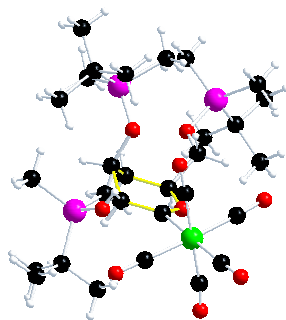


Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.) der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Metallierte Pyranosylidene und Furanosylidene: Liganden am $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Komplexfragment

Darstellung, Eigenschaften und Folgechemie



Vorgelegt von

Martin Werner

aus Bonn

Bonn im April 2006

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2002 bis April 2006 am Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn unter der Leitung von Prof. Dr. K. H. Dötz angefertigt.

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

Mitglieder der Prüfungskommission:

1. Prof. Dr. K. H. Dötz
2. Prof. Dr. F. Vögtle
3. Prof. Dr. E. Niecke
4. Prof. Dr. K. Maier

Tag der Promotion: 07. Juli 2006

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

Für weiterführende Informationen / for continuative information:

MartinWerner@bei-werners.de oder / or <http://www.bei-werners.de/martin> !

Für Anne und Roman
- meine Liebe, mein Licht, mein Leben

Danksagung

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. K. H. Dötz möchte ich für die Möglichkeit dieser interessanten Forschung auf einem aktuellen Gebiet und das dabei in mich gesetzte Vertrauen, sowie die wertvollen Ratschläge und Diskussionen und gewährten Freiheiten bei der Ausgestaltung der Arbeit danken.

Herrn Prof. Dr. F. Vögtle, Herrn Prof. Dr. E. Niecke und Herrn Prof. Dr. K. Maier gilt mein Dank für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Den Mitarbeitern der Zentralanalytik der Chemischen Institute der Universität Bonn danke ich für die unzähligen Messungen und die teils sehr hilfreichen Diskussionen. Hier gilt mein besonderer Dank Frau Ulrike Weynand, die es jederzeit ermöglichte, ganz dringende Proben sofort zu vermessen.

Meinen Laborkollegen Dr. Corinna Atalay, Romain Germaneau, Ph. D. Tao Tu und vor allem Dr. Benjamin Wenzel danke ich für die großartige gemeinsame Zeit. Die unzähligen, zum Glück manchmal auch fachfremden Diskussionen, sowie die immer freundliche und heitere Laboratmosphäre, die selbst über den größten Frust hinweghalf – *Thanks a lot, 5.114 was a great time!*

Meinem Vater Heinz Günter Werner und meinem Schwiegervater Hans Wild danke ich für das schnelle und sehr effektive Korrekturlesen dieser Arbeit.

Meiner Familie, meinen Verwandten und Freunden danke ich für die immer gewährte Unterstützung, die stets motivierenden Worte und die allzeit offenen Ohren.

Der größte Dank an dieser Stelle gilt aber meiner kleinen Familie – meiner Frau Anne und meinem Sohn Roman. Ohne sie wäre es nicht möglich gewesen, diese Arbeit so schnell zum Abschluß zu bringen. Ich danke euch für eure unendliche Geduld, eure steten Aufmunterungen und die allzeit gewährte Hilfe, nie den Boden unter den Füßen zu verlieren.

Danke!

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Allgemeiner Teil	6
2.1	Übergangsmetall-Carbenkomplexe – Eigenschaften und Klassifizierung	6
2.2	Fischer-Carbenkomplexe	11
2.2.1	Darstellung von Fischer-Carbenkomplexen mit Metallen der 6. Nebengruppe	11
2.2.2	Reaktivitäten von Fischer-Carbenkomplexen	15
2.2.3	Reaktionen von Fischer-Carbenkomplexen	17
2.2.3.1	Ligandenzentrierte Reaktionen von Fischer-Carbenkomplexen	17
2.2.3.2	Metallzentrierte Reaktionen von Fischer-Carbenkomplexen	20
2.2.3.2.1	Cyclopropanierungen	21
2.2.3.2.2	[3+2+1]-Benzanellierung (Dötz-Reaktion)	25
2.2.3.2.3	Cyclisierungsreaktionen mit Oligoen- und Oligoin-Carbenkomplexen	33
2.2.3.3	Dekomplexierung des Carbenliganden	39
2.3	Kohlenhydrate	41
2.3.1	Übersicht über wichtige O- und C-Glycosylierungs-methoden	44
2.3.1.1	O-Glycosylierung	44
2.3.1.2	C-Glycosylierung	47
2.3.2	C-2 verzweigte Zucker	48
2.3.3	Iminozucker	50
2.4	Zielsetzung der Arbeit	53
3	Spezieller Teil	58
3.1	Darstellung stannylierter Glycale	58
3.1.1	Einführung	58
3.1.2	Wechsel der Schutzgruppenstrategie: <i>per</i> -TBDMS geschützte Glycale (1)-(4)	62
3.1.3	Deprotonierungsversuche mit Hexamethyldisilazanbasen (MHMDS; M = Na, K)	68
3.1.4	Darstellung der Stannane (6)-(8) durch Metallierung der <i>per</i> -TBDMS geschützten Glycale (1)-(3)	70
3.1.4.1	Präparative Ergebnisse	70
3.1.4.2	Analytik	75
3.1.4.2.1	NMR-Spektroskopie	75
3.1.4.2.2	Auswirkungen der Stannylierung in den NMR-spektroskopischen Befunden	75
3.1.4.2.3	Konformationsanalyse der stannylierten Glycale 6-8	78
3.1.4.2.4	Massenspektrometrie	83
3.1.4.3	Zusammenfassung und Diskussion	84

3.2 Darstellung von Carbenkomplexen aus metallierten Glycalen und donorstabilisierten Pentacarbonylchrom(0)-Komplexen	85
3.2.1 Einführung	85
3.2.2 Darstellung der Pentacarbonylchrom-funktionalisierten 2-Desoxy-pyranosylidenkomplexe (10)-(12) aus den stannylierten Glycalen (6)-(8)	86
3.2.2.1 Präparative Ergebnisse	88
3.2.2.2 Analytik	90
3.2.2.2.1 IR-Spektroskopie	90
3.2.2.2.2 NMR-Spektroskopie	94
3.2.2.2.3 Massenspektrometrie	99
3.2.2.2.4 Röntgenographische Untersuchungen	99
3.2.2.3 Zusammenfassung und Diskussion	102
3.2.3 Darstellung der endocyclisch α,β -ungesättigten Pyranosylidenpentacarbonylchrom(0)-carbenkomplexe (15), (16)	103
3.2.3.1 Präparative Ergebnisse	104
3.2.3.2 Analytik	106
3.2.3.2.1 IR-Spektroskopie	106
3.2.3.2.2 NMR-Spektroskopie	106
3.2.3.2.3 Massenspektrometrie	108
3.2.3.3 Zusammenfassung und Diskussion	108
3.2.4 Darstellung der exocyclisch α,β -ungesättigten Pyranosylidenpentacarbonylchrom(0)-carbenkomplexe (17), (18)	109
3.2.4.1 Präparative Ergebnisse	110
3.2.4.2 Analytik	111
3.2.4.2.1 IR-Spektroskopie	111
3.2.4.2.2 NMR-Spektroskopie	112
3.2.4.2.3 Massenspektrometrie	113
3.2.4.3 Zusammenfassung und Diskussion	113
3.3 Untersuchungen zur C-2-Funktionalisierung der Pentacarbonylchrom-funktionalisierten 2-Desoxypyranosylidenkomplexe	114
3.3.1 Untersuchungen zur diastereoselektive Allylierung	114
3.3.1.1 Präparative Ergebnisse	115
3.3.1.2 Analytik	116
3.3.1.2.1 IR-Spektroskopie	116
3.3.1.2.2 NMR-Spektroskopie	116
3.3.1.2.3 Massenspektrometrie	118
3.3.1.3 Zusammenfassung und Diskussion	119
3.4 Versuche zur ringöffnenden Aminolyse mit Adenin, mit dem Fernziel der Darstellung von funktionalisierten L-Iminopyranosylidenen	119
3.4.1 Einleitung	119

3.4.2	Präparative Ergebnisse	123
3.4.3	Zusammenfassung und Diskussion	124
3.5	Untersuchungen zur Darstellung und Folgechemie von [μ-(Tetrahydrofuran-1,4-bisyliden)bis(pentacarbonyl-chrom(0))]	125
3.5.1	Einleitung	125
3.5.2	Präparative Ergebnisse	127
3.5.3	Analytik	129
3.5.3.1	IR-Spektroskopie	129
3.5.3.2	NMR-Spektroskopie	130
3.5.4	Zusammenfassung und Diskussion	134
4	Zusammenfassung und Ausblick	138
5	Summary and Outlook	146
6	Experimenteller Teil	154
6.1	Vorbemerkungen	154
6.1.1	Allgemeine Arbeitstechniken	154
6.1.2	Chromatographische Verfahren	155
6.1.2.1	Säulenchromatographie	155
6.1.2.2	Dünnschichtchromatographie	155
6.1.3	Analytische Verfahren	156
6.1.3.1	IR-Spektroskopie	156
6.1.3.2	NMR-Spektroskopie	156
6.1.3.3	Massenspektrometrie	157
6.1.4	Verwendete Substanzen	157
6.1.5	Darstellung literaturbekannter Verbindungen	158
6.1.5.1	Darstellung der per-silylierten (TBDMS & TIPS) geschützte Glycale (1)-(4) und (1a)	158
6.1.5.2	Darstellung literaturbekannter Stannane	160
6.1.5.2.1	2,5-Bis(tri-n-Butylstannyl)furan (29)	160
6.1.5.3	Darstellung literaturbekannter Chromcarbenkomplexe	160
6.1.5.3.1	Pentacarbonyl(2-oxacyclohexyliden)chrom(0) (14)	160
6.1.6	Deprotonierungsversuche mit Hexamethyldisilazanbasen (MHMDS; M = Na, K)	161
6.1.6.1	Deprotonierungsversuche mit Natriumhexamethyldisilazan „NaHMDS“ an 1,5-Anhydro-3,4,6-tri-O-triisopropylsilyl-2-desoxy-D-arabino-hex-1-enitol (1a)	161
6.1.6.1.1	1,5-Anhydro-2-desoxy-3,4,6-tri-O-triisopropylsilyl-1-(tri-n-butylstannyl)-D-arabino-hex-1-enitol (6a)	161
6.1.6.1.2	Pentacarbonyl(2-desoxy-3,4,6-tri-O-triisopropylsilyl-D-glucosyliden)chrom(0) (10b)	162

6.1.6.2	Deprotonierungsversuche mit Kaliumhexamethyldisilazan „KHMDS“ an 1,5-Anhydro-3,4,6-tri-O-tert.-butyldimethylsilyl-2-desoxy-D-arabino-hex-1-enitol (1)	163
6.1.6.2.1	1,5-Anhydro-3,4,6-tri-O-tert.-butyldimethylsilyl-1-(tri-n-butyl)stannyl-2-desoxy-D-arabino-hex-1-enitol (6)	163
6.1.7	Darstellung der stannylierten <i>per</i> -TBDMS geschützten Glycale (6)-(8)	164
6.1.7.1	1,5-Anhydro-3,4,6-tri-O-tert.-butyldimethylsilyl-1-(tri-n-butyl)stannyl-2-desoxy-D-arabino-hex-1-enitol (6)	165
6.1.7.2	1,5-Anhydro-3,4,6-tri-O-tert.-butyldimethylsilyl-1-(tri-n-butyl)stannyl-2-desoxy-D-lyxo-hex-1-enitol (7)	167
6.1.7.3	1,5-Anhydro-3,4,6-tri-O-tert.-butyldimethylsilyl-1-(tri-n-butyl)stannyl-2-desoxy-D-ribo-hex-1-enitol (8)	170
6.1.8	Darstellung der Pentacarbonylchrom-funktionalisierten 2-Desoxy-pyranosylidenkomplexe (10)-(12).	172
6.1.8.1	Pentacarbonyl(3,4,6-tri-O-(tert.-butyldimethylsilyl)-2-desoxy-D-glucosyliden)-chrom(0) (10)	173
6.1.8.2	Pentacarbonyl(3,4,6-tri-O-(tert.-butyldimethylsilyl)-2-desoxy-D-galactosyliden)-chrom(0) (11)	175
6.1.8.3	Pentacarbonyl(3,4,6-tri-O-(tert.-butyldimethylsilyl)-2-desoxy-D-allosyliden)-chrom(0) (12)	178
6.1.9	Darstellung der endocyclisch α,β -ungesättigten Pentacarbonylchrom-funktionalisierten 2-Desoxy-pyrano-sylidenkomplexe (15), (16)	180
6.1.9.1	Pentacarbonyl[4,6-O-(tert.-butyldimethylsilyl)-2,3-didesoxy-D-erythro-hex-2-enopyranosyliden]chrom(0) (15)	180
6.1.9.2	Pentacarbonyl[4,6-O-(tert.-butyldimethylsilyl)-2,3-didesoxy-D-threo-hex-2-enopyranosyliden]chrom(0) (16)	182
6.1.10	Darstellung der exocyclisch α,β -ungesättigten Pentacarbonylchrom-funktionalisierten 2-Desoxy-pyranosylidenkomplexe (17), (18)	184
6.1.10.1	Pentacarbonyl(3,4,6-tri-O-(tert.-butyldimethylsilyl)-2-desoxy-2-methylen-D-glucopyranosyliden)chrom(0) (17)	184
6.1.10.2	Pentacarbonyl(3,4,6-tri-O-(tert.-butyldimethylsilyl)-2-desoxy-2-methylen-D-galactopyranosyliden)chrom(0) (18)	186
6.1.11	Untersuchungen zur Diastereoselektivität der Allylierung an Vinylchromat (10a)	188
6.1.11.1	Pentacarbonyl(2-allyl-2-desoxy-3,4,6-tert.-butyldimethylsilyl-D-mannosyliden)chrom(0)(21a) und Pentacarbonyl(2-allyl-2-desoxy-3,4,6-tert.-butyldimethylsilyl-D-glucosyliden)chrom(0)(21b)	188
6.1.12	Versuche zur Aminolyse mit Adenin an den Carbenkomplexen (10), (11) und (14)	192
6.1.12.1	(E/Z)-Pentacarbonyl[1-adenino-3,4,6-tri-O-(tert.-butyl-dimethylsilyl)-1,2-didesoxy-D-arabino-hexitol-1-yliden]chrom(0) (23)	192
6.1.12.2	(E/Z)-Pentacarbonyl[1-adenino-3,4,6-tri-O-(tert.-butyl-dimethylsilyl)-1,2-didesoxy-D-lyxo-hexitol-1-yliden]chrom(0) (24)	193
6.1.12.3	Pentacarbonyl(1-adenino-5-hydroxy-pentyl)chrom(0) (25)	194

6.1.13	Darstellung und weitere Funktionalisierung von [μ -(Tetrahydrofuran-1,4-bisyliden)bis(pentacarbonyl-chrom(0))] (30)	195
6.1.13.1	[μ -(Tetrahydrofuran-1,4-bisyliden)bis(pentacarbonyl-chrom(0))] (30)	195
6.1.13.2	Dilithium[μ -(Tetrahydrofuran-1,4-bisyliden)bis(pentacarbonyl-chrom(0))] (30a)	196
6.1.13.3	[μ -(2,3-Di-methylentetrahydrofuran-1,4-bisyliden)-bis(pentacarbonylchrom(0))] (32)	197
6.1.13.4	[μ -(2,3-Di-styryltetrahydrofuran-1,4-bisyliden)-bis(pentacarbonylchrom(0))] (34)	198
7	Anhang	200
7.1	Röntgenstrukturanalysen	200
7.1.1	Pentacarbonyl(3,4,6-tri-O-(tert.-butyl-dimethylsilyl)-2-desoxy-D-glucosyliden)chrom(0) (10)	200
7.2	Ausgewählte NMR-Spektren	215
7.2.1	1,5-Anhydro-3,4,6-tri-O-tert.-butyldimethylsilyl-1-(tri-n-butyl)stannyl-2-desoxy-D-arabino-hex-1-enitol (6)	215
7.2.1.1	$^1\text{H-NMR}$, 400 MHz, C_6D_6	215
7.2.1.2	$^{13}\text{C-NMR}$, 75 MHz, C_6D_6	216
7.2.1.3	DEPT 135, 75 MHz, C_6D_6	216
7.2.2	1,5-Anhydro-3,4,6-tri-O-tert.-butyldimethylsilyl-1-(tri-n-butyl)stannyl-2-desoxy-D-lyxo-hex-1-enitol (7)	217
7.2.2.1	$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, Aceton- D_6	217
7.2.2.2	$^{13}\text{C-NMR}$, 75 MHz, Aceton- D_6	218
7.2.2.3	DEPT 135, 75 MHz, Aceton- D_6	218
7.2.3	1,5-Anhydro-3,4,6-tri-O-tert.-butyldimethylsilyl-1-(tri-n-butyl)stannyl-2-desoxy-D-ribo-hex-1-enitol (8)	219
7.2.3.1	$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, C_6D_6	219
7.2.3.2	$^{13}\text{C-NMR}$, 75 MHz, C_6D_6	220
7.2.3.3	DEPT 135, 75 MHz, C_6D_6	220
7.2.4	Pentacarbonyl(3,4,6-tri-O-(tert.-butyldimethylsilyl)-2-desoxy-D-glucosyliden)-chrom(0) (10)	221
7.2.4.1	$^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, Aceton- D_6	221
7.2.4.2	$^{13}\text{C-NMR}$, 125 MHz, C_6D_6	222
7.2.4.3	DEPT 135, 125 MHz, C_6D_6	222
7.2.5	Pentacarbonyl(3,4,6-tri-O-(tert.-butyldimethylsilyl)-2-desoxy-D-galactosyliden)-chrom(0) (11)	223
7.2.5.1	$^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, Aceton- D_6	223
7.2.5.2	$^{13}\text{C-NMR}$, 125 MHz, Aceton- D_6	224
7.2.5.3	DEPT 135, 125 MHz, Aceton- D_6	224
7.2.6	Pentacarbonyl(3,4,6-tri-O-(tert.-butyldimethylsilyl)-2-desoxy-D-allosyliden)-chrom(0) (12)	225

7.2.6.1	$^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, CDCl_3 _____	225
7.2.6.2	$^{13}\text{C-NMR}$, 125 MHz, CDCl_3 _____	226
7.2.6.3	DEPT 135, 125 MHz, CDCl_3 _____	226
7.2.7	Pentacarbonyl[4,6-O-(tert.-butyldimethylsilyl)-2,3-dideoxy-D-erythro-hex-2-enopyranosyliden]chrom(0) (15) _____	227
7.2.7.1	$^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, C_6D_6 _____	227
7.2.7.2	$^{13}\text{C-NMR}$, 125 MHz, C_6D_6 _____	228
7.2.7.3	DEPT 135, 125 MHz, C_6D_6 _____	228
7.2.8	Pentacarbonyl(3,4,6-tri-O-(tert.-butyldimethylsilyl)-2-desoxy-2-methylen-D-glucopyranosyliden)chrom(0) (17) _____	229
7.2.8.1	$^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, C_6D_6 _____	229
7.2.8.2	$^{13}\text{C-NMR}$, 125 MHz, C_6D_6 _____	230
7.2.8.3	DEPT 135, 125 MHz, C_6D_6 _____	230
7.2.9	Pentacarbonyl(2-allyl-2-desoxy-3,4,6-tert.-butyldimethylsilyl-D-mannosyliden)chrom(0)(21a) _____	231
7.2.9.1	$^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, C_6D_6 _____	231
7.2.9.2	$^{13}\text{C-NMR}$, 125 MHz, C_6D_6 _____	232
7.2.9.3	DEPT 135, 125 MHz, C_6D_6 _____	232
7.3	Verzeichnis der nummerierten Verbindungen _____	233
7.4	Liste der verwendeten Abkürzungen _____	237
7.5	Publikationsliste _____	239
7.5.1	Posterbeiträge _____	239
7.5.2	Publikationen _____	240
7.6	Curriculum vitae _____	241
7.7	Abbildungverzeichnis _____	243
7.8	Tabellenverzeichnis _____	249

1 Einleitung

1 Einleitung

Zwei wichtige Aspekte bestimmen die Entwicklung der Organischen Chemie in unserer Zeit. Auf der einen Seite erfolgt eine immer umfassendere und ausgeprägtere Spezialisierung in den vielfältigen Teildisziplinen wie der Naturstoff- und Totalsynthese,¹ der Supramolekularen,² der Metallorganischen³ oder der Kohlenhydratchemie.⁴ Auf der anderen Seite werden die Grenzen zwischen den Teildisziplinen unschärfer, da Ergebnisse und Methoden fachübergreifend zur Anwendung kommen.

Jüngstes Beispiel dieser Entwicklung ist die „Biometallorganische Chemie“,⁵ welche durch die organometallische Funktionalisierung biogener Moleküle geprägt ist. Das Einführen organometallischer Funktionen in Biomoleküle mag dabei auf zwei komplementäre Aspekte ausgerichtet sein.

Zum einen ist, von einem synthetischen Gesichtspunkt ausgehend, die vielfältige chirale Information der Biomoleküle interessant für die Entwicklung stereoselektiver (metall-)organischer Synthesen. Zugleich bieten metallorganische Methoden, aufgrund ihrer in den letzten Jahrzehnten erreichten einzigartigen Vielfältigkeit und großen Anwendungsbreite,⁶ zusätzliche attraktive Optionen für die Funktionalisierung und Derivatisierung von Naturstoffen. Zum anderen können die

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

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

³ Übersichten: a) P. Knochel (ed.) *Handbook of Functionalized Organometallics - Applications in Synthesis* Wiley-VCH Verlag Weinheim, **2005**; b) J.W. Herndon, *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, 249, 999; c) K.H. Dötz (ed.) *Metal Carbenes in Organic Synthesis, Top. Organomet. Chem. 13*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2004**; d) F. Zaragoza Dörwald, *Metal Carbenes in Organic Synthesis*, Wiley-VCH Verlag Weinheim, **1999**; e) L.S. Hegedus, *Organische Synthesen mit Übergangsmetallen*, Wiley-VCH Verlag Weinheim, **1995**; über Grundlagen der metallorganischen Chemie: f) C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometalchemie*, B.G. Teubner Stuttgart, **1993**.

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

⁵ a) K. Severin, R. Bergs, W. Beck, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1722; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 1634; (b) for a conference report, see: *Chem. Eng. News* **2002**, 80, 23.

⁶ Die große Bedeutung, die der metallorganischen Chemie in der heutigen Zeit zukommt, wurde durch die Verleihung der Nobelpreise für Chemie im Jahr **2001** an *W.S. Knowles*, *R. Noyori* und *K.B. Sharpless* für ihre Arbeiten zu enantioselektiver, übergangsvermittelter Katalyse und im Jahr **2005** an *Y. Chauvin*, *R.R. Schrock* und *R.H. Grubbs*, für ihre Arbeiten in der Metathese, eindrucksvoll unterstrichen.

metallorganischen Fragmente unkonventionelle Schutzgruppen darstellen und ermöglichen, aufgrund ihrer charakteristischen analytischen Eigenschaften zusätzlich das regioselektive Markieren von Biomolekülen.

Im Vordergrund des Interesses standen dabei zunächst Aminosäuren und Peptide. Nachdem sich zeigte, daß die Aminolysereaktion von Alkoxymetallcarbenkomplexen kompatibel mit Aminosäuren ist, wurden *Fischer*-Carbenkomplexe von *K. Weiss* zunächst als Schutzgruppen für Aminosäuren⁷ in der Peptidchemie vorgeschlagen. Über ein photochemisches Protokoll, welches gute Ausbeuten mit hoher Diastereoselektivität kombiniert, gelang *L. S. Hegedus* ein unkonventioneller Zugang zu Peptiden durch die Reaktion von *Fischer*-Aminocarbenkomplexe mit Aminosäureestern.⁸ Besondere Bedeutung besitzt dieses Protokoll für den Einbau von α -Alky- α -aminosäureestern in Peptide, welcher aufgrund sterischer Hinderung mit den konventionellen Methoden der Peptidsynthese nicht möglich ist.^{8c} Ein weiterer synthetischer Zugang zu Oligopeptiden wurde über Halbsandwichkomplexe eröffnet.⁹

Die Biometallorganische Chemie der Kohlenhydrate steht dahingegen erst am Anfang, was auf die vielen chiralen Zentren und die große Anzahl an funktionellen Gruppen dieser Substanzklasse zurückzuführen ist; galten Kohlenhydrate lange Zeit als zu komplex, um sie in stereoselektiven Synthesen einsetzen zu können. Nicht zuletzt hat die Entwicklung eines vertieften Verständnisses über die Kommunikationsprozesse auf zellulärer Ebene und der daraus resultierende große Bedarf an neuen, komplexen Verbindungen, die in solche Kommunikationsprozesse eingreifen können, und damit von potentiell therapeutischem Interesse sind, die Kohlenhydrate erneut in den Fokus des Interesses gerückt. Als eine der

⁷ a) K. Weiß, E.O. Fischer, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1868, b) K. Weiß, E.O. Fischer, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 1277; für einen aktuelleren Überblick zu diesem Thema: c) K. Severin, R. Bergs, W. Beck, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1722; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1634.

⁸ (a) C. Dubuisson, Y. Fukumoto, L.S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3697; (b) J.R. Miller, S.R. Pulley, L.S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5602; (c) for a recent review of photo-induced reactions of metal carbenes with amino acids and peptides, see: L.S. Hegedus in K.H. Dötz (ed.) *Metal Carbenes in Organic Synthesis, Top. Organomet. Chem.* *13*, 157, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2004**.

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

Verbindungsklassen im Zentrum einer neuen chemischen Disziplin, der *Glycoscience*,¹⁰ stellen die Kohlenhydrate auch für die Biometallorganische Chemie eine große Herausforderung dar. Gilt es den hohen Anforderungen an die Synthesemethodik durch Weiterentwicklung und Verfeinerung metallorganischer Synthesemethoden gerecht zu werden. Das Forschungsgebiet metallorganisch funktionalisierter Kohlenhydrate weist daher ein großes Entwicklungspotential auf.

¹⁰ A.E. Stütz (ed) *Glycoscience, Top. Curr. Chem. 215*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2001**.

2 Allgemeiner Teil

2 Allgemeiner Teil

2.1 Übergangsmetall-Carbenkomplexe – Eigenschaften und Klassifizierung

Carbene ($:\text{CR}_2$) sind formal zweibindige Kohlenstoffatome, die sich aufgrund ihres Elektronensextetts durch eine hohe Reaktivität auszeichnen und in organischen Reaktionen häufig nur als kurzlebige Zwischenstufe beobachtet werden.

Eine Möglichkeit zur Stabilisierung des reaktiven Carbenkohlenstoffes findet sich in der Koordinationssphäre von Metallen. In diesen Metall-Carbenkomplexen¹¹ wird, ausgehend von Metallcarbonylen, formal ein Carbonylligand durch ein Carben ($:\text{CR}_2$) ersetzt. Diese Verbindungen mit einer formalen Kohlenstoff-Metall Doppelbindung, nehmen innerhalb der Organometallchemie einen besonderen Stellenwert ein.³ Die Vielfalt der Metalle und die Möglichkeit jedes Metall durch Variation seiner Coligandensphäre sowohl elektronisch wie auch sterisch zu manipulieren, bietet schier unendliche Möglichkeiten für die Gestaltung selektiver Stoffumsetzungen. Ist das Carbenkohlenstoffatom in diesen Komplexen durch kein Heteroatom stabilisiert, spricht man im engeren Sinne von Metall-Alkyliden-Komplexen.¹²

Die Übergangsmetall-Carbenkomplexe werden hinsichtlich ihrer Reaktivität in zwei Klassen aufgeteilt, welche nach ihren Entdeckern als *Fischer-Carbenkomplexe*¹³ und *Schrock-Carbenkomplexe*¹⁴ bezeichnet werden (Abb. 2-1).

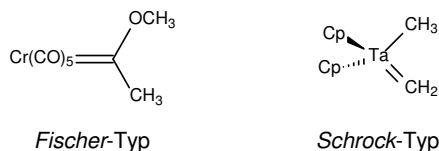


Abb. 2-1: Beispiele für Fischer- und Schrock-Carbenkomplexe

¹¹ E.O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 580.

¹² *Metall-Alkyliden-Komplexe* ist die von der IUPAC empfohlene Bezeichnung, da der Begriff *Carben* dem freien Molekül $:\text{CR}_2$ vorbehalten bleiben soll. In dieser Arbeit wird jedoch, der Verständlichkeit halber, stattdessen der weitaus geläufigere Begriff der Metall-Carbenkomplexe verwendet.

¹³ E.O. Fischer, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 651.

¹⁴ R.R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 98.

Die im Vergleich wesentlich reaktiveren¹⁵ *Schrock*-Carbenkomplexe¹⁶ charakterisieren sich vor allem durch „frühe“ Übergangsmetalle der 3., 4. und 5. Nebengruppe des Periodensystems in hohen Oxidationsstufen. Das Carbenkohlenstoffatom dieser Komplexe ist nicht π -Donor-stabilisiert, während die Liganden des Metallatoms über einen π -Donor-Charakter verfügen. Dies führt zu einer ausgeprägten π -Rückbindung aus einem besetzten d-Orbital passender Symmetrie des Metallatoms, in das unbesetzte 2p-Orbital des Carbenkohlenstoffatoms, aus der eine außerordentlich starke Metall-Carbenbindung und ein nucleophiles Carbenkohlenstoffatom resultieren.¹⁷

Die *Fischer*-Carbenkomplexe¹⁸ sind dahingegen durch die „späten“ Übergangsmetalle der 6., 7. und 8. Nebengruppe in niedriger Oxidationsstufe charakterisiert, deren Liganden über einen ausgeprägten π -Akzeptorcharakter verfügen (meist Carbonyle und Phosphane). Das Carbenkohlenstoffatom dieser Komplexe ist häufig durch ein Heteroatom π -Donor-stabilisiert. Die π -Rückbindung durch freie M(d)-Elektronen des Metalls fällt, im Vergleich zu den vorher erwähnten *Schrock*-Carbenkomplexen gering aus. Es resultieren relativ inerte Heterocarbenkomplexe, deren elektrophiles Carbenkohlenstoffatom mit einer Vielzahl von Nucleophilen (z.B. Amine und Lithiumalkyle) zu neuen Carbenkomplexen reagieren kann. Zusätzlich zeichnet sich eine am

¹⁵ a) I. Göttker-Schnetmann, R. Aumann, K. Bergander, *Organometallics* **2002**, *20*, 3574; b) I. Göttker-Schnetmann, R. Aumann, *Organometallics* **2001**, *20*, 346; c) R. Aumann, I. Göttker-Schnetmann, R. Fröhlich, O. Meyer, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *2*, 2545.

¹⁶ Übersichten: a) R.H. Grubbs, S.H. Pine in L.A. Paquette, B.M. Trost, I. Fleming, (ed.), *Comprehensive Organic Synthesis*, *5*, 1115, Pergamon Press Oxford, **1991**; b) J. Feldman, R.R. Schrock, *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, *39*, 1; c) R.R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158.

¹⁷ Eine anschauliche Erklärung der unterschiedlichen Reaktivitäten von *Fischer*- bzw. *Schrock*-Carbenkomplexen, unter Berücksichtigung der Grenzorbital-Theorie, findet sich in Lit.^{3d}

¹⁸ Übersichten: a) K.H. Dötz, A. Koch, M. Werner in P. Knochel (ed.) *Handbook of Functionalized Organometallics - Applications in Synthesis*, 451, Wiley-VCH Verlag Weinheim, **2005**; b) J. Barluenga, J. Santamaría, M. Thomás, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2259; c) K.H. Dötz, H.C. Jahr in G. Bertrand (ed.) *Carbene Chemistry – From fleeting intermediates to powerful reagents*, 231, FontisMedia Lausanne, Marcel Dekker New York **2002**; d) J. Barluenga, *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 1317; e) A. de Meijere, H. Schirmer, M. Duetsch, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4124; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3964; f) M.A. Sierra, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3591; g) R. Aumann, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *17*; h) J. Barluenga, F.J. Fañanás, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4597; i) J.W. Herndon, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1257.

Carbenkohlenstoffatom benachbarte Alkylgruppe durch ihre gesteigerte α -CH-Acidität aus.¹⁹

Diese eher historisch bedingte Klassifizierung, die jedoch nur zwei Grenzfälle beschreibt, welche besonders stabile Komplexe darstellen, wird der heutigen Situation nicht gerecht, da von nahezu jedem Übergangsmetall Carbenkomplexe bekannt sind. Zu einer allgemein gültigen Beschreibung der Reaktivitäts-Stabilitäts-Verhältnisse in den Komplexen gelangt man, wenn man die Bindungssituation zwischen dem Zentralmetall und dem Carbenkohlenstoffatom betrachtet, welche durch die σ -Akzeptor- und π -Donoreigenschaften des Zentralmetalls und der übrigen Liganden bestimmt wird.^{3d} Eine besondere Stabilisierung erfährt das Carbenkohlenstoffatom durch Metallfragmente mit guten σ -Akzeptor- und π -Donoreigenschaften. Überwiegt der π -Donor-Charakter des Metalls, resultiert daraus das nukleophile Carbenkohlenstoffatom der *Schrock*-Carbenkomplexe, während ein überwiegender σ -Akzeptor-Charakter des Metalls in einem elektrophilen Carbenkohlenstoffatom der *Fischer*-Carbenkomplexe resultiert (*Abb. 2-2*).

