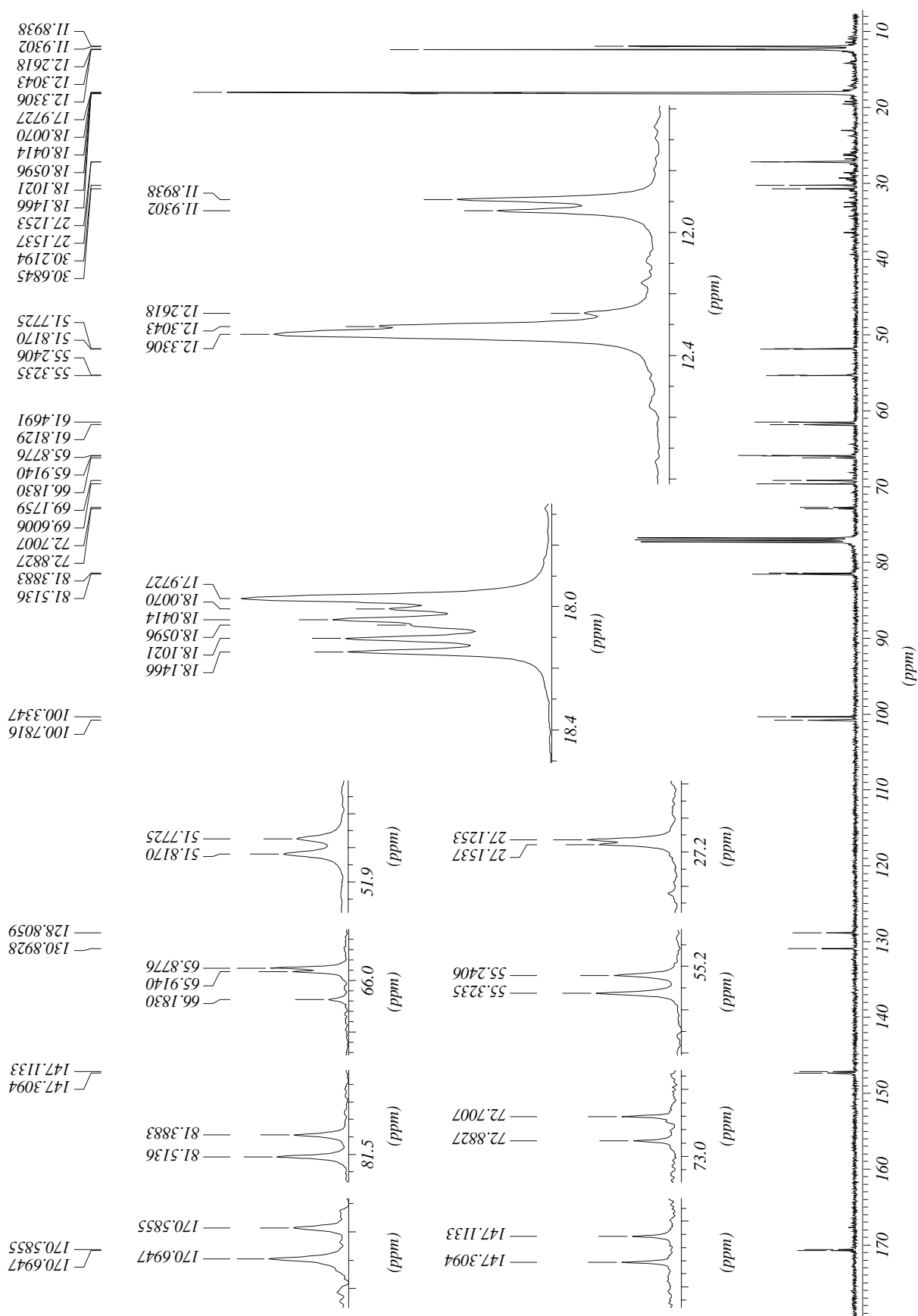
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **30a** und **30b** in  $\text{CDCl}_3$  (2 von 2)

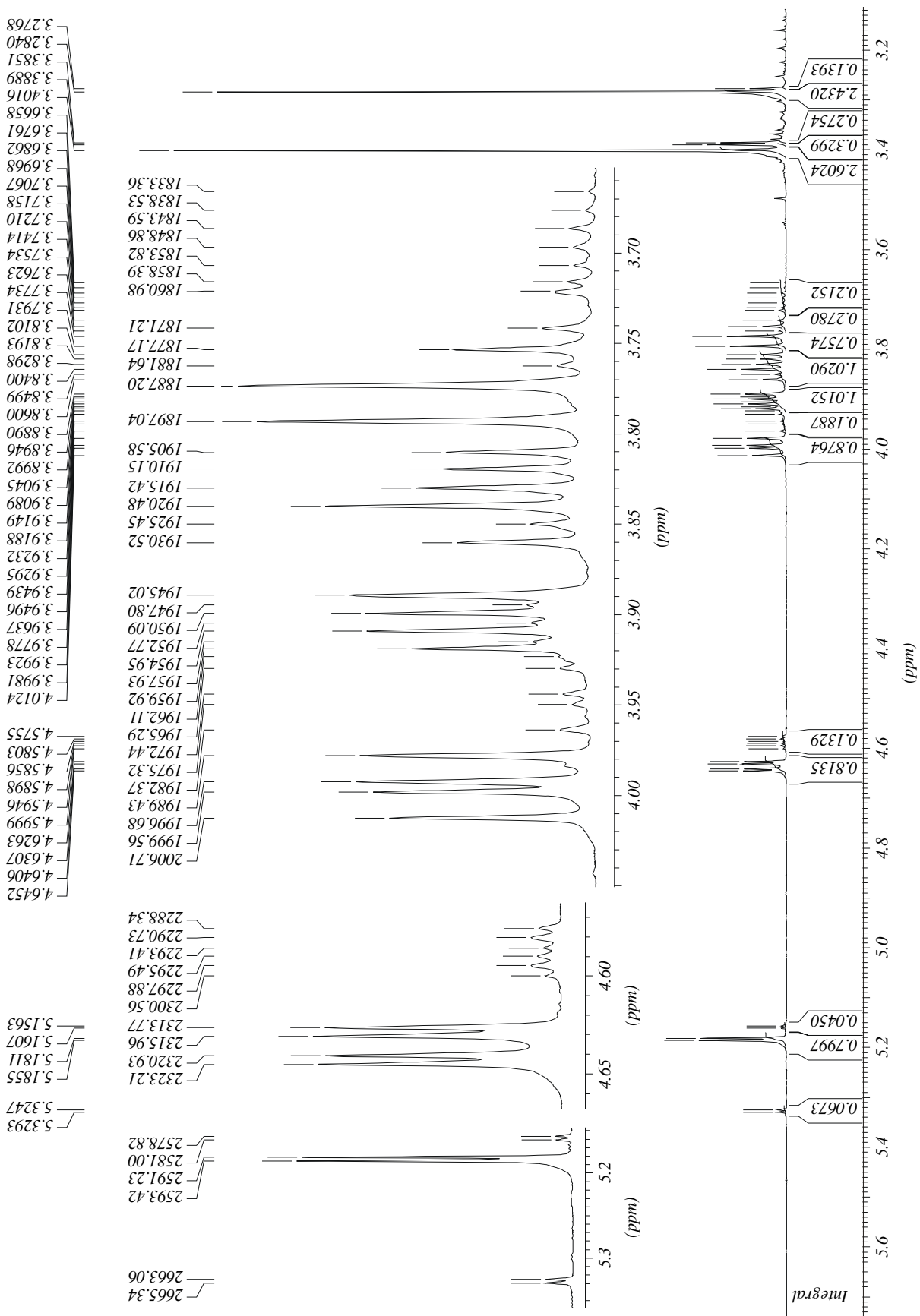
E-27:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung 30a und 30b in  $\text{CDCl}_3$ 

**E-28:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **30c** und **30d** in  $\text{CDCl}_3$  (1 von 2)

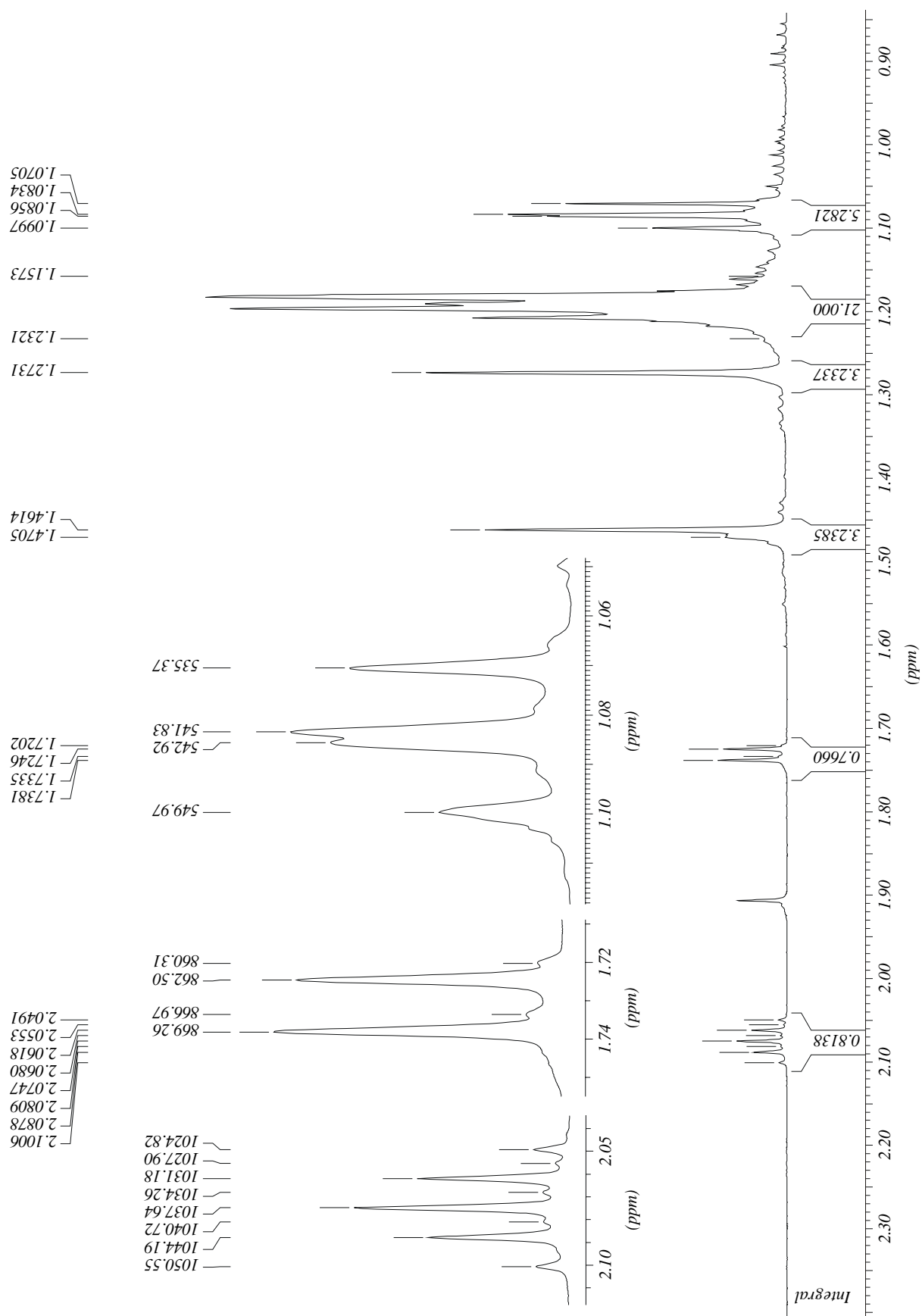


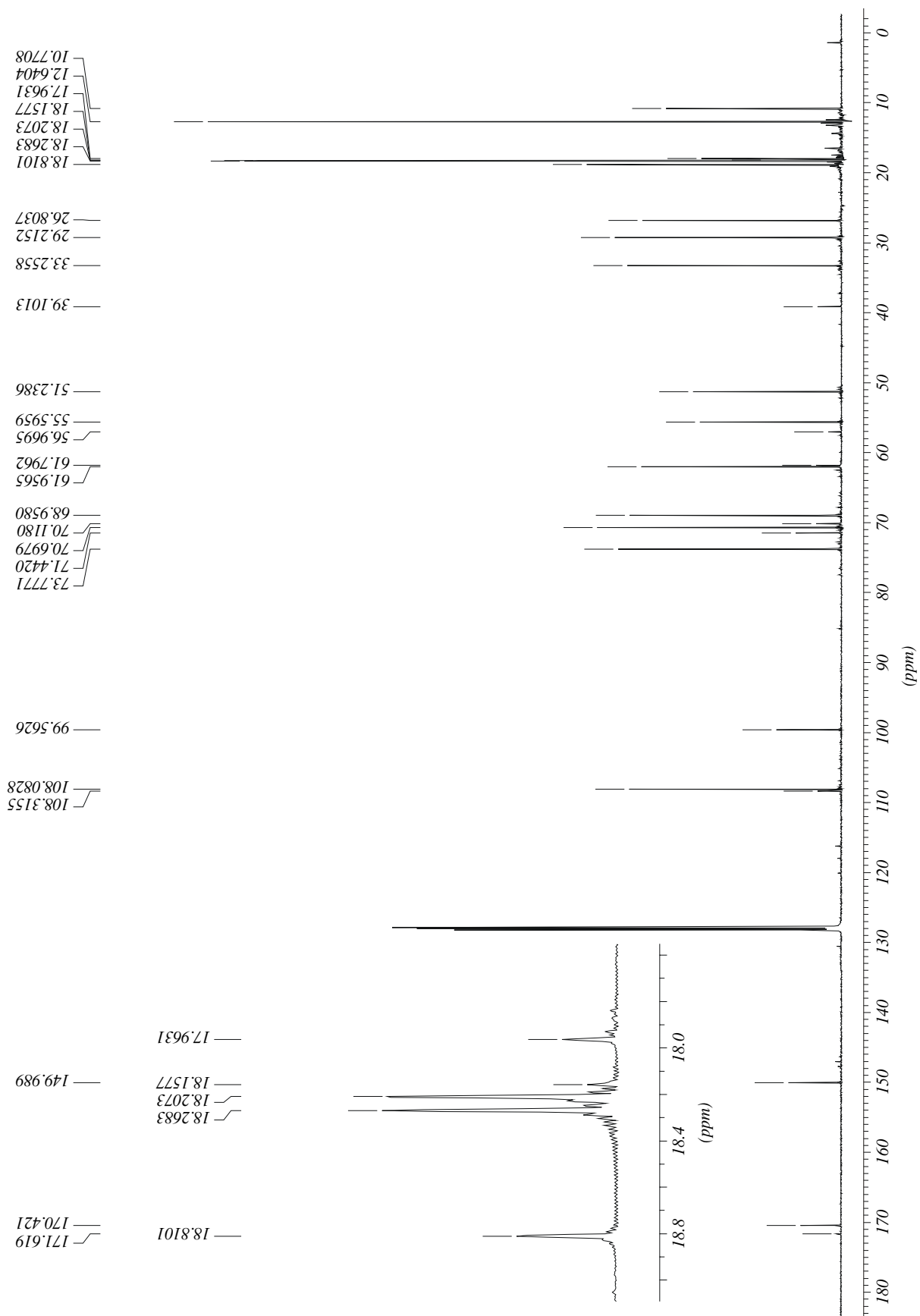
**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Verbindung 30c und 30d in CDCl<sub>3</sub> (2 von 2)**

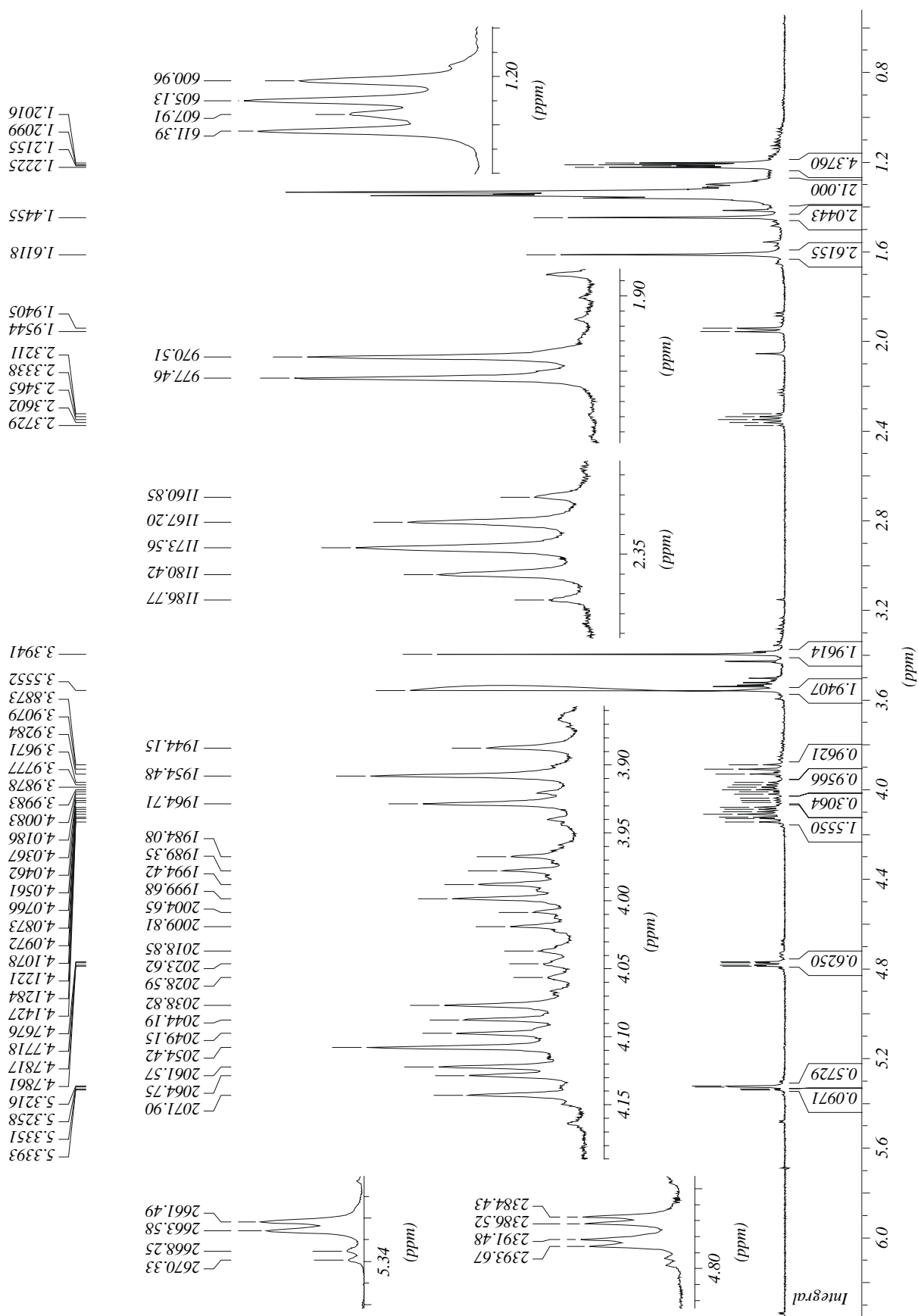
E-29:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung 30c und 30d in  $\text{CDCl}_3$ 