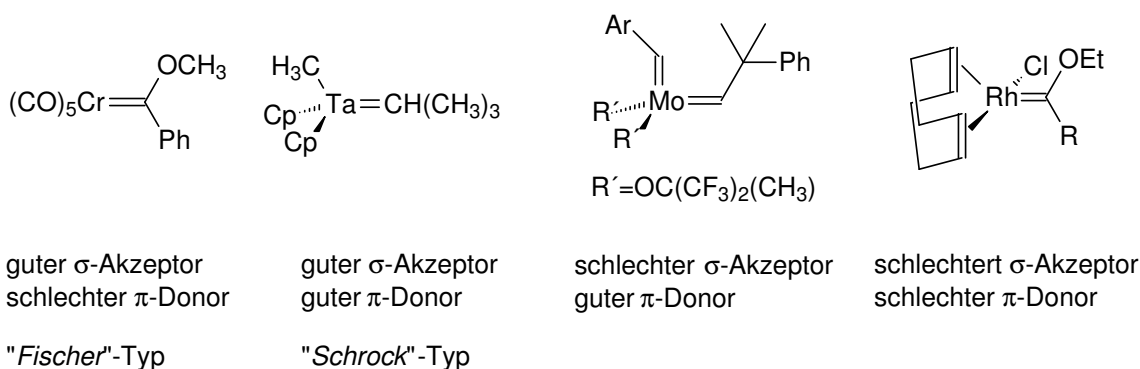


Abb. 2-2: Klassifizierung von Carbenkomplexen unter Berücksichtigung der Bindungssituation Metall-Carbenkohlenstoff^{3d}

In dem Maße, wie die σ -Akzeptoreigenschaft des Metallfragmentes abnimmt, wird der Metall-Carbenkomplex labiler, aber auch hochreaktiv. Anwendung finden

¹⁹ a) C.F. Bernasconi, W. Sun, *Organometallics* **1997**, *16*, 1926; b) C.P. Casey, W.R. Brunsvold, D.M. Scheck, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3059; c) C.P. Casey, W.R. Brunsvold, *J Organomet. Chem.* **1976**, *118*, 309; d) C.P. Casey, R.L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1230; e) C.P. Casey, R.A. Boggs, R.L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8947; f) C.G. Kreiter, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 390.

derartige Komplexe als katalytisch aktive Spezies in Cyclopropanierungs-²⁰ Insertions-²¹ und Metathesereaktionen.²²

Die Unterschiede im Reaktionsverhalten von *Schrock*- und *Fischer*-Carbenkomplexen lassen sich am anschaulichsten unter Zuhilfenahme des, von *R. Hoffmann* geprägten *Isolobalkonzepts*²³ erläutern. Nach der *Extended-Hückel-Methode*²⁴ berechnete *Hoffmann* die Bindungseigenschaften der Metallcluster ML_n und verglich diese mit den Gerüstbausteinen CH_m . Als isolobal werden zwei Fragmente bezeichnet, wenn sie Ähnlichkeiten in der Anzahl, den Symmetrieeigenschaften, der Gestalt und der Energie der Grenzorbitale, sowie in der Anzahl der Elektronen in diesen Grenzorbitalen aufweisen (*Abb. 2-3*).

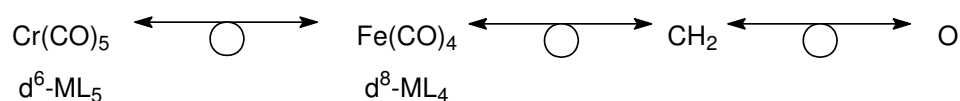


Abb. 2-3: Beispiel für Isolobalanalogie

Die *Schrock*-Carbenkomplexe sind mit ihrem nucleophilen Kohlenstoffatom isolobal zu den Yliden und ähneln in ihrem Reaktionsverhalten daher den *Wittig*-Reagenzien.²⁵ Dies findet z.B. in Form des *Tebbe*-Reagenzes²⁶ bei der

²⁰ a) K.C. Nicolaou, M.H.D. Postema, N.D. Miller, G. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *36*, 2821; b) M.P. Doyle, M.N. Protopopova, *Tetrahedron* **1998** *54*, 7919.

²¹ a) H.M.L. Davies, E.G. Antoulinakis, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 47; b) M.P. Doyle, D.C. Forbes, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 911; c) G.A. Sulikowski, K.L. Cha, M.M. Sulikowski, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 3145.

²² aktuelle Übersichten: a) B. Schmidt, J. Hermanns, in K.H. Dötz (ed.) *Metal Carbenes in Organic Synthesis, Top. Organomet. Chem.* *13*, 223, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2004**; b) S.J. Connon, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1944; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 1990; c) R.R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4740; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 4592; d) R.H. Grubbs (ed.), *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH Verlag Weinheim, **2003**; e) R.R. Schrock, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 145; f) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012; g) A. Fürstner (ed.), *Alkene Metathesis in Organic Synthesis, Top. Organomet. Chem.*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1998**.

²³ a) F.G.A. Stone, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 89; b) R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711; c) R. Hoffmann, *Science*, **1981**, *211*, 995.

²⁴ M.H. Wangbo, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *100*, 6093; b) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397.

²⁵ G. Wittig, G. Geißler, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *44*, 580.

sanften Methylenierung von Estern Anwendung, zu der klassische *Wittig-Reagenzien* nicht fähig sind. Als Methylen-transfer-Reagenz wird bei dieser Reaktion der *Schrock*-Carbenkomplex $\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2$ gebildet.

Die Fähigkeit einiger *Schrock*-Carbenkomplexe, Metathesereaktionen ungesättigter Substrate zu vermitteln, erlaubte die Entwicklung einer Vielzahl unterschiedlicher Metatheseprotokolle, unter anderem der „*cross-metathesis*“ (CM),^{22b} der „*acyclic diene metathesis*“ (ADMET) Polymerisation, der „*ring-closing metathesis*“ (RCM) und der „*ring-opening metathesis polymerisation*“ (ROMP).²²

Die *Fischer*-Carbenkomplexe sind Isolobal-Analoga zu den Carboxyl(Carbonyl)-Verbindungen. In Abhängigkeit des, das Carbenzentrum stabilisierenden, Heteroatoms können sie als Analoga von Carbonsäureestern, Thioestern oder Amiden aufgefaßt werden. Typische Merkmale dieser Analogie zu den Estern sind die bereits erwähnte α -CH-Acidität und die per Addition / Eliminierung verlaufenden nucleophilen Substitutionen am Carbenkohlenstoffatom durch primäre und sekundäre Amine,²⁷ Thiole,²⁸ Alkohole²⁸ und Aryllithiumverbindungen.²⁹ In α,β -ungesättigten Carbenkomplexen erfährt die Doppelbindung eine ähnliche Aktivierung, wie dies für α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen der Fall ist. Derartige *Fischer*-Carbenkomplexe gehen daher das gleiche Spektrum an Reaktionen ein, unter anderem Aldolkondensationen,³⁰ *Michael*-Additionen³¹ oder *Diels-Alder*-Reaktionen.³²

²⁶ F.N. Tebbe, G.W. Parshall, G.S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611.

²⁷ a) K.H. Dötz, E. Gomes da Silva, *Synthesis* **2003**, *12*, 1787; b) C. Jäkel, K. H. Dötz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1107; c) K.H. Dötz, D.B. Grotjahn, *Synlett*, **1991**, *6*, 381; 43; d) K.H. Dötz, T. Schäfer, K. Harms, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 176; e) E.O. Fischer, M. Leupold, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 599; f) U. Klabunde, E.O. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7141.

²⁸ E.O. Fischer, M. Leupold, C.G. Kreiter, J. Müller, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 150.

²⁹ a) E.O. Fischer, W. Held, F.R. Kreißl, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 656; b) C.P. Casey, T.J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5833.

³⁰ a) K. Ulrich, V. Guerchais, K.H. Dötz, L. Topet, H. Le Bozec, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 725; b) H. Wang, W.D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9862; c) H. Wang, R.P. Hsung, W.D. Wulff, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1849.

³¹ a) J. Barluenga, J.M. Montserrat, J. Flórez, S. García-Granda, E. Martín, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1392; b) B.A. Anderson, W.D. Wulff, A. Rahm, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4602; für *Michael*-Additionen, in denen *Fischer*-Carbenkomplexe sowohl als

Neben dem vielfältigen Einsatz von *Schrock*- und *Fischer*-Carbenkomplexen in katalytischen Umsetzungen, beweisen gerade die *Fischer*-Carbenkomplexe ein reichhaltiges Synthesepotential in stöchiometrisch geführten Umsetzungen.^{3, 18} Bei diesen kann das Metall entweder nur als „*bulky spectator*“ fungieren, oder aktiv am Geschehen teilnehmen, was völlig neue Umsetzungen ermöglicht, die so in der klassischen organischen Chemie nicht durchführbar sind.

Komplexe der Metalle der 6. Nebengruppe des Periodensystems, allen voran die des Chroms, zeichnen sich hier durch ein faszinierendes Synthesepotential aus. Um dieses Synthesepotential nutzbar zu machen, bedarf es jedoch effektiver Wege zur Darstellung der Carbenkomplexe. Dies ist eine Aufgabe, die auch heute noch Gegenstand aktueller Forschung ist.

2.2 *Fischer*-Carbenkomplexe

2.2.1 Darstellung von *Fischer*-Carbenkomplexen mit Metallen der 6. Nebengruppe

Fischer und *Maasböl* gelang bereits 1964 die gezielte Synthese und Charakterisierung von Alkoxy-carbenkomplexen.¹¹ In der *Fischer*-Route, die einen schnellen und vielfältigen Zugang zu acyclischen Carbenkomplexen darstellt, wird durch den nucleophilen Angriff äquimolarer Mengen von Alkyl- oder Aryllithiumreagenzien auf Hexacarbonylchrom(0) $\text{Cr}(\text{CO})_6$, oder andere Hexacarbonyle der 6. Nebengruppe, zunächst ein Acylmetallat generiert. Dieses wird nachfolgend in einer O-Alkylierungsreaktion mit harten Alkylierungsreagenzien³³ wie

Akzeptoren wie auch als Donoren agieren siehe: c) C. Atalay, *Dissertation*, Universität Bonn, **2004**; d) K.H. Dötz, C. Atalay, Publikation in Vorbereitung.

³² a) D. Möhring, *Dissertation*, Universität Bonn, in Vorbereitung; b) D. Möhring, M. Nieger, B. Lewall, K.H. Dötz, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *12*, 2620; c) K.H. Dötz, D. Paetsch, H. Le Bozec, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *589*, 11; d) O. Neus, *Dissertation*, Universität Bonn, **1997**; e) K.H. Dötz, D. Böttcher, M. Jendro, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *222*, 291; f) B.A. Anderson, W.D. Wulff, T.S. Powers, S. Tribitt, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10784.

³³ R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.

z.B. Alkylfluorsulfonaten oder Trialkyloxonium-tetrafluoroboraten (z.B. Meerweinsalz),³⁴ zu den entsprechenden Alkoxy-carbenkomplexen umgesetzt, welche leicht mit Nucleophilen, wie z.B. Aminen, Thiolen oder Lithiumarylen unter Austausch der Alkoxyfunktion zu Amino-, Thio-^{27d} oder Diarylcarbenkomplexen reagieren (Abb. 2-4).³⁵

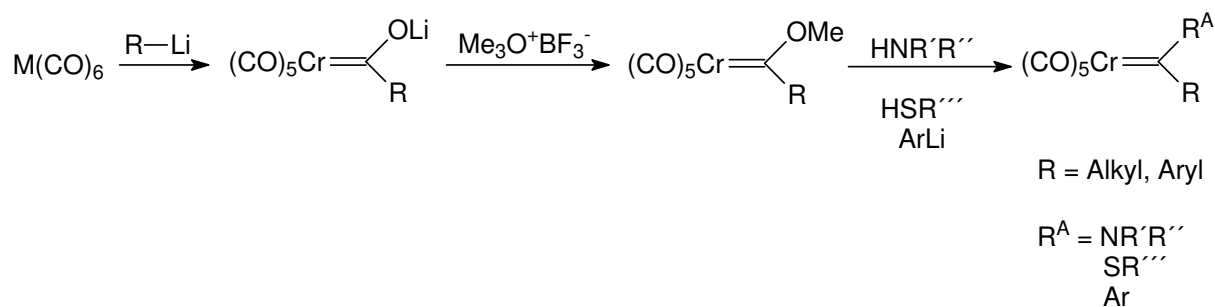


Abb. 2-4: Fischer-Route

Der nucleophile Angriff auf eine Carbonylfunktion des Hexacarbonylchroms(0), als erster Reaktionsschritt in der *Fischer-Route*, steht im Einklang mit quantenmechanischen Untersuchungen. Diese zeigen, daß das Carbonylkohlenstoffatom im, am Metall koordinierten, Kohlenmonoxid (CO) stärker polarisiert sein sollte als im freien CO.

Eine Variante der *Fischer-Route* verwendet Tetramethylammoniumbromid anstelle eines Alkylierungsreagenzes und gelangt auf diese Weise zu luftstabilen und somit lagerfähigen Ammoniumsalzen, welche durch Reaktion mit Acetyl-bromid oder Pivaloylchlorid in hochreaktiven Acyloxy-carbenkomplexen überführt werden können.³⁶ Somit bietet sich unter milden Bedingungen, durch Alkohololyse des Acyloxy-carbenkomplexes, eine einfache Methode zur Manipulation des Alkoxyseitenarms in *Fischer-Carbenkomplexen*. Wird die Alkohololyse dabei mit

³⁴ H. Meerwein, G.Hinz, P. Hoffmann, E. Kronig, *J. Prakt. Chem.* **1936**, 147, 257.

³⁵a) M.A. Schwindt, J.R. Miller, L.S. Hegedus, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 413, 143; b) M.A. Schwindt, T. Lejon, L.S. Hegedus, *Organometallics*, **1990**, 9, 2814.

³⁶ a) B.C. Söderberg, L.S. Hegedus, *Organometallics* **1990**, 9, 3113; b) E.O. Fischer, T. Selmayr, F.R. Kreißl, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 2947.

Zuckern, Terpenen oder chiralen Alkoholen durchgeführt, resultieren optisch aktive Carbenkomplexen³⁷ (Abb. 2-5).

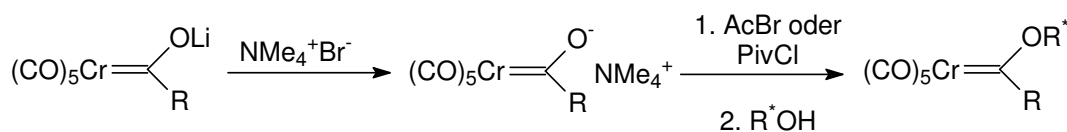


Abb. 2-5: Modifizierte Fischer-Route über stabile Ammoniumsalze

Mit der *Hegedus-Semmelhack-Route*³⁸ bietet sich ein weiterer Zugang zu *Fischer*-Carbenkomplexen, welcher die stark basischen Bedingungen der *Fischer-Route* vermeidet³⁹ und dadurch eine erweiterte Substituentenpalette hinsichtlich des späteren Carbenkomplexes zulässt (Abb. 2-6). Zusätzlich ermöglicht diese „Dianion-Route“ C-Glycosidierungen.⁴⁰

Ausgehend vom Hexacarbonylchrom(0) bzw. -wolfram(0) erhält man durch Reduktion mit elementarem Kalium, Kaliumnaphtalid oder C₈K ein ligandenstabilisiertes Dianion. Die Umsetzung dieses Dikalium-pentacarbonylmetallats(-II) mit Carbonsäurechloriden^{38b, d} und anschließender, der *Fischer-Route* analogen, Alkylierung des intermediären Acylmetallates, liefert entsprechende Alkoxy-carbenkomplexe.

³⁷ a) E. Janes, K.H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 622, 251; b) K.H. Dötz, C. Stinner, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 1751; c) J. Barluenga, J.M. Montserrat, J. Flórez, S. García-Granda, E. Martín, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 236; d) J. Barluenga, J.M. Montserrat, J. Flórez, S. García-Granda, E. Martín, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1392.

³⁸ a) M. A. Schwindt, J. R. Miller, L.S. Hegedus, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 413, 143; b) M.A. Schwindt, T. Lejon, L.S. Hegedus, *Organometallics* **1990**, 9, 2814; c) R. Imwinkelried, L.S. Hegedus, *Organometallics*, **1988**, 7, 702; d) M.F. Semmelhack, G.R. Lee, *Organometallics* **1987**, 6, 1839; e) C.W. Rees, E. von Angerer, *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.* **1972**, 420; f) K. Öfele, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 1032.

³⁹ Die Basizität der Carbonylmetallatdianionen darf dabei nicht unterschätzt werden. Hierzu siehe auch: K.H. Dötz, M. Klumpe, M. Nieger, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 691.

⁴⁰ a) G. Bühler, M.C. Feiters, R.J.M. Nolte, K.H. Dötz, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2599; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2494; b) K.H. Dötz, M. Klumpe, M. Nieger, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 691; c) R. Ehlenz, M. Nieger, K. Airola, K.H. Dötz, *J. Carbohydr. Chem.* **1997**, 16, 1305; d) K.H. Dötz, W.-C. Haase, M. Klumpe, M. Nieger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1217; e) K.H. Dötz, R. Ehlenz, W. Straub, J.C. Weber, K. Airola, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 91, 548; f) K.H. Dötz, W. Straub, R. Ehlenz, K. Peseke, R. Meisel, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2023, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1856.

Säureamide werden von dem Dianion nucleophil am Amid-Kohlenstoffatom angegriffen^{38a} und liefern nach erfolgter Desoxygenierung mit Trimethylsilylchlorid als Oxophil Aminocarbenkomplexe.

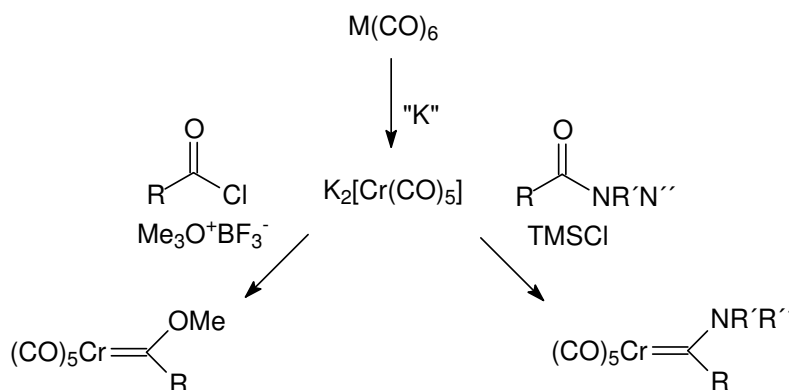


Abb. 2-6: Hegedus-Semmelhack-Route zur Synthese von Fischer-Carbenkomplexen

Der große Vorteil der *Hegedus-Semmelhack-Route* gegenüber der *Fischer-Route* liegt zum einen in der Tatsache, daß der Carbenligand in einem Schritt eingeführt wird und somit cyclische und Wasserstoff substituierte Carbenkomplexe einfach erhältlich sind (*Abb. 2-7*) und zum anderen in der Akzeptanz von Substituenten, die mit dem Einsatz von Lithierungsreagenzien RLi inkompatibel sind.

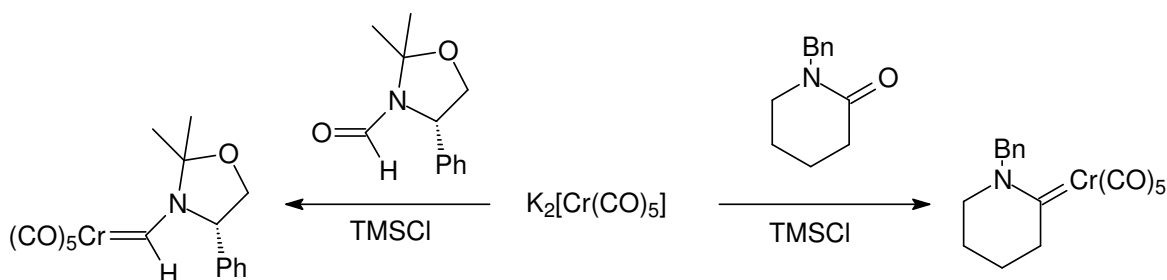


Abb. 2-7: Vorteile der Hegedus-Semmelhack-Route

Zur Synthese cyclischer Alkoxy-carbenkomplexe ist mittlerweile eine Vielzahl spezieller Methoden bekannt. Nachdem es *Casey et al* bereits sehr früh gelang, Furanosylidenkomplexe durch Reaktion eines α -deprotonierten Chromcarbenkomplexes mit Epoxiden darzustellen,⁴¹ erlauben heute milde

⁴¹ a) C.P. Casey, W.R. Brunsvold, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 102, 175; b) C.P. Casey, R.L. Anderson, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 73, C28.

Methoden zur Darstellung cyclischer Alkoxy-carbenkomplexe das Einführen von hochfunktionalisierten Liganden. So verlaufen die stöchiometrische Metathese von *exo*-Enolethern mit Pentacarbonyl(diphenylcarben)chrom(0),⁴² die Ringschluß-Metathese von acyclischen Vorläufern⁴³ und die Cyclisierung von Alkinolen am Metalltemplat⁴⁴ unter nicht-basischen Bedingungen bei Raumtemperatur (Abb. 2-8).

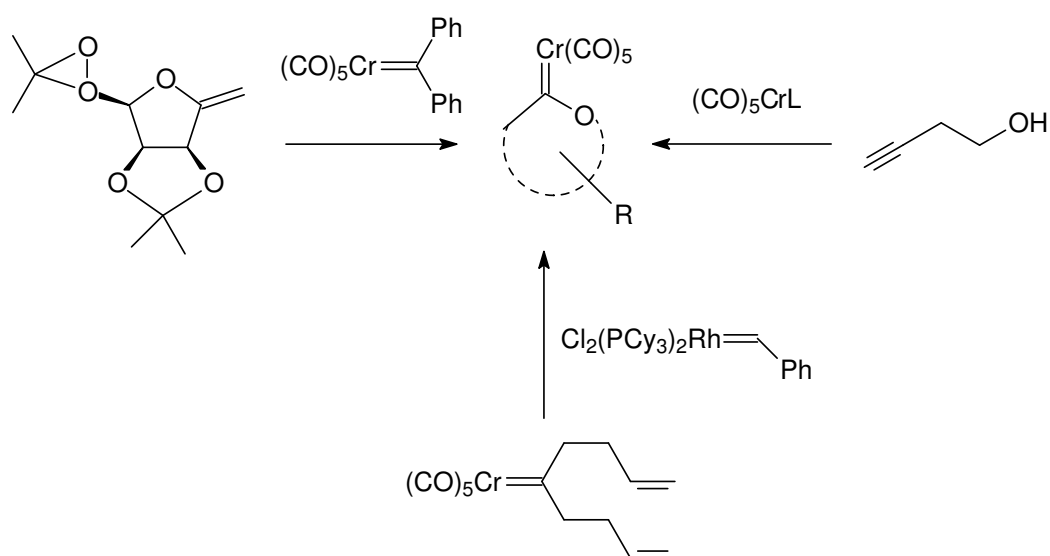


Abb. 2-8: Synthese cyclischer Fischer-Carbenkomplexe

2.2.2 Reaktivitäten von Fischer-Carbenkomplexen

Der starke Elektronenzug des Zentralmetalls einerseits und andererseits die Tatsache, daß Carbenkohlenstoffatome, im Vergleich zu den Carbonylgruppen, bessere σ -Donoren und/oder schlechtere π -Akzeptoren sind, resultieren in einem ausgeprägten elektrophilen Charakter des Carbenkohlenstoffatoms. Dieser steht im

⁴² a) W.-C. Haase, M. Nieger, K.H. Dötz, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2014, b) W.-C. Haase, *Dissertation*, Universität Bonn, **1999**; c) K.H. Dötz, W.-C. Haase, M. Klumpe, M. Nieger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1217.

⁴³ a) J. Sültemeyer, K.H. Dötz, H. Hupfer, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 26; b) J. Sültemeyer, *Dissertation*, Universität Bonn, **2000**.

⁴⁴ a) B. Weyershausen, K.H. Dötz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1057; b) E. Fritsch, T. Kerscher, K. Pollborn, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *460*, C25; c) K.H. Dötz, W. Sturm, *Organometallics*, **1987**, *6*, 1424; d) A. Parlier, H. Rudler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 514.

Einklang mit der signifikanten Tieffeldverschiebung der Carbenkohlenstoffatome aus *Fischer*-Carbenkomplexen, die sich im ^{13}C -NMR-Spektrum bei chemischen Verschiebungen von $\delta=310$ ppm bis $\delta=400$ ppm finden. Ein Bereich, der auch für nicht donor-stabilisierte Carbeniumionen typisch ist (z.B. $\text{Me}_3\text{C}^+ = 330$ ppm).⁴⁵ Aufgrund der großen Stabilisierung, die das Carbenkohlenstoffatom durch das Metallfragment erfährt, wurden bis heute in Reaktionen von *Fischer*-Carbenkomplexen keine freien Carbene nachgewiesen. Durch die stärkere Anbindung des Carbenfragmentes an das Metall, beginnen die meisten C-C-verknüpfenden Reaktionen statt dessen mit einer Decarbonylierung.

Durch Ligandenaustausch, z.B. der Substitution von Carbonylliganden durch Phosphan- oder Cyanoliganden, kann sehr leicht eine Modifikation der elektronischen Situation am Zentralmetall erfolgen (ligand fine tuning), was einen direkten Einfluß auf den elektronenziehenden Charakter des Metalls und somit auch auf die Elektrophilie des Carbenkohlenstoffatoms hat (*Abb. 2-9 I*).

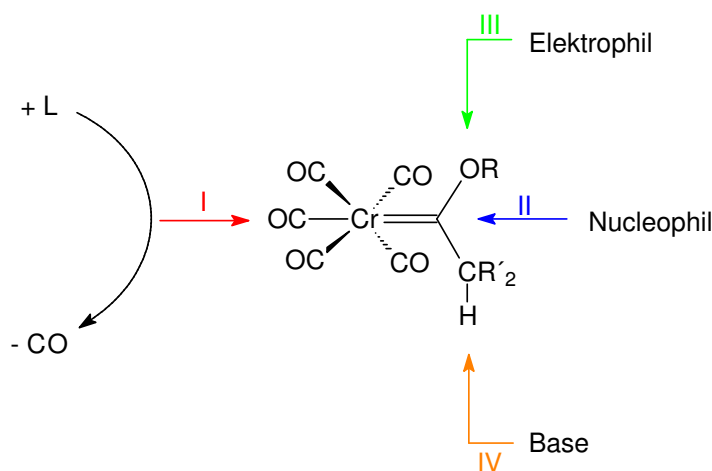


Abb. 2-9: Zur Reaktivität von *Fischer*-Carbenkomplexen

Nucleophile greifen in *Fischer*-Carbenkomplexen bevorzugt am Carbenkohlenstoffatom an (*Abb. 2-9 II*), was sich im einfachen Austausch der Alkoxyfunktion durch Thiole, Amine oder Lithiumaryle widerspiegelt (siehe

⁴⁵ *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, 5. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1995.

auch *Abb. 2-4*). Dahingegen greifen Elektrophile an der Alkoxyfunktion an, was z.B. zur Darstellung von Carbinkomplexen genutzt werden kann (*Abb. 2-9 III*).^{13, 46}

Die bereits erwähnte, erhöhte α -CH-Acidität benachbarter Alkylgruppen ermöglicht, durch den Einsatz starker Basen, den Zugang zu stabilisierten Carbenmetall-Anionen, die als Enolat-Analoga bzw. Acylanion-Äquivalente betrachtet werden können. Durch Einsatz dieser sehr reaktiven nucleophilen Spezies in Aldolreaktionen, sind auf sehr einfache Weise α,β -ungesättigte Carbenkomplexe zugänglich (*Abb. 2-9 IV*).³⁰

2.2.3 Reaktionen von Fischer-Carbenkomplexen

Basierend auf den in (Kap. 2.2.2) herausgestellten Reaktivitätsmustern, lassen sich die Reaktionen der *Fischer*-Carbenkomplexe in liganden- und metallzentrierte Reaktionen aufteilen. Nimmt das Metallfragment aktiv am Reaktionsablauf teil, so bieten sich zwei Möglichkeiten. Zum einen im Sinne eines Templats, bei dem die Bindungspartner in geeigneter Orientierung präorganisiert werden und die Bindungsbildung in der Koordinationssphäre des Metalls erfolgt. Und zum anderen als metallorganische funktionelle Gruppe, welche benachbarte Gruppen für die Reaktion aktiviert.

2.2.3.1 Ligandenzentrierte Reaktionen von Fischer-Carbenkomplexen

Zu den wichtigen ligandenzentrierten Reaktionen an *Fischer*-Carbenkomplexen zählen zunächst die, bereits in (Kap. 2.1) erwähnten, in einer Additions-Eliminierungs-Sequenz verlaufenden, nucleophilen Substitutionen mit Aminen, Thiolen, Alkoholen und Aryllithiumverbindungen. In Alkenyl- und Alkinyl-Carbenkomplexen konkurriert dabei der nucleophile Angriff am

⁴⁶ E.O. Fischer, G. Kreis, C.G. Kreiter, G. Huttner, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 564.

Carbenkohlenstoffatom mit dem Angriff am β -Kohlenstoffatom der konjugierten Mehrfachbindung.⁴⁷

Die bereits mehrmals herausgestellte, außergewöhnliche α -CH-Acidität der Fischer-Carbenkomplexe, läßt sich für Alkylierungsreaktionen⁴⁸ und Aldolkondensationen⁴⁹ ausnutzen, in denen die resultierenden Anionen der Carbenkomplexe als C-Nucleophile agieren (Abb. 2-10).

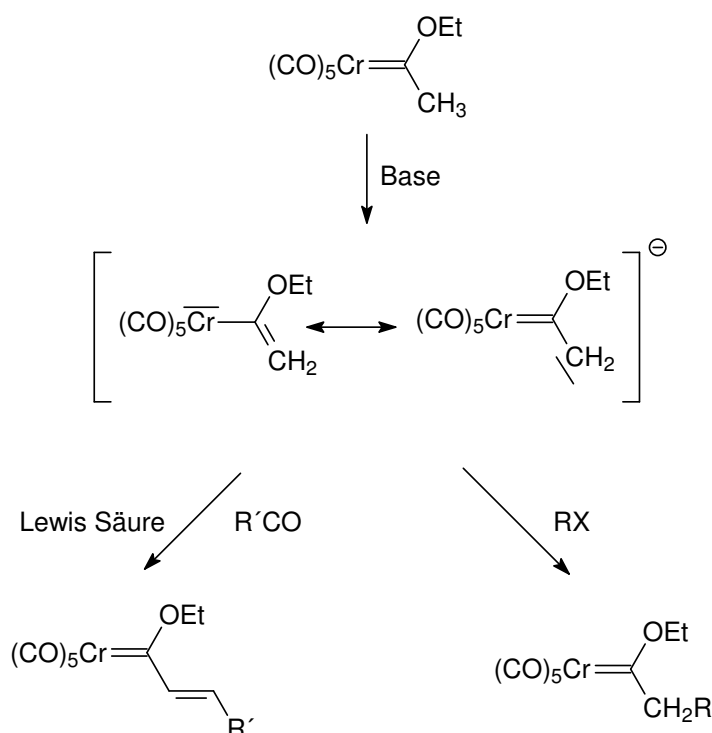


Abb. 2-10: Alkylierung und Aldolkondensation am Beispiel des Pentacarbonyl[ethoxy(methyl)]-chrom(0)-Carbenkomplex

⁴⁷ a) E.O. Fischer, H.J. Kalder, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 131, 57 ; b) C.P. Casey, W.R. Brunsvold, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 391; c) C.P. Casey, W.R. Brunsvold, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 77, 345; d) E.O. Fischer, F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 35, C47.

⁴⁸ S.R. Amin, S.S. Sawant, V.G. Puranik, A. Sarkar, *Organometallics* **1995**, 14, 3617.

⁴⁹ a) K. Ulrich, V. Guerchais, K.H. Dötz, L. Topet, H. Le Bozec, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 725; b) H. Wang, W.D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9862; c) H. Wang, R.P. Hsung, W.D. Wulff, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 1849; d) W.D. Wulff, B.A. Anderson, A.J. Toole, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5485; e) R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 537; f) W.D. Wulff, S.R. Gilbertson, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 503.

Die aus der Aldolkondensation resultierenden α,β -ungesättigten Carbenkomplexe haben sich als effiziente π -Akzeptorsysteme für Cycloadditionsreaktionen erwiesen. So standen zu Beginn vor allem der Einsatz als Dienophile in *Diels-Alder*-Reaktionen im Fokus der Bemühungen (Abb. 2-11).³²

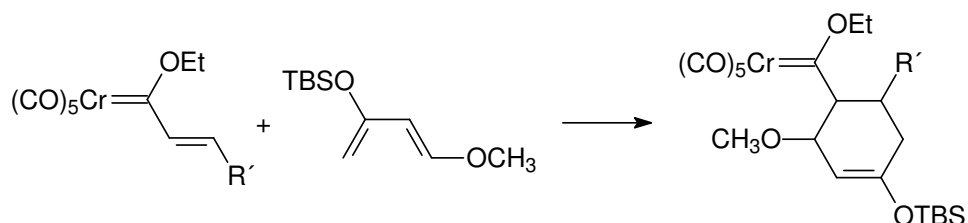


Abb. 2-11: α,β -ungesättigte Fischer-Carbenkomplexe als Dienophile in *Diels-Alder*-Reaktionen

In einer frühen Studie konnte bereits gezeigt werden, daß die Reaktivität und Selektivität des *Fischer*-Carbenkomplexes in der *Diels-Alder*-Reaktion, der des isolobalen organischen Analogons überlegen ist.⁵⁰ Die Reaktivität des eingesetzten Methoxy(vinyl)carbenkomplexes ist mit der AlCl_3 -katalysierten Umsetzung des isolobalen Methylacrylat vergleichbar (Abb. 2-12).

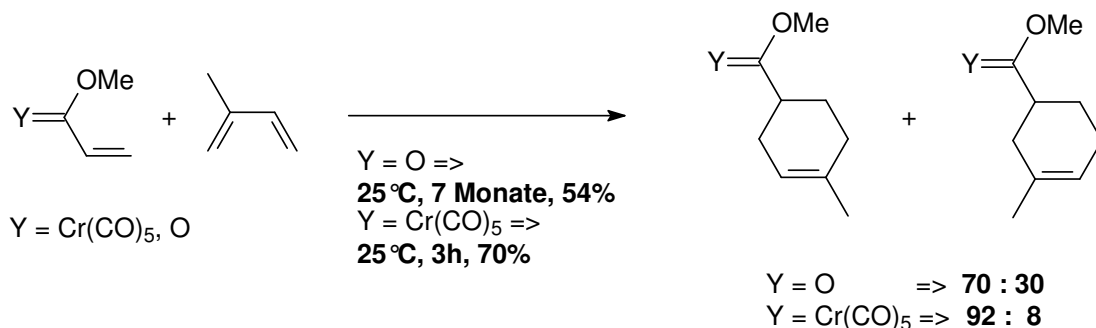


Abb. 2-12: Vorteile der Fischer-Carbenkomplexe im Vergleich mit den isolobal-analogen, organischen Systemen

Neben den *Diels-Alder*-Reaktionen fanden α,β -ungesättigte Carbenkomplexe auch in $[3+2]$ -Cycloadditionen mit 1,3-Dipolen,⁵¹ in thermischen

⁵⁰ W.D. Wulff, D.C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6726.

⁵¹ a) K.S. Chan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, 2602; b) K.S. Chan, W.D. Wulff *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5229.

[2+2]-Cycloadditionen mit elektronenreichen Alkenen⁵² sowie in intramolekularen Pauson-Khand-Reaktionen⁵³ Verwendung (Abb. 2-13).