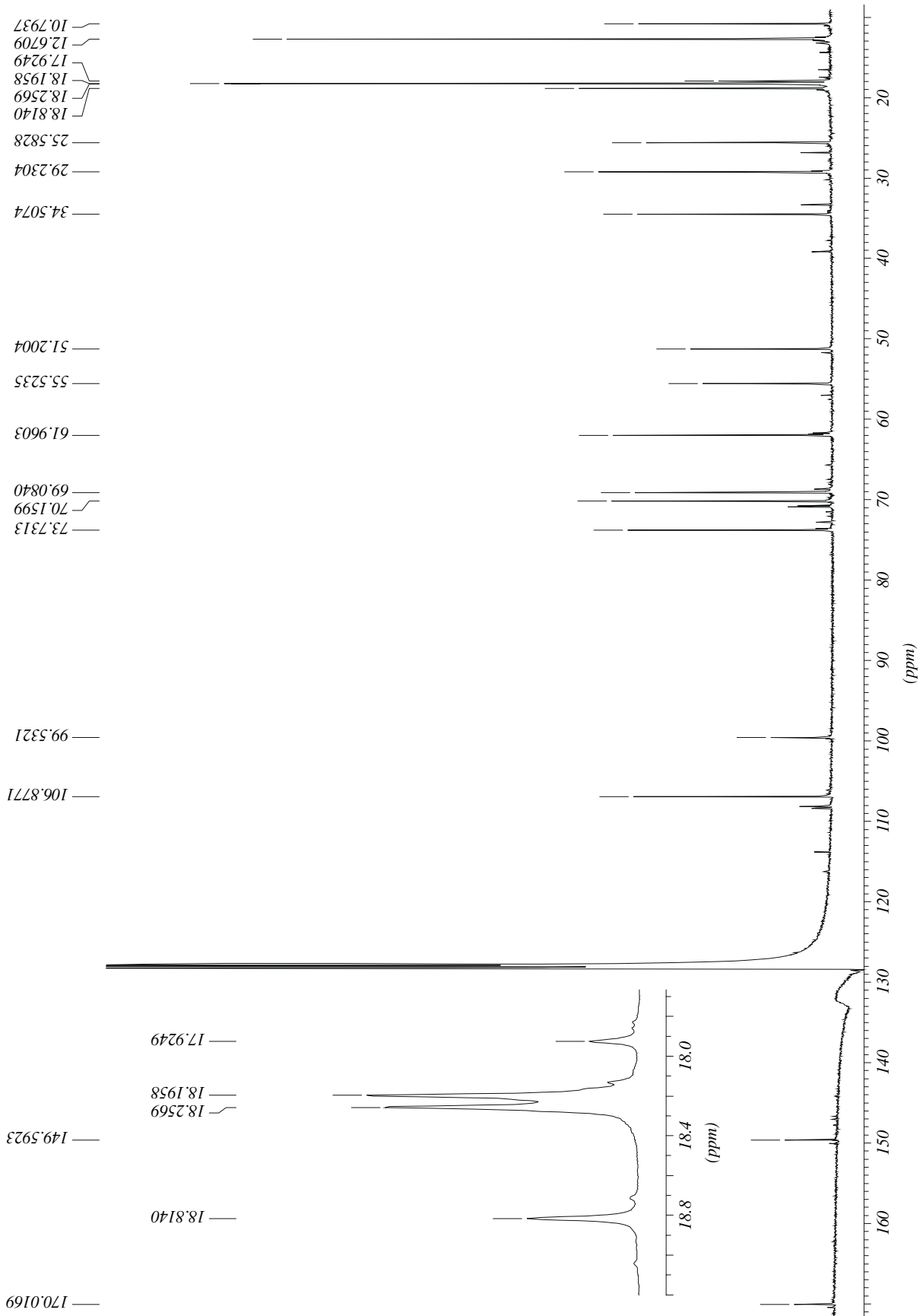
E-30:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **31a** in  $d_6$ -Benzen (1 von 2)



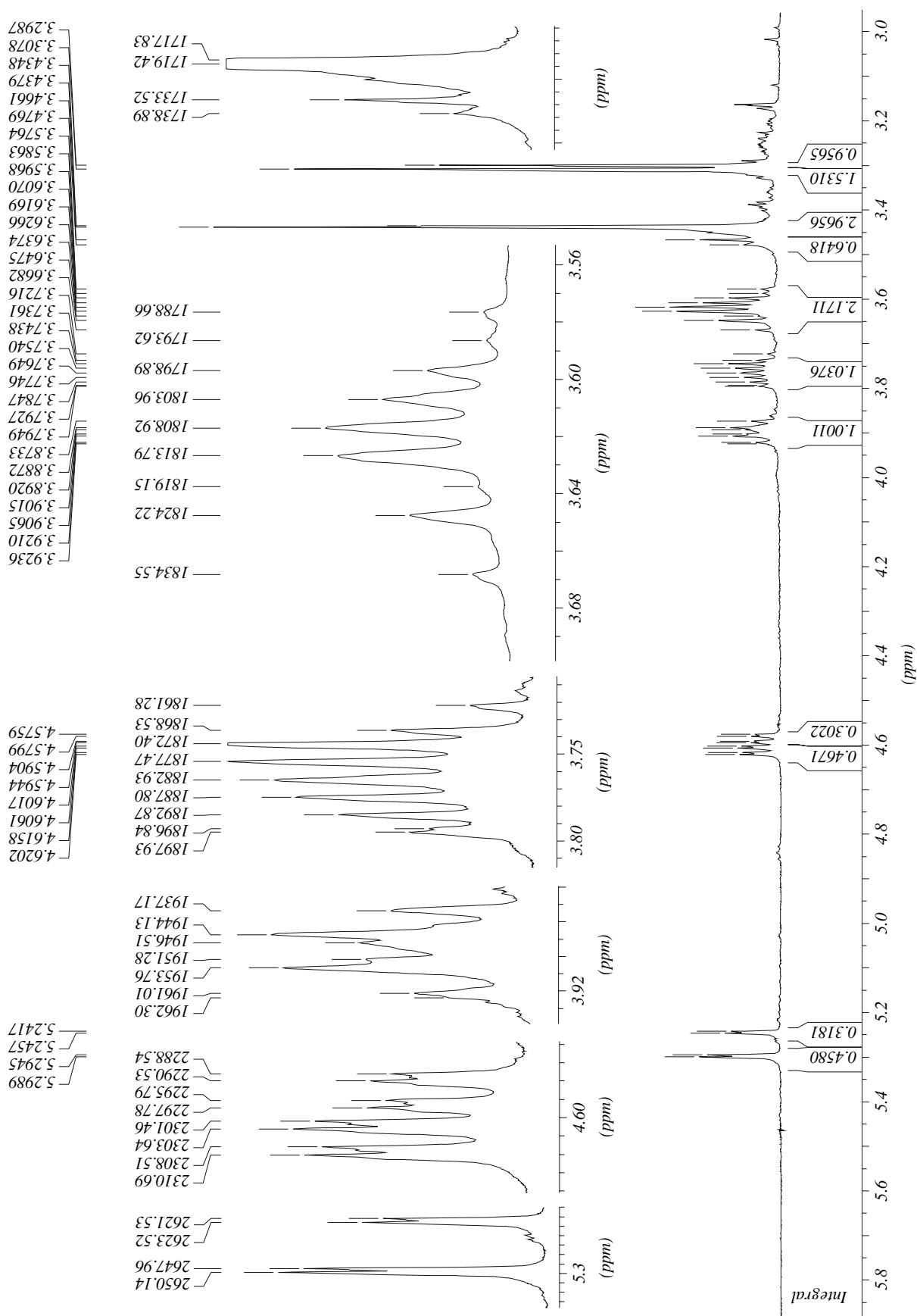
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **31a** in  $d_6$ -Benzen (2 von 2)

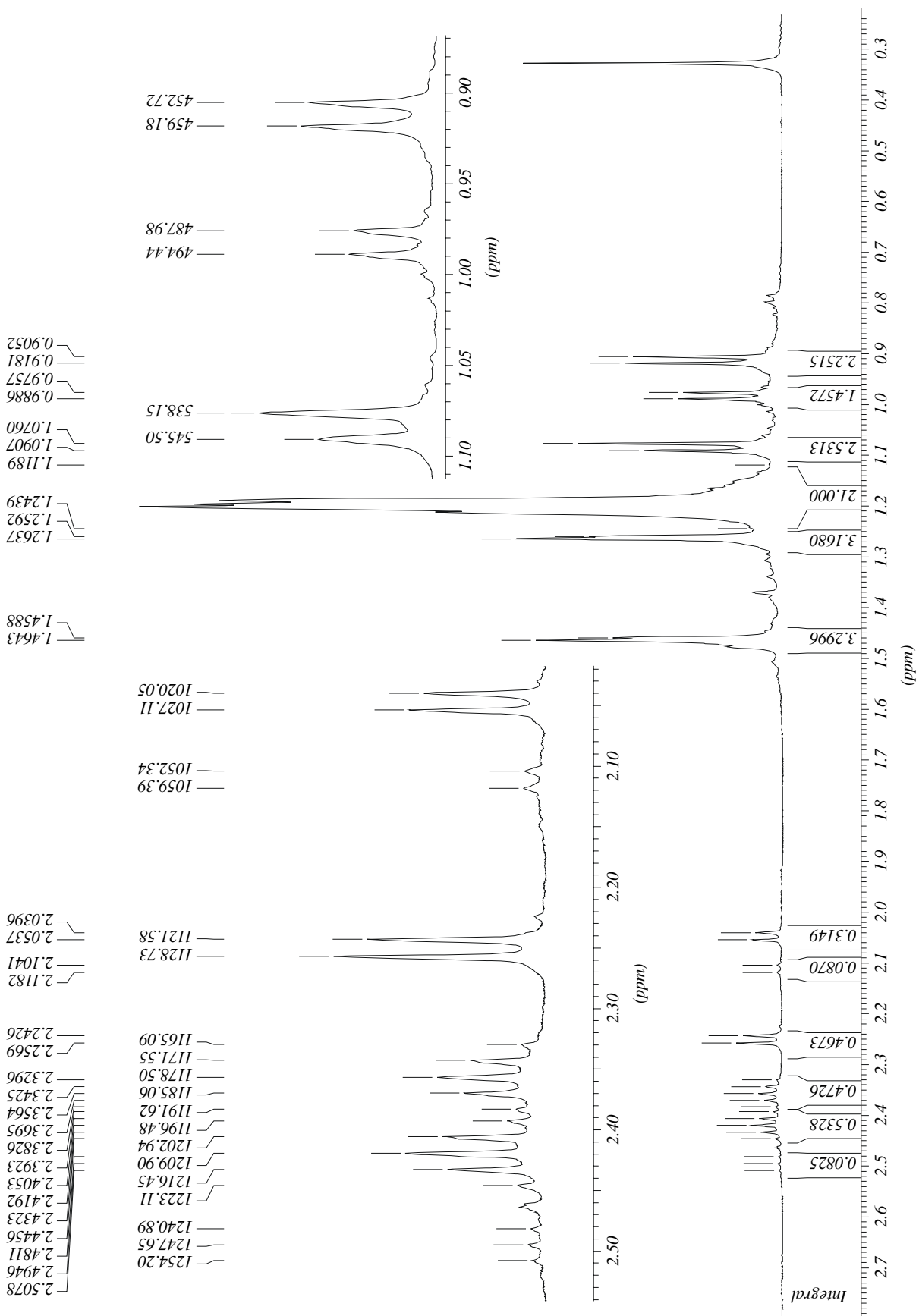
**E-31:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung 31a in  $\text{d}_6$ -Benzen**