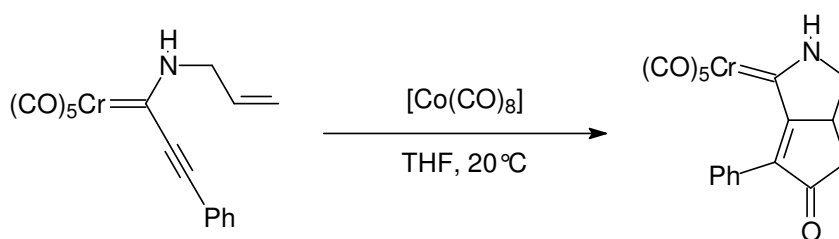


Abb. 2-13: Intramolekulare Pauson-Khand-Reaktion

2.2.3.2 Metallzentrierte Reaktionen von Fischer-Carbenkomplexen

Die Fischer-Carbenkomplexe der 4. Nebengruppe (Cr, Mo, W) sind attraktive Reagenzien für die Synthese von Carbo- und Heterocyclen.^{18a, c, 54} Chromcarbenkomplexe sind dabei vielfältige Ausgangsmaterialien für Cycloadditionen und Cyclisierungsreaktionen, welche den Zugang zu kleinen bis mittleren Ringgrößen ermöglichen. Das Spektrum reicht dabei von drei⁵⁵ und

⁵² a) K.H. Dötz, R. Noack, K. Harms, G. Müller, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 1235; b) K.L. Faron, W.D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8727.

⁵³ a) K.H. Dötz, J. Christoffers, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, C58; b) F. Camps, J.M. Moretó, S. Ricart, J.M. Viñas, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1540; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1470.

⁵⁴ für aktuelle Übersichten siehe: a) J. Barluenga, J. Santamariá, M. Thomás, *Chem. Rev.* **2004**, *10*, 2259; b) K.H. Dötz (ed.) *Metal Carbenes in Organic Synthesis, Top. Organomet. Chem.* **13** Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2004**; c) K.H. Dötz, B. Wenzel, H.C. Jahr in F. Vögtle, K.H. Dötz, C.A. Schalley (hrsg.) *Templates in Chemistry I, Top. Curr. Chem.* **248**, 63, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2004**; d) A. de Meijere, H. Schirmer, M. Duetsch, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4124; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3964; e) R. Aumann, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 17.

⁵⁵ a) N.D. Hahn, M. Nieger, K.H. Dötz, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *5*, 1049; b) J. Pfeiffer, M. Nieger, K.H. Dötz, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2948; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2828; c) J. Barluenga, S. López, A.A. Trabanco, J. Flórez, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 21, 4723; d) J. Barluenga, A.L. Suárez-Sobrino, M. Tomás, S. García-Granda, R. Santiago-García, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10494; e) M. Buchert, M. Hoffmann, H.-U. Reißig, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 605.

vier-^{52b, 56} bis zu sieben-^{18d, 57} und achtegliedrigen⁵⁸ und größeren Ringen.⁵⁹ In den meisten dieser Umsetzungen ist die Metall-Carben Einheit als Templat in die schrittweise C-C-Knüpfung involviert. Im Folgenden werden einige interessante und wichtige Umsetzungen vorgestellt.

2.2.3.2.1 Cyclopropanierungen

Alkyl-, Aryl- und Alkenylalkoxycarbenkomplexe sind geeignete Reagenzien für die Cyclopropanierung einer ganzen Reihe von Alkenen.⁶⁰ Die sterische Hinderung, welche durch die Anzahl oder die Größe möglicher Substituenten verursacht wird, ist der wichtigste limitierende Faktor dieser Transformation.^{60c} Als klassische Nebenreaktion wird sehr häufig die Insertion des Carbenliganden in eine olefinische C_{sp²}H-Bindung beobachtet.^{60, 61}

Der für die Cyclopropanierung vorgeschlagene Mechanismus variiert mit der elektronischen Situation in den Substraten. *Elektronenarme* Alkene benötigen höhere Temperaturen und reagieren über einen Mechanismus bei dem, nach Decarbonylierung und Komplexierung des Alkens zunächst ein Metallacyclobutan **A1**

⁵⁶ a) J. Barluenga, F. Aznar, M.Á. Palomero, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 537; b) J. Barluenga, F. Aznar, M.Á. Palomero, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4149; c) R. Aumann, D. Vogt, X. Fu, R. Fröhlich, P. Schwab, *Organometallics* **2002**, *21*, 1637; d) K.L. Faron, W.D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6419.

⁵⁷ J. Barluenga, P. Barrio, L.A. López, M. Tomás, S. García-Granada, C. Alvarez-Rúa, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 3008.

⁵⁸ a) J. Barluenga, A. Diéguez, F. Rodriguez, J. Flórez, F.J. Fananás, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9056; b) J. Barluenga, F. Aznar, M.Á. Palomero, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4514; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 4346.

⁵⁹ Y. Luo, J.W. Herndon, F. Cervantes-Lee *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1272.

⁶⁰ a) J.W. Herndon, S.U. Tumer, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 286; b) D.F. Harvey, M.F. Brown, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2529; c) A. Wienand, H.-U. Reissig, *Organometallics* **1990**, *9*, 3133; d) J.W. Herndon, S.U. Tumer, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4771; e) A. Wienand, H.-U. Reissig, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2315; f) K. H. Dötz, E.O. Fischer, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1356; g) E.O. Fischer, K.H. Dötz, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1273.

⁶¹ (a) A. Wienand, H.-U. Reissig, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 10, 1156; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1129; (b) M.D. Cooke, E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *56*, 279.

gebildet wird. Die reduktive Eliminierung liefert schließlich das Cyclopropanderivat **A3** (Abb. 2-14).⁶² Die Cyclopropanierungen *elektronenreicher* Alkene verlaufen unter weitaus mildereren Bedingungen. Intermolekulare Umsetzungen müssen dabei meist unter CO-Druck durchgeführt werden, um die konkurrierende Olefin-Metathesereaktion zu unterdrücken.⁶³ Das zunächst gebildete zwitterionische Intermediat **A2**, das durch die Addition des Alkens an das elektrophile Carbenkohlenstoffatom entsteht, reagiert in einer Ringschlußreaktion zu dem Cyclopropanierungsprodukt **A4**.⁶⁴

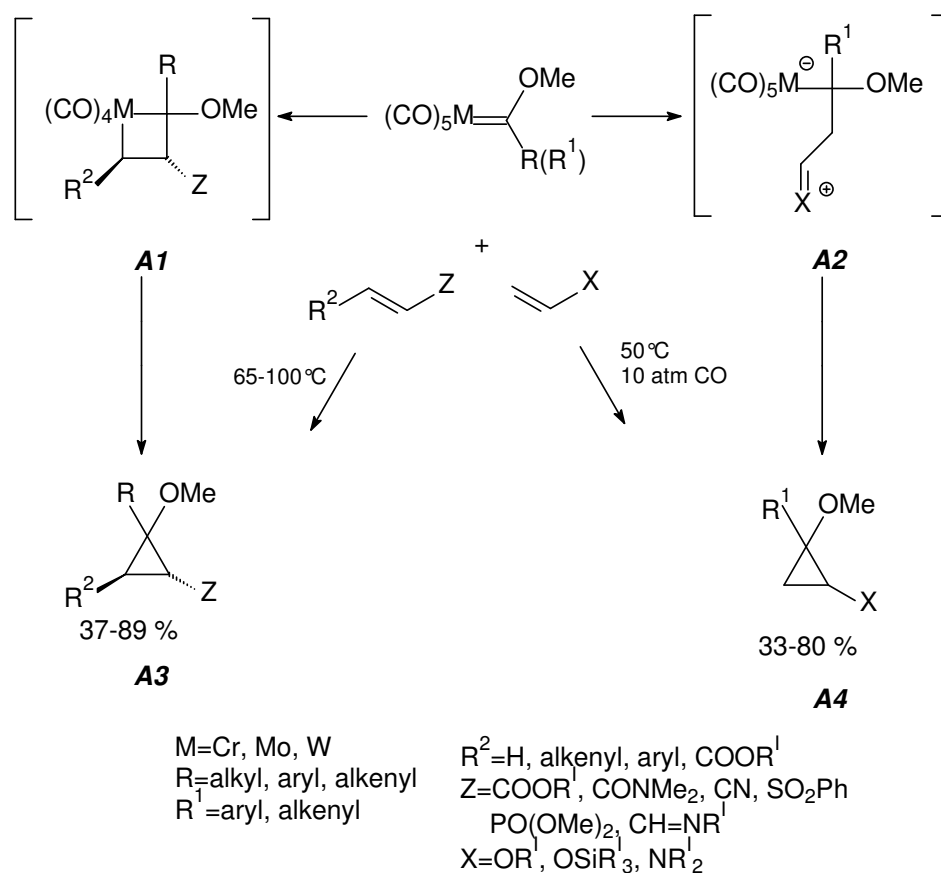


Abb. 2-14: Unterschiedliche Mechanismen bei der Cyclopropanierung elektronenarmer und elektronenreicher Alkene

⁶² C.P. Casey, M.C. Cesa, *Organometallics* **1982**, *1*, 87

⁶³ a) C.K. Murray, D.C. Yang, W.D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5660; b) B. Dorrer, E.O. Fischer, W. Kalbfus, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *81*, C20; c) E.O. Fischer, K.H. Dötz, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3966.

⁶⁴ a) J. Barluenga, A. Ballesteros, R. Bernardo de la Rúa, J. Santamariá, E. Rubio, M. Tomás, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1834; b) J. Barluenga, A. Ballesteros, J. Santamariá, R. Bernardo de la Rúa, E. Rubio, M. Tomás, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12874.

Die Cyclopropanierung *elektronenarmer* Alkene verläuft normalerweise mit geringen Diastereoselektivitäten und resultiert, in den meisten Fällen in äquimolaren Mischungen der entsprechenden *cis*- und *trans*-Isomere. Der Einsatz konjugierter Systeme, gleichgültig ob im Alken oder im Carbenliganden, erlaubt bessere Diastereoselektivitäten (Abb. 2-15).⁶⁵

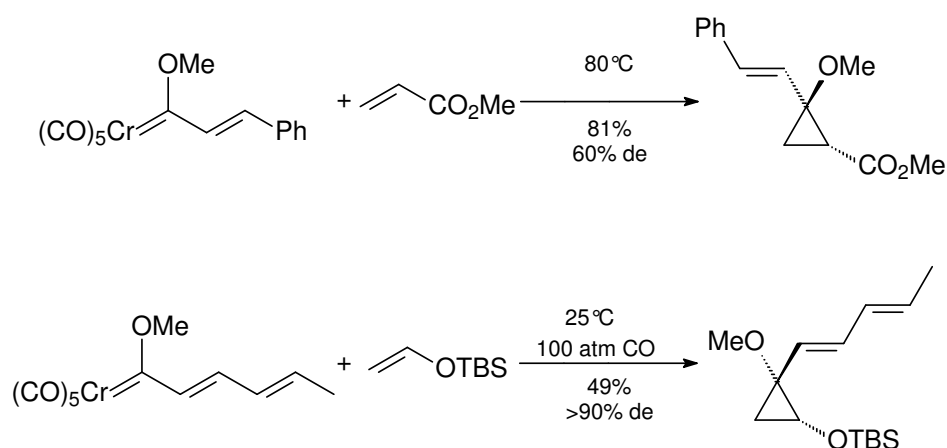


Abb. 2-15: Diastereoselektive Cyclopropanierungen elektronenarmer und elektronenreicher Alkene.

Die Umsetzung von Aminocarbenkomplexen mit *elektronenarmen* Olefinen verläuft typischerweise über eine formale $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{H}$ -Insertion des Carbenkohlenstoffatoms und resultiert dadurch in acyclischen Produkten. Die weitaus elektrophileren, auf Pyrrol basierenden Aminocarbenkomplexe reagieren dahingegen in einer Cyclopropanierung, auch mit relativ einfachen Alkenen (Abb. 2-16).⁶⁶

⁶⁵ a) J. Barluenga, M. Tomás, J.A. López-Pelegín, E. Rubio, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 665; b) A. Wienand, H.-U. Reissig, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 957.

⁶⁶ a) I. Merino, L.S. Hegedus, *Organometallics* **1995**, 14, 2522; b) J. Barluenga, F. Aznar, I. Gutiérrez, S. García-Granda, M.A. Llorca-Baragano, *Org. Lett.* **2002**, 4, 4273.

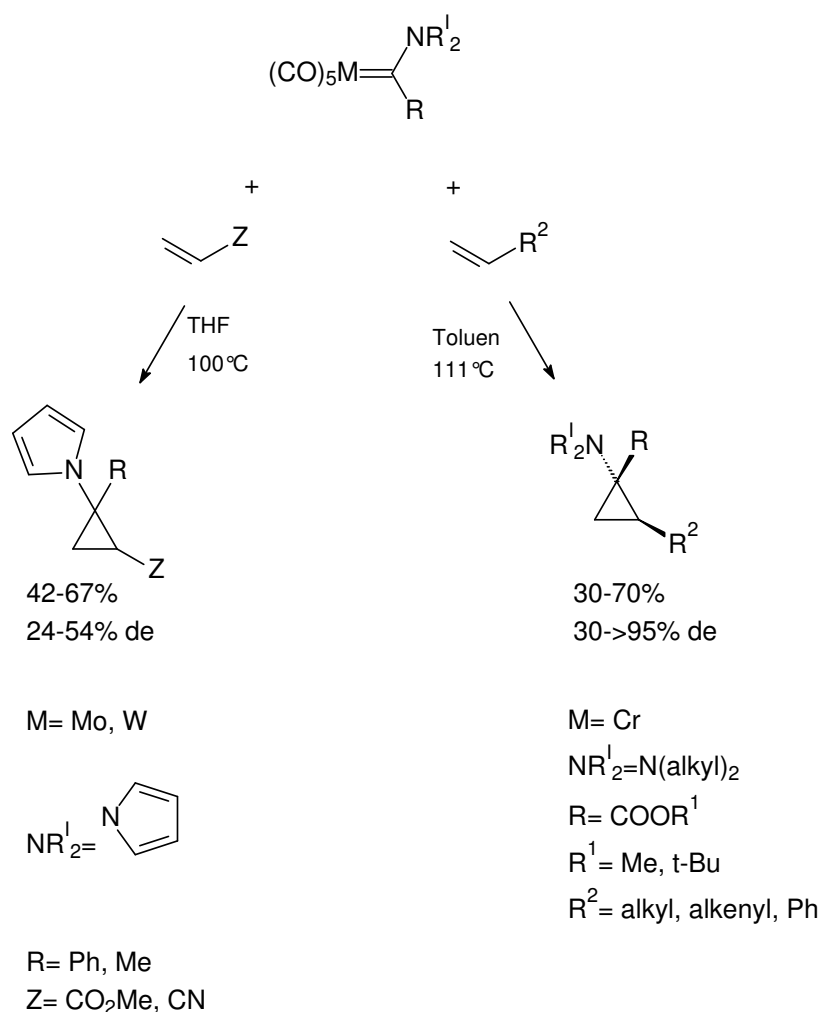


Abb. 2-16: Cyclopropanierung mit Pyrrol-basierten Aminocarbenkomplexen

Die katalytische Cyclopropanierung konnte durch Umsetzung von Diazoalkanen **A5** mit Alkenen in Gegenwart katalytischer Mengen von **19** realisiert werden.^{55b; 67} Konjugierte *En-In*-Ketone **A7** reagieren in Gegenwart katalytischer Mengen von **19a** im Sinne einer Cyclopropanierung, wenn sie mit Alkyl- und Donor-substituierten Olefinen zur Reaktion gebracht werden.⁶⁸ Die nicht heteroatom stabilisierten Carbenkomplexe **A6** und **A8** sind in beiden Fällen als Intermediate involviert (*Abb. 2-17*).

⁶⁷ J. Pfeiffer, M. Nieger, K.H. Dötz, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1011.

⁶⁸ K. Miki, F. Nishino, K. Ohe, S. Uemura, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5260.

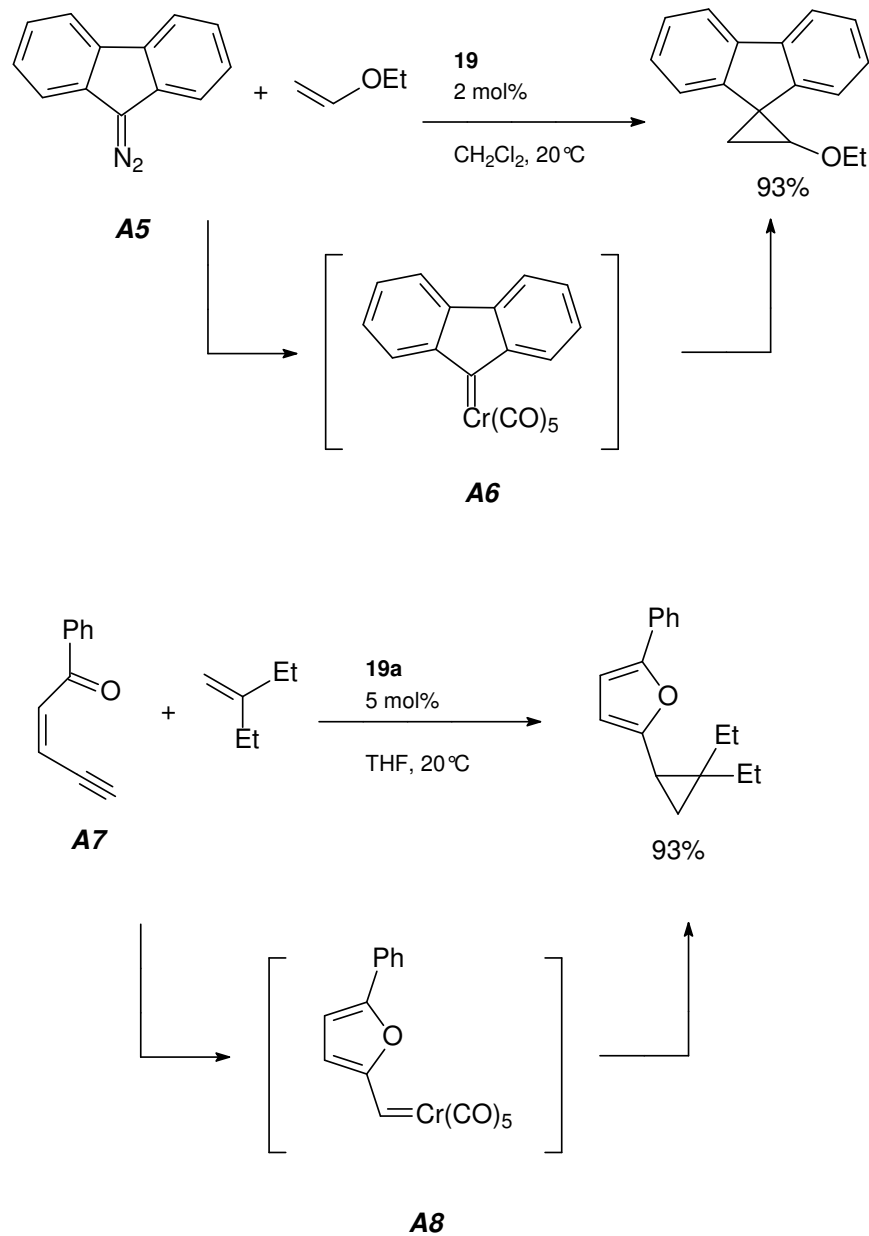


Abb. 2-17: Katalytische Cyclopropanierung von Alkenen

2.2.3.2.2 [3+2+1]-Benzanellierung (Dötz-Reaktion)

Die thermische [3+2+1]-Benzanellierung (Dötz-Reaktion)⁶⁹ von α,β -ungesättigten Alkenyl- oder Aryl-Chromcarbenkomplexen mit Alkinen, ist die

⁶⁹ K.H. Dötz, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 644.

Reaktion der Chromcarbenkomplexe mit dem größten Synthesepotential.⁷⁰ Die durch das $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Templat gesteuerte „Eintopf“-Cyclisierung eröffnet den Zugang zu einer Vielzahl von hochfunktionalisierten benzoiden Verbindungen.

Experimentelle und theoretische Daten, die bis jetzt gesammelt wurden, weisen dabei auf einen schrittweisen Mechanismus hin (Abb. 2-18), welcher mit der reversiblen Decarbonylierung des Pentacarbonylchromcarbenkomplex **A** beginnt.⁷¹

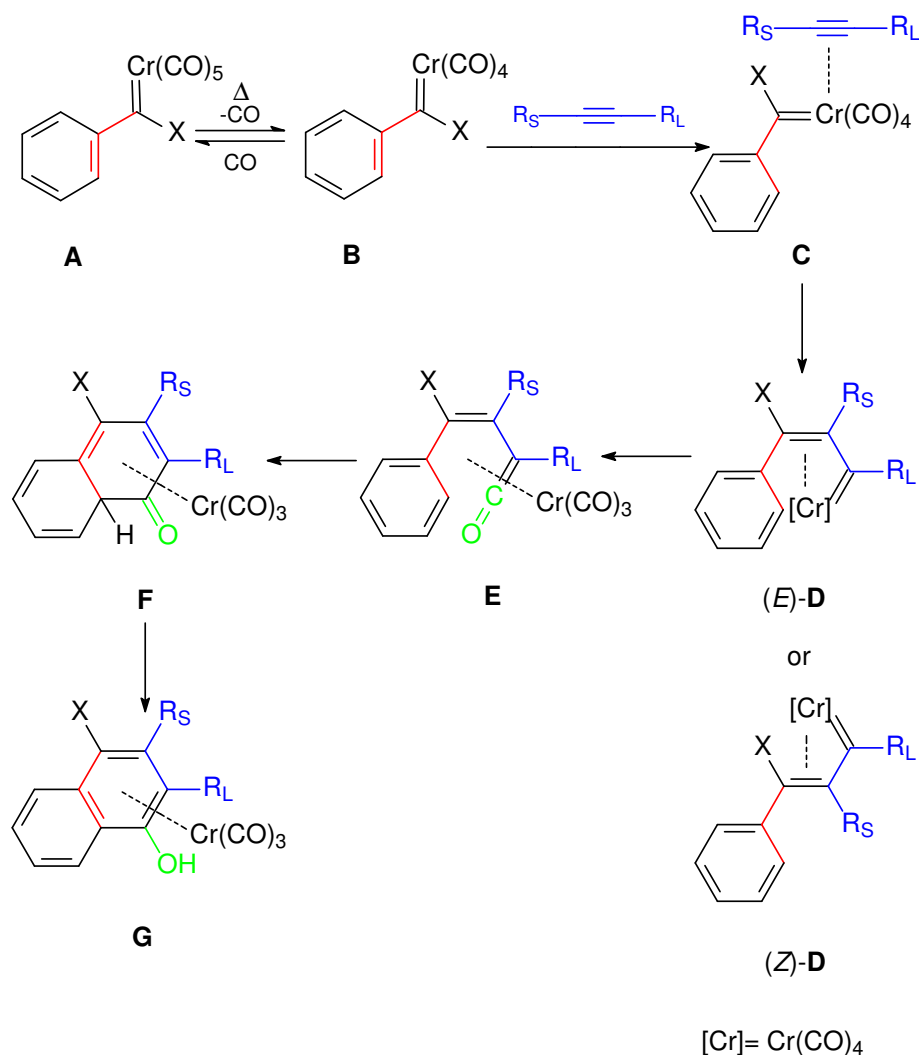


Abb. 2-18: Zur [3+2+1]-Benzanellierung vorgeschlagener Mechanismus

Hierbei handelt es sich um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der gesamten Reaktion, welcher routinemäßig unter milden thermischen Bedingungen

⁷⁰ Für eine aktuelle Übersicht zur Benzanellierung siehe: A. Minatti, K.H. Dötz, in K.H. Dötz (ed.) *Metal Carbenes in Organic Synthesis, Top. Organomet. Chem.* 13, 123, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2004**.

⁷¹ K.H. Dötz, H. Fischer, J. Mühlemeier, R. Märkl, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 1355.

(55 °C) initiiert werden kann. Benzanellierungsreaktionen sind jedoch nicht nur unter thermischen Bedingungen bekannt. So gibt es auch zahlreiche Beispiele, welche unter photochemischen⁷² und sonochemischen⁷³ Bedingungen, sowie durch die Anwendung von Mikrowellenstrahlung⁷⁴ realisiert wurde.

Der durch die Decarbonylierung von **A** entstehende, koordinativ ungesättigte 16-Elektronen ($16e^-$) Tetracarbonylkomplex **B**, wird sofort durch das eingesetzte Alkin abgefangen und bildet den π -Komplex **C**. Dieses sehr reaktive Intermediat insertiert das Alkin in die Chrom-Carbenbindung und bildet auf diese Weise die beiden isomeren, intermediären ($\eta^1:\eta^3$)-Vinylcarbenkomplexe (*E*)-**D** und (*Z*)-**D**. CO-Insertierung in die Chrom-Carbenbindung des isomeren Komplex (*E*)-**D** resultiert in der Bildung des η^4 -Vinylcarbenkomplex **E**, welcher zunächst in einer Elektrocyclisierung zu dem η^4 -Cyclohexadienone **F** reagiert.⁷⁵ Aus diesem bildet sich nach Tautomerisierung das $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -funktionalisierte Phenolderivat **G**. Die Insertierung des Alkins erfolgt regioselektiv, sofern die beiden Reste der Doppelbindung sterisch ausreichend differenziert sind, was bei terminalen Alkinen im Allgemeinen der Fall ist.

Chirale Ausgangsmaterialien eröffnen den Zugang zu einer diastereoselektiven Benzanellierungsreaktion, die zu enantioangereicherten, planar chiralen hochfunktionalisierten Phenolderivaten führt und somit eine äußerst wertvolle Transformation im Werkzeugkasten des organischen Chemikers darstellt, da der Zugang zu diesen, für die stereoselektive Synthese hochinteressanten, chiralen Chromcarbenarenkomplexen, über herkömmliche Methoden sehr mühsam ist.⁷⁶

⁷² Y.H. Choi, K.S. Rhee, K.S. Kim, G.C. Sin, S.C. Sin, *Tetrahedron. Lett.* **1995**, 36, 1871.

⁷³ J.P.A. Harrity, W.J. Kerr, *Tetrahedron* **1993**, 49, 5565.

⁷⁴ E.J. Hutchinson, W.J. Kerr, E.J. Magennis, *Chem. Commun.* **2002**, 2262.

⁷⁵ a) K.H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 573; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 23, 587; b) for EH-MO and quantum chemical calculations on the benzannulation, see: M.M. Gleichmann, K.H. Dötz, B.A. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10551; c) P. Hofmann, M. Hämmerle, G. Unfried, *New J. Chem.* **1991**, 15, 769; d) P. Hofmann, M. Hämmerle, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 7, 940; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 908.

⁷⁶ a) K. Muniz in E.P. Kündig (ed.) *Transition Metal Arene π -Complexes in Organic Synthesis and Catalysis, Top. Organomet. Chem.* 7, 205, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2004**; b) S.E. Gibson, H. Ibrahim, C. Pasquier, J.W. Steed, *Tetrahedron* **2002**, 58, 4617; c) S.E. Gibson (née Thomas), E.G. Reddington, *Chem. Commun.* **2000**, 989.

Die chirale Information kann entweder in dem Seitenarm des Aklins eingeführt werden, wie es für den sterisch sehr anspruchsvollen α -chiralen Propargylether **A9** der Fall ist. Die Benzanellierung mit dem Chromcarbenkomplex **A10** verläuft dann mit sehr hohen Diastereoselektivitäten (*Abb. 2-19*).⁷⁷

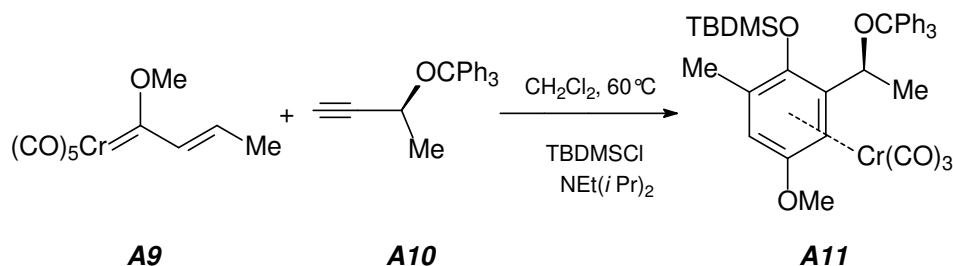


Abb. 2-19: Diastereoselektive Benzanellierung mit Propargylethern

Eine attraktivere und zugleich elegantere Methode führt aus dem *chiral pool* erhältliche chirale Alkohole, wie z.B. (+)- oder (-)- Menthol, in den Liganden des Carbenkomplex ein. So liefert die Benzanellierung des chiralen Carbenkomplex **A12** die beiden $\text{Cr}(\text{CO})_3$ komplexierten Arenderivate **A13** und **A14** mit sehr guten Diastereoselektivitäten (d.e. 81%) (*Abb. 2-20*).^{37b, 78}

⁷⁷ a) R.P. Hsung, J.F. Quinn, B.A. Weisenberg, W.D. Wulff, G.P.A. Yap, A.L. Rheingold, *Chem. Commun.* **1997**, 615; b) R.P. Hsung, W.D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6449.

⁷⁸ K.H. Dötz, C. Stinner, M. Nieger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2535.

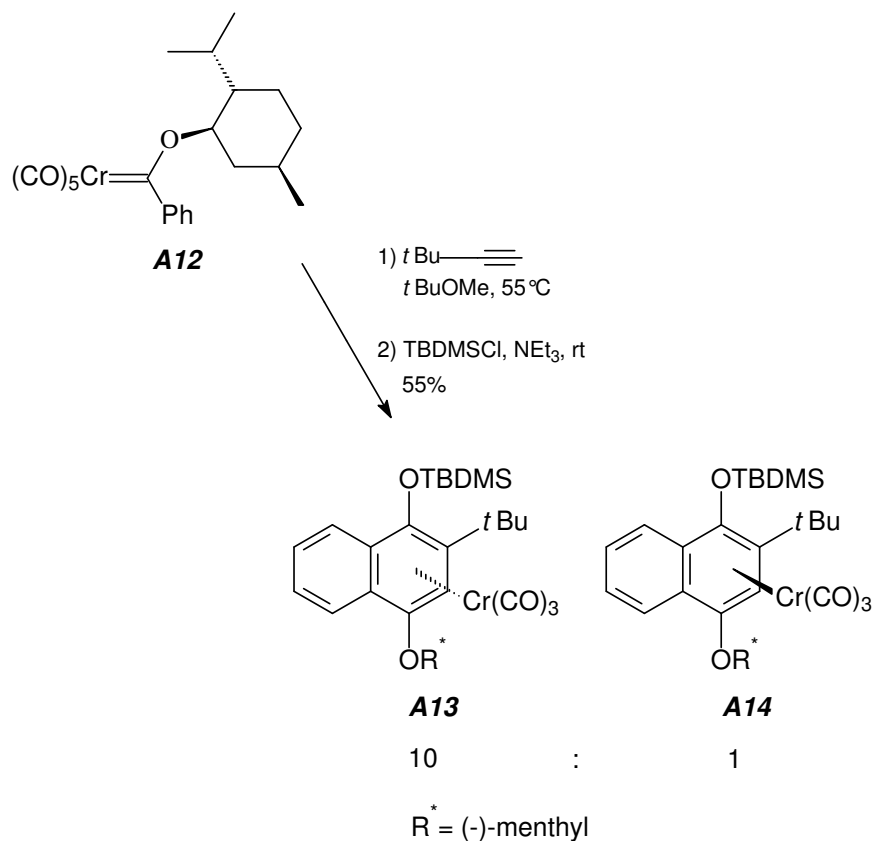


Abb. 2-20: Diastereoselektive Benzanellierung mit (+)- oder (-)-Menthol-basierten Chromcarbenkomplexen

Aufgrund ihrer hervorragenden Chemo- und Regioselektivität, sowie der Akzeptanz einer großen Zahl unterschiedlicher funktioneller Gruppen bei zusätzlich sehr milden Reaktionsbedingungen, ist die Benzanellierungsreaktion in vielen Totalsynthesen von unterschiedlichen Naturstoffen, wie Vitaminen, Steroiden und Antibiotika als Schlüsselschritt zur Anwendung gekommen.

Die Benzanellierung von Chromcarbenkomplex **A15** mit 1-Pentin, die den Zugang zu konformativ stabilen Allocolchicinderivaten **A19** ermöglicht, ist ein Beispiel für das Konzept des zentral-axialen Chiralitätstransfers. Die Reaktion verläuft diastereoselektiv und ermöglicht eine sehr einfache Variation, zum einen der Sauerstofffunktionen des Allocolchicin-C-Rings in den Positionen C-8 und C-11 und zum anderen der Substituenten in den Positionen C-9 und C-10, durch Austausch des eingesetzten Alkins (Abb. 2-21).⁷⁹

⁷⁹ a) A.V. Vorogushin, W.D. Wulff, H.-J. Hansen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6512; b) A.V. Vorogushin, W.D. Wulff, H.-J. Hansen, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2641.

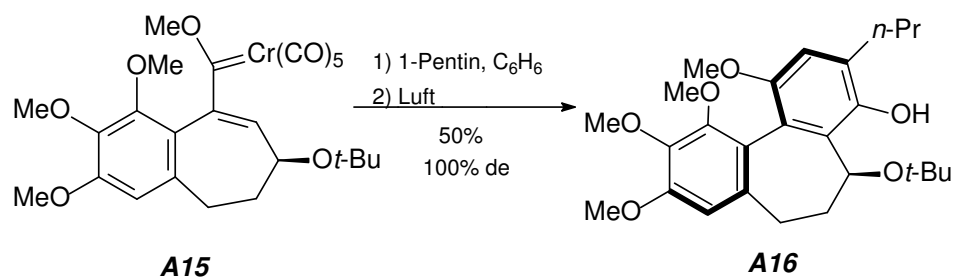


Abb. 2-21: Diastereoselektive Benzanellierung zu konformativ stabilen Alcolchicinderivaten

Für die Synthese der, als klinische Antitumormedikamente eingesetzten Anthracycline, welche benachbarte Hydrochinon- und Chinonringe B und C aufweisen, wurden komplementäre Synthesestrategien entwickelt, bei denen im Schlüsselschritt die Benzanellierung zum Einsatz kommt.