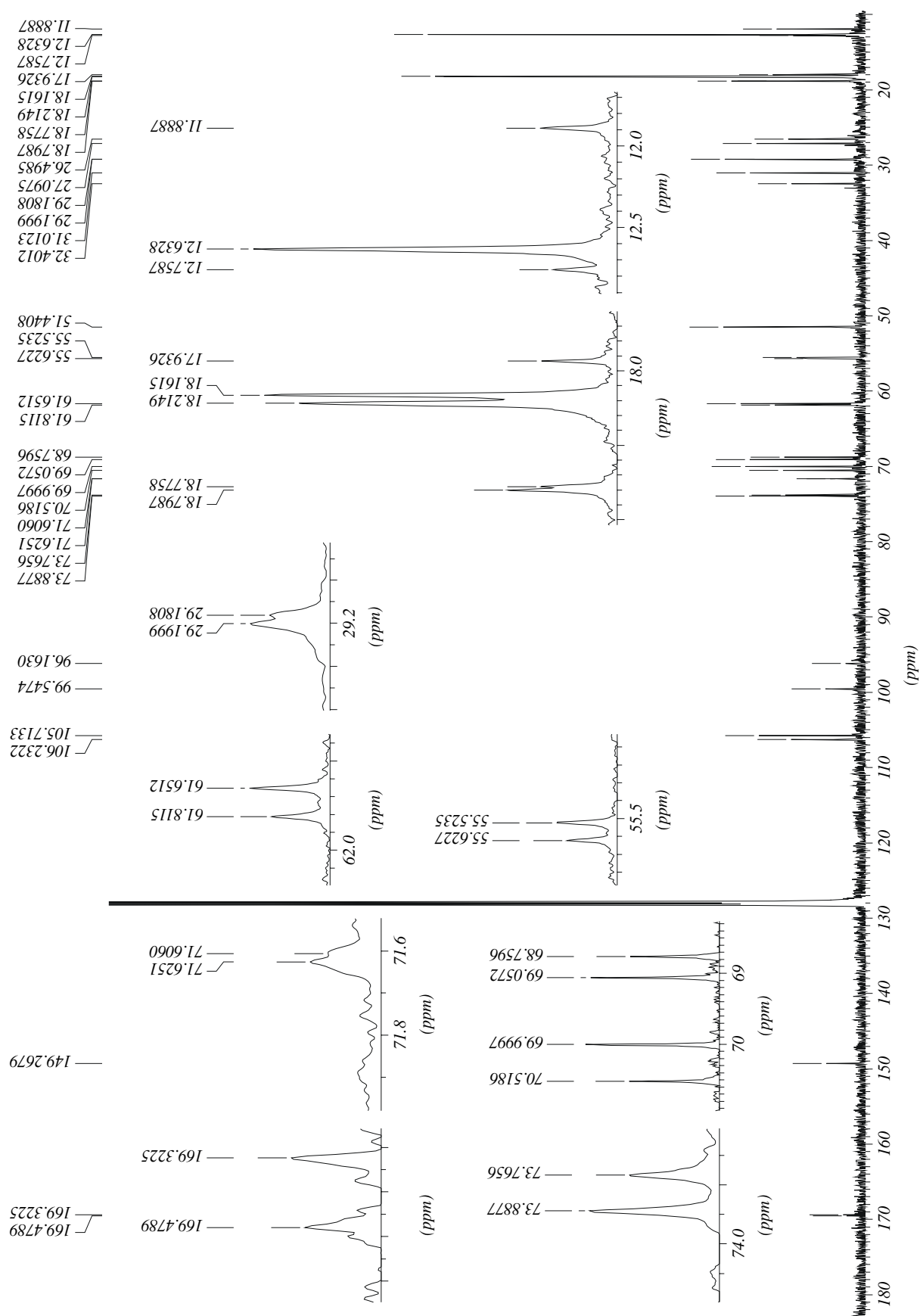
E-32:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **31b** in  $\text{d}_6$ -Benzen

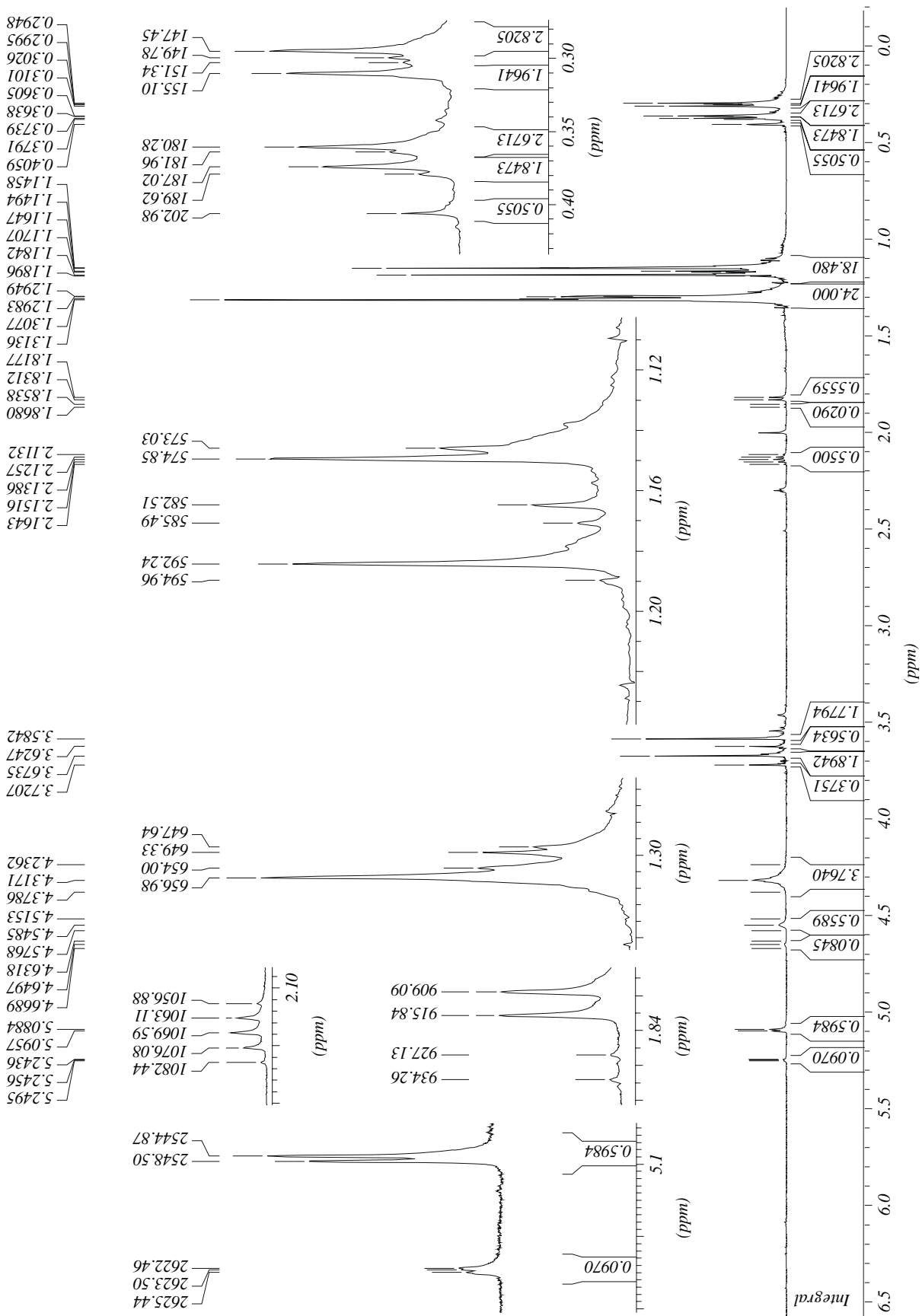
**E-33:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung 31b in  $\text{d}_6$ -Benzen**

E-34:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **31c** und **31d** in  $d_6$ -Benzen (1 von 2)

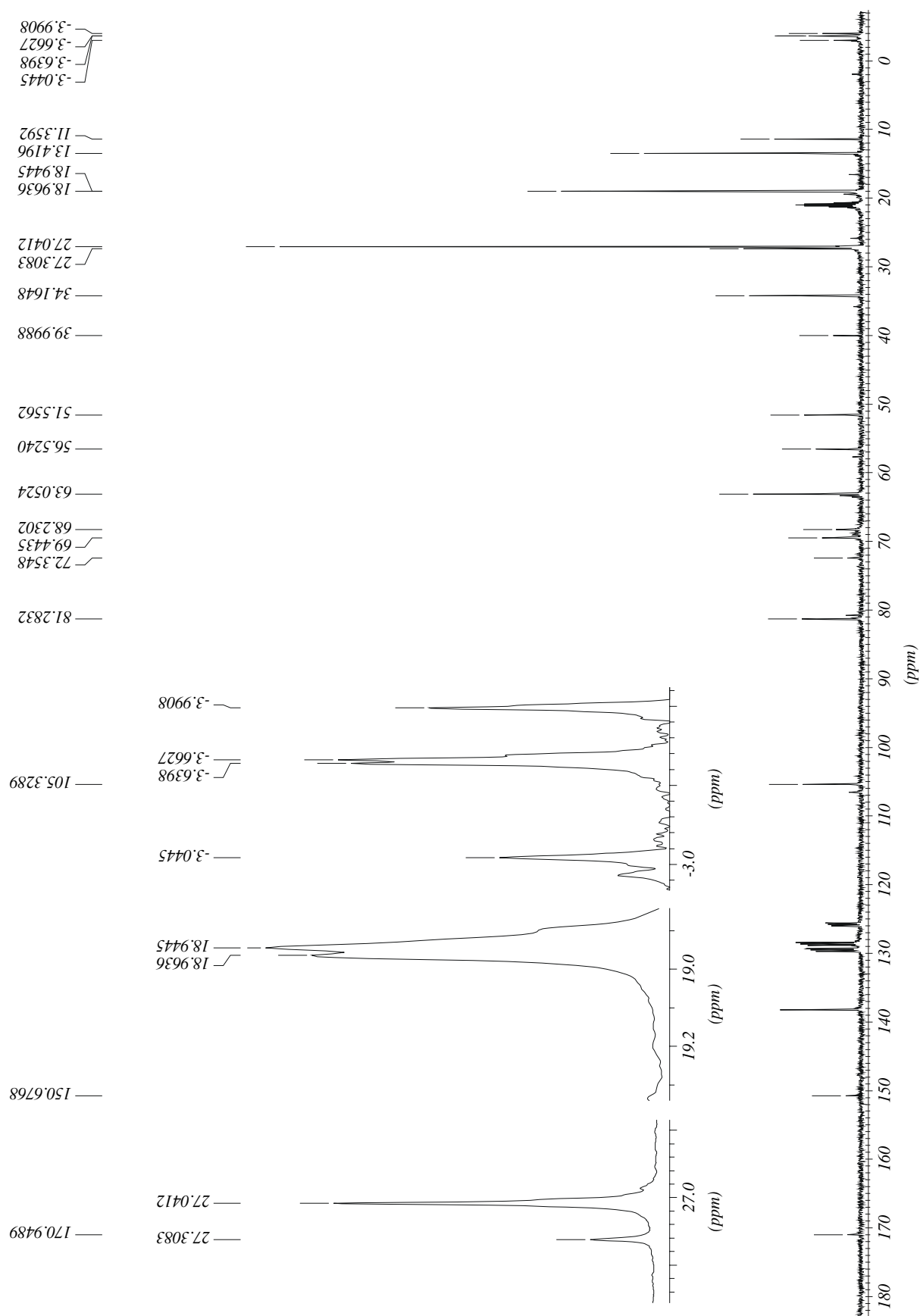


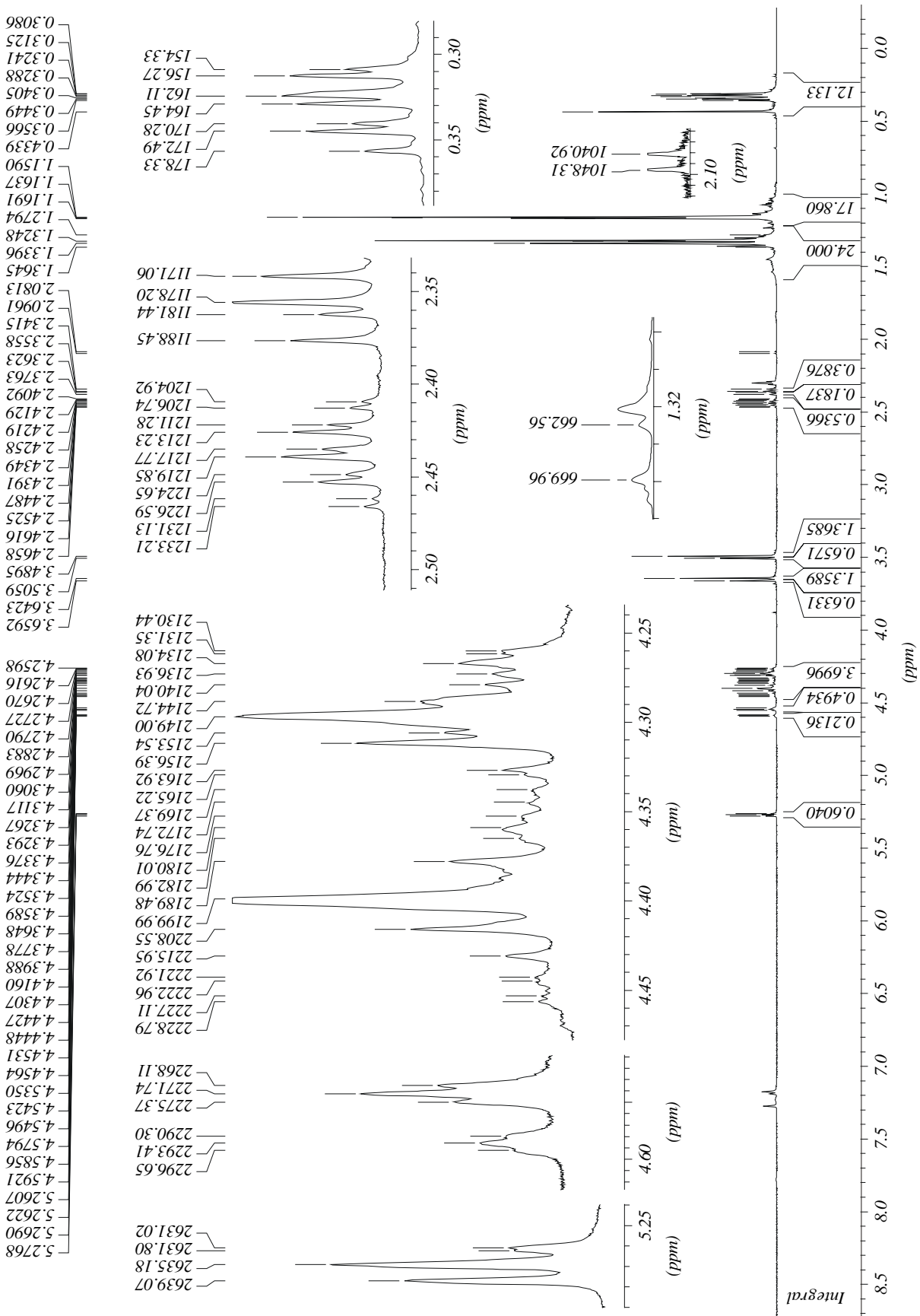
**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Verbindung 31c und 31d in d<sub>6</sub>-Benzen (2 von 2)**

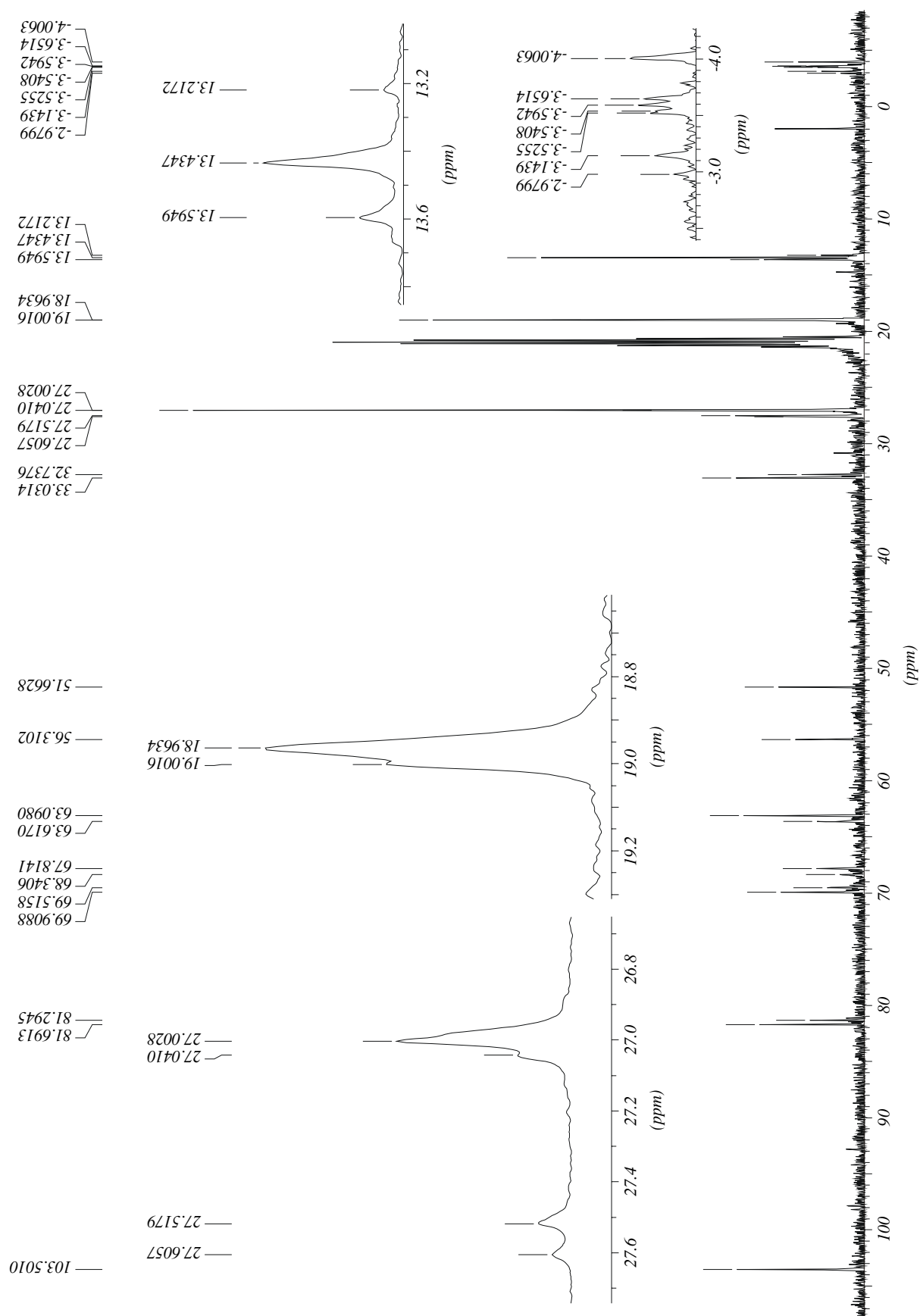
E-35:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung 31c und 31d in  $d_6$ -Benzen