Zwei vergleichbare synthetische Strategien zur Darstellung von 11-Deoxydaunomycinon **A17** konstruieren den C-Ring im Produkt durch Benzanellierung von Anisylchromcarbenkomplexen **A20** respektive **A21** mit Propargylcyclohexanderivaten **A22** respektive **A23** (Abb. 2-22).⁸⁰ Der Einsatz des Chelatkomplexes **A20** erlaubt höhere Ausbeuten und mildere Reaktionsbedingungen, da der Schritt der geschwindigkeitsbestimmenden Decarbonylierung von der eigentlichen C-C-Bindungsknüpfung getrennt werden kann.

⁸⁰ a) K.H. Dötz, M. Popall, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 665; b) W.D. Wulff, Y. C. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2312; c) K.H. Dötz, M. Popall, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 11, 1220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1158; d) K.H. Dötz, M. Popall, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 334, 57.

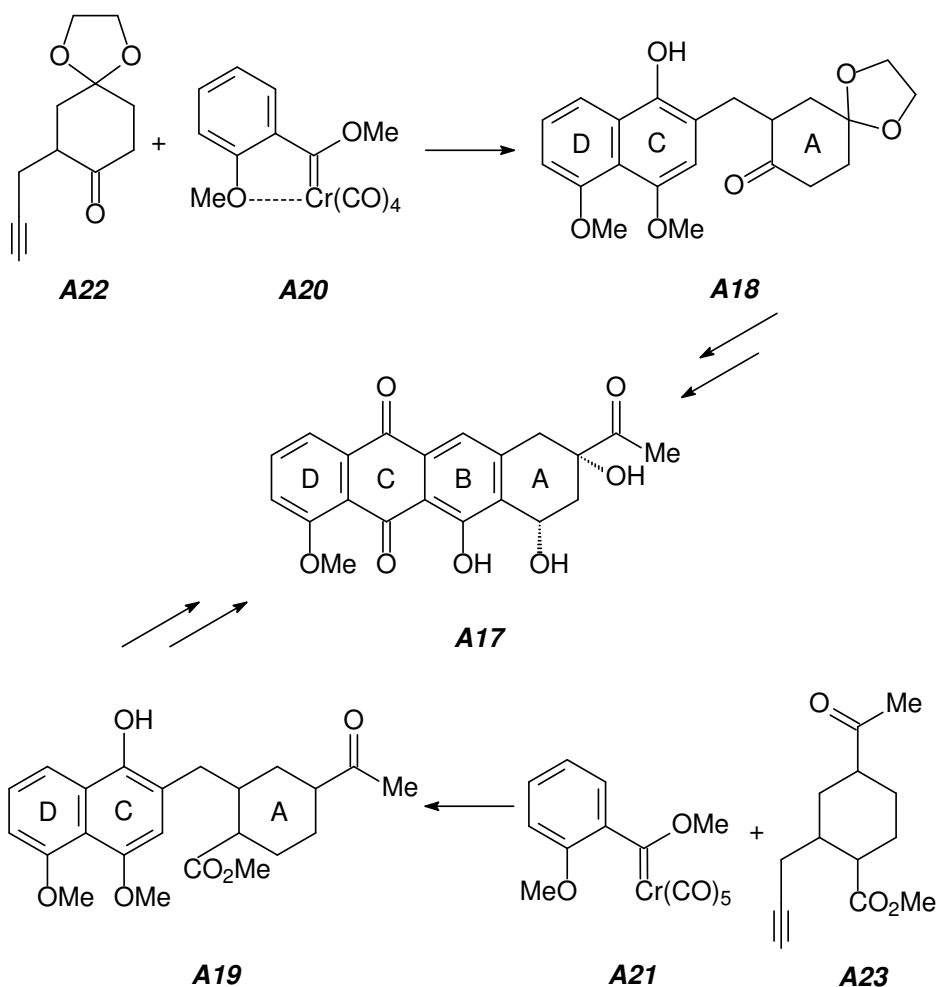


Abb. 2-22: Diastereoselektiver Aufbau des C-Rings von 11-Deoxydaunomycinon via Benzanellierung

Auch weitaus komplexere Zielverbindungen können mit der Benzanellierung als Schlüsselschritt aufgebaut werden, wie das Beispiel der Totalsynthese von Fredericamycin **A27** eindrucksvoll belegt.⁸¹

Die regiospezifische intermolekulare Benzanellierung von Chromcarbenkomplex **A24** mit dem hochfunktionalisierten Alkin **A25**, wurde erfolgreich für den Aufbau des B-Rings des Fredericamycin-Gerüsts eingesetzt. Das Benzanellierungsprodukt entsteht regioselektiv als eine 3:1 Mischung von Diastereomeren. Die Regioselektivität wird hierbei von dem dominierenden sterischen Einfluß des α -verzweigten Alkylrestes in **A25** verursacht, der sich in unmittelbarer Nähe zur Phenolgruppe befindet (Abb. 2-23).

⁸¹ a) D.L. Boger, O. Hüter, K. Mbiya, M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11839; b) D.L. Boger, I.C. Jacobson, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2115; c) D.L. Boger, I.C. Jacobson, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1919.

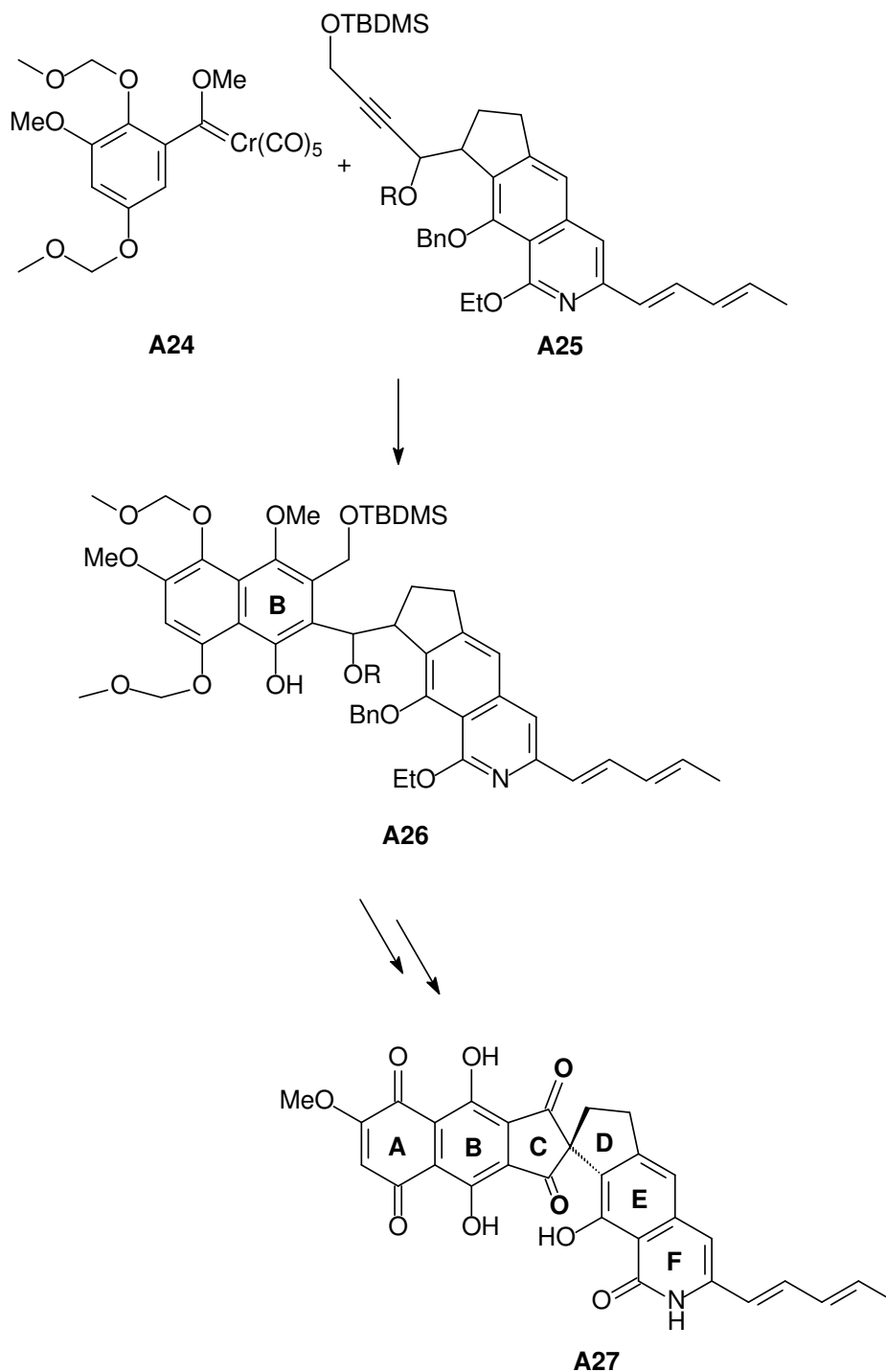


Abb. 2-23: Diastereoselektiver Aufbau des B-Rings von Fredericamycin via Benzanellierung

Bei einem Überschuß von vor allem kleinen Alkinen, konkurriert die [3+2+1]-Benzanellierung mit einer [2+2+1+1](Zwei-Alkin)-Anellierungsreaktion. Bei intramolekularem Reaktionsverlauf ist die Selektivität für die [2+2+1+1]-Cycloaddition deutlich erhöht.

Im Falle der Diinyl-Arenchromcarbenkomplexe **A28** und **A29**, in denen die Carbenfunktion über einen Spacer mit zwei Alkinfunktionen verknüpft ist, können

durch thermisch induzierte „Zwei-Alkin-Anellierung“ Steroidgerüste aufgebaut werden (**A30**, **A31**). Die Vorläuferkomplexe **A28/29** lassen sich sehr schnell durch eine chemoselektive Diels-Alder-Reaktion gewinnen, bei der die elektronenärmste Dreifachbindung der Triincarbonkomplexe **A32** und **A33** mit *Danisheskys*-Dien reagiert (Abb. 2-24). Die Ausbeuten dieser neuartigen Strategie zur Steroidsynthese variieren mit dem eingesetzten Metall (Cr oder W) und reichen von 30-51 %.⁸²

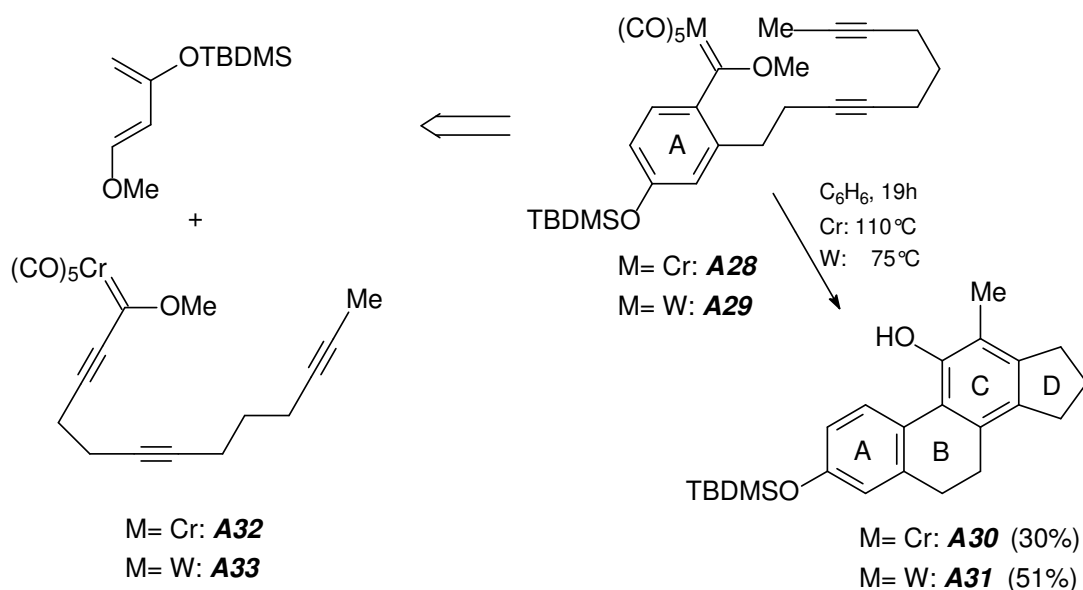


Abb. 2-24: [2+2+1+1] „Zwei-Alkin-Anellierung“ zum Aufbau von Steroidgerüsten

2.2.3.2.3 Cyclisierungsreaktionen mit Oligo- und Oligoin-Carbenkomplexen

Die Metallcarbonylcarbenfragmente sind potente Elektronenakzeptoren und lassen sich als solche, effektiv in [n+2]-Cycloadditionen von Vinyl- und Alkenylcarbenkomplexen einsetzen. Zwei typische Beispiele für regioselektiv verlaufende [2+2]- und [4+2]-Cycloadditionen sind in (Abb. 2-25)^{52b, 56d} und (Abb. 2-26)⁸³ aufgeführt.

⁸² J. Bao, W.D. Wulff, V. Dragisich, S. Wenglowsky, R.G. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7616.

⁸³ W. D. Wulff, P.-C. Tang, K.-S. Chan, J.S. McCallum, D. C. Yang, S.R. Gilbertson, *Tetrahedron*, **1985**, *41*, 5813.

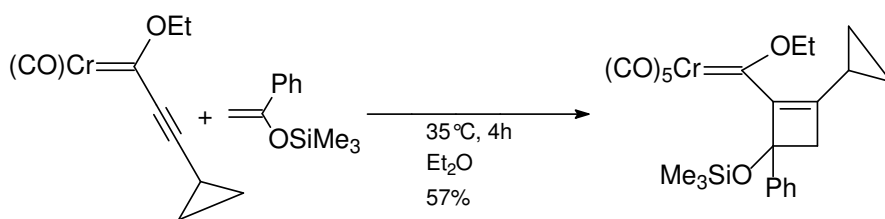


Abb. 2-25: Regioselective [2+2]-Cycloaddition von Alkenylcarbenkomplexen

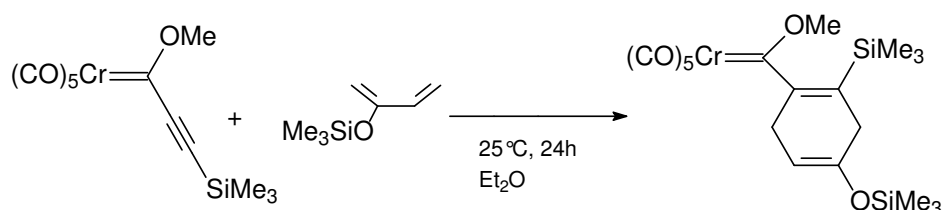


Abb. 2-26: Regioselective [4+2]-Cycloaddition von Alkenylcarbenkomplexen

Die [3+2]-Cycloadditionen von Metallalkenylcarbenkomplexen mit 1,3-Dipolen verlaufen generell regioselectiv, resultieren jedoch in diastereomeren Mischungen der Cycloadditionsprodukte. Dieses Problem konnte durch Einsetzen von 8-Phenylmenthol als chirales Auxiliar im Carbenkomplex überwunden werden. Die Umsetzung dieser Komplexe mit Diazoalkanen liefert ausschließlich ein diastereomeres Pyrazolin.⁸⁴ Die Übertragung dieses Konzeptes auf andere 1,3-Dipole war ebenfalls erfolgreich. So liefert die Reaktion der (\pm)-Menthyloxochromcarbenkomplexe **A34** mit *in situ* generiertem Nitrilimin **A35** einen einzigen (**A36**), der beiden möglichen diastereomeren Δ^2 -Pyrazolinester. Weder das zweite Diastereomer, noch das Regioisomer **A37** konnten detektiert werden (*Abb. 2-27*).⁸⁵

⁸⁴ a) J. Barluenga, F. Fernández-Marí, E. Aguilar, A.L. Viado, B. Olano, S. García-Granda, C. Moya-Rubiera, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 833; b) J. Barluenga, F. Fernández-Marí, E. Aguilar, A. L. Viado, B. Olano, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. I* **1997**, 2267.

⁸⁵ J. Barluenga, F. Fernández-Marí, R. González, E. Aguilar, G.A. Revelli, A.L. Viado, F.J. Fañanás, B. Olano, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1773.

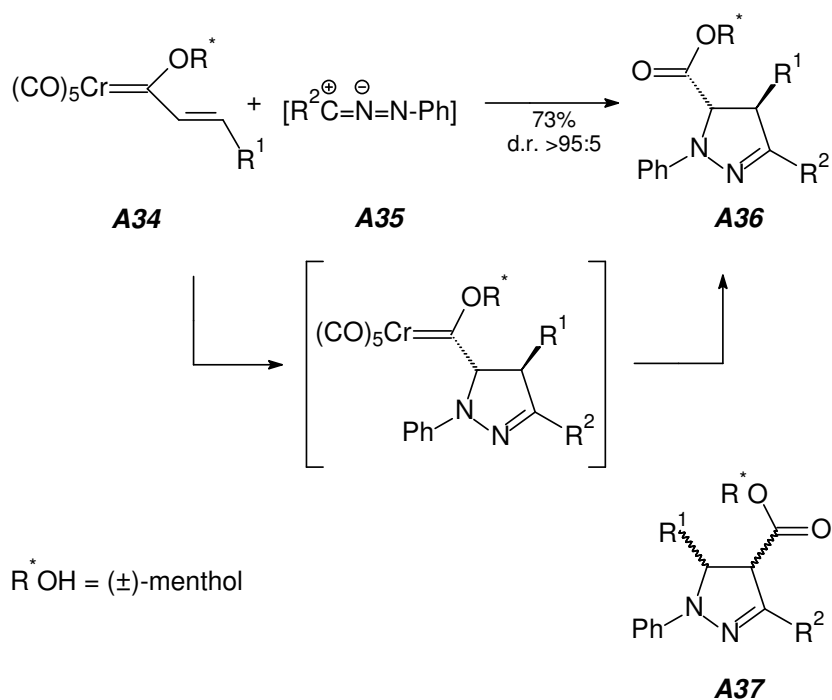
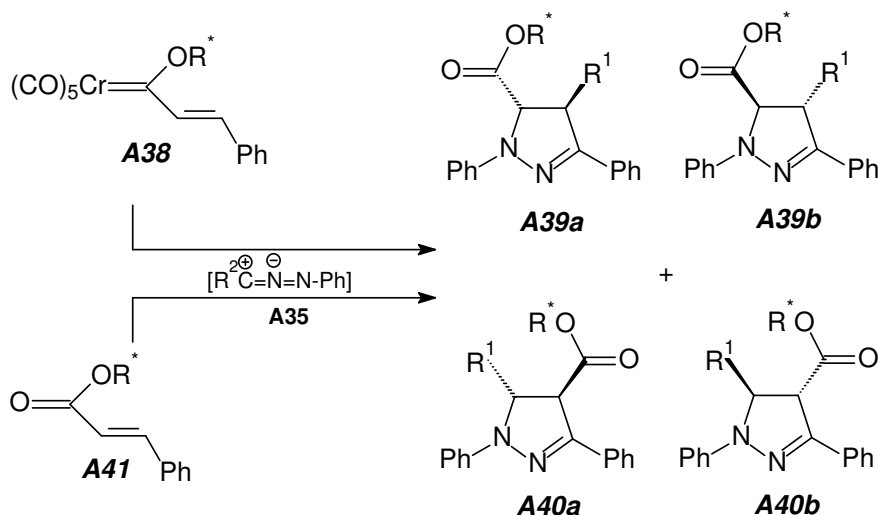


Abb. 2-27: Diastereoselektive [3+2]-Cycloaddition mit (±)-Menthylloxycarbenkomplexen

Bezüglich der Regio- und der Diastereoselektivität sind die Metallalkoxycarbenkomplexe ihren isolobalen organischen Pendants überlegen, wie der Vergleich der Cycloaddition des (-)-8-Phenylmenthol funktionalisierten Chromcarbenkomplexes **A38** mit dem isolobalen organischen Analogon **A41** eindrucksvoll belegt.

Während Komplex **A38** den Δ^2 -Pyrazolinester **A39a** mit 55% Ausbeute als eine 92:8 Mischung der beiden Diastereomere liefert, resultiert die Umsetzung mit dem organischen Cinnamat **A41** in einer 38:62 Mischung der Regioisomere **A39** und **A40**, wenngleich auch mit quantitativer Ausbeute (*d.r.*=32:68 für **A39a/b** und 71:29 für **A40a/b**)(Abb. 2-28).⁸⁵



$\text{R}^*\text{OH} = (-)\text{-8-phenylmenthol}$

Abb. 2-28: Diastereoselektive [3+2]-Cycloaddition; Vergleich zwischen Metallcarbonylcarbenkomplex und dem isolobal-analogen, organischen Pendant

Der diastereoselektive Verlauf der Cyclopentanellierung von Chromcarbenkomplex **A42** mit dem Lithioenolat **A43** kann durch die Wahl des Lösungsmittels maßgeblich beeinflusst werden. Ausschlaggebend für diesen bemerkenswerten Effekt ist die Koordinationsfähigkeit des eingesetzten Lösungsmittels.

Bei der Verwendung stark koordinierender Lösungsmittel wie z.B. THF, oder beim Einsatz stark koordinierender Cosolventien wie z.B. *N,N,N',N',N''*-Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA) ist die Bildung des *cis*-Isomers **A45** bevorzugt, während der Einsatz schwach koordinierender Lösungsmittel die Bildung des Diastereomers **A47** zur Folge hat (*Abb. 2-29*). Mechanistisch kann diese Beobachtung durch eine zunächst erfolgende 1,2-Addition des Enolats an den Carbenkohlenstoff erklärt werden. Anschließende Cyclisierung der Intermediate **A44** und **A46**, gefolgt von einem Demetallierungsschritt, führt zu den Cyclisierungsprodukten **A45** und **A47**. Im Falle schwach koordinierender Lösungsmittel ergibt sich durch die Chelatisierung des Zwischenproduktes **A46** ein geschlossener Übergangszustand, aus welchem die, in Produkt **A47** beobachtete *trans*-Stereochemie resultiert.⁸⁶

⁸⁶ a) J. Barluenga, J. Alonso, F.J. Fananás, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2610; b) J. Barluenga, J. Alonso, F. Rodríguez, F.J. Fananás, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 14, 2555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 2459.

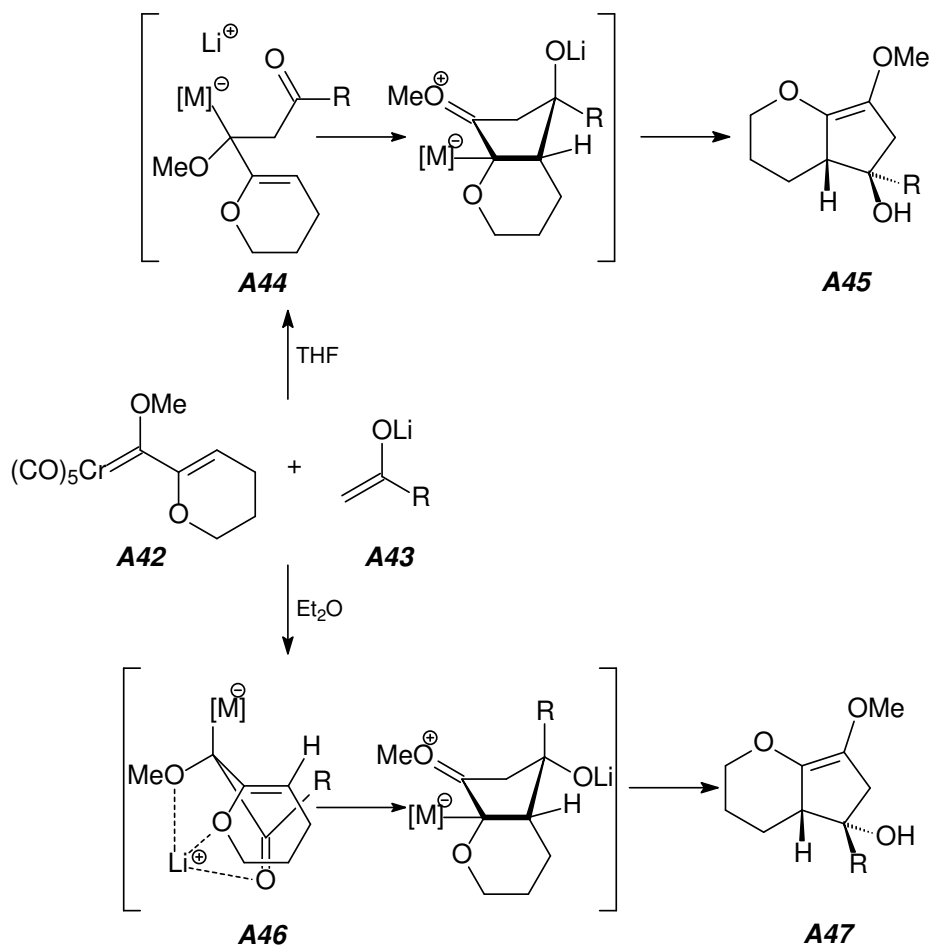


Abb. 2-29: Lösungsmittelleffekt auf die Diastereoselektivität der Cyclopentanellierung von Carbenkomplex (**A42**)

Das Substitutionsmuster im Enolat kann einen großen Einfluß auf die, aus der Cycloaddition resultierende Ringgröße im Produkt haben. Die Umsetzung von Carbenkomplex **A48** mit β-substituierten Lithiumenolaten **A49a** ($R^2 \neq H$) führt über eine [2+2+1]-Cycloaddition zu hochfunktionalisierten Cyclopentanol **A50**. Die Umsetzung mit β-unsubstituierte Lithiumenolate **A49b** ($R^2 = H$) führt dahingegen zu 1,3,3,5-tetrasubstituierten Cyclohexan-1,4-diol **A51**. Die Zwischenstufe **B**, welche aus der Addition des Magnesiumbromids an das Intermediat **A** hervorgeht, ist hierbei die Abzweigung im Mechanismus (*Abb. 2-30*). Hat sich das Intermediat **B** aus dem β-substituierten Enolat **A49a** gebildet, so reagiert es in einer intramolekularen Carbometallierung zum Cyclopentanol **A50**. Im Gegensatz hierzu reagiert das Intermediat **B**, welches aus dem β-unsubstituierten Enolat **A49b** stammt, über

CO-Insertion zu dem Tetracarbonylchromat **D**, dem mutmaßlichen Vorläufer des *exo*-Methylene-cyclohexan-1,4-diol **A51**.^{87, 88}

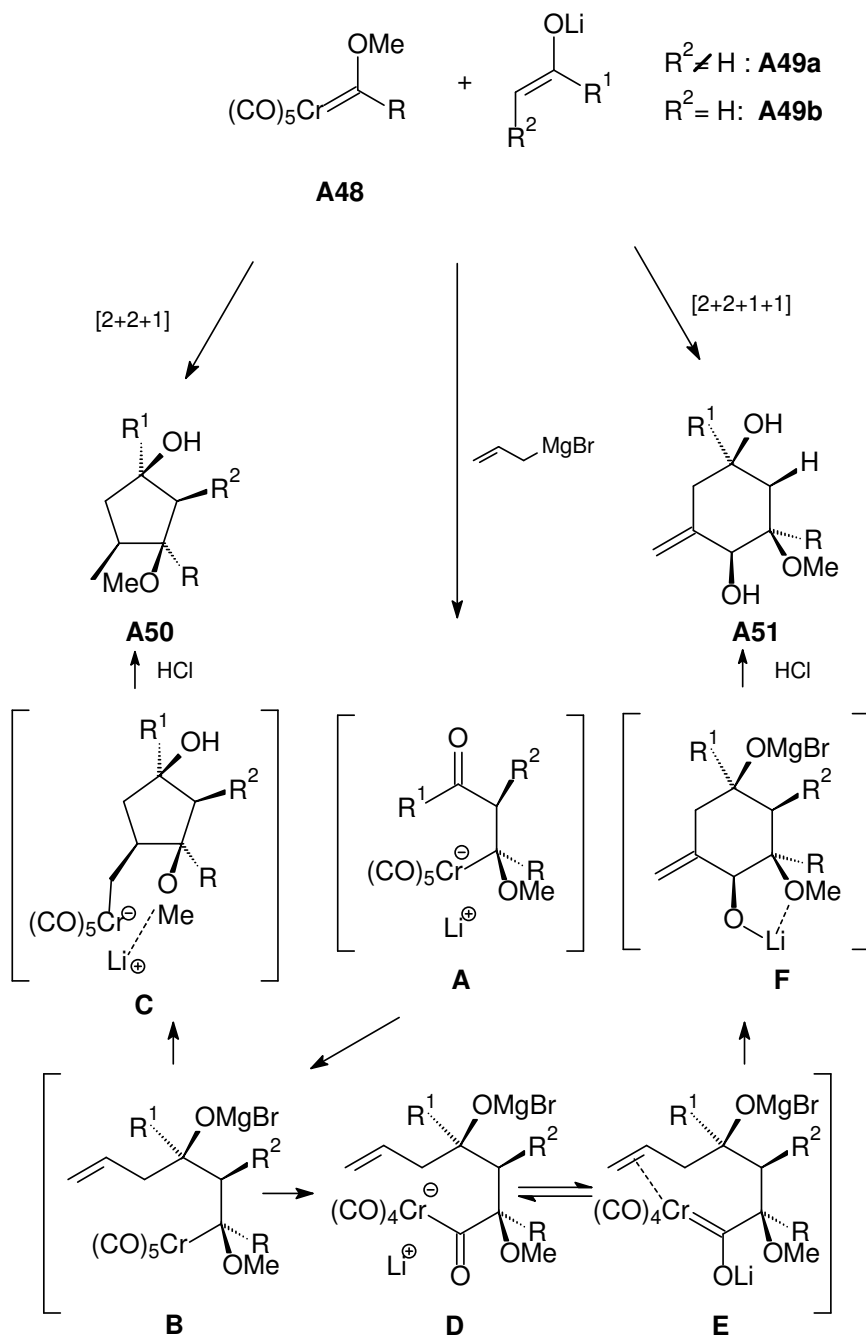


Abb. 2-30: Konkurrenz zwischen [2+2+1]- und [2+2+1+1]-Cycloaddition

⁸⁷ J. Barluenga, I. Pérez-Sánchez, E. Rubio, J. Flórez, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6040; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 5860.

⁸⁸ Für ein weiteres Beispiel einer [2+2+1+1]-Cycloaddition siehe: **Abb. 2-24**.

2.2.3.3 Dekomplexierung des Carbenliganden

Die Synthesevielfalt der *Fischer*-Carbenkomplexe wird durch eine ganze Reihe von Dekomplexierungsreaktionen ergänzt, welche nicht im Sinne einer Cycloaddition verlaufen und in denen es häufig nicht zu einer C-C-Bindungsknüpfung kommt. Durch diese Reaktionen sind, ausgehend von einem Substrat und nur durch geeignete Variation der Reaktionsbedingungen, eine große Zahl verschiedener, wichtiger Substanzklassen zugänglich. Im Folgenden werden kurz einige interessante Beispiele vorgestellt (Abb. 2-31).

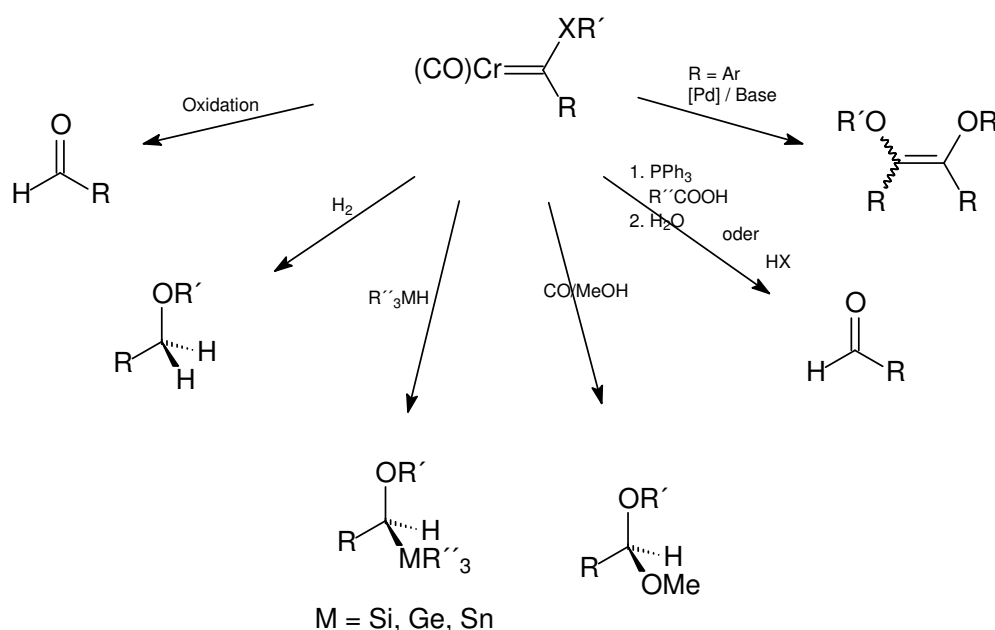


Abb. 2-31: Ausgewählte Dekomplexierungen von Fischer-Carbenkomplexen

Die vollständige Oxidation von *Fischer*-Carbenkomplexen ermöglicht den Zugang zu den isolobalen organischen Carbonylverbindungen. Das Resultat der Oxidation ist dabei stark von der Natur des eingesetzten Oxidationsmittels abhängig. Häufig eingesetzte Reagenzien für dieses Vorhaben sind DMSO,^{19e, 50, 52b} Amin-*N*-Oxid⁸⁹ oder wässrige Lösungen von Cer(IV)ammoniumnitrat.^{41a, 51b, 90} Die langsame Oxidation an der Luft führt dahingegen zu keinem einheitlichen Resultat.⁹¹

⁸⁹ T.S. Powers, W. Jiang, J. Su, W.D. Wulff, B.E. Waltermire, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6438.

⁹⁰ a) Y. Shi, W.D. Wulff, G.P.A. Yap, A.L. Rheingold, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 2601; b) J. Barluenga, R.M. Canteli, J. Floréz, S. García-Granda, A.A. Paneque-Quevedo, *J. Am. Chem. Soc.*

Die Darstellung gesättigter Methylenverbindungen aus Fischer-Carbenkomplexen läßt sich durch reduktive Entfernung des Metallfragments unter hohem Wasserstoffdruck realisieren.⁹² Der Einsatz von Metallhydriden liefert dahingegen in den meisten Fällen nur die Alkylchromat-Stufe.⁹³

Die Insertion des Carbenliganden in die M-H-Bindung von Metallhydriden der 4. Hauptgruppe, ebenfalls eine reduktive Dekomplexierung, liefert unter Ausbildung eines neuen Chiralitätszentrums α -Alkoxy- oder α -Amino-Stannane, -Germane und -Silane, von denen den α -Alkoxy-Stannanen, aufgrund ihrer Vielseitigkeit in der organischen Synthese ein besonderer Stellenwert zukommt.⁹⁴

Unter hohem CO-Druck kann das Carbenfragment in die O-H-Bindung eines Alkohols unter Ausbildung eines Acetals insertieren.⁹⁵ Carbonsäuren reagieren hier deutlich besser und liefern in Gegenwart von Phosphanen Acyl-Alkyl-Acetale, welche sehr leicht zu Aldehyden verseift werden können.⁹⁶ Ein alternativer Zugang bietet sich durch direkte Umsetzung mit Halogenwasserstoffen.^{31a, 97}

1994, 116, 6949; c) J. Barluenga, F. Aznar, A. Martín, J. Floréz, S. Barluenga, S. García-Granda, A.A. Paneque-Quevido, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 843; d) T.S. Powers, Y. Shi, K.J. Wilson, W.D. Wulff, A.L. Rheingold, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 6882; e) K.H. Dötz, B. Fügen-Köster, D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 182, 489.