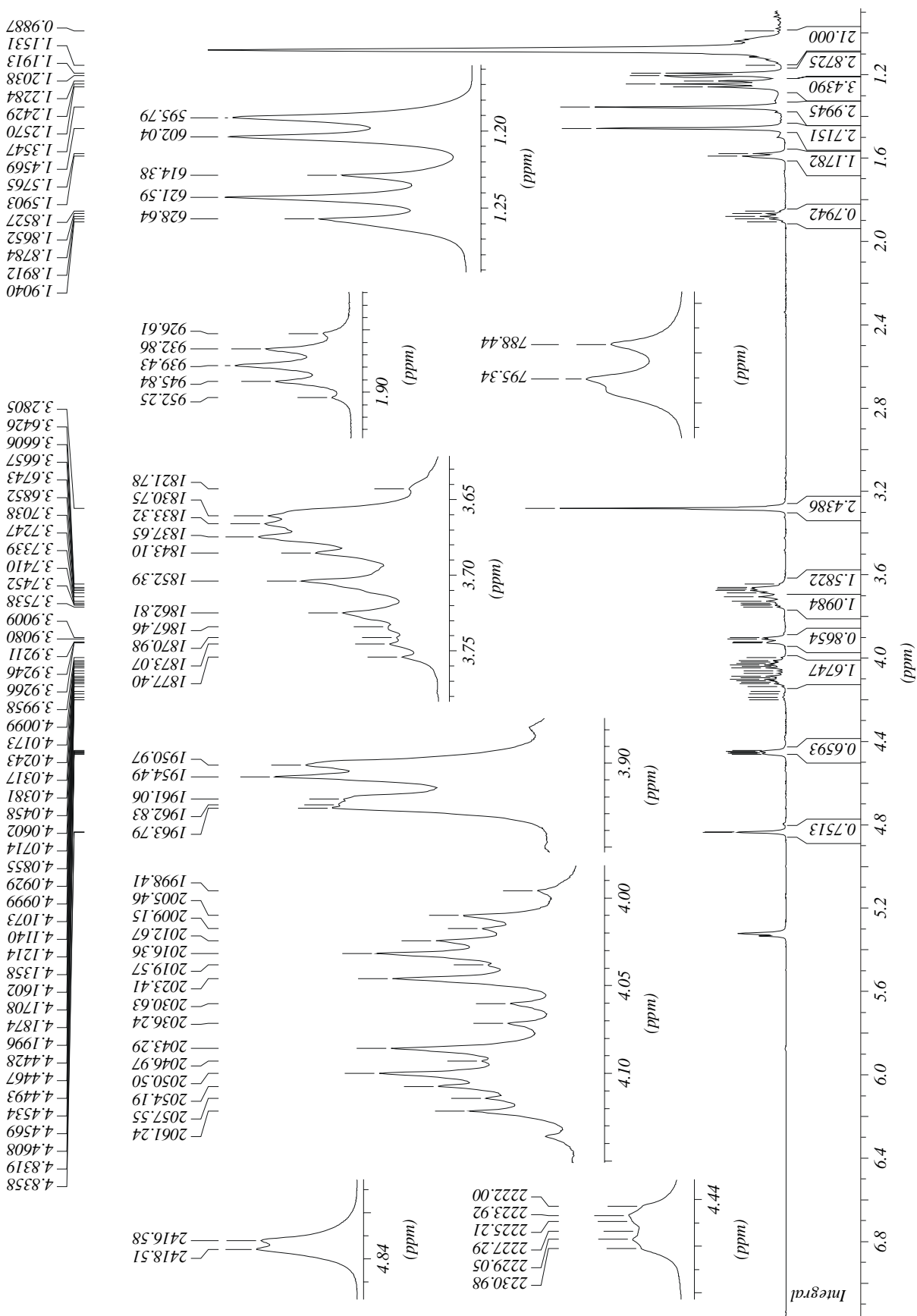
**E-36:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung 32a und 32b bei 358 K in  $d_8$ -Toluen**


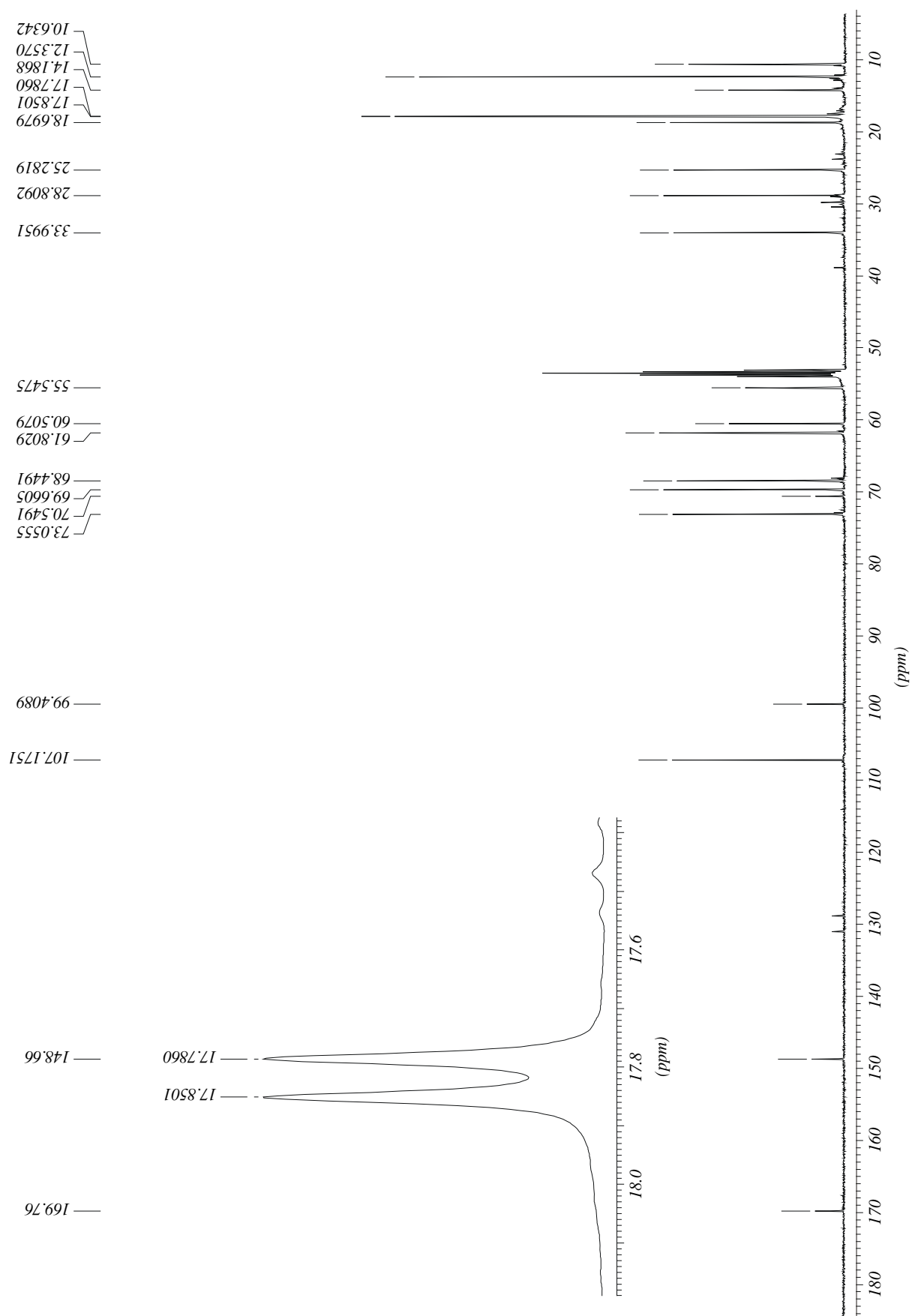


E-37:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung 32a und 32b bei 358 K in  $d_8$ -Toluen

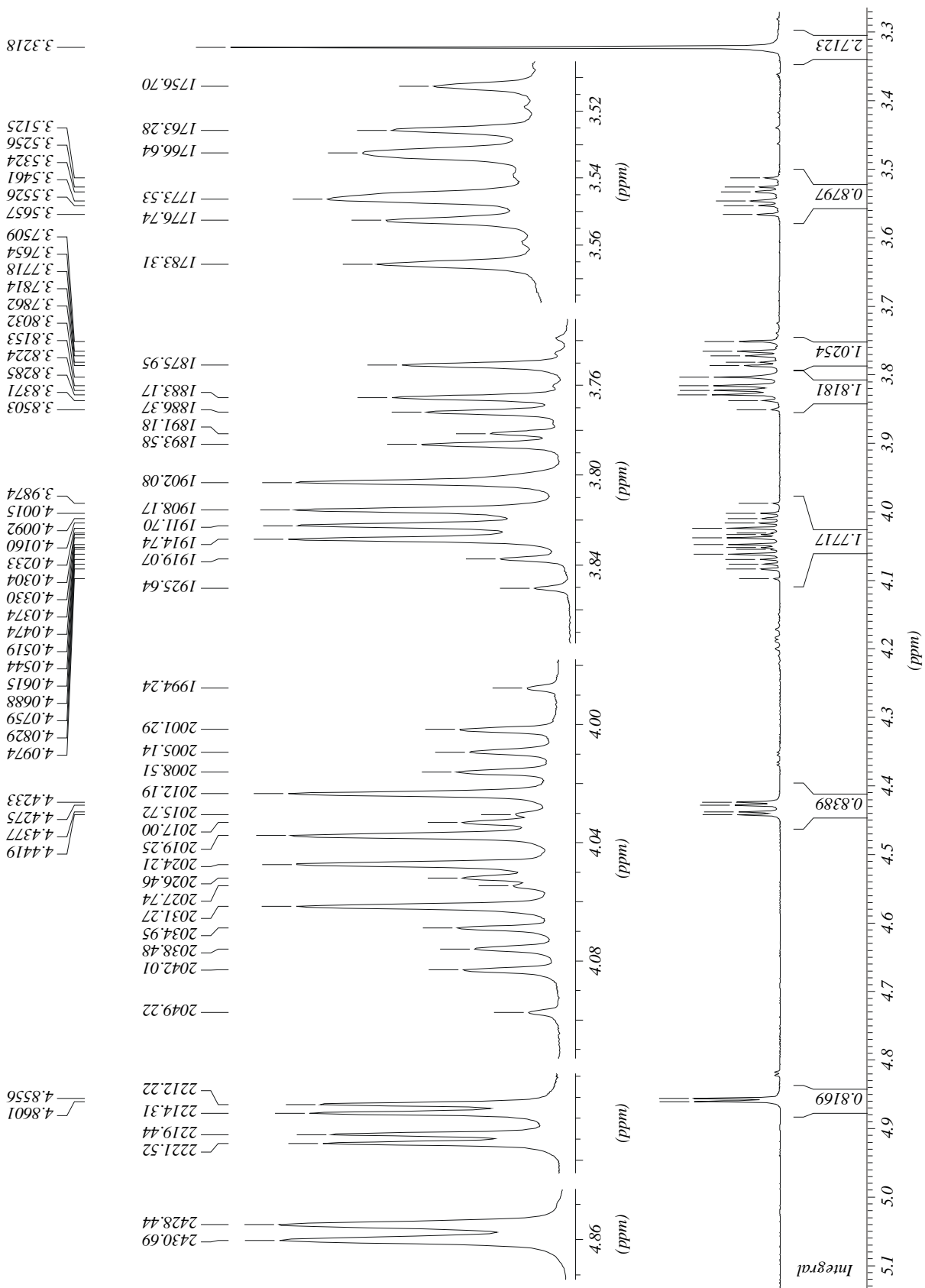
E-38:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung 32c und 32d bei 358 K in  $d_8$ -Toluen