⁹¹ R.B. Silverman, R.A. Olofson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1313.

⁹² C.P. Casey, S.M. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1651.

⁹³ E.O. Fischer, A. Frank, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 3740.

⁹⁴ a) für einen sehr ausführlichen Überblick über die Organozinnchemie: A.G. Davis (ed.) *Organotin Chemistry*, Wiley VCH Verlag Weinheim, **2004**; b) M. Parisi, A. Solo, W.D. Wulff, I.A. Guzei, A.L. Rheingold, *Organometallics* **1998**, 17, 3696; c) C.A. Merlic, J. Albaneze, *Tetrahedron.Lett.* **1995**, 36, 1011; d) C.A. Merlic, J. Albaneze, *Tetrahedron.Lett.* **1995**, 36, 1007; e) E. Nakamura, K. Tanaka, T. Fujimura, S. Aoki, P.G. Willard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9015; f) S. Aoki, T. Fujimura, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2985; g) J.A. Connor, J.P. Day, R.M. Turner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 283; h) J.A. Connor, J.P. Day, R.M. Turner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 108; i) J.A. Connor, P.D. Rose, R.M. Turner, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 55, 111; j) E.O. Fischer, K.H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 36, C4; k) J.A. Connor, P.D. Rose, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 24, C45.

⁹⁵ K.H. Dötz, *Naturwissenschaften* **1975**, 62, 365.

⁹⁶ U. Schubert, E.O. Fischer, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 3882.

⁹⁷ E.O. Fischer, S. Walz, G. Kreis, F.R. Kreißl, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 1651.

Die thermische Zersetzung von Carbenkomplexen verläuft hauptsächlich über die Dimerisierung des Carbenliganden⁹⁸ und kann, durch Zugaben von Phosphanen oder CO unter milderen Bedingungen erfolgen.^{27e, 99}

Der Einsatz von Palladiumkatalysatoren ermöglicht die Durchführung der Dimerisierung mit relativ guten Ausbeuten bei Raumtemperatur in Gegenwart von NEt_3 und macht sie somit auch präparativ interessant.¹⁰⁰

2.3 Kohlenhydrate

Kohlenhydrate sind in der Natur weit verbreitet. Sie treten als Mono-, Oligo-, oder Polymere auf, oder sind Bestandteile von Biopolymeren und anderen Naturstoffen. Ordnete man den Kohlenhydraten bis in die späten sechziger Jahre als Energiequelle (z.B. in Form der Polysaccharide *Stärke* und *Glycogen* oder des Monosaccharides *Glucose*) und Gerüstsubstanz (z.B. in Form der *Cellulose*, als Grundzellwandbestandteil bei Pflanzen, des *Chitins*, als Stützsklett bei vielen wirbellosen Tieren und Hauptzellwandbestandteil großer Pilzgruppen und des *Mureins*, als Stützsklett der prokaryotischen Zelle)¹⁰¹ (Abb. 2-32) nur zwei biologische, wenig komplexe Aufgaben zu, so wurde relativ schnell klar, daß die große Polyfunktionalität dieser Verbindungsklasse nicht nur eine nutzlose Laune der Natur war. Heute weiß man, daß die Rolle der Kohlenhydrate in der Natur eine vielfältige ist, aus der sich die enorme Komplexität dieser Verbindungsklasse erklärt.

⁹⁸ a) E.O. Fischer, D. Plabst, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 3326; b) E.O. Fischer, B. Heckl, K.H. Dötz, J. Müller, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *16*, P29.

⁹⁹ E.O. Fischer, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *170*, C13.

¹⁰⁰ a) M.A. Sierra, J.C. del Amo, M.J. Mancheno, M. Gómez-Gallego, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 851; b) M.A. Sierra, M.J. Mancheno, E. Sáez, J.C. del Amo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6812.

¹⁰¹ H. G. Schlegel, *Allgemeine Mikrobiologie*, 7. überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1992**.

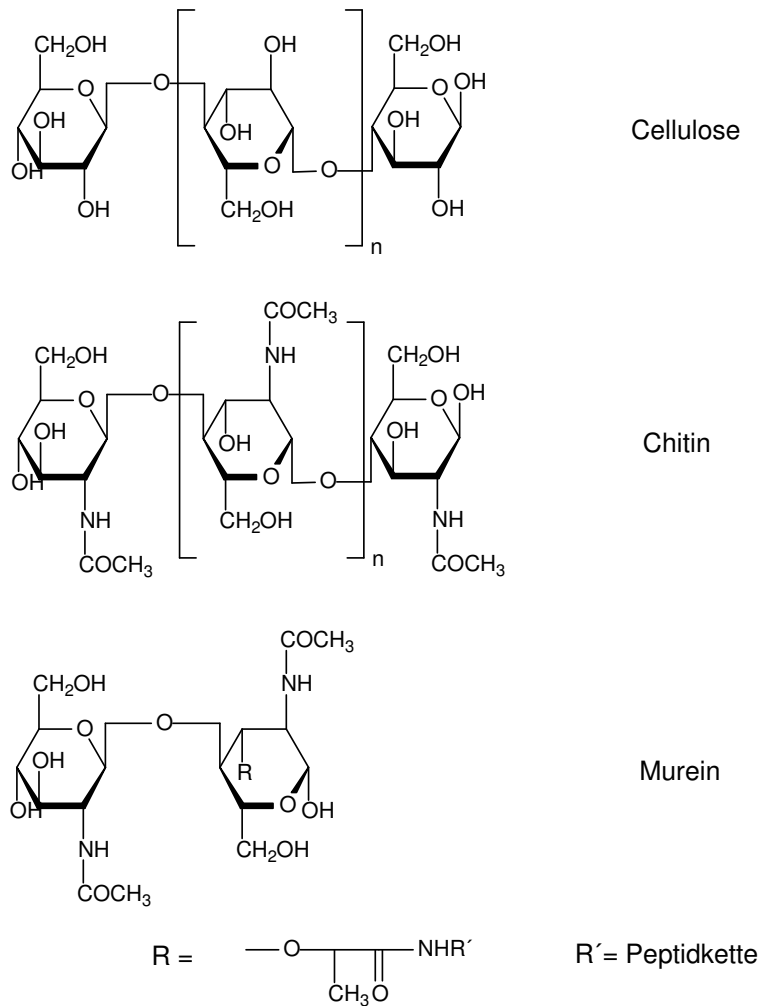


Abb. 2-32: Übersicht über die Gerüstsubstanzen Cellulose, Chitin und Murein

So sind Kohlenhydrate an vielen zellulären Prozessen wie z.B. der Zell-Zell-Erkennung,¹⁰² dem intrazellulären Transport von Enzymen¹⁰³ und der Zelladhäsion¹⁰⁴ beteiligt. Sie sind Bestandteil von Peptido- und Proteoglycanen, von Glucoproteinen, Nucleinsäuren, Lipopolysacchariden oder Glycolipiden.

¹⁰² a) T.K. Lindhorst, *Chem. Unserer Zeit* **2000**, *34*, 38; b) E.E. Simanek, G.J. McGarvey, J.A. Jablonowski, C.-H. Wong, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 833; c) R.A. Dwek, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 683; d) B.V.L. Potter, D. Lampe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2085; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1933; e) A. Varki, *Glycobiology* **1993**, *3*, 97.

¹⁰³ a) G.N. Sando, E.F. Neufeld, *Cell* **1977**, *12*, 619; b) A. Kaplan, D.T. Achord, W.S. Sly, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1977**, *74*, 2026.

¹⁰⁴ M.L. Phillips, E. Nudelman, F.C.A. Gaeta, M. Perez, A.K. Singhal, S.-I. Hakomori, J.C. Paulson, *Science* **1990**, *250*, 1130.

Die Untersuchung der Lektin¹⁰⁵-Kohlenhydrat Wechselwirkung liefert wertvolle Informationen über wichtige Vorgänge im Körper wie z.B. Entzündungsprozesse oder Virusinfektionen und bietet, z.B. über den Einsatz maßgeschneiderter Kohlenhydrat-Mimetika die Möglichkeit, diese Proteinerkennungsprozesse zu beeinflussen oder zu völlig zu unterbinden.¹⁰⁶

Für die Pharmakologie sind Kohlenhydrate als Antibiotika,¹⁰⁷ Antitumormittel¹⁰⁸ und cardiotonische Glycoside¹⁰⁹ von großem Interesse. Die rasante Entwicklung in diesem Bereich der *Glycoscience* hat zu einer großen Nachfrage an spezifischen und stereoselektiven Synthesestrategien, gerade im Hinblick auf die Synthese von Oligosacchariden geführt.¹¹⁰

Neben der klassischen O-Glycosylierung¹¹¹ hat die Synthese der so genannten C-Glycoside,^{111c, 112, 113} welche erfolgreich als hydrolysestabile Kohlenhydrat-Mimetika in biologische Prozesse eingreifen können,^{113b} immer größeres Interesse gewonnen. Sie können eingesetzt werden, um z.B. die Hydrolyse eines bestimmten Oligosaccharides durch eine Glycosidase zu unterdrücken. Das C-glycosidische Mimetika binden gleich gut, oder besser als das Oligosaccharid in

¹⁰⁵ Lektine sind Kohlenhydrat erkennende Proteine

¹⁰⁶ Beispiel für die Unterdrückung der Wechselwirkung mit einem viralen Kohlenhydrat: X.-L. Sun, Y. Kanie, C.-T. Guo, O. Kanie, Y. Suzuki, C.-H. Wong, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2643.

¹⁰⁷ A.K. Mallams in J.F. Kennedy (ed.), *Carbohydrate Chemistry: The Chemistry of Antitumor Antibiotics*, Oxford Science Publications Oxford, **1988**.

¹⁰⁸ W.A. Remers (ed.) *The Chemistry of Antitumor Antibiotics*, Wiley New York, **1978**.

¹⁰⁹ T.W. Smith, *N. Engl. J. Med.* **1988**, *318*, 358.

¹¹⁰ B. Faser-Reid, K. Tatsuta, J. Thiem, *Glycoscience, Chemistry and Chemical Biologie I-III*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg **2001**.

¹¹¹ Übersichten: a) K. Toshima, *Carbohydr. Res.* **2000**, *327*, 15; b) K. Toshima, *Recent Research Developments in Chemistry Science* **1997**, *1*, 17; c) K. Toshima, *Kagaku Kogyo* **1994**, *45*, 475; d) K. Toshima, K. Tatsuta, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1503.

¹¹² Unter C-Glycosiden versteht man Kohlenhydrate, welche an ein Aglycon oder einen weiteren Zucker über eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung entweder direkt, oder über eine Methylenbrücke verknüpft sind.

¹¹³ Übersichten: a) K. Toshima, *Recent Development in Carbohydrate Research* **2003**, *1*, 27; b) L. Somsák, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 81; c) F. Nicotra, *Top. Curr. Chem.* **187**, 55, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1997**; d) J.-M. Beau, T. Gallagher, *Top. Curr. Chem.*, **187**, 1, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1997**; e) M.H.D. Postema in C.W. Rees (ed.) *C-Glycoside Synthesis*, CRC Press Boca Ranton, **1995**; f) Sonderausgabe, *Carbohydr. Res.* **1987**, *171*, 1-345.

der Enzymtasche des Proteins, kann aber selbst nicht hydrolysiert werden. Auf diese Art wird das entsprechende Enzym inhibiert.

Neben den C-Glycosiden gibt es mit den Iminozuckern eine weitere, ebenfalls sehr gut untersuchte Klasse von Glycosidase-Inhibitoren. Beide Klassen können entweder den Grund- oder den Übergangszustand der Glycosidase-Reaktion imitieren.¹¹⁴

2.3.1 Übersicht über wichtige O- und C-Glycosylierungsmethoden

2.3.1.1 O-Glycosylierung

Die Verknüpfung eines elektrophilen Glycosyl-Donors mit einem nuclephilen Glycosyl-Akzeptor, im Rahmen einer nuclephilen Substitutionsreaktion ist der grundlegende Schritt aller etablierten O-Glycosylierungsstrategien.

Bei den meisten Glycosylierungsreaktionen wird die Stereochemie am anomeren Zentrum dabei durch das Substitutionsmuster am benachbarten Kohlenstoffatom C-2 bestimmt.

So werden z.B. bei der *Koenigs-Knorr-Reaktion*¹¹⁵, bei der Glycosylchloride oder -bromide als Glycosyl-Donoren zum Einsatz kommen, im Falle eines, bei 2-Desoxyglycosyl-Donoren unsubstituierten Kohlenstoffatoms C-2, oder aufgrund des anomeren Effektes, bei Anwesenheit einer an C-2 äquatorial ausgerichteten, entweder Alkyl- oder Benzyl-geschützten Hydroxyfunktion, bevorzugt die α -Anomere gebildet (1,2-*cis*-Produkt).

Kann sich die, am Kohlenstoffatom C-2 befindliche funktionelle Gruppe an der Reaktion beteiligen, so wird am anomeren Zentrum hauptsächlich *trans*-Selektivität, unter Bildung des 1,2-*trans*-Produktes beobachtet.¹¹⁶ Dies ist z.B. für Ester-, Phenylsulfanyl-, und Phenylselanylsubstituenten der Fall.

¹¹⁴ D.L. Zechel, S.G. Withers, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 11.

¹¹⁵ W. Koenigs, E. Knorr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 957

¹¹⁶ R. Lemieux, J. Hayami, *Can. J. Chem.* **1965**, *43*, 2162.

In Varianten der *Koenigs-Knorr-Reaktion* kommen *Lewis*-Säuren und Phasentransferkatalysatoren zur Aktivierung der Halogenide zum Einsatz.¹¹⁷

Eine weite Verbreitung hat die Verwendung von fluorierten Glycosyl-Donoren gefunden, welche 1981 erstmalig zum Einsatz kamen.^{111a, 118} Ihr Vorteil liegt in der höheren thermischen und chemischen Stabilität, im Vergleich mit den anderen halogenierten Glycosyl-Donoren. Die Glycosylfluoride sind relativ einfach aus Lactonen¹¹⁹ oder aus Thioglycosiden¹²⁰ zugänglich. Zu ihrer Aktivierung kommen erfolgreich Fluorophile wie *Lewis*-Säuren,¹²¹ Silbersalze und diverse Metallocene¹²² zum Einsatz.

Das Spektrum der entwickelten Methoden ist ein sehr breites und bietet dadurch eine, an jede synthetische Anforderung anpaßbare Reaktionsführung.

Sehr erfolgreich sind *O*-Acylglycoside (Acyl-Methode)¹²³ und Thioglycoside, wie Phenylthio- und Ethylthioglycoside,¹²⁴ als Glycosyl-Donoren zum Einsatz gekommen. Sie zeichnen sich durch ihre einfache Zugänglichkeit, ihre hohe Stabilität und ihre einfache Aktivierung durch elektrophile Reagenzien oder Oxidationsmittel aus.

¹¹⁷ R. Lemieux, K. Hendriks, R. Stick, K. James, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4056.

¹¹⁸ T. Mukaiyama, Y. Murai, S. Shoda, *Chem. Lett.* **1981**, 431.

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

¹²⁰ K.C. Nicolaou, R.E. Dolle, D.P. Papahatjis, J.L. Randall, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4189.

¹²¹ a) K.C. Nicolaou, A. Chucholowski, R.E. Dolle, J.L. Randall, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1155; b) S. Hashimoto, M. Hayashi, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1379.

¹²² a) K. Suzuki, H. Maeta, T. Matsumoto, G. Tsuchihashi, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3571, b) T. Matsumoto, H. Maeta, K. Suzuki, G. Tsuchihashi, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3567.

¹²³ B. Helferich, E. Shimitz-Hillebrecht, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1933**, *66*, 378

¹²⁴ a) G.H. Veeneman, S.H. van Leuwen, J.H. van Boom, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1331; b) G.H. Veeneman, J.H. van Boom, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 275; c) F. Andersson, P. Fuegedi, P. Garegg, M. Nashed, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3919; d) K.C. Nicolaou, S.P. Seitz, D.P. Papahatjis, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2430; e) S. Hanessian, C. Bacquet, N. Lehong, *Carbohydr. Res.* **1980**, *80*, C17; f) R. Ferrier, R. Hay, N. Vethaviasar, *Carbohydr. Res.* **1973**, *27*, 55.

Glycosylphosphite¹²⁵ und –phosphate¹²⁶ konnten ebenfalls erfolgreich als Glycosyl-Donoren verwendet werden.

Durch den Einsatz *O*-silylierter Glycosyl-Donoren konnten erfolgreich TMSOTf katalysierte Glycosylierungsreaktionen durchgeführt werden,¹²⁷ während der Einsatz TfO₂-aktivierter Glycosylphenylsulfoxide sehr milde Bedingungen ermöglicht,¹²⁸ welche in modifizierter Form bei der Synthese von β -Mannosiden zur Anwendung kommen.¹²⁹

Vielseitig einsetzbare Vorläufer in Glycosidsynthesen sind Glycale,¹³⁰ welche in Gegenwart von Elektrophilen eine Kupplungsreaktion mit Hydroxyverbindungen eingehen und nach der reduktiven Eliminierung des C-2 ständigen Substituenten den Zugang zu 2-Desoxyglycosiden ermöglichen.

Die Abspaltung des anomeren Substituenten aus *n*-Pentylglycosiden, welche durch elektrophile Reagenzien aktiviert wurden, liefert nach dem Abfangen des resultierenden Oxoniumions mit Hydroxyverbindungen ebenfalls Glycosylierungsprodukte.¹³¹

Der Vollständigkeit halber dürfen hier die zahlreichen enzymatischen Methoden zur *O*-Glycosylierung nicht vergessen werden, die ebenfalls einen sehr vielfältigen Zugang zu einer großen Zahl von Glycosylierungsprodukten bieten.¹³²

¹²⁵ a) T.J. Martin, R.R. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 6123; b) H. Kondo, Y. Ichikawa, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8748

¹²⁶ S. Hashimoto, T. Honda, S. Ikegami, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 685.

¹²⁷ L.F. Tietze, R. Fischer, J. Guder, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 4661.

¹²⁸ L.F. Tietze, R. Fischer, J. Guder, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 4661.

¹²⁹ D. Crich, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 435.

¹³⁰ R. Lemieux, S. Levine, *Can. J. Chem.* **1964**, 42, 1473.

¹³¹ B. Fraser-Reid, P. Konradsson, D. Mootoo, U. Udodong, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 823.

¹³² a) S. Takayama, G.J. McGarvey, C.-H. Wong, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 407; b) W. Fitz, C.-H. Wong in S. Hanessian (ed.) *Preparative Carbohydrate Chemistry*, 485, Marcel Dekker New York, **1997**.

2.3.1.2 C-Glycosylierung

Die erste Synthese eines C-verknüpften Dissacharides gelang *P. Sinaÿ* bereits 1983, nach Addition eines lithiierten Alkins an ein Lacton und nachfolgender Desoxygenierung und Hydrierung.¹³³ Durch diese Vorgehensweise wird die zweite Kohlenhydrateinheit erst nach der Verknüpfung mit der ersten Einheit generiert.

In den folgenden Jahren etablierte eine ganze Reihe von Gruppen Synthesestrategien zur Darstellung von C-Glycosiden. *Y. Kishi* erhielt C-Oligosaccharide mittels eines totalsynthetischen Ansatzes¹³⁴, während *R.W. Armstrong* zwei Saccharideinheiten miteinander verknüpfte und dann die Brücke zu einem dritten Kohlenhydrat umfunktionalisierte.¹³⁵

Die methodische Weiterentwicklung der Synthesestrategien konnte die C-Oligosaccharid-Synthese der Synthese von O-Oligosacchariden stärker annähern. Der Rückgriff auf die etablierten Synthesen mit Monomereinheiten aus der klassischen Oligosaccharid-Synthese setzt voraus, daß in den Substraten ein Sauerstoffatom entfernt und im Gegenzug ein Kohlenstoffatom eingeführt wird. Auch in diesem Bereich war *P. Sinaÿ* mit seinen Synthesekonzepten der Vorreiter. Ausgehend von Selenoglycosiden war es ihm möglich ein anomeres Radikal zu generieren, welches dann durch Addition an die exocyclische Doppelbindung eines weiteren Kohlenhydrates methylenverbrückte C-Disaccharide liefert.¹³⁶

¹³³ D. Rouzaud, P. Sinaÿ; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 1353.

¹³⁴ a) A. Wie, A. Haudrechy, C. Audin, H.-S. Jun, N. Haudrechy-Bretel, Y. Kishi, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2160; b) A. Wie, Y. Kishi, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 88; c) Y. Wang, P.G. Goekjan, D.M. Rychman, W.H. Miller, S.A. Babirad, Y. Kishi, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 462; d) Y. Wang, S.A. Babirad, Y. Kishi, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 468; e) T. Haneda, P.G. Goekjan, S.H. Kim, Y. Kishi, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 490; f) P.G. Goekjan, T.-C. Wu, Y. Kishi, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6412; g) M. Carcano, F. Nicotra, L. Panza, G. Russo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 642; h) U.C. Dyer, Y. Kishi, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3384.

¹³⁵ a) D.P. Sutherlin, R.W. Armstrong, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5267; b) D.P. Sutherlin, R.W. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9802; c) R.W. Armstrong, B.R. Teegarden, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 915.

¹³⁶ a) G. Rubinstein, J.-M. Mallet, P. Sinaÿ, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3697; b) P. Sinaÿ, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 456.

Einen weiteren Zugang zu methylenverbrückten C-Disacchariden bietet die von J.-M. Beau entwickelte Synthesestrategie, die Pyridylsulfone als Vorläufer nucleophiler Glycosyl-Donoren reaktiv mit Aldehyd-Glycosiden koppelt.¹³⁷

Durch eine Wittig-Reaktion anomerer Kohlenhydrataldehyde mit Phosphoniumsalzderivaten konnte A. Dondoni nach anschließender Hydrolyse ethylenverbrückte C-Disaccharide erhalten.¹³⁸ Zugang zu ethylenverbrückten Disacchariden bietet sich auch durch den Einsatz von C-Glycosylnitromethanen.¹³⁹

Katalytische Kupplungsreaktionen mit Übergangsmetallen wie Nickel¹⁴⁰ und Palladium¹⁴¹ sowie radikalische Kupplungsreaktionen mit Titan,¹⁴² erweitern den Werkzeugkasten des organisch-synthetischen Chemikers zur Modifikation des anomeren Zentrums.

2.3.2 C-2 verzweigte Zucker

C-verzweigte Zucker konnten als Untereinheiten in vielen Naturstoffen identifiziert werden¹⁴³ und spielen, meist als glycosidische Komponente, in vielen

¹³⁷ a) M. Carpintero, I. Nieto, A. Fernández-Mayoralas, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1768; b) N. Miquel, G. Doisneau, J.-M. Beau, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4277; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, c) N. Miquel, G. Doisneau, J.-M. Beau, *Chem. Commun.* **2000**, 2347; d) O. Jarreton, T. Skrydstrup, J.-F. Espinosa, J. Jiménez-Barbero, J.-M. Beau, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 430; e) D. Urban, T. Skrydstrup, J.-M. Beau, *Chem. Commun.* **1998**, 955; f) T. Skrydstrup, O. Jarreton, D. Mazéas, D. Urban, J.-M. Beau, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 655.

¹³⁸ a) A. Dondoni, M. Mizuno, A. Marra, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6657; b) A. Dondoni, P.P. Giovanni, A. Marra, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6195; c) A. Dondoni, A. Marra, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 2133; d) A. Dondoni, H.M. Zuurmond, A. Boscarto, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8114.

¹³⁹ a) D.-P. Pham-Huu, M. Petrušová, J.N. BeMiller, L. Petruš, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 3053; b) Z.J. Witczak, R. Chhabra, J. Chojnacki, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2215; c) W.R. Kobertz, C.R. Bertozzi, M. Bednarski, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1894; d) O.R. Martin, W. Lai, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 176; e) O.R. Martin, W. Lai, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5188.

¹⁴⁰ S.K. Readman, S.P. Marsden, A. Hodgson, *Synlett* **2000**, 1628.

¹⁴¹ I. Frappa, D. Sinou, *J. Carbohydr. Chem.* **1997**, *16*, 255.

¹⁴² R.P. Spencer, J. Schwartz, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2103.

¹⁴³ a) B. Fraser-Reid, C. S. Burgey, R. Vollerthun, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 285; b) B. Fraser-Reid, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 57; c) W. D. Celmer, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *28*, 413.

Antibiotika eine wichtige Rolle.¹⁴⁴ Daher werden sie häufig bei vielen Naturstofftotalsynthesen¹⁴⁵ oder als Kohlenhydrat-Mimetika¹⁴⁶ eingesetzt. Das Interesse an diesen Verbindungen ist dementsprechend groß. (Abb. 2-33) gibt einen Überblick über eine Auswahl von möglichen Darstellungsmethoden.

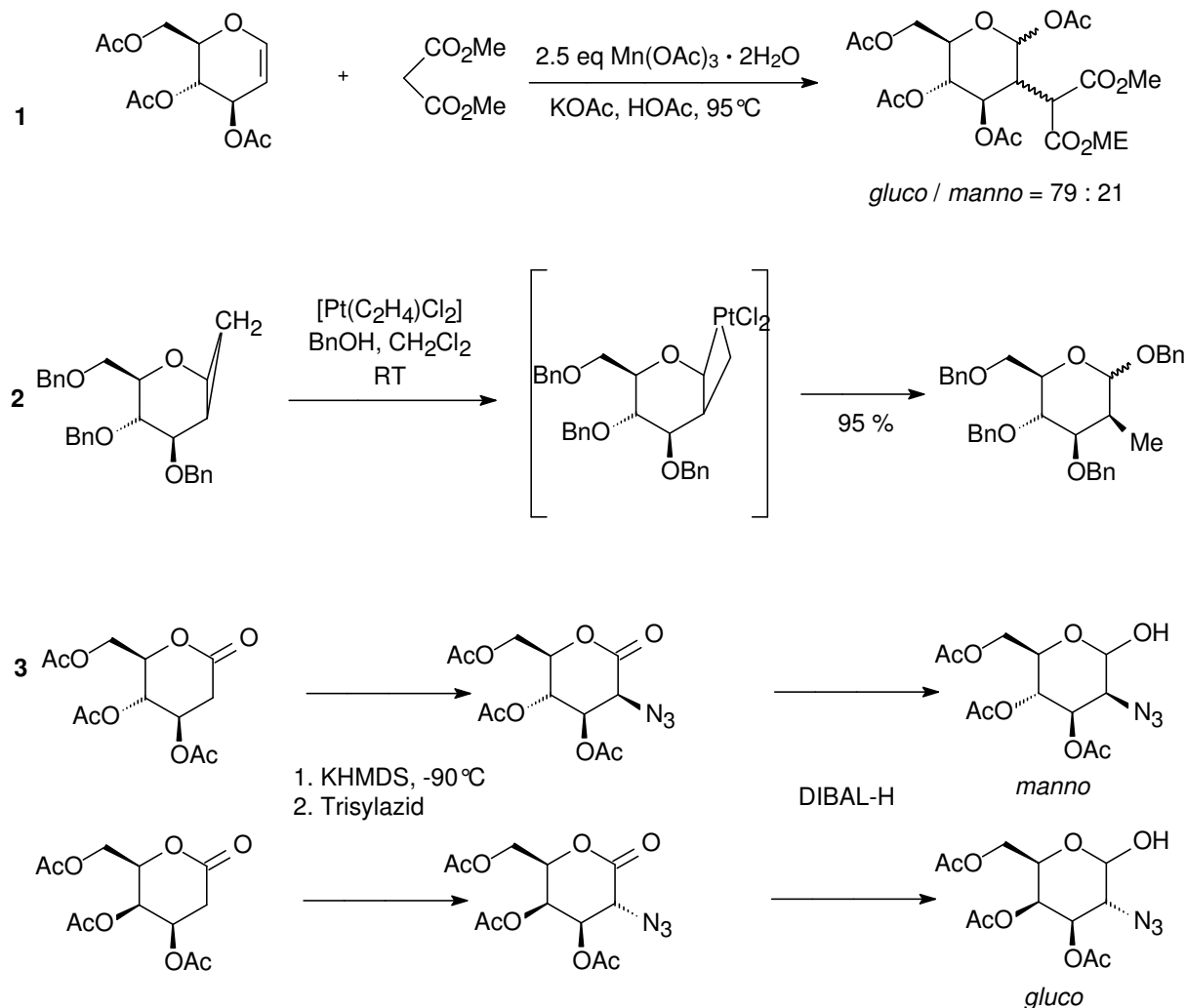


Abb. 2-33: Ausgewählte Synthesen C-2-verzweigter Zucker

¹⁴⁴ a) Y. Chapleur, F. Chétien, in S. Hannesian, (ed.) *Preparative Carbohydrate Chemistry*, , 207-262, Marcel Dekker New York **1997**; b) J. Yoshimura, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1984**, *42*, 69.

¹⁴⁵ a) M. Sasaki, M. Inoue, K. Takamatsu, K. Tachibana, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 9399; b) K. Horita, M. Nagasawa, Y. Sakurai, O. Yonemitsu, *Chem. Pharm. Bull.* **1998**, *46*, 1199; c) E. Fernandez-Megia, N. Gourlaouen, S. V. Ley, G. J. Rowlands, *Synlett* **1998**, 991; d) M. Bama, T. Nishikawa, M. Isobe, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 6639.

¹⁴⁶ a) P. Sinay, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 1495; b) J.-M. Beau, T. Gallagher, *Top. Curr. Chem.*, *187*, 1, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1997**; Y. Khishi, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 1.

Bei der, von *T. Linker* entwickelten, Mangan(III)-vermittelten radikalischen Addition von Malonsäureestern an Tri-*O*-acetyl-*D*-glucal ist das entstehende Hauptisomer *gluco*-konfiguriert. Eine Verbesserung, sowohl der Ausbeute als auch der Selektivität, gelang durch den Ersatz der Mangan- durch geeignete Cer-Verbindungen wie Cer(IV)ammoniumnitrat (CAN) und durch die Verwendung sterisch anspruchsvollerer Malonsäureesterderivate. (*Abb. 2-33, 1*).¹⁴⁷ Ausgehend von 1,2-cyclopropanierten Glycalen erhielt *R. Madsen* durch Pt-katalysierte Ringöffnung mit einem O-Nucleophil, die resultierenden an C-2 verknüpften Zucker in sehr guten Ausbeuten. Die Konfiguration des Produktes wird hier durch die vorgeschaltete Cyclopropanierungsreaktion bestimmt, die bei Zink-Vermittlung, unter leicht modifizierten *Simmons-Smith* Bedingungen, den Cyclopropanring auf der Seite des Zuckergrundgerüsts aufbaut, auf der sich die C-3 ständige Schutzgruppe befindet. Auf der gegenüberliegenden Seite läßt sich der Cyclopropanring durch Verwendung von z.B. Metall-carbenkomplexen aufbauen (*Abb. 2-33, 2*).¹⁴⁸ *T. Toyokuni* beschreibt die elektrophile Azidierung von Lacton-Enolaten, bei der ausgehend von den *gluco*-konfigurierten Lactonen ausschließlich *manno*-Azidierung und bei Verwendung der C-4 epimeren Edukte *gluco*-Azidierung festgestellt werden kann (*Abb. 2-33, 3*).¹⁴⁹

2.3.3 Iminozucker

Iminozucker sind ausgehend von den Zuckern durch Austausch des Ringsauerstoffatoms mit einem basischen Stickstoffatom erhältlich. Durch Protonierung dieses Ringstickstoffatoms ist es Iminozuckern möglich, den Übergangszustand der Hydrolyse in Glycosidasen zu imitieren, was ihren Einsatz als Glycosidase-Inhibitoren ermöglicht.¹⁵⁰ Natürlich vorkommende Piperidin-Alkaloide wie das Nojirimycin (*N*-Analogon der Glucose) und das zunächst nur synthetisch zugängliche, später aber auch als Naturstoff isolierte 1-Desoxynojirimycin, gehören zu einer Gruppe von sehr potenten Glycosidase-Inhibitoren. Bei polyhydroxylierten

¹⁴⁷ T. Linker, T. Sommermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9377.

¹⁴⁸ J. Beyer, P. R. Skaanderup, R. Madsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9575.

¹⁴⁹ F. -Y. Dupradeau, S. -I. Hakomori, T. Toyokuni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 221.

¹⁵⁰ A. E. Schütz (Hrsg.) *Iminosugars as Glycosidase Inhibitors*, Wiles-VCH Weinheim, **1999**.