E-39:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung 32c und 32d bei 358 K in  $d_8$ -Toluol

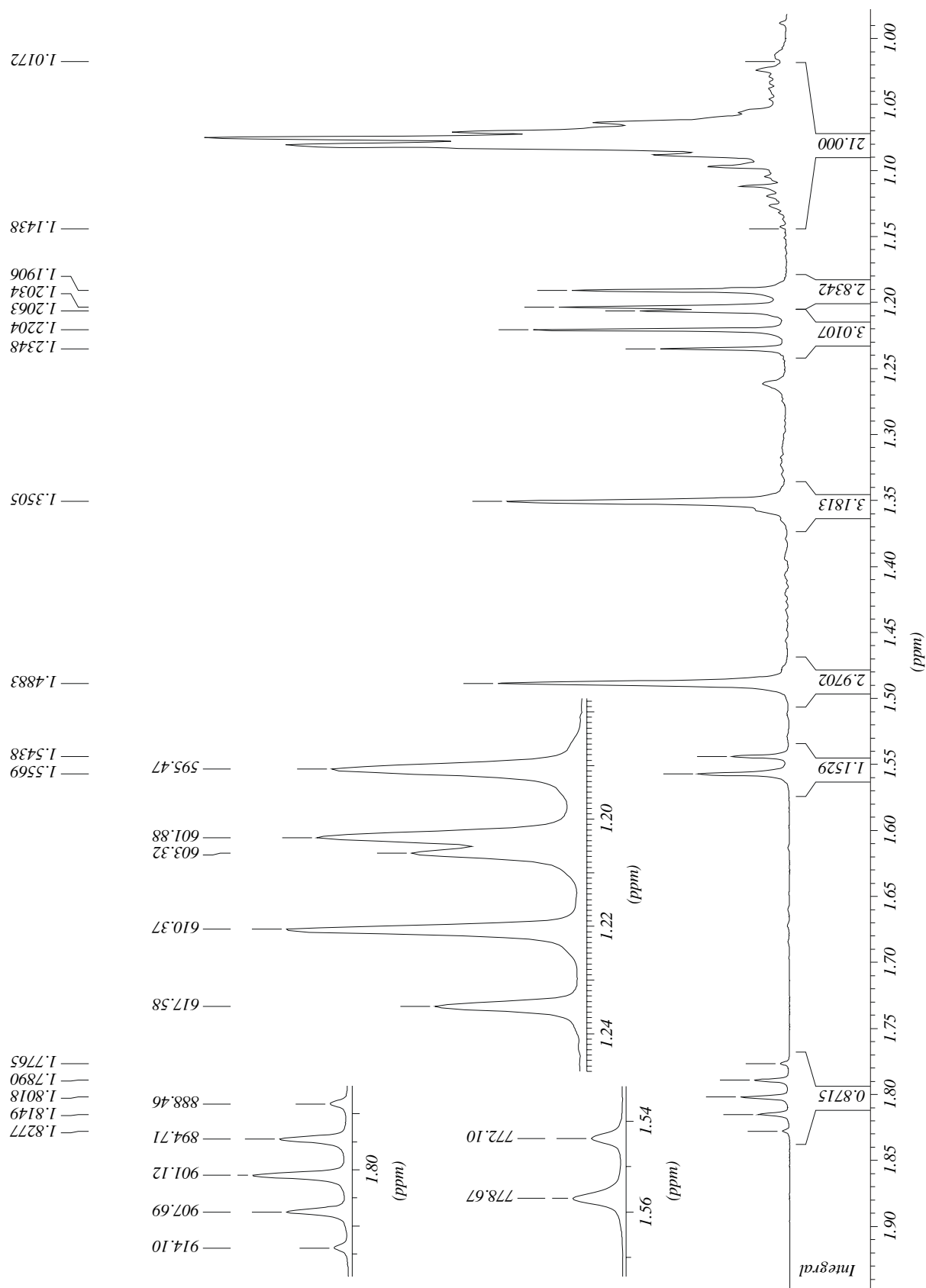
E-40:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung 33a in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 

**E-41:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung 33a in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 

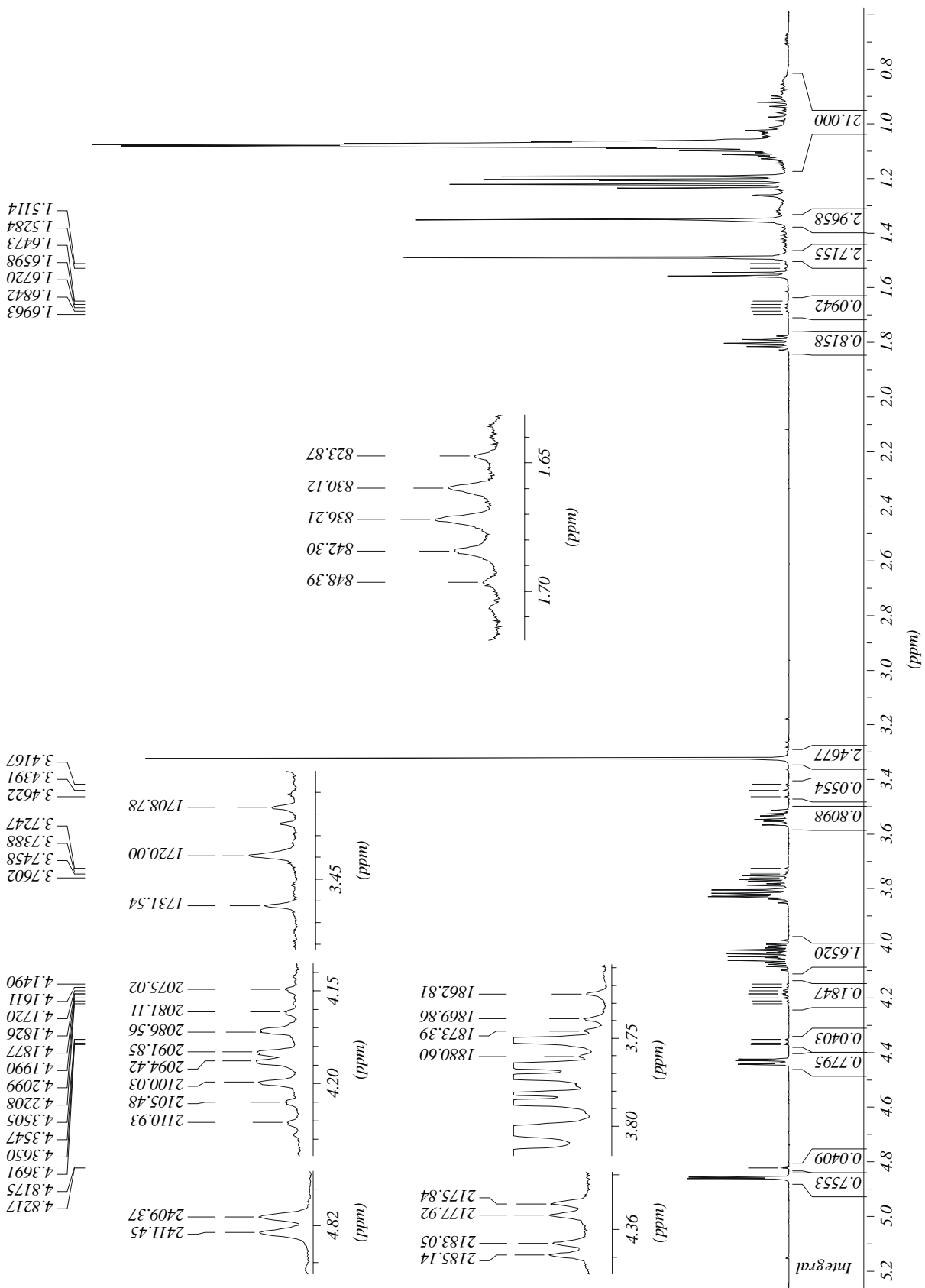
**E-42:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung 33b neben eines weiteren in Spuren vorhandenen Isomers in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (1 von 3)**



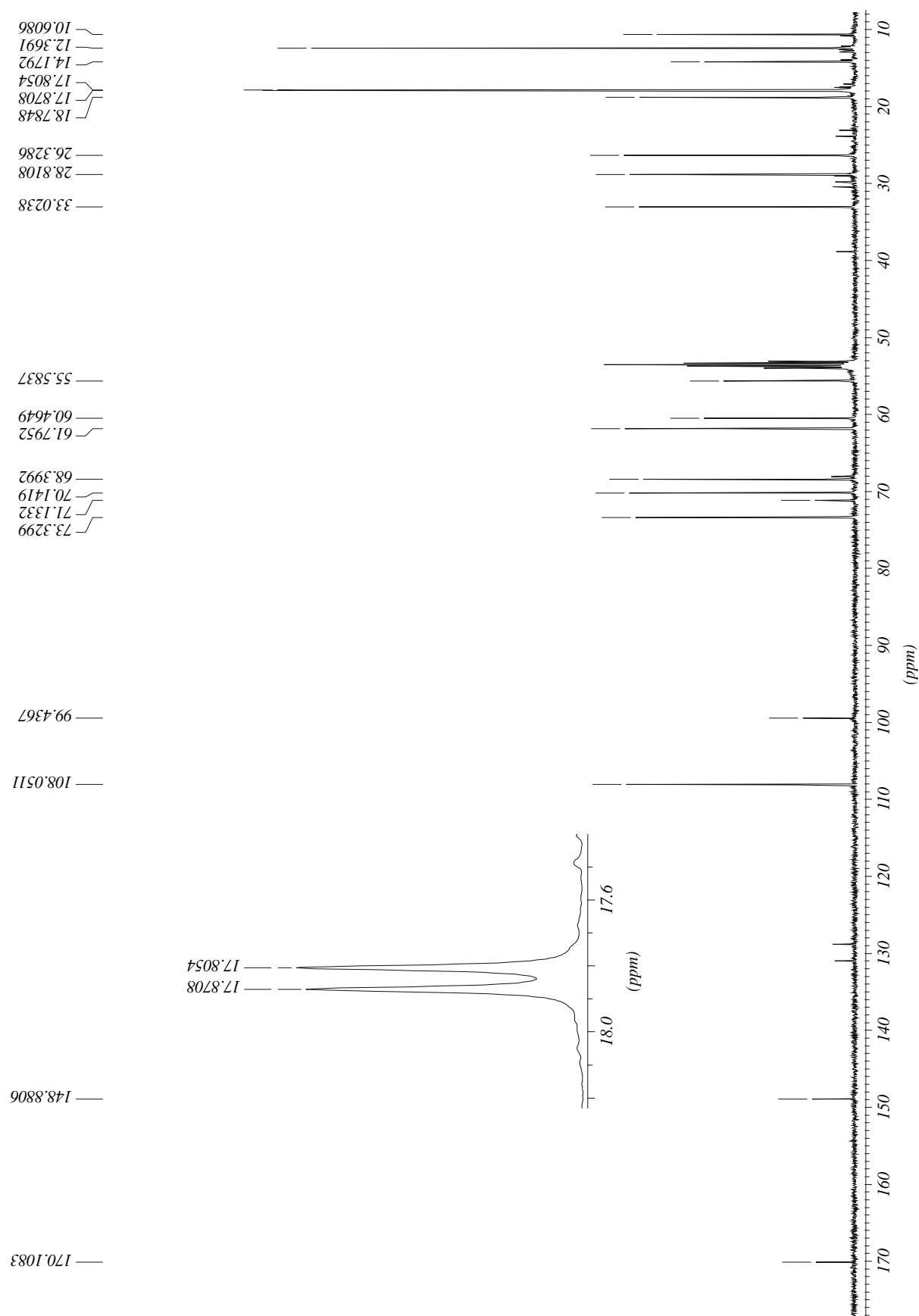
**$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung 33b neben eines weiteren in Spuren vorhandenen Isomers in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (2 von 3)**

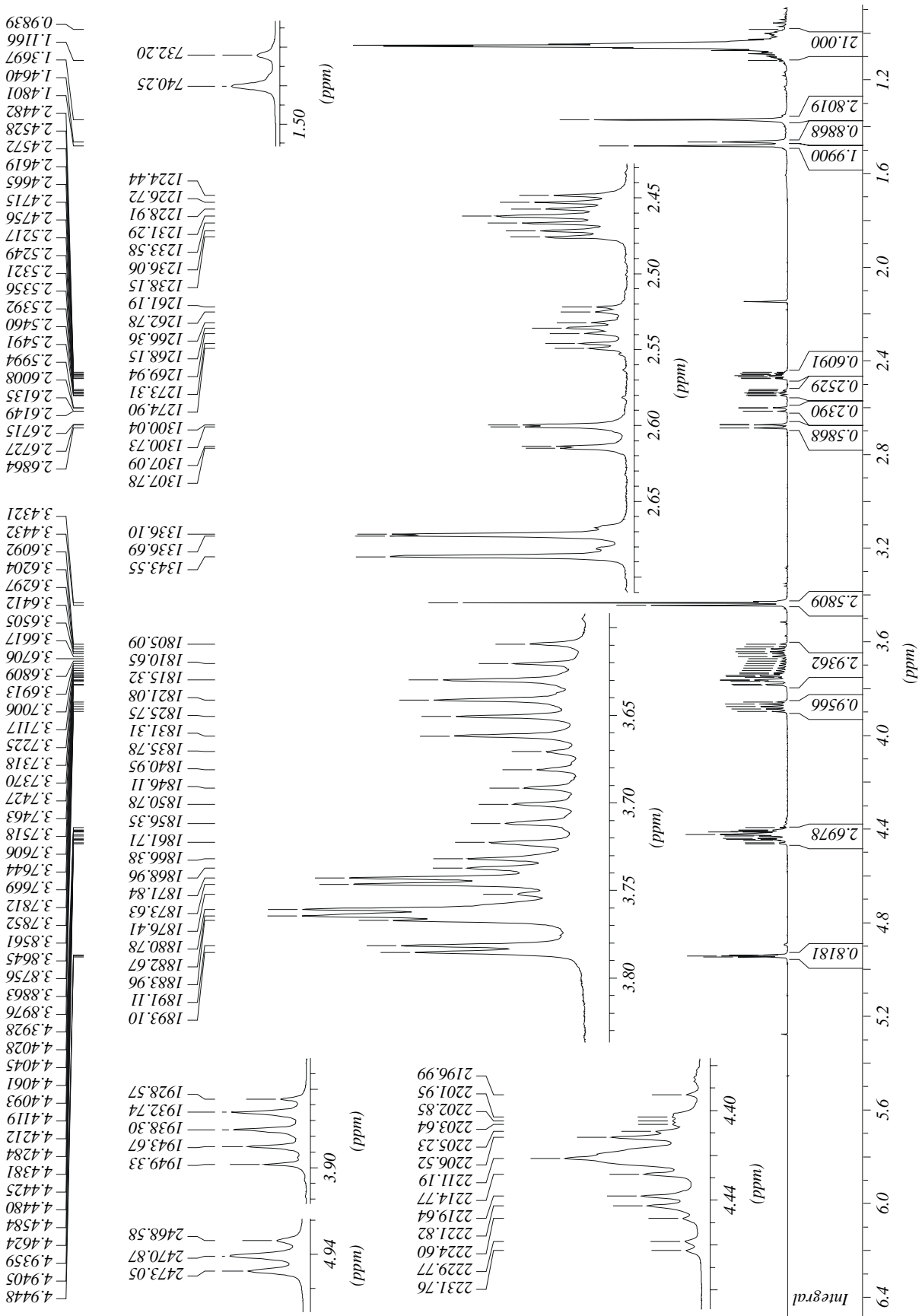


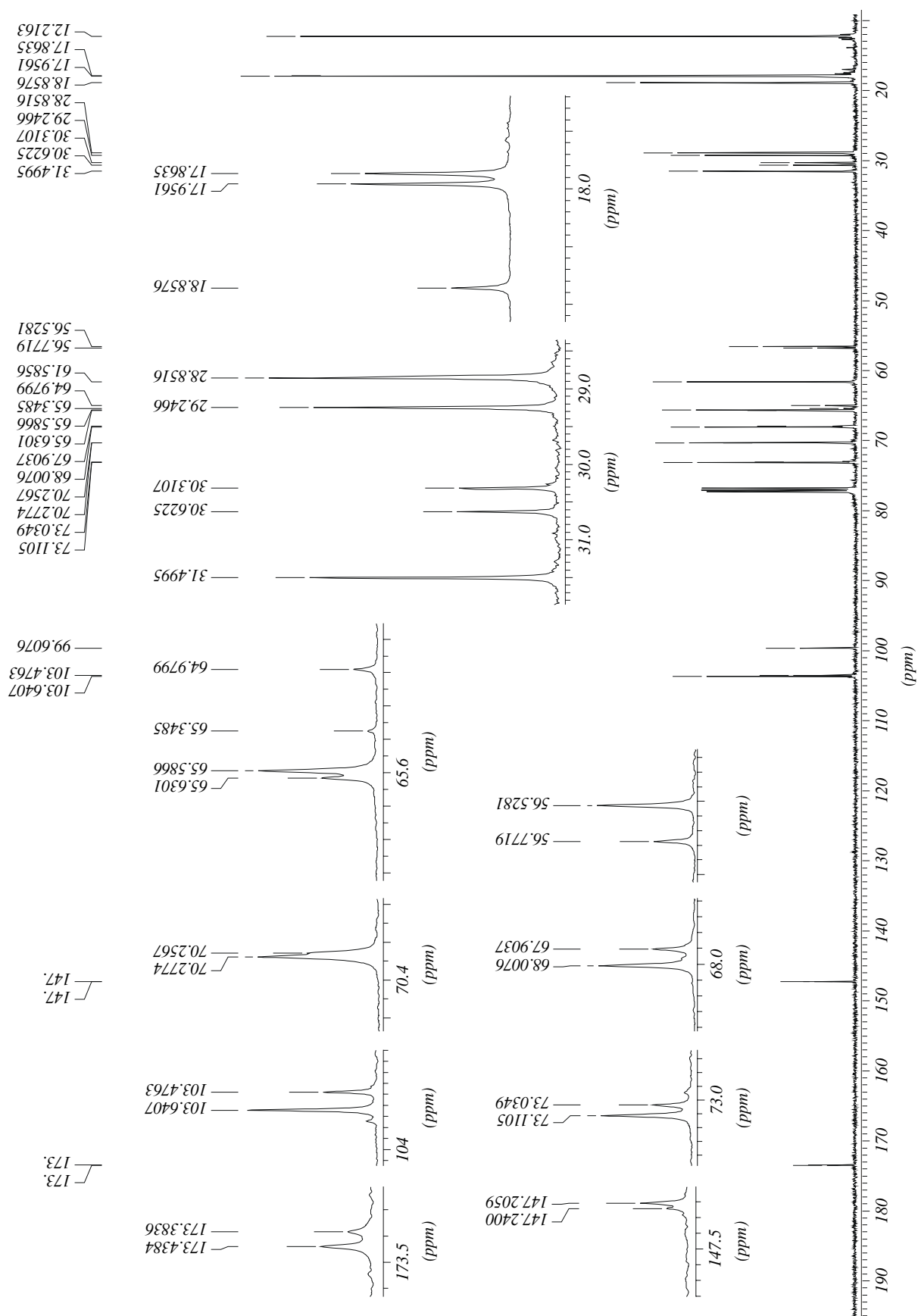
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **33b** neben eines weiteren in Spuren vorhandenen Isomers in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (3 von 3)





**E-43:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung 33b in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 

E-44:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **36a** und **36b** in  $\text{CDCl}_3$ 

E-45:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung 36a und 36b in  $\text{CDCl}_3$ 

Hiermit versichere ich, dass diese Promotionsschrift selbstständig verfasst wurde und dass keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt wurden sowie sämtliche Zitate kenntlich gemacht zu haben.

---

Frank Otto