Indolizin-Alkaloiden wie z.B. Swainsonin und Castanospermin handelt es sich ebenfalls um sehr potente Glycosidase-Inhibitoren (Abb. 2-34).¹⁵¹

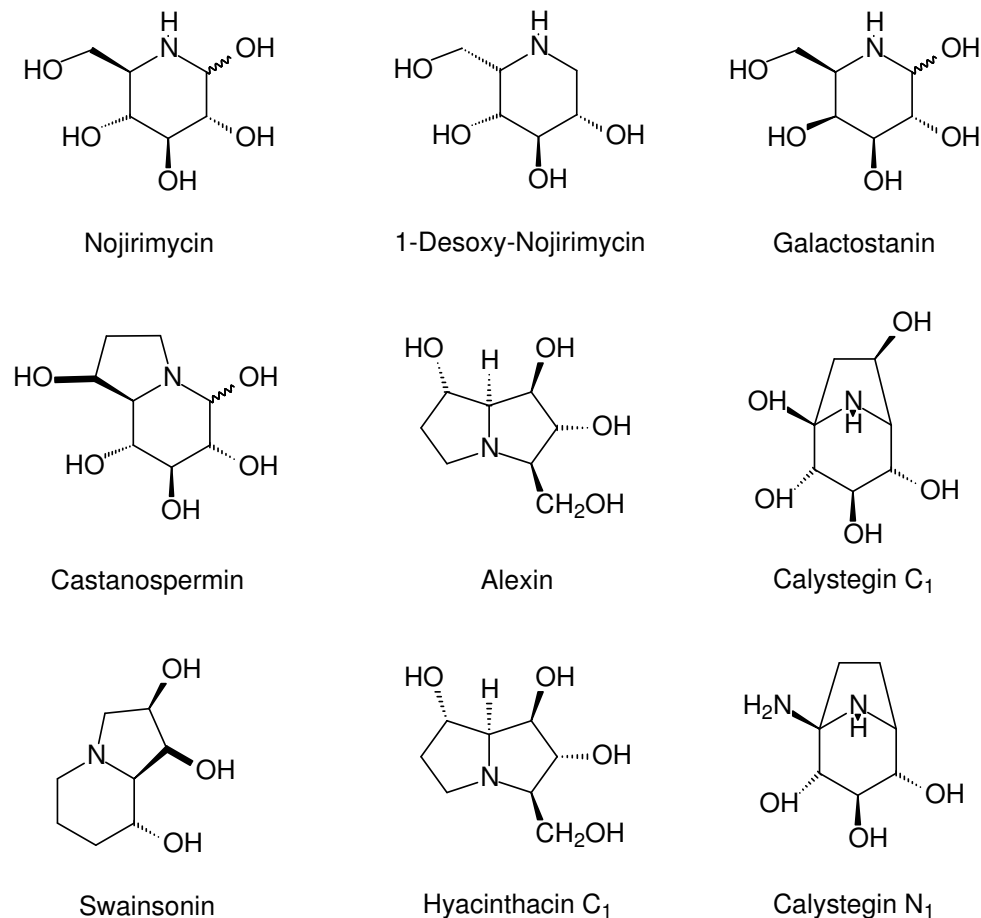


Abb. 2-34: Ausgewählte natürliche und synthetische Imino Zucker (Glycosidase-Inhibitoren)

Die Synthese der Imino Zucker muß der hohen Anforderung gerecht werden, unterschiedliche Diastereomere mit ähnlicher Effizienz zugänglich zu machen, damit eine möglichst umfassende Untersuchung der Struktur-Wirkungsbeziehung zwischen Imino Zucker und Enzym möglich wird.¹⁵²

¹⁵¹ N. Assano, R. J. Nash, R. J. Molyneux, G. W. J. Fleet, *Tetrahedron : Asymmetry* **2000**, *11*, 1645.

¹⁵² a) S.M. Andersen, C. Ekhardt, I. Lundt, A.E. Stütz, *Carbohydr. Res.* **2000**, *326*, 22; b) S.J. Williams, V. Notenboom, J. Wicki, D.R. Rose, S.G. Withers, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4229; c) Y. Nishimura, E. Shitara, H. Adachi, M. Toyoshima, M. Nakajima, Y. Okami, T. Takeuchi, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2; d) N. Asano, H. Kuori, K. Ikeda, H. Kizu, Y. Kameda, A. Kato, I. Adachi, A.A. Watson, R.J. Nash, G.W.J. Fleet, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *122*, 4229; e) A. de Raadt, C.W. Ekhardt, M. Ebner, A.E. Stütz, *Top. Curr. Chem.*, *187*, 157, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1997**.

Standen am Anfang die *chiral pool* Synthesen im Vordergrund, so haben sich in letzter Zeit einige Indolizidin- und Pyrolizidin-Alkaloide wie z.B. Castanospermin oder Alexin als Prüfsteine effizienter und flexibler *de novo* Strategien etabliert. Das Spektrum dieser Umsetzungen umfaßt Hetero-*Diels-Alder*-Reaktionen mit Iminen,¹⁵³ [3+2]-dipolare Cycloadditionen mit Nitronen,¹⁵⁴ sowie RCM-basierte Ansätze,¹⁵⁵ um nur einige Beispiele aufzuführen. Der Vorteil der genannten Methoden ist der Zugang zu enantiomerenreinen Mimetika der L-Zucker.

Die Umwandlung von Kohlenhydraten aus der D-Reihe in die enantiomeren Pendants der L-Reihe gelingt durch Trimethylaluminium vermittelte Ringöffnung entsprechender Lactone mit Benzylhydroxylamin und nachfolgender *Mitsunobu*-Recyclisierung.¹⁵⁶ Diese Methodik ist jedoch auf Pyranosen beschränkt und die fehlende Verfügbarkeit aller diastereomeren D-Hexosen limitiert zusätzlich das Spektrum der erhältlichen L-Hexosen.

Einen Zugang zu chromfunktionalisierten L-Iminopyranosylidenkomplexen eröffneten *Jäkel* und *Dötz* durch die ringöffnende Aminolyse von D-Pyranosyliden-pentacarbonylchromkomplexen und anschließender, unter Inversion verlaufender *Mitsunobu*-Recyclisierung der offenkettigen Intermediate (*Abb. 2-35*).^{27b}

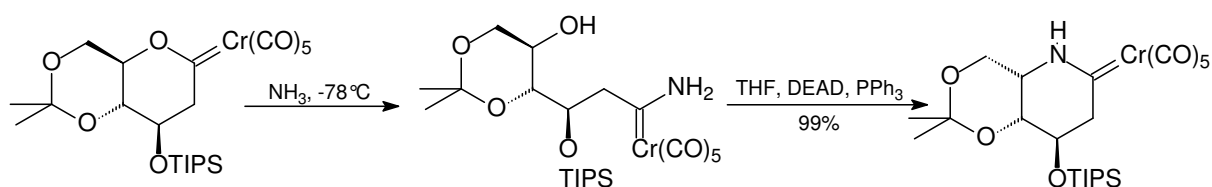


Abb. 2-35: Chromfunktionalisierte L-Iminopyranosylidenkomplexe via ringöffnender Aminolyse / *Mitsunobu*-Recyclisierung

Die Demetallierung des organischen Liganden gelingt im Anschluß in refluxierendem Pyridin (*Abb. 2-36*) und liefert nach intermediärer Schützung L-Iminoglycane, welche als vielversprechende Glycosidase-Inhibitoren angesehen werden können.^{27b}

¹⁵³ Übersicht: K. A. Jørgensen, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3702; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3558.

¹⁵⁴ a) S.E. Denmark, B. Herbert, *J. Org. Chem.* **2000**, *63*, 2887; b) S.E. Denmark, A.R. Hurd, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2875.

¹⁵⁵ a) J.D. White, P. Hrcnciar, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 9129; b) U. Voigtmann, S. Blechert, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3971.

¹⁵⁶ H. Takahashi, Y. Hitomi, Y. Iwai, S. Ikegami, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2995.

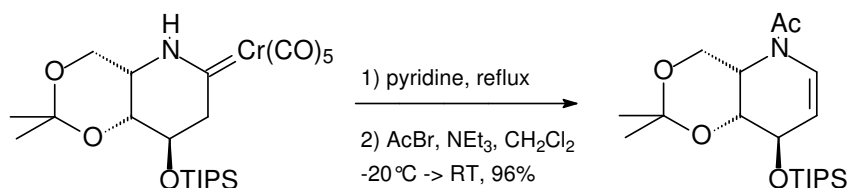


Abb. 2-36: Demetallierung zu *L*-Iminoglycalen, vielversprechenden Glycosidase-Inhibitoren

2.4 Zielsetzung der Arbeit

Im Rahmen der hier vorliegenden Dissertation soll die Darstellung und Folgechemie metallorganischer Pyranosylidene und Furanosylidene untersucht werden. Der nun folgende *Spezielle Teil* (Kap. 3) gliedert sich in drei Unterkapitel.

Das erste Kapitel beschäftigt sich mit der Darstellung der stannylierten Glycale (*Abb. 2-37*), den Vorläufern der Pentacarbonylchrom(0)pyranosyliden-carbenkomplexe. Hier steht insbesondere der Versuch im Vordergrund, eine einheitliche, mit geringem synthetischen Aufwand verknüpfte Schutzgruppenstrategie der hexopyranoiden *D*-Glycale (*D*-Glucal, *D*-Galactal, *D*-Allal) zu etablieren und diese der standardmäßig angewendeten Stannylierungs- / Transmetallierungs-Route (*Abb. 2-38*), zur Darstellung von Pyranosyliden-*Fischer*-Carbenkomplexen zugänglich zu machen.

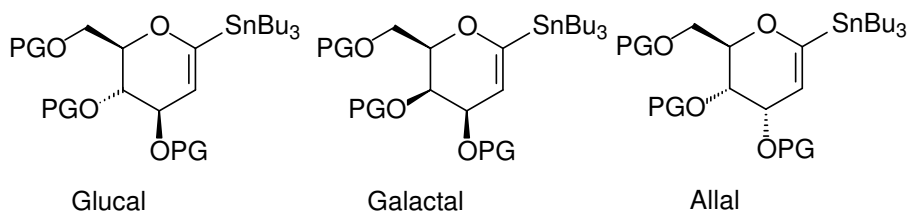


Abb. 2-37: Die stannylierten hexopyranoiden *D*-Glycale (*D*-Glucal, *D*-Galactal, *D*-Allal).

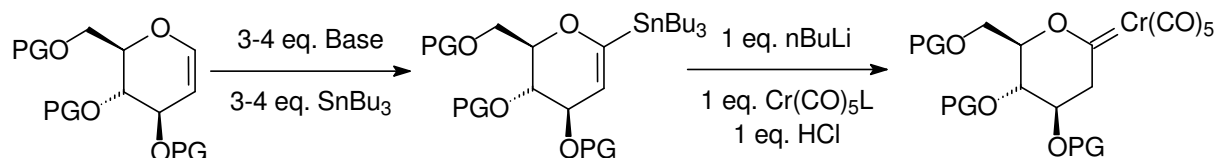


Abb. 2-38: Standardroute zur Darstellung von Pyranosyliden-Fischer-Carbenkomplexen

Im zweiten Kapitel wird die Darstellung der Pentacarbonylchrom(0)-pyranosylidencarbenkomplexe (Abb. 2-39) und die Ergebnisse der Untersuchung der möglichen Folgechemie dieser Komplexe vorgestellt. Schwerpunkte sind hier die Synthese exomethylierter α,β -ungesättigter Carbenkomplexe und die Darstellung von mit Nucleobasen funktionalisierten Iminozuckern unter Ausnutzung einer bereits etablierten Synthese-Sequenz^{27a, b} aus ringöffnender Aminolyse / Mitsunobu-Recyclisierung.

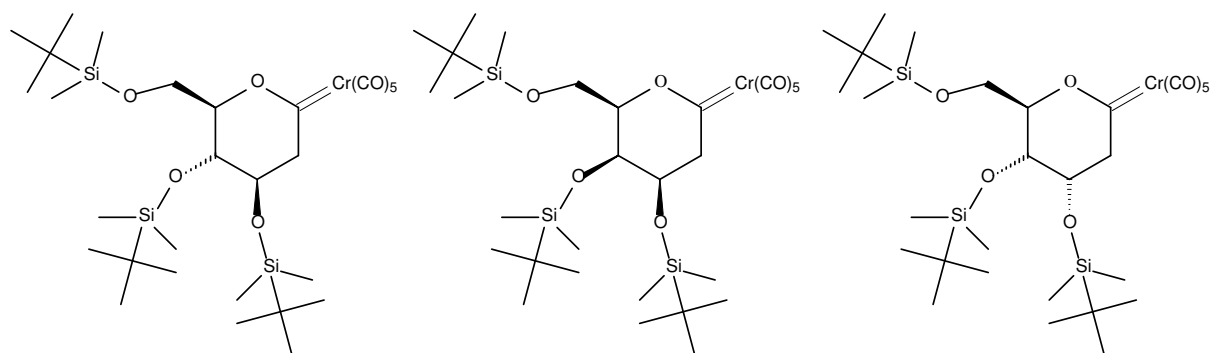


Abb. 2-39: Die Pentacarbonylchrom(0)pyranosylidenkomplexe

Im dritten Kapitel werden dann die Ergebnisse zu den Untersuchungen der Darstellung und Folgechemie von symmetrischen Bis[pentacarbonylchrom(0)]-furancomplexen vorgestellt (Abb. 2-40). Diese vielseitigen Bausteine sind vom Furan durch die bereits erwähnte Stannylierungs- / Transmetallierungs-Sequenz zugänglich. Als attraktive Zielverbindungen, ausgehend von diesen Komplexen, scheinen hochfunktionalisierte Dibenzofurane erreichbar (Abb. 2-41).

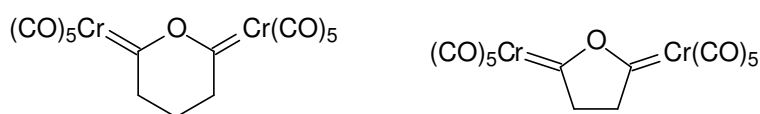


Abb. 2-40: Symmetrische Biscarbenkomplexe basierend auf dem Pyran und Furan

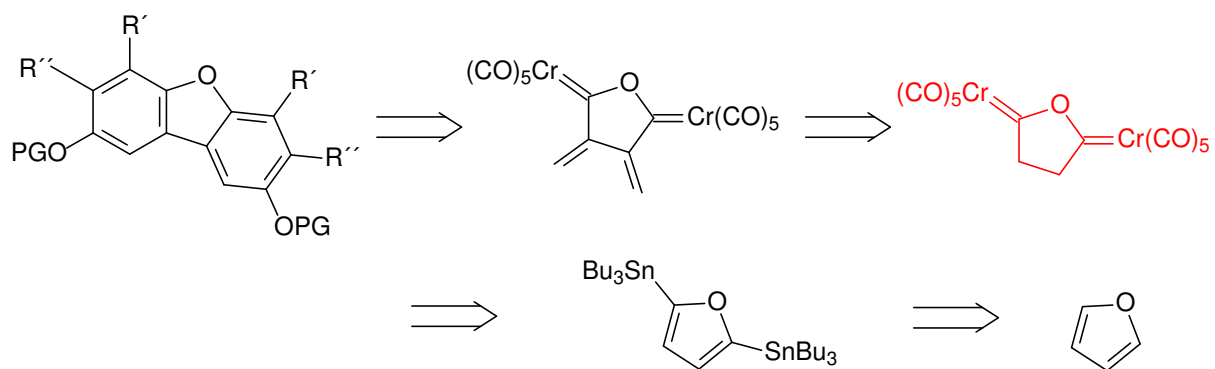


Abb. 2-41: Retrosynthetische Planung zur möglichen Darstellung von Dibenzofuransystemen

3 Spezieller Teil

3 Spezieller Teil

3.1 Darstellung stannylierter Glycale

3.1.1 Einführung

Die cyclischen 1,2-ungesättigten Aldose-Derivate (Glycale) sind vielseitige Vorläufer für eine ganze Reihe von wichtigen Synthesebausteinen, welche in vielen Naturstoffsynthesen Anwendung gefunden haben.¹⁵⁷ Als Beispiele sind hier die Glycoside,¹⁵⁸ C-Glycoside^{111c, 112, 113} und Nucleosiddiphosphate,¹⁵⁹ 2,3-ungesättigte Glycoside (Pseudoglycale),¹⁶⁰ sowie 2-Deoxy- und 2,3-Dideoxyzucker zu nennen, letztere wichtige Bausteine in Totalsynthesen von Antibiotika.¹⁶¹ Die leichte Zugänglichkeit von Glycalen, ausgehend von den allgegenwärtigen Kohlenhydraten

¹⁵⁷ a) P. Tiwari, G. Agnihotri, A.K. Misra, *Carbohydr. Res.* **2005**, *340*, 749; b) C. Ernst, M. Piacenza, S. Grimme, W. Klaffke, *Carbohydr. Res.* **2003**, *338*, 231; c) G. Kovács, K. Micskei, L. Somsák, *Carbohydr. Res.* **2001**, *336*, 225; d) R.J. Ferrier in A.E. Stütz (ed), *Glycoscience, Top. Curr. Chem.*, *215*, 153, Springer-Verlag Berlin Heidelberg **2001**.

¹⁵⁸ a) O.J. Plante, R.B. Andrade, P.H. Seeberger, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 211; b) R.L. Halcomb, S.J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6661.

¹⁵⁹ C. Ernst, W. Klaffke, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2973.

¹⁶⁰ Für einige Anwendungsbeispiele von 2,3-ungesättigten Glycosiden als chirale Intermediate bei der Synthese modifizierter Kohlenhydrate siehe: a) R.M. Srivastava, F.J.S. Oliveira, L.P. Silva, J.R. de Freitas Filho, S.P. Oliveira, V.L.M. Lima, *Carbohydr. Res.* **2001**, *332*, 335; b) V.D. Bussolo, Y.-J. Kim, D.Y. Gin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13515; c) S.J. Danishefski, M.T. Bilodeau, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1482; *Angew. Chem Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1380; d) B. Fraser-Reid; *Acc. Chem. Res.* **1998**, *18*, 347.

¹⁶¹ a) T.M.B. Brito, L.P. Silva, V.L. Siqueira, R.M. Srivastava, *Carbohydr. Chem.* **1999**, *18*, 609; b) Z.J. Liu, M. Zhou, J.M. Min, L.H. Zhang, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *18*, 609; c) L. Paterson, L.E. Keown, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5727; d) K. Horita, Y. Sakurai, M. Nagasawa, S. Hachiya, O. Tonemistu, *Synlett* **1994**, 43; e) N. Holder, *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 287; f) M.D. Lewis, J.K. Cha, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4976.

des *chiral pools*, machen sie zu sehr attraktiven enantiomerenreinen Startmaterialien.^{160c, 162}

Stannylierte Glycale spielen bei einer großen Vielzahl an Naturstoffsynthesen eine sehr wichtige Rolle. Die strukturelle Vielfalt der Naturstoffe, bei denen sie an der Synthese beteiligt sind, wird repräsentiert durch z.B. C-Aryl-Glycoside¹⁶³ (Vineomycin,¹⁶⁴ Aquayamycin,¹⁶⁵ Papulacandin¹⁶⁶) oder kondensierte Pyran-Strukturen (Herbicidine,¹⁶⁷ Brevetoxine¹⁶⁸)(Abb. 3-1).

¹⁶² S. Hannessian (ed.), *Total Synthesis of natural products, The 'Chiron' Approach*, Pergamon Press Oxford, **1983**.

¹⁶³ a) K.A. Parker, A.T. Georges, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 497; b) K.A. Parker, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 2135; c) R.W. Friesen, R.W. Loo, C.F. Sturnio; *Can. J. Chem.* **1994**, *72*, 1262; d) E. Dubois, J.-M. Beau, *Carbohydr. Res.* **1992**, *228*, 103.

¹⁶⁴ a) N. Imamura, K. Kakinuma, N. Ikekawa, H. Tanaka, S. Omura, *J. Antibiot.* **1981**, *34*, 1517; b) S. Omura, H. Tanaka, R. Oiwa, J. Awaja, R. Masuma, K. Tanaka, *J. Antibiot.* **1977**, *30*, 908.

¹⁶⁵ a) M. Sezaki, S. Kondo, K. Maeda, H. Umezawa, M. Ohno, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 5171; b) M. Sezaki, T. Hara, S. Ayukawa, T. Takeuchi, Y. Okami, M. Hamada, T. Nagatsu, H. Umezawa, *J. Antibiot.* **1968**, *21*, 91.

¹⁶⁶ a) P. Traxler, W. Tosch, O. Zak, *J. Antibiot.* **1987**, *40*, 1146; b) P. Traxler, J. Gruner, J.A.L. Auden, *J. Antibiot.* **1977**, *30*, 289.

¹⁶⁷ J.R. Bearder, M.L. Dewis, D.A. Whiting, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1* **1995**, 227.

¹⁶⁸ a) K.C. Nicolaou, J.L. Gunzer, G.-Q. Shi, K.A. Agrios, P. Gärtner, Z. Yang, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 646; b) K.C. Nicolaou, G.-Q. Shi, J.L. Gunzer, P. Gärtner, P.A. Wallace, M.A. Oulette, S. Shi, M.E. Bunnage, 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; c) K.C. Nicolaou, P.A. Wallace, S. Shi, M.A. Oulette, M.E. Bunnage, J.L. Gunzer, K.A. Agrios, G.-Q. Shi, Z. Yang, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 618.

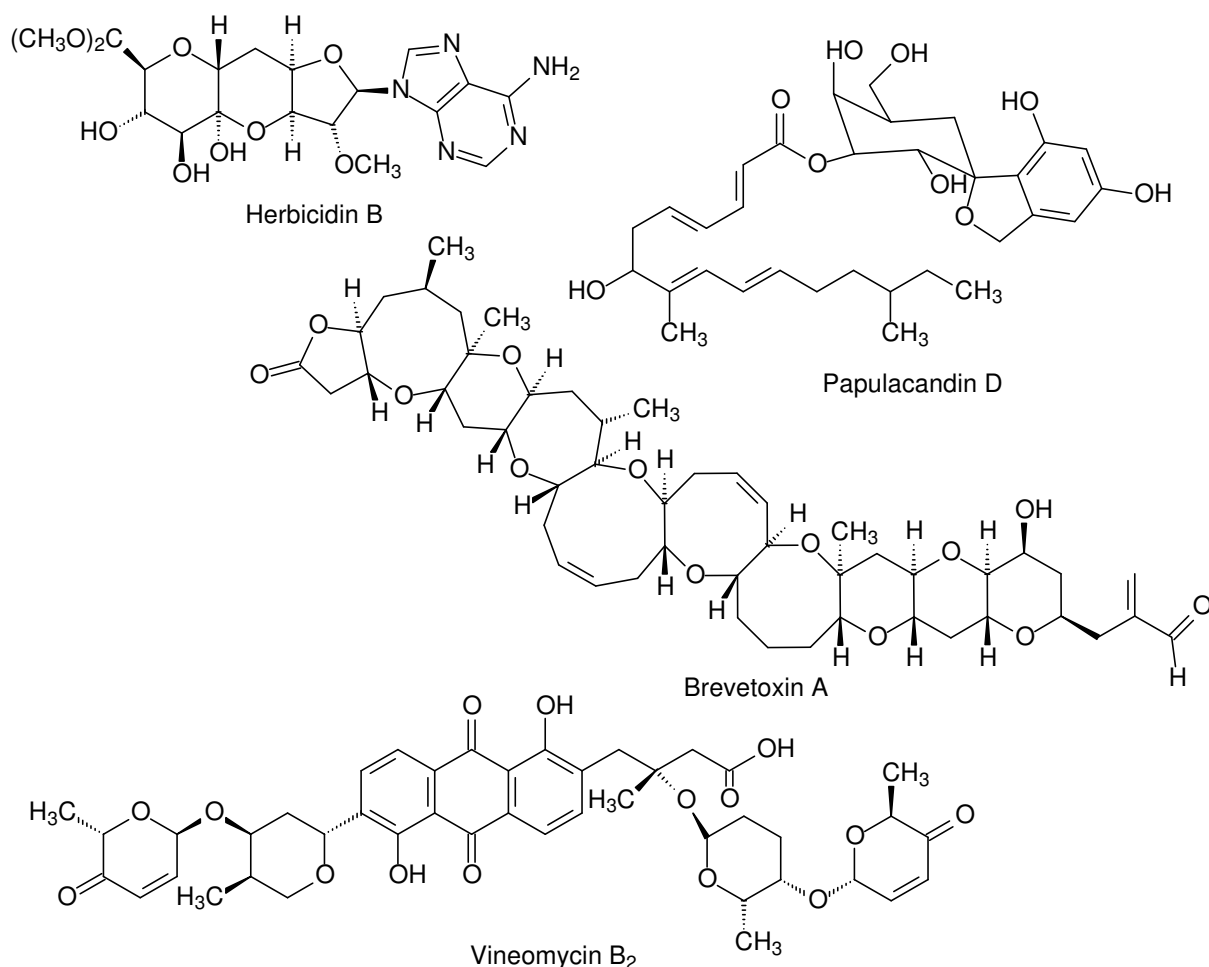


Abb. 3-1: Überblick über einige Naturstoffe mit C-glycosidischen Verbindungen

Die Tatsache, daß die direkte Metallierung der Glycale nur unter sehr drastischen Bedingungen verläuft und die daran geknüpften Beschränkungen bei der Wahl der Schutzgruppen, sowie der weiteren funktionellen Gruppen, führten zu der Entwicklung zahlreicher alternativer Zugänge.

Eine Strategie aktiviert dabei das anomere Zentrum durch Addition von Phenylsulfinsäure, wodurch bereits LDA zur Deprotonierung ausreichend ist. Durch Abfangen des resultierenden Anions mit Bu_3SnCl und anschließender Eliminierung von Phenylsulfinsäure erhielt Ley¹⁶⁹ die stannylierten Glycale in sehr guten Ausbeuten. Ausgehend von Lactonen konnte Kociński¹⁷⁰ nach Bildung des

¹⁶⁹ a) R. Downham, P.J. Edwards, D.A. Endwistle, A.B. Huges, K.S. Kim, S.V. Ley, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1995**, 6, 2403; b) S.V. Ley, B. lygo, A. Wonnacott, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 535.

¹⁷⁰ a) P. Kociński, K. Jarowicki, S. Marczak, *Synthesis*, **1991**, 1191, b) K. Jarowicki, P. Kociński, S. Marczak, T. Willson, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 3433.

Enoltriflats¹⁷¹ das Stannan mittels einer modifizierten *Stille*-Kupplung¹⁷² mit Hexamethyldistannan erhalten. Der Einsatz von Enol-Phosphonaten¹⁷³ ermöglicht bei dieser Methode den Zugang zu mittleren Ringgrößen, die vorher nur schlecht reagierten.¹⁷⁴

Durch Nickel-katalysierte Kupplung von Vinylsulfonen mit Bu_3SnMgBr erhielt *Kocienski*¹⁷⁵ pyranoide Stannane in sehr guten Ausbeuten.

Diesen alternativen Zugängen gemein ist die Tatsache, daß ihre Effizienz durch den Mehraufwand der mehrstufigen Prozesse, sowie die teils niedrigen Gesamtausbeuten geschmälert wird.

Vor diesem Hintergrund gelang es *Jäkel* und *Dötz*, die bis zu diesem Zeitpunkt bekannten Ergebnisse der direkten Metallierung von *per*-silylierten Glucalen¹⁷⁶ auf andere Konfigurationen zu übertragen und durch Einführen der Isopropyliden-Schutzgruppe das Repertoire an Schutzgruppen, über die zu diesem Zeitpunkt bekannten, auf Silizium basierenden Schutzgruppen, zu erweitern.^{177, 178} (*Abb. 3-2*).

¹⁷¹ K. Tsushima, K. Araki, A. Murai, *Chem. Lett.* **1989**, 1313.

¹⁷² J.K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508.

¹⁷³ K.C. Nicolaou, G.-Q. Shi, J.L. Gunzer, P. Gärtner, Z. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5467.

¹⁷⁴ K. Tsushima, A. Murai, *Chem. Lett.* **1990**, 761.

¹⁷⁵ A. Gunn, K. Jarowicki, P. Kocieński, S. Lockhart, *Synthesis* **2001**, 331.

¹⁷⁶ Beispiele mit vollständig silyl-geschützten Glycalen: a) V. Jeanneret, L. Meerpoel, P. Vogel, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 543; b) R.W. Friesen, L.A. Trimble, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1165; c) R.W. Friesen, C.F. Sturnio, A.K. Daljeet, A.E. Kolaczewska, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1944

¹⁷⁷ C. Jäkel, K.H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624*, 172.

¹⁷⁸ C.Jäkel, *Dissertation*, Universität Bonn, **2001**.

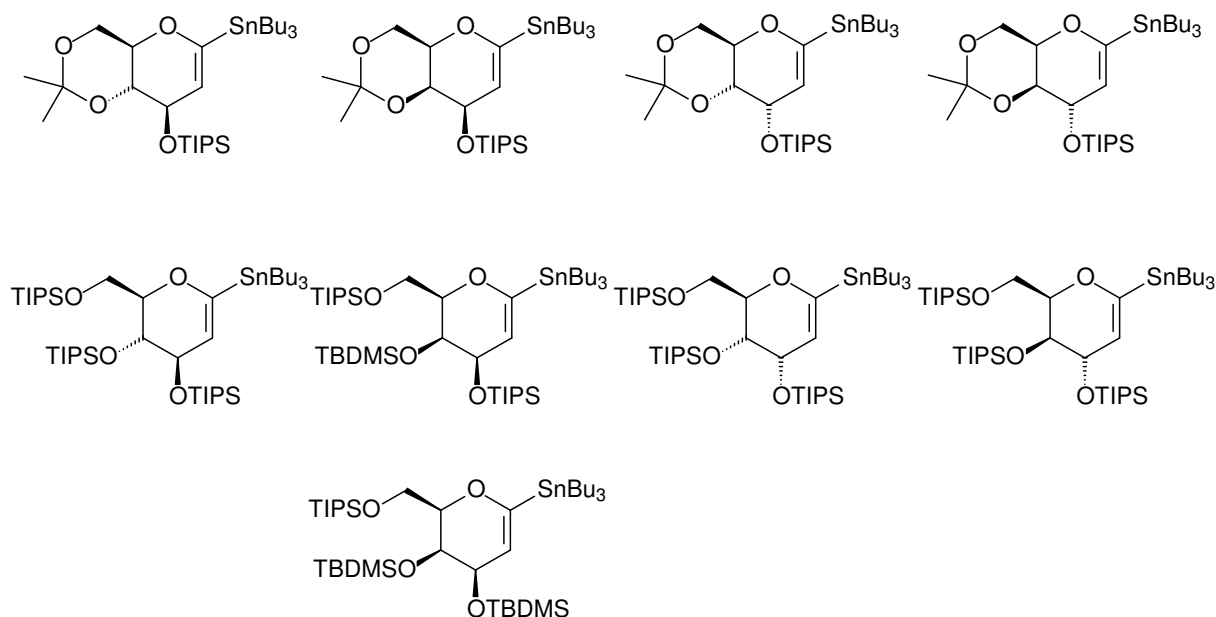


Abb. 3-2: Die von Jäkel in seiner Strategie eingesetzten Schutzgruppen¹⁷⁷

3.1.2 Wechsel der Schutzgruppenstrategie: *per*-TBDMS geschützte Glycale (1)-(4)

Aufbauend auf den Ergebnissen von Jäkel^{177, 178} soll zu Anfang der hier vorliegenden Dissertation versucht werden, eine synthetisch einfache und zugleich einheitliche Schutzgruppenstrategie für die hexopyranoiden D-Glycale zu etablieren und diese der Stannylierung zugänglich zu machen.

Die Strategie der Isopropyliden-TIPS-Schätzung bietet zwar ein einheitliches Schutzgruppenmuster, welches für alle vier hexopyranoiden D-Glycale genutzt werden kann, die relativ aufwendige Vorstufenchemie macht jedoch einen einstufigen Prozeß zur Schätzung der Glycale wünschenswert (Abb. 3-3).

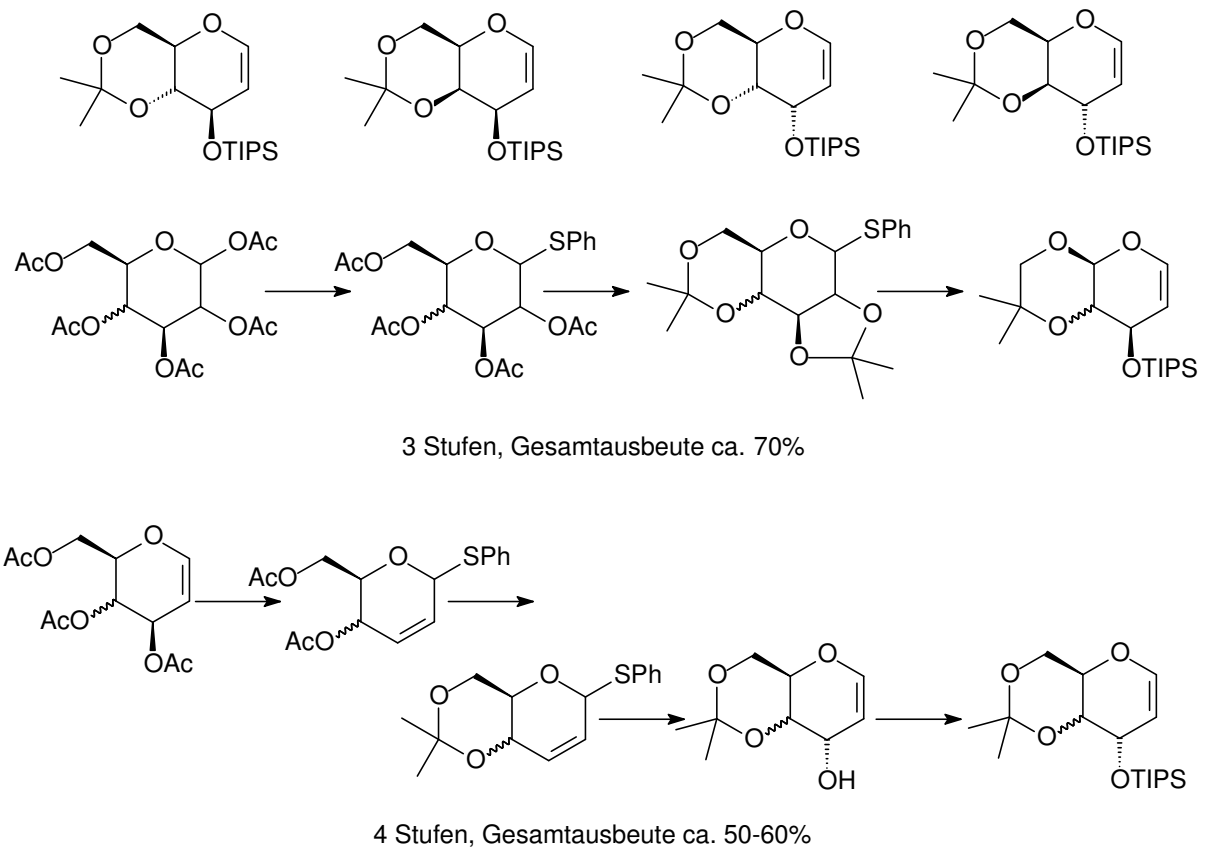


Abb. 3-3: Überblick über die Syntheseroute zu Isopropyliden-TIPS-geschützten Glycalen¹⁷⁷

Einen sehr schnellen Zugang zu geschützten Glycalen bietet dahingegen die TIPS-Schutzgruppe. Ausgehend von den Vorläuferverbindungen können die Schutzgruppen in einer Eintopfreaktion eingeführt werden. Ihr Nachteil ist jedoch der hohe sterische Anspruch der Schutzgruppe, welcher dazu führt, daß die Hydroxyfunktion am Kohlenstoffatom C-4 des Galactals, nach erfolgter Schützung der Hydroxyfunktionen an C-3 und C-6 nicht geschützt werden kann (Abb. 3-4).

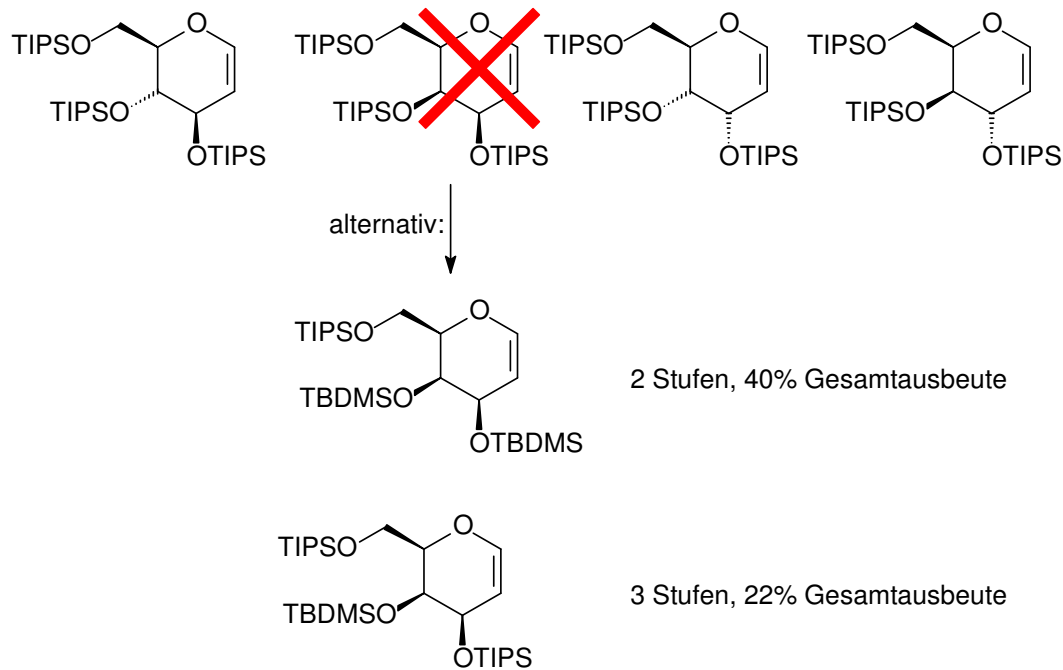


Abb. 3-4: *per-TIPS-Schätzung der hexopyranoiden Glycole, sterische Hinderung beim Galactal und mögliche Alternativen bei der Schätzung*¹⁷⁷

Um dennoch eine vollständige Silylschätzung am Galactal zu gewährleisten, wurden von *Jäkel* zwei unterschiedliche Strategien vorgeschlagen: Zum einen eine C-6-TIPS- und C-3-, C-4-TBDMS-Schätzung und zum anderen eine C-3-, C-6-TIPS- und C-4-TBDMS-Schätzung. Nachteil beider Strategien, bei denen es sich um einen zwei- respektive dreistufigen Prozeß handelt, sind der größere Arbeitsaufwand und die schlechteren Gesamtausbeuten (*Abb. 3-4*).

Tauscht man die TIPS-Schutzgruppe jedoch vollständig gegen die sterisch weniger anspruchsvolle TBDMS-Schutzgruppe aus, ist es möglich, die vier hexopyranoiden D-Glycole in einem einstufigen Prozeß mit guten Ausbeuten vollständig zu schützen (*Abb. 3-5*).

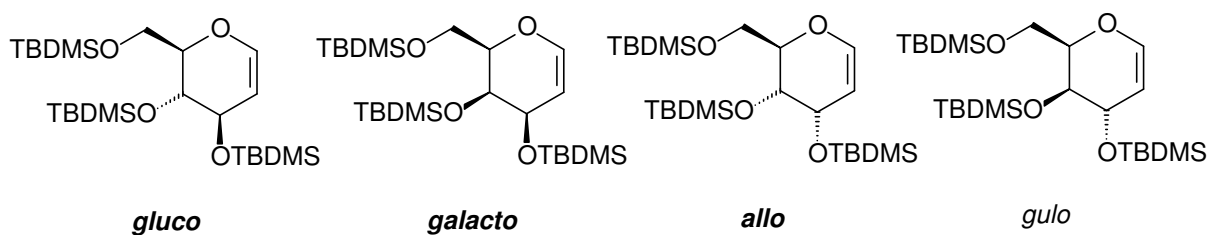


Abb. 3-5: *per-TBDMS-Schätzung der hexopyranoiden D-Glycole - eine gute Alternative*

Der Umweg über die stannylierten Glycale wird notwendig, da der hohe Überschuß an Metallierungsreagenz (i.A. 3-4 eq. *t*-BuLi), der bei der Metallierung der Glycale benötigt wird, bei einer direkten Funktionalisierung einen entsprechenden Überschuß an Elektrophil voraussetzen würde. Dies ist jedoch, gerade beim Einsatz wertvoller Elektrophile ein offensichtliches Problem. Eine Lösung bietet sich im Abfangen des intermediären Lithioglycals mit dem relativ günstigen, wenngleich auch toxischen Bu_3SnCl , was zu der Bildung leicht aufzuarbeitender Stannanen führt, welche stabile und somit lagerfähige Lithioglycal-Anionenäquivalente darstellen. Sie können im Anschluß unter kontrollierten Bedingungen mit nur einem Äquivalent *n*-BuLi wieder zum Lithioglycal transmetalliert werden (*Abb. 2-38*).^{167, 179}

Die oben vorgeschlagene TBDMS-Schützung der Hydroxyfunktion am Kohlenstoffatom C-6 ist hinsichtlich der klassischen Metallierungs-Route der Glycale nach *Friesen*^{176c}, bei der zwischen drei und vier Äquivalente *t*-BuLi zum Einsatz kommen, nicht unproblematisch. So konnte *Friesen*^{176c} und *Ehlenz*¹⁸⁰ zeigen, daß bei dem Versuch der Metallierung des *per*-TBDMS geschützten Glucals und Galactals in Gegenwart von vier respektive drei Äquivalenten *t*-BuLi, eine Methylfunktion der TBDMS-Schutzgruppe der Hydroxyfunktion am Kohlenstoffatom C-6, aufgrund der konkurrierenden Acidität der silylgebundenen Methylgruppen, zunächst deprotoniert und dann deuteriert (*Tab. 3-1*) bzw. stannyliert (*Tab. 3-2*), (*Abb. 3-7*) wird.

Eine weitergehende Untersuchung der Seitenselektivität der α -Silyl-Lithiierung durch *Friesen*^{176b} an Glucal **1** und der entsprechenden 6-Deoxyverbindung (6-deoxy-**1**) zeigte, daß überwiegend die TBDMS-Schutzgruppe an C-6 metalliert wird (*Abb. 3-6*). Zusätzlich, wenn auch in sehr geringem Maße und unabhängig vom Substitutionsmuster an C-6, wird die TBDMS-Schutzgruppe an C-4 metalliert. Die von anderen Gruppen berichtete¹⁸¹ saubere Metallierung an C-1 von *per*-TBDMS geschützten 6-Deoxyglycalen, beruht also auf der Abwesenheit der TBDMS-Schutzgruppe an C-6.

¹⁷⁹ S. Hanessian, M. Martin, R.C. Desai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 926

¹⁸⁰ R. Ehlenz, *Dissertation*, Universität Bonn, **1996**.

¹⁸¹ a) 6-Deoxygalactal mit *t*-BuLi: M. A. Tius, J. Gomez-Galeno, X.-q. Gu, J.H. Zaidi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5775; b) 6-Deoxyglucal (6-deoxy-**1**) mit *Schlosser*-Base¹⁸⁴: L.A. Paquette, J.A. Oplinger, *Tetrahedron*, **1989**, *45*, 107.

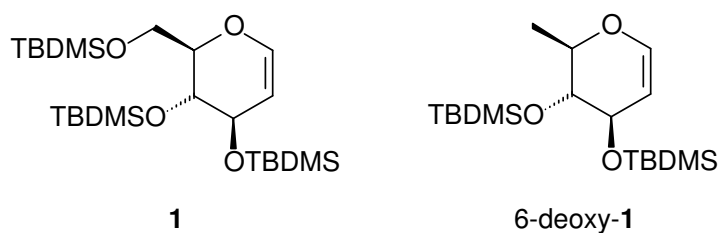


Abb. 3-6: Die Verbindungen **1** und **6-deoxy-1**

Das bei der Stannylierung resultierende „Bisstannan“ fällt zusätzlich nicht als Nebenprodukt, sondern als Hauptprodukt der Umsetzung an und stellt, aufgrund der nicht sehr großen Polaritätsunterschiede zum „Monostannan“ auch aufarbeitungstechnisch ein nicht geringes Problem dar.

Nr.	Lösungsmittel	eq. <i>t</i> -BuLi	Temperatur [°C]	D-Aufnahme [%]	D-1:SiCH ₂ D
01	THF	0.7	0	12	2.3:1
02	THF	1.4	0	54	2.4:1
03	THF	2.1	0	73	1.5:1
04	THF	3.5	0	92	1.2:1
05	THF	4.0	0	>98	1:1.1
06	THF	2.7	-20	82	1.2:1
07	THF	2.7	-78	0	-
08	Et ₂ O	1.0	0	12	n.b.
09	Et ₂ O	2.0	-45	45	2.5:1
10	Et ₂ O	2.8	0	86	1.1:1
11	Et ₂ O	3.4	0	>98	1:1.4
12	THF/Pentan	1.2	0	58	n.b.
13	THF/Pentan	2.0	0	87	1.2:1
14	THF/Pentan	2.8	0	>98	1:1.2

Tab. 3-1: Friesens Versuchsreihe zur Metallierung von (**1**) mit *t*-BuLi^{176c}

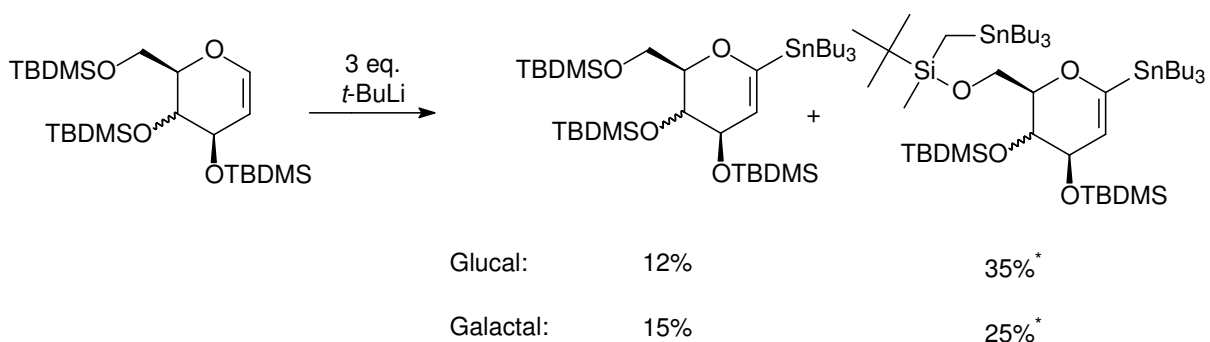


Abb. 3-7: Untersuchungen von Ehlenz¹⁸⁰ zur Metallierung der C-6-ständigen TBDMS-Schutzgruppe unter den Standardbedingungen nach Friesen* (in der Literatur werden je zwei „Bisstannane“ beobachtet, jedoch nicht isoliert)

Nr.	Lösungsmittel	eq. <i>t</i> -BuLi	Temperatur [°C]	Stannan [%]t	Bisstannan [#] [%]
01	THF	3.5	0°C	15	54

Tab. 3-2: Friesens Versuche zur Stannylierung von (1) mit *t*-BuLi^{1/6c} # (in der Literatur werden zwei „Bisstannane“ beobachtet, jedoch nicht isoliert)

Für die saubere Metallierung der *per*-TBDMS geschützten Glycale bedarf es also neuer Metallierungsreagenzien. Wir haben uns entschieden, sterisch gehinderte Amidbasen für diesen Zweck einzusetzen.

Die sterische Abschirmung des basischen Zentrums in Hexamethyldisilazan(HMDS)⁻¹⁸² und 2,2,6,6-Tetramethylpiperididbasen(TMP) sollte den Zugang zu dem Proton an C-1 in den Glycalen weiterhin ermöglichen, während ein Angriff dieser Basen an den aciden Protonen der Methylgruppen der C-6-ständigen TBDMS-Schutzgruppe, durch den hohen sterischen Anspruch der *tert*-Butyleinheit dieser Schutzgruppe ausreichend zurückgedrängt werden sollte (Abb. 3-8).

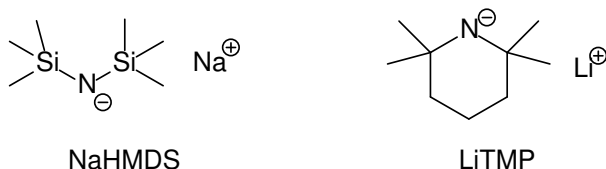


Abb. 3-8: Natriumhexamethyldisilazan und Lithiumtetramethylpiperidid – zwei Beispiele sterisch gehinderter Amidbasen.

¹⁸² Im Rahmen dieser Arbeit werden die gebräuchlichen Trivialnamen Natriumhexamethyldisilazan und Kaliumhexamethyldisilazan anstelle der IUPAC-konformen Nomenklatur {Natrium-*N,N'*(bis-trimethylsilyl)amid; Kalium-*N,N'*(bis-trimethylsilyl)amid} verwendet

Da *Jäkel* bereits, aufbauend auf den von *Hegedus* berichteten erfolgreichen Metallierungen von Encarbamaten,¹⁸³ in nicht optimierten Vorversuchen die generelle Nutzbarkeit von LiTMP für die Stannylierung seines Isopropyliden-TIPS geschützten Galactals zeigen konnte,¹⁷⁸ soll diesem System eine besondere Aufmerksamkeit zukommen (*Abb. 3-9*).

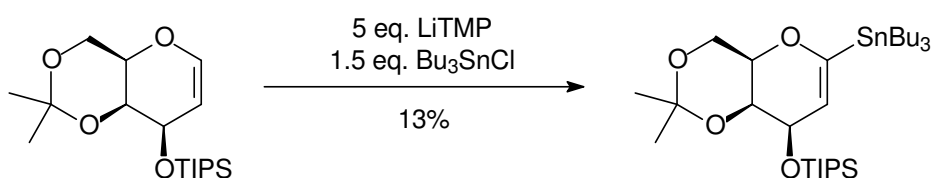


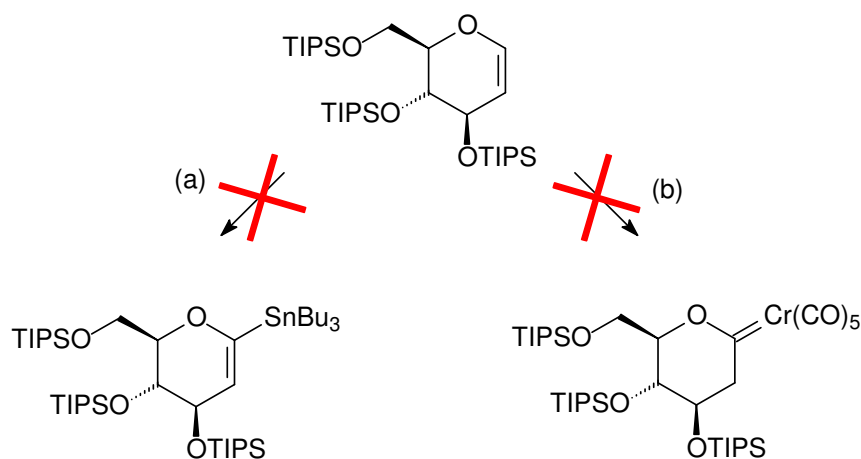
Abb. 3-9: Erste Ergebnisse zur Stannylierung von Glycalen mit Lithium-2,2',6,6'-tetramethylpiperidid¹⁷⁸

3.1.3 Deprotonierungsversuche mit Hexamethyldisilazanbasen (MHMDS; M = Na, K)

Als erster Vertreter der Hexamethyldisilazanbasen wird die Natriumspezies NaHMDS gewählt, von der, angelehnt an den von *Friesen*^{176c} erarbeiteten Standardbedingungen zur Metallierung von Glycalen, 4 eq. zum Einsatz kommen.

Für die Umsetzungen wird als Modellverbindung zunächst das *per*-TIPS geschützte Glucal **1a** eingesetzt, um Nebenreaktionen mit den Methylprotonen der TBDMS-Schutzgruppe an C-6 ausschließen zu können. Als Elektrophile, mit denen das intermediäre Lithioglucal abgefangen werden soll kommen Bu₃SnCl (mit 1.1 eq) und die Pentacarbonylchromquelle **19** (mit 1.5 eq.) zum Einsatz. In beiden Fällen können jedoch während der Reaktion, die erwarteten Produkte, das Stannan **6a** bzw. der Pentacarbonylglycosyridenchromkomplex **10b** nicht detektiert werden. Da ein Abreagieren der eingesetzten Elektrophile mit dem Überschuss an Base, aufgrund des Fehlens der entsprechenden Nebenprodukte, für das Fehlschlagen der Reaktion nicht in Frage kommt, kann davon ausgegangen werden, daß die Basizität von NaHMDS für die Deprotonierung des Glucals an der Position C-1 nicht ausreichend ist (*Abb. 3-10*).

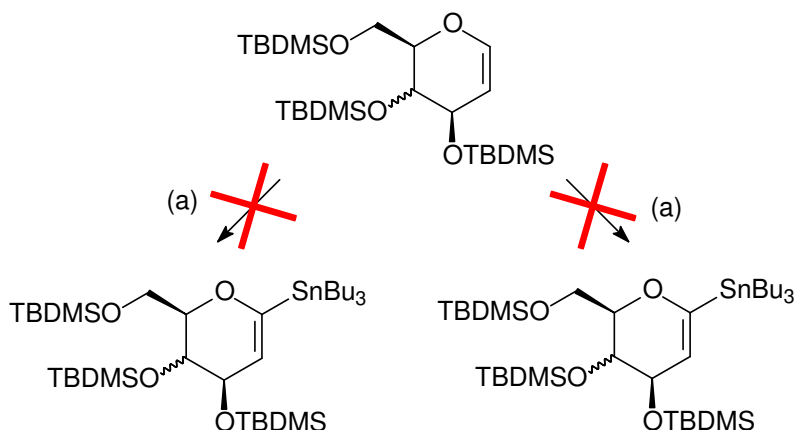
¹⁸³ J. Montgomery, G.M. Wieber, L.S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6255.



Bed.: (a) 1) 4 eq. NaHMDS 2) 1.1 eq. Bu_3SnCl (b) 1) 4 eq. NaHMDS 2) 1.5 eq. $\text{Cr}(\text{CO})_5$ (*cis*-cycloocten); verwendetes Lösungsmittel: THF

Abb. 3-10: Metallierungsversuche am *per*-TIPS geschützten Glucal **1a** unter Verwendung von NaHMDS

In der zweiten Versuchsreihe wurde daher NaHMDS gegen KHMDS ausgetauscht. Der größere Ionenradius des Kaliums bewirkt im Vergleich zum Natrium einen größeren Stickstoff-Metallabstand und sollte dadurch eine gesteigerte Aktivität des basischen Zentrums zur Folge haben. Die Umsetzungen mit KHMDS, ebenfalls mit einem Überschuß von 4 eq., wurden mit dem *per*-TBDMS geschützten Glycal **1** durchgeführt. Als Elektrophil zum Abfangen des intermediären Lithioglycals wurde nur Bu_3SnCl eingesetzt. Um ausschließen zu können, daß letztlich doch der große Überschuß an Base, durch ein Abfangen des eingesetzten Elektrophils, die Bildung des Produktes unterbindet, wurden sowohl 1.2 eq. Bu_3SnCl wie auch ein Überschuß von 4 eq. Bu_3SnCl eingesetzt. In beiden Fällen kann jedoch die Bildung des stannylierten Glucals **6** nicht beobachtet werden. Die Möglichkeit, Hexamethyldisilazane als Basen für die Metallierung der Glycale an C-1 einzusetzen kommt demnach nicht in Betracht (*Abb. 3-11*).



Bed.: (a) 1) 4 eq. KHMDS 2) 1.2 eq. Bu_3SnCl ; verwendetes Lösungsmittel: THF

Abb. 3-11: Metallierungsversuche am *per*-TBDMS geschützten Glucal **1** unter Verwendung von KHMDS

3.1.4 Darstellung der Stannane (6)-(8) durch Metallierung der *per*-TBDMS geschützten Glycale (1)-(3)

Aufbauend auf den ersten Ergebnissen von Jäkel¹⁷⁸ (Abb. 3-9), bezüglich der Metallierung von Glycalen mit sterisch gehinderten Amidobasen, wurde zunächst die Stannylierung der *per*-TBDMS geschützten Glycale in Gegenwart von 4 eq. LiTMP untersucht. Nachdem sich dieser Ansatz als überaus erfolgreich erwiesen hatte, wurde zur Reaktionsoptimierung das System LiTMP/TMEDA, ebenfalls im Überschuss mit 4 eq. eingesetzt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den nun folgenden Kapiteln zusammengefaßt.

3.1.4.1 Präparative Ergebnisse

Um zunächst die generelle Machbarkeit der sauberen Metallierung *per*-TBDMS geschützter Glycale mit LiTMP zu untersuchen, wurden das *per*-TBDMS geschützte Glucal **1** sowie das *per*-TBDMS geschützte Galactal **2** als Modellverbindungen ausgesucht.

Für die Optimierung der Ausbeuten hat es sich als sehr hilfreich erwiesen, die Glycale **1-3** und später auch die Stannane **6-8**, welche allesamt als hochviskose Öle

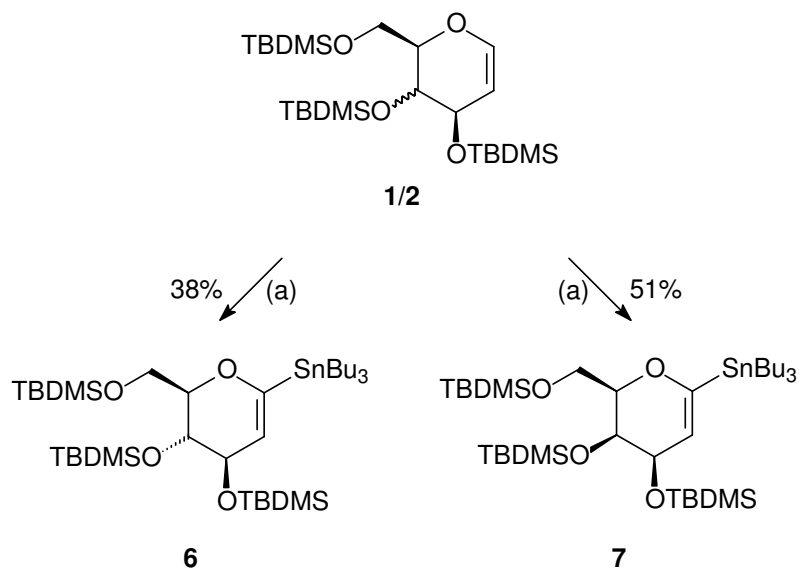
anfallen, vor den Umsetzungen 60-90 min. bei 80-100°C (Wasserbad) im Ölpumpenvakuum zu trocknen, um auch letzte Reste an Wasser, welche die Reaktionen stören können, zu entfernen.

Die reaktive Base LiTMP wird *in situ* aus 4 eq TMP und 4 eq. *n*-BuLi in THF bei 0°C hergestellt. Im Anschluß wird bei -35°C mit einer Lösung des jeweiligen Glycals in THF versetzt und für 45 min. bei 0°C deprotoniert. Eine Verlängerung der Deprotonierungszeit hatte in keinem der untersuchten Fälle einen positiven Einfluß auf die Ausbeute an Stannan. Im Anschluß wird das intermediäre Lithioglycal durch Zugabe von 1.2 eq. Bu₃SnCl bei 0°C abgefangen. Nach einer Nachrührzeit von 70 min. bei 0°C wird die Reaktion durch Zugabe von dest. Wasser abgebrochen.

Dünnschichtchromatographische Kontrolle der Reaktionslösungen nach Aufarbeiten der resultierenden Suspensionen zeigt sowohl nicht umgesetztes Edukt, als auch die Bildung zweier stannylierter Produkte. Das unpolare Produkt kann als das durch Ummetallierung mit *n*-BuLi entstandene Bu₄Sn identifiziert werden, während es sich bei den polareren Verbindungen jeweils um die stannylierten Glycale **6** (Glucal) und **7** (Galactal) handelt.

Eine Unterscheidung der stannylierten bzw. nicht-stannylierten Verbindungen mithilfe der Dünnschichtchromatographie wird durch den Einsatz von „Seebach-Reagenz“ (siehe Kap. 6.1.2.2) möglich. Während die nichtstannylierten Verbindungen nach dem Anfärben einen intensiv schwarz gefärbten Spot auf der DC-Folie ergeben, lassen sich die stannylierten Verbindungen nach dem Anfärben anhand ihrer charakteristischen blauen Farbe sehr gut erkennen. Die Bildung mehrfachstannylierter Verbindungen, wie von *Friesen*^{176c} und *Ehlenz*¹⁸⁰ berichtet, kann zumindest dünnschichtchromatographisch nicht detektiert werden.

Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung der stannylierten Glycale ist es wichtig, die acide Oberfläche des eingesetzten Kieselgels zu passivieren, um einer Zersetzung der Stannane auf der Säule entgegenzuwirken. Am praktikabelsten läßt sich dies, durch die Zugabe von jeweils 5% NEt₃ zum verwendeten Eluens verwirklichen. Nach der Aufarbeitung erhält man 38% des stannylierten Glucals **6** und 51% des stannylierten Galactals **7** (*Abb. 3-12*).



Bed.: (a) 1) 4 eq. LiTMP, 0°C, 45 min. 2) 1.2 eq. Bu₃SnCl, 0°C, 70 min. 3) dest. H₂O

Abb. 3-12: Zusammengefaßte Ergebnisse der Stannylierung von **1** und **2**

Unter den optimierten Bedingungen konnte mit LiTMP bei der Metallierung der *per*-TBDMS geschützten Glycale **1** und **2**, im Vergleich zu den Vorversuchen von *Jäkel* an dem Isopropyliden-TIPS-geschützten Galactal (*Abb. 3-9*) eine Verbesserung erzielt werden. Für eine weitere Optimierung der Reaktion bieten sich nun zwei Ansatzpunkte.

Die Reaktivität der Amidobasen ist in einem nicht geringen Maße vom Metall-Stickstoff-Abstand abhängig. Je größer der Abstand zwischen dem Metallkation und dem basischen Amidzentrum ist, um so größer ist die Reaktivität/Basizität dieses Zentrums. Das verwendete Lösungsmittel THF verfügt zwar über koordinative Fähigkeiten und wirkt der Bildung von Aggregaten entgegen, ein vollständiges Aufbrechen der Aggregate kann aber nicht erreicht werden.

Hier bieten sich nun zwei unterschiedliche Ansätze. Zum einen kann das Metallkation gegen ein höheres Homologes ausgetauscht werden. Der dadurch im Metallkation vorliegende größere Ionenradius, hat auf der einen Seite einen größeren Metall-Stickstoff-Abstand zur Folge, auf der anderen Seite wird die Solvatisierung in z.B. THF erleichtert. Realisieren läßt sich eine solcher „Kationentausch“ bei der verwendeten Base LiTMP relativ einfach, indem in Analogie zur *Schlosser-Base*¹⁸⁴

¹⁸⁴ *Schlosser-Base* (*n*-BuLi / *K*tBuO): M. Schlosser, S. Strunk, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 741.

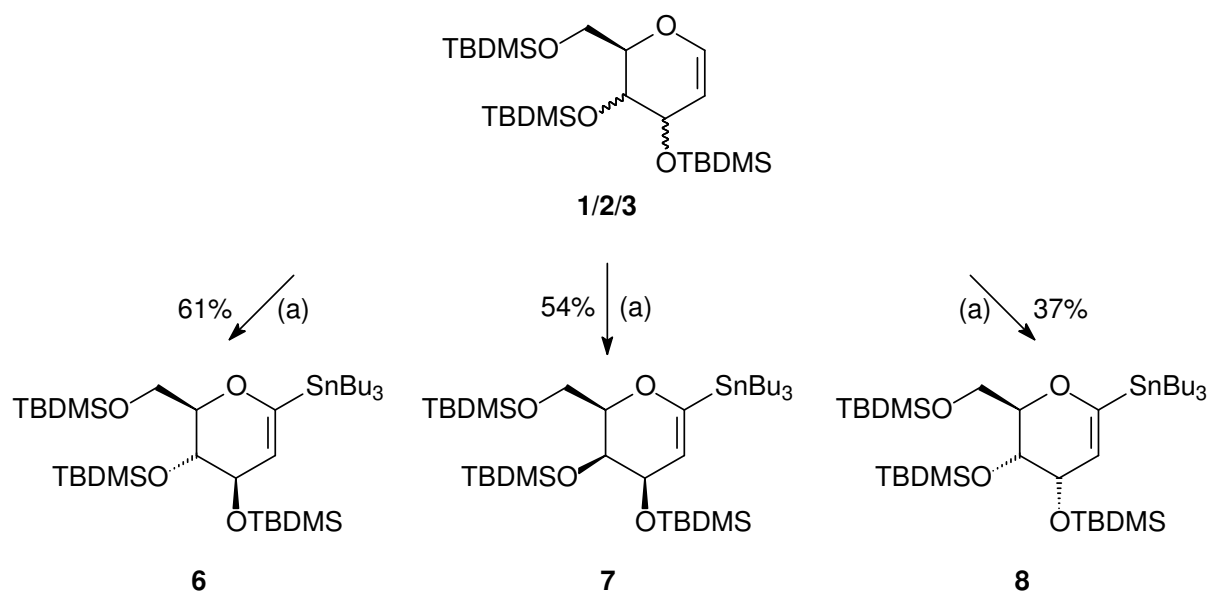
mit äquimolaren Mengen Kalium-*tert.*-butoxyat (K^tBuO) versetzt wird (LiTMP/K^tBuO = KTMP).

Im Rahmen meines Forschungspraktikums bei *Jäkel* haben wir Umsetzungen mit KTMP an dem *per*-TIPS geschützten Glucal **1a** untersucht. Hierbei stellte sich heraus, daß die Base KTMP zwar über eine höhere Reaktivität im Vergleich zu LiTMP verfügt (die Reaktionstemperatur darf -40 °C nicht überschreiten, da sonst ein Abreagieren der Base mit dem Lösungsmittel THF nicht mehr verhindert werden kann), dies jedoch zu Lasten der Selektivität bei der Metallierung geht. Dünnschichtchromatographisch konnten mehrere stannylierte Produkte detektiert werden. Die isolierten Ausbeuten für das Stannan blieben mit 40% weit hinter den Erwartungen zurück.¹⁸⁵

Zum anderen bietet sich die Möglichkeit, den Grad der Aggregation von LiTMP durch die Zugabe von mehrzähligen Chelatliganden wie z.B. TMEDA zu reduzieren. In einer zweiten Versuchsreihe haben wir daher nach der *in situ* Darstellung der Base und vor der Zugabe des jeweiligen Glycals mit 4 eq. TMEDA versetzt. Die für die Deprotonierung des Glycals eingeräumte Zeit wurde bei diesen Umsetzungen von 70 auf 50 min. reduziert. In allen Fällen (Glucal **1**, Galactal **2** und Allal **3**) konnte dünnschichtchromatographisch die Bildung von nur einem stannylierten Produkt beobachtet werden.

Die Ausbeuten für die stannylierte Glycale sind bei Einsatz von LiTMP/TMEDA im Vergleich zu LiTMP besser. So können 61% des stannylierten Glucals **6**, 54% des stannylierten Galactals **7** und 37% des stannylierten Allals **8** isoliert werden (*Abb. 3-13*). Die Abnahme der Ausbeuten in der Reihe Glucal, Galactal und Allal überrascht nicht, sie spiegelt nur die abnehmende Stabilität innerhalb dieser Reihe wieder.

¹⁸⁵ K.H. Dötz, C. Jäkel, M. Werner, unveröffentlichte Ergebnisse.



Bed.: (a) 1) 4 eq. LiTMP/TMEDA, 0°C, 45 min. 2) 1.2 eq. Bu_3SnCl , 0°C, 50 min. 3) dest. H_2O

Abb. 3-13: Zusammengefaßte Ergebnisse der Stannylierung von **1**, **2** und **3**

Um auszuschließen, daß der große Überschuß an Base sich durch Abfangen des Elektrophils negativ auf die Ausbeute auswirkt, wurde die Metallierung von **1** mit einem 4fachen Überschuß an Bu_3SnCl durchgeführt. Eine derartige Einflußnahme der Base auf das eingesetzte Elektrophil kann damit jedoch ausgeschlossen werden (Tab. 3-3).

Nr.	Ausgangsverb.	Zielverb.	Basensystem	eq. Bu_3SnCl	Ausbeuten[%]
01	1	6	LiTMP/TMEDA	1.2	61
02	1	6	LiTMP/TMEDA	4	61

Tab. 3-3: Ausbeutenvergleich beim Einsatz von 1.2 bzw. 4 eq. Bu_3SnCl

Mit dem Basensystem LiTMP/TMEDA haben wir also ein gute Möglichkeit zur Stannylierung der *per*-TBDMS geschützten Glycale **1-3** in Händen. Zwar bleiben die Ausbeuten hinter den etablierten Methoden für nicht *per*-TBDMS geschützte Glycale zurück, die eingesetzten Mengen an Stannylierungsreagenz können jedoch von den für diese Methoden üblichen 3.5-4 eq. auf nur **1.2 eq.** reduziert werden.

Nr.	Ausgangsverb.	Zielverb.	Ausbeuten [%]	
			LiTMP	LiTMP/TMEDA
01	1	6	38	61
02	2	7	51	54
03	3	8	--	37

Tab. 3-4: Zusammenfassung der Ergebnisse der Stannylierung von **1**, **2** und **3**

3.1.4.2 Analytik

3.1.4.2.1 NMR-Spektroskopie

3.1.4.2.2 Auswirkungen der Stannylierung in den NMR-spektroskopischen Befunden

Charakteristischster Unterschied bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung der Stannane **6-8**, im Vergleich zu den Edukten **1-3**, ist im ^1H -NMR-Spektrum das Fehlen des Signals für H-1. Zusätzlich zeigen sich beim Signal für H-2 ausgeprägte Satelliten, welche auf die ^3J -Kopplung des Wasserstoffatoms mit dem ^{119}Sn -Isotop ($I=1/2$; rel. Häufigkeit: 8.85)⁴⁵ zurückzuführen sind.

Die chemischen Verschiebungen der Wasserstoffe H-1 und H-2 für die Glycale **1-3** sowie die chemischen Verschiebungen der Wasserstoffe H-2 für die Stannane **6-8** sind zusammen mit den $^3\text{J}_{\text{H,Sn}}$ -Kopplungen und den berechneten $\Delta\delta$ -Werten für H-2 in (Tab. 3-5) zusammengefaßt.

Nr.	Glycal	δ (H-1) [ppm]	δ (H-2) [ppm]	Stannan	δ (H-1) [ppm]	δ (H-2) [ppm]	$\Delta\delta$ [ppm]	$^3J_{H,Sn}$ [Hz]
01	1	6.32 ^{a, T1}	4.69 ^{a, T1}	6	--	4.99 ^{b, T1}	0.30	27.79
02	2	6.21 ^{a, T1}	4.65 ^{a, T1}	7	--	4.92 ^{b, T1}	0.27	27.50
						4.71 ^{c, T1}	0.06	27.69
03	3	6.24 ^{a, T1}	4.68 ^{a, T1}	8	--	4.91 ^{d, T2}	0.26	27.62
						5.09 ^{b, T1}	0.41	26.06
						4.82 ^{a, T1}	0.14	26.06

verwendete Lösungsmittel: ^a: CDCl₃; ^b: C₆D₆; ^c: Aceton-D₆; ^d: Toluol-D₈; Bed.: ^{T1}: 298K ^{T2}: 353K

Tab. 3-5: Chemische Verschiebungen von H-2 und Werte für die $^3J_{H,Sn}$ -Kopplungen der Stannane **6**, **7** und **8**

Eine genaue Zuordnung der Signale aller Wasserstoffatome der SnBu₃-Gruppe ist nicht möglich, da es im ¹H-Spektrum im Bereich von 1.7 – 0 ppm zu Überlagerungen mit den Signalen der TBDMS-Schutzgruppen kommt.

Hingegen ist die Zuordnung der Signale der restlichen Wasserstoffatome aus dem Zuckergerüst (H-3, H-4, H-5, H-6 und H-6') bei den drei Stannanen **6**, **7** und **8** ohne weiteres möglich. Die teils sehr gut aufgelösten Spektren liefern zusätzlich wertvolle Informationen über die bevorzugte Konformation der Glycale in Lösung. Eine genauere Betrachtung dieser Daten erfolgt im folgenden (Kap. 3.1.4.2.3).

Im ¹³C-NMR-Spektrum finden sich zwei markante Auswirkungen der Stannylierung an C-1. Zum einen erfahren die olefinischen Ringkohlenstoffatome C-1 und C-2 durch den Zinnsubstituenten an C-1 eine Tieffeldverschiebung. Diese ist bei C-1 mit 19-20 ppm wesentlich stärker ausgeprägt, wie bei C-2, wo sie immer noch 11-12 ppm beträgt. Zum anderen können im aliphatischen Bereich die Signale der vier Kohlenstoffatome der Butylreste des Zinnliganden ausgemacht werden. Durch die charakteristische ¹³C-¹¹⁹Sn-Kopplung kann bei Vergleich mit literaturbekannten Daten für das SnBu₄,¹⁸⁶ eine genaue Zuordnung der Signale vorgenommen werden.

Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome C-1 und C-2 der Glycale und Stannane sind mit den daraus berechneten $\Delta\delta$ -Werten in (Tab. 3-6) und (Tab. 3-7) zusammengefaßt. Während (Tab. 3-8) eine Übersicht über die Werten für die ¹³C-¹¹⁹Sn-Kopplung und die chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome der Butylgruppen (C-1 - C-4) am Zinn gibt.

Nr.	Glycal	δ [ppm] C-1	Stannan	δ [ppm] C-1	$\Delta\delta$ [ppm] C-1
01	1	143.71 ^a	6	163.21 ^b	19.50
02	2	142.72 ^a	7	162.32 ^b 162.90 ^c	19.60 20.18
03	3	145.88 ^a	8	165.75 ^a 165.48 ^b	19.87 19.60

verwendete Lösungsmittel: ^a: CDCl₃; ^b: C₆D₆; ^c: Aceton-D₆

Tab. 3-6: Chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome C-1 der Glycale **1**, **2** und **3** sowie der resultierenden Stannane **6**, **7** und **8**

Nr.	Glycal	δ [ppm] C-2	Stannan	δ [ppm] C-2	$\Delta\delta$ [ppm] C-2
01	1	102.07 ^a	6	114.17 ^b	12.1
02	2	102.63 ^a	7	114.16 ^b 115.28 ^c	11.53 12.65
03	3	102.24 ^a	8	113.58 ^a 113.45 ^b	11.44 11.21

verwendete Lösungsmittel: ^a: CDCl₃; ^b: C₆D₆; ^c: Aceton-D₆

Tab. 3-7: Chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome C-2 der Glycale **1**, **2** und **3** sowie der resultierenden Stannane **6**, **7** und **8**

Nr.	Stannan	¹ J	δ	² J	δ	³ J	δ	⁴ J	δ
		(¹³ C- ¹¹⁹ Sn) [Hz]	(C-1) [ppm]	(¹³ C- ¹¹⁹ Sn) [Hz]	(C-2) [ppm]	(¹³ C- ¹¹⁹ Sn) [Hz]	(C-3) [ppm]	(¹³ C- ¹¹⁹ Sn) [Hz]	(C-4) [ppm]
01	6	336.29	10.00 ^a	20.94	29.43 ^a	55.65	27.67 ^a	n.b.	13.93 ^a
02	7	336.89	10.05 ^a	20.94	29.42 ^a	55.65	27.68 ^a	n.b.	13.95 ^a
		337.32	10.32 ^b	20.63	29.46 ^b	53.74	27.58 ^b	n.b.	13.79 ^b
03	8	336.17	10.01 ^a	20.86	29.45 ^a	56.03	27.7 ^a	n.b.	13.95 ^a
04	SnBu ₄	314.00	9.10 ^a	20.00	29.60 ^a	52.00	27.60 ^a	--	13.70 ^a

verwendete Lösungsmittel: ^a: C₆D₆; ^b: Toluol-D₈ (Daten für SnBu₄ aus¹⁸⁶)

Tab. 3-8: Zusammenfassung der ¹³C-¹¹⁹Sn-Kopplungen der Stannane **6**, **7**, und **8**

Für die ¹³C-¹¹⁹Sn-Kopplung des vinylicen Kohlenstoffatoms werden Werte zwischen 400-450 Hz erwartet,¹⁸⁶ sie können jedoch bei Standardmessungen, hier mit Ausnahme der bei 125 MHz durchgeführten Hochtemperaturmessung (353 K) von Stannan **7**, aufgrund der, am tertiären Kohlenstoffatom fehlenden *Overhauser*-Verstärkung normalerweise nicht detektiert werden (Tab. 3-9).

¹⁸⁶ T.N. Mitchel, G. Walter, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 121, 177.

	Stannan 6	Stannan 7	Stannan 8
$^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$ [Hz]	n.b. ^{a, 11, x}	459.68 ^{a, 12, y}	n.b. ^{a, 11, x}

verwendete Lösungsmittel: ^a: CDCl₃; ^b: Toluol-D₈; Bed.: ¹¹: 298K; ¹²: 353K; Meßfrequenz: ^x: 75 MHz; ^y: 125 MHz

Tab. 3-9: ^{13}C - ^{119}Sn -Kopplung der vinylicen Kohlenstoffatome der Stannane 6-7

3.1.4.2.3 Konformationsanalyse der stannylierten Glycale 6-8

Da es sich bei Glycalen um ungesättigte, sechsgliedrige Heterocyclen handelt, können Sie analog zu Cyclohexen zwei unterschiedliche Halbsesselkonformationen einnehmen, welche die energetisch begünstigten Konformationen darstellen. Diese werden über die relative Position der Atome C-4 und C-5 bestimmt, welche diese bezogen auf die, von C-1, C-2, C-3 und dem Ringsauerstoffatom aufgespannten Ebene einnehmen.¹⁸⁷ Entsprechend werden die beiden Konformationen als $^4\text{H}_5$ respektive $^5\text{H}_4$ bezeichnet (*Abb. 3-14*), wobei der hochgestellte Index das Kohlenstoffatom über der Ebene und der tiefgestellte Index das Kohlenstoffatom unterhalb der Ebene beschreibt. Als Übergangszustand wird eine bootartige Konformation vermutet.¹⁸⁸

¹⁸⁷ a) L.D. Hall, J.F. Manville, *Carbohydr. Res.* **1968**, *8*, 295; b) L.D. Hall, L.F. Johnson, *Tetrahedron* **1964**, *20*, 883.

¹⁸⁸ a) L. Burke, *Theor. Chim. Acta.* **1985**, *68*, 101; b) V.G. Dashefsky, A.A. Lugowski, *J. Mol. Struct.* **1972**, *12*, 39.

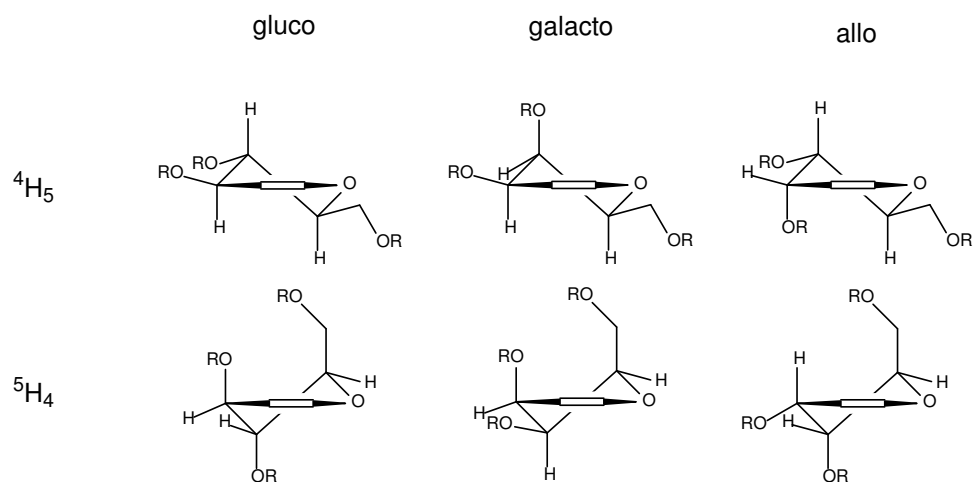


Abb. 3-14: Überblick über die möglichen Konformationen von Glucal, Galactal und Allal

Bei den hier untersuchten monocyclischen, *per*-silylierten Systemen hat die Konfiguration an C-3 einen maßgeblichen Einfluß auf die bevorzugte Konformation des jeweiligen Glycals. Ausschlaggebend hierfür ist der *vinylloge anomere Effekt* (VAE), welcher Substituenten mit mindestens einem freien Elektronenpaar in *axialer* Position stabilisiert.¹⁸⁹ Dies erfolgt in Analogie zu dem *anomeren Effekt* (AE), durch den z.B. die α -D-Glucose im Gegensatz zu β -D-Glucose stabilisiert wird. Auf Basis der Molekülorbitaltheorie läßt sich der VAE durch eine $n \rightarrow \sigma^*$ -Wechselwirkung des C-3 *axial*-ständigen Substituenten mit dem Ringsauerstoffatom erklären (Abb. 3-15).

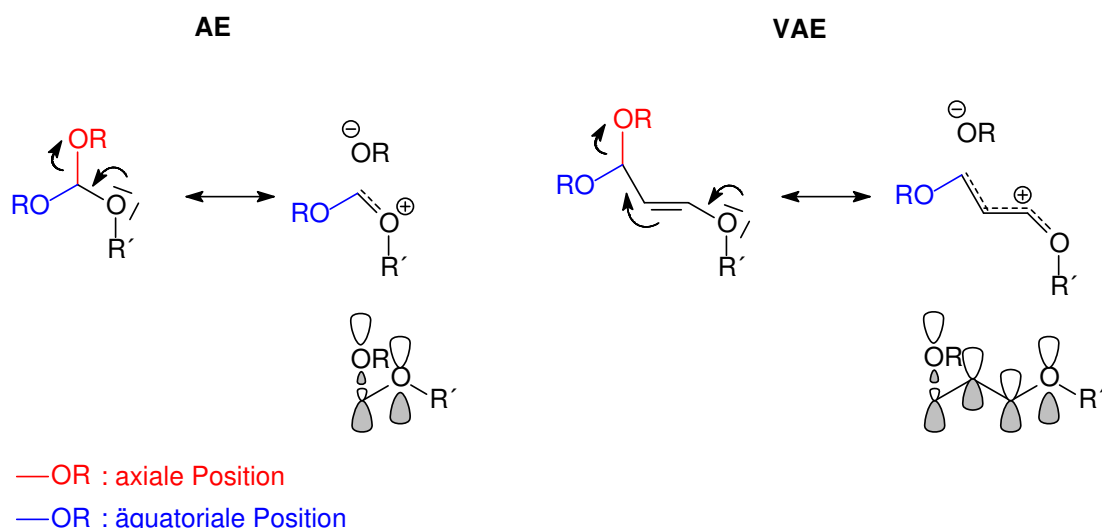


Abb. 3-15: Anomere Effekt (AE) im Vergleich zum vinyllogenen anomeren Effekt (VAE)

¹⁸⁹ a) D.P. Curran, Y.-G. Suh, *Carbohydr. Res.* **1987**, 171, 161; b) D.P. Curran, Y.G. Suh, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5002; c) S.E. Denmark, M.S. Dappen, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 798; d) J. Lessard, P.V.M. tan, R. Martino, J.K. Saunders, *Can. J. Chem.* **1977**, 55, 1015.

Zwei weitere Effekte können an dieser Stelle bezüglich ihrer Einflußnahme auf die Bevorzugung einer Konformation diskutiert werden. Aus dem Einführen eines sterisch anspruchsvollen Substituenten an C-1 resultieren zwei Spannungen. Zum einen eine 1,2-*gauche*-Wechselwirkung des Substituenten an C-1 mit einem der freien Elektronenpaare am Ringsauerstoffatom. Diese ist jedoch unabhängig von der eingenommenen Konformation und nimmt somit keinen Einfluß. Zum anderen resultiert eine 1,3-Allyl-Spannung zwischen dem Substituenten an C-1 und dem an C-3. Diese Wechselwirkung ist stärker mit an C-3 *äquatorial*-ständigen Substituenten ausgeprägt, was in einer weiteren Bevorzugung der an C-3 *axial*-ständigen Substituenten resultiert.

Auf Grundlage der oben erläuterten Effekte und Einflüsse sollten für die hier eingesetzten *per*-TBDMS geschützten stannylierten Glycale **6-8** die folgenden Konformationen in Lösung zu finden sein. Im Falle des *gluco*- und *galacto*-Epimers die ${}^5\text{H}_4$ -Konformation mit *axial*-ständigen Substituenten an C-3 und im Falle des *allo*-Epimers die ${}^4\text{H}_5$ -Konformation, ebenfalls mit *axial*-ständigem Substituenten an C-3.

In (Tab. 3-10) sind die relevanten Kopplungen der Stannane **6-8** zusammengefaßt. Als Referenz sind ebenfalls die von Jäkel¹⁷⁸ für seine *per*-TIPS geschützten Stannane (Glucal **6a**; Galactal **Chr-1**, Allal **Chr-2**) ermittelten Ergebnisse aufgeführt.

Nr.	Stannan	${}^3J_{\text{H-2, H-3}}$ [Hz]	${}^3J_{\text{H-3, H-4}}$ [Hz]	${}^3J_{\text{H-4, H-5}}$ [Hz]	Konformation
01 ^{T1, a}	6	5.18	2.91	2.02	${}^5\text{H}_4$
02 ^{T2, b}	7	3.38	4.97	2.98	--
03 ^{T1, a}	8	5.48	3.40	9.82	${}^4\text{H}_5$
04 ^{T1, c}	6a	5.1	2.0	2.0	${}^5\text{H}_4$
05 ^{T3, a}	Chr-1	3.4	3.4	3.4	--
06 ^{T4, d}	Chr-2	5.9	3.1	10.2	${}^4\text{H}_5$

verwendete Lösungsmittel: ^a: C₆D₆; ^b: Toluol-D₈; ^c: CDCl₃; ^d: CD₂Cl₂; Bed.: ¹¹: 298 K; ¹²: 353 K; ¹³: 343 K; ¹⁴: 213 K

Tab. 3-10: Konformationsanalyse mittels der relevanten 3J -Kopplungen der Stannane **6-8**

Wie die Auswertung der 3J -Kopplungskonstanten zeigt, hat der Austausch der voluminösen TIPS-Schutzgruppen gegen die sterisch weniger anspruchsvollen TBDMS-Schutzgruppen keinen Einfluß auf die Konformation der stannylierten

Glycale. Die von *Jäkel* für seine *per*-TIPS geschützten Systeme erhaltenen Ergebnisse können für die *per*-TBDMS geschützten Glycale **6-8** bestätigt werden.

Das Glucalderivat **6** liegt demnach in Lösung, wie bereits postuliert, überwiegend in der stabilisierten ${}^5\text{H}_4$ -Konformation vor.

Gleiches gilt für das Allalderivat **8**, welches bevorzugt in der postulierten ${}^4\text{H}_5$ -Konformation vorliegt, welche durch die an C-3 *axial*-ständige TBDMSO-Gruppe stabilisiert wird. Die *ax./ax.*-Kopplung zwischen H-4 und H-5 von 9.82 Hz ist ein eindeutiger Beleg für das Vorliegen der ${}^4\text{H}_5$ -Konformation (siehe *Abb. 3-14*).

Die Ausnahme in der Reihe bildet das Galactalderivat **7**, für das bei Raumtemperatur kein einzelnes stabiles Konformer existiert. Die Spektren von **7** bei RT zeigen nur schwach ausgeprägte und zudem sehr breite Signale – ein sicheres Zeichen für die Existenz dynamischer konformativer Effekte. Der sterische Anspruch der drei voluminösen TBDMS-Schutzgruppenruppen konkurriert erfolgreich mit den oben angeführten Wechselwirkungen und destabilisiert somit die ${}^5\text{H}_4$ -Konformation, wengleich die Einflußnahme ob der fehlenden 4,5-diäquatorialen Wechselwirkung bei weitem nicht so ausgeprägt ist, wie es für das Allalderivat **8** gefunden wurde. Bei Raumtemperatur existiert ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den beiden möglichen Konformeren, wie temperaturabhängige ${}^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen an diesem System zeigen (*Abb. 3-16*).

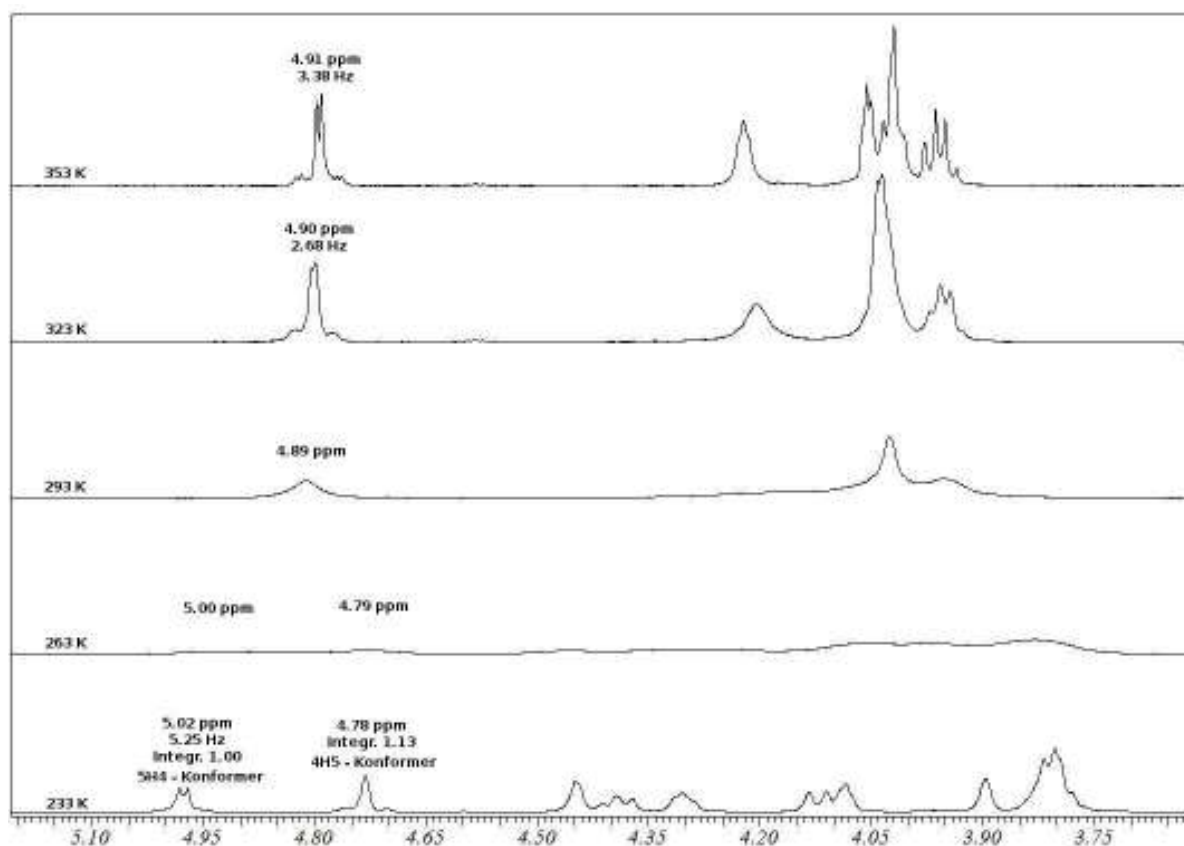


Abb. 3-16: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von Stannan **7** bei unterschiedlichen Temperaturen

Für die Diskussion der temperaturabhängigen NMR-Spektroskopie von Stannan **7** wird sich nur auf das Signal für H-2 bezogen, da dieses das einzige ist, welches in allen fünf Spektren isoliert vorliegt.

In dem bei 233 K aufgenommenen ^1H -Spektrum zeigen sich zwei deutliche Signale bei 5.02 ppm und 4.78 ppm, einem Bereich in dem die Resonanzsignale für die Wasserstoffatome H-2 der per-silylierten stannylierten Glycale erwartet werden (siehe hierzu auch *Tab. 3-5*). Anhand der ausreichend aufgelösten $^3\text{J}_{\text{H-2,H-3}}$ -Kopplung von 5.25 Hz bei dem Signal bei 5.05 ppm, kann dieses Signal dem $^5\text{H}_4$ -Konformer zugeordnet werden. Das Signal bei 4.78 ppm stammt demnach von dem $^4\text{H}_5$ -Konformer. Die Integration beider Signale erlaubt eine näherungsweise Bestimmung des Verhältnisses beider Konformationen, welches bei 233 K mit 47:53 ($^5\text{H}_4 / ^4\text{H}_5$) bestimmt werden kann, mit leichter Bevorzugung des $^4\text{H}_5$ -Konformers.

Wie das bei 263 K aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum zeigt, liegt die Koaleszenztemperatur des Stannans **7** näherungsweise bei dieser Temperatur – alle Signale sind nahezu vollständig ausgelöscht. Zur Bestimmung der exakten Koaleszenztemperatur bedarf es weiterer feiner abgestufter Messungen um den hier grob bestimmten Koaleszenzbereich.

Bei der schrittweisen Erhöhung der Temperatur ist im „H-2-Bereich“ des Spektrums die erneute Zunahme eines Signals zu beobachten. Bei diesem Signal handelt es sich um ein gemittelttes Signal der H-2-Wasserstoffatome beider Konformere. Einzelne Signale für die Konformere können bereits ab 293 K nicht mehr detektiert werden. Die Umwandlungsgeschwindigkeit beider Konformere im dynamischen Gleichgewicht liegt somit bereits bei RT außerhalb der NMR-Zeitskala.

In den bei 323 und 353 K aufgenommenen Spektren nimmt die Intensität dieses Signals weiter zu. In beiden Spektren kann nun auch eine 3J -Kopplung ermittelt werden (323 K: 4.90 ppm, $^3J_{H-2,H-3}=2.68$ Hz; 353 K: 4.91 ppm, $^3J_{H-2,H-3}=3.38$ Hz). Sie resultiert analog zur chemischen Verschiebung des Signals aus der Mittelwertbildung der Kopplungskonstanten beider Konformere (5H_4 ca. 5 Hz; 4H_5 ca. 2 Hz). Bei RT in Lösung liegt im Falle des Stannans **7** demnach nahezu eine 1:1-Mischung beider diskutierter Konformere vor.

3.1.4.2.4 Massenspektrometrie

Für die Stannane **6-8** können im EI-Massenspektrum die Molekülpeaks $[M^+]$ detektiert werden (**6**: 778.6; **7**: 778; **8**: 778). Des weiteren zeigen sich die, für die $SnBu_3$ -Gruppe charakteristischen Fragmentierungen. Dazu gehören der Verlust einer Butylgruppe am Stannan $[M^+-C_4H_9]$ (**6**: 721.5; **7**: 721.5; **8**: 721.3), der Verlust von drei Butylgruppen am Stannan $[M^+-(C_4H_9)_3]$ (**6**: 607.3; **7**: 607.3) sowie der Verlust des vollständigen Metallfragmentes $[M^+-Sn(C_4H_9)_3]$ (**6**: 487.4; **7**: 487.3; **8**: 487.3).

Die Hochauflösungen wurden vom Fragment $[M^+-C_4H_9]$ des Zinnisotops Sn^{115} aufgenommen (**6**: 717.5; **7**: 717.5; **8**: 717.3). Es ist eines der drei häufigsten von insgesamt 10 Isotopen des Elements Zinn (Tab. 3-11). Die Messungen bestätigen in allen drei Fällen die vermutete Zusammensetzung (Tab. 3-12).

Nr.	Isotop (m/z)	rel. Häufigkeit [%]
01	112	0.97
02	114	0.65
03	115	0.36
04	116	14.53
05	117	7.68
06	118	24.22
07	119	8.58
08	120	32.59
09	122	4.63
10	124	5.79

Tab. 3-11: Isotope des Elements Zinn⁴⁵

Nr.	Stannan	Fragment	Summenformel	Hochauflösung (HR-MS)	
				berechnet	gefunden
01	6	[M ⁺ -C ₄ H ₉]	C ₃₂ H ₆₉ O ₄ Si ₃ Sn ¹¹⁵	717.3521	717.3517
02	7	[M ⁺ -C ₄ H ₉]	C ₃₂ H ₆₆ O ₄ Si ₃ Sn ¹¹⁵	717.3521	717.3518
03	8	[M ⁺ -C ₄ H ₉]	C ₃₂ H ₆₆ O ₄ Si ₃ Sn ¹¹⁵	717.3521	717.3520

Tab. 3-12: Zusammenfassung der hochaufgelösten Massenspektren von **6**, **7**, und **8**

3.1.4.3 Zusammenfassung und Diskussion

Mit dem hier etablierten Basensystem LiTMP/TMEDA haben wir eine gute Möglichkeit an der Hand, die *per*-TBDMS geschützten Glycale **1-3** ohne α -Silylmetallierung, mit mäßigen bis guten Ausbeuten, unter Einsatz von nur **1.2 eq.** Bu₃SnCl in die Stannane **6-8** zu überführen.

Die zusätzlichen Informationen, die die neu eingeführte Zinn-Sonde durch H-Sn- bzw. C-Sn-Kopplungen bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen bietet, wurden zur vollständigen Charakterisierung der Stannane genutzt. Die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchung sind ferner einheitlich, mit den zuvor erhaltenen Ergebnissen¹⁷⁸ für die *per*-TIPS geschützten Glycale. Die Analyse der Konformation der Stannane **6-8** wurde ebenfalls erfolgreich durchgeführt. So liegen **6** und **8** bei RT in Lösung in der ⁵H₄- bzw. ⁴H₅-Konformation vor, während **7** unter diesen Bedingungen kein bevorzugtes Konformer aufweist. Wie nachgewiesen

wurde, existiert bei RT mit einem nahezu 1:1-Verhältnis ein dynamisches Gleichgewicht zwischen beiden Konformeren. Auch die Ergebnisse der Konformationsanalyse stimmen mit den in der Literatur¹⁷⁸ bekannten überein.

Die Massenspektrometrie ergänzt die bisher gesammelten Fakten. So lassen sich für die Stannane **6-8** sowohl das Molekülion $[M^+]$ als auch charakteristische Fragmentierungen, gerade die der SnBu_3 -Gruppe, nachweisen.

3.2 Darstellung von Carbenkomplexen aus metallierten Glycalen und donorstabilisierten Pentacarbonylchrom(0)-Komplexen

3.2.1 Einführung

Die Reaktion von nucleophilen Carbanionen mit dem elektrophilen Metallzentrum von Metallkomplexen kann, unter Austausch eines labilen Liganden zur Ausbildung einer Metall-Kohlenstoffbindung führen. Wenn das nucleophile Carbanionenzentrum Teil eines ungesättigten Systems ist, können durch nachfolgende Reaktion mit einem weiteren Elektrophil (E) auf diese Weise Carbenkomplexe erhalten werden (Abb. 3-17).

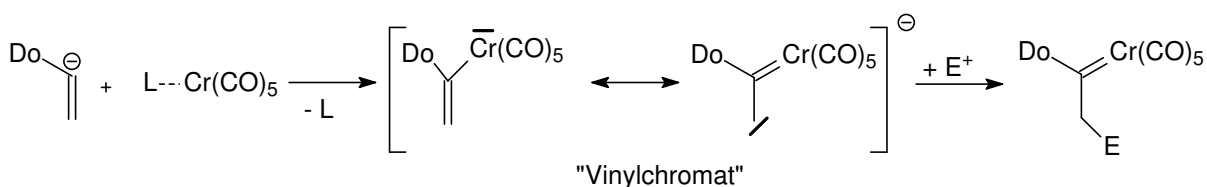


Abb. 3-17: Allgemeine Syntheseroute zu Pentacarbonylchromcarbenkomplexen; Do: Elektronendonator, L: labiler Ligand; E: Elektrophil

Der kommerziell erhältliche Hexacarbonylchromkomplex $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ist die hauptsächlich genutzte Quelle zur Darstellung donorstabilisierter Pentacarbonylkomplexe. Die CO-Extrusion, die zur Darstellung der Pentacarbonylkomplexe notwendig ist, wird dabei hauptsächlich durch die folgenden drei Methoden realisiert.

In hochsiedenden Lösungsmitteln, wie z.B. Diglyme, kann in Gegenwart eines geeigneten Liganden die thermische Decarbonylierung gelingen. Die Darstellung von Tetramethylammonium-Halogenmetallaten aus Ammoniumhalogenid und Metallhexacarbonyl gelingt so in sehr guten Ausbeuten.¹⁹⁰ Alternativ resultiert die oxidative Decarbonylierung mit Amin-N-Oxiden ebenfalls in sehr guten Ausbeuten. Unter milden Bedingungen liefert die photochemische Decarbonylierung Solvate der Pentacarbonylchromkomplexe, die *in situ* generiert und sofort umgesetzt werden können.¹⁹¹ Hierbei wird häufig *cis*-Cycloocten als Ligand eingesetzt und liefert mit dem *cis*-Cycloocten(pentacarbonyl)chrom(0) **19** ein stabiles und weitgehend lagerfähiges Äquivalent des Cr(CO)₅THF-Komplexes **19a**. Im Überschuß von THF tauscht der labile Ligand sofort aus.¹⁹²

Als Alternative zur photolytischen Decarbonylierung von Cr(CO)₆ in Gegenwart von *cis*-Cycloocten in nicht koordinierenden Lösungsmitteln (z.B. CH₂Cl₂) kann die Photolyse auch in koordinierenden Lösungsmitteln, wie beispielsweise THF vorgenommen werden. In diesem Fall stabilisiert ein Solvensmolekül als „Dummy“-Ligand das Pentacarbonylchrom(0)-fragment und der so *in situ* generierte THF-Komplex **19a** kann sofort weiter umgesetzt werden. Die Vorteile dieser Methode, die sich gerade bei kleineren bis mittleren Forschungsansätzen ergeben, werden im nun folgenden (Kap. 3.2.2.1) eingehender erläutert.

3.2.2 Darstellung der Pentacarbonylchrom-funktionalisierten 2-Desoxy-pyranosylidenkomplexe (10)-(12) aus den stannylierten Glycalen (6)-(8)

Vor Beginn der eigenen Arbeiten zu dem Thema der Pentacarbonylchrom-funktionalisierten Pyranosylidenkomplexe hatten zunächst bereits Ehlenz¹⁸⁰ und Paetsch^{193,194} und später Jäkel^{178, 195} zeigen können, daß die

¹⁹⁰ E.W. Abel, I.S. Butler, J.G. Reid, *J. Chem. Soc.* **1963**, 2068.

¹⁹¹ W. Strohmeier, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 2237.

¹⁹² F.-W. Grevels, V. Skibbe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 681.

¹⁹³ D. Paetsch, *Dissertation*, Universität Bonn, **1998**.

¹⁹⁴ K.H. Dötz, R. Ehlenz, D. Paetsch, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2376.

Reaktion von Lithioglycalen sowohl mit Pentacarbonyl(triphenylphosphan)chrom(0) als auch mit Komplex **19a** unter Ligandenaustausch und Addition an das Metallzentrum erfolgen. Die von *Jäkel* gefundenen Bedingungen zur Darstellung von 2-Desoxy-pyranosylidenkomplexen, sollen auch bei den Umsetzungen mit den *per*-TBDMS geschützten Glycalen Anwendung finden.

So ist es möglich, das intermediäre Vinylchromat, durch Protonieren an C-2, in den resultierenden Carbenkomplex zu überführen. Bei den eingesetzten Glycalen, cyclischen Enolethern, handelt es sich demnach um Syntheseäquivalente von Carbenen, da diese durch formalen 1,2-H-Shift zugänglich werden (*Abb. 3-18*). Zugleich erfolgt durch das Carbenfragment in den Glycalen eine Aktivierung der C-2-Position (gesteigerte Acidität) unter gleichzeitiger Schützung der C-1-Position, was hochinteressante Fragen für die Folgechemie dieser Verbindungen aufwirft.

In den überwiegenden Fällen hat es sich als sehr nützlich erwiesen, bei der weiteren Funktionalisierung der 2-Desoxy-pyranosylidenkomplexe die „Tandemreaktion“ (Stannan→intermediäres Vinylchromat) zu umgehen und die Vinylchromate zunächst, in Form ihrer protonierten 2-Desoxy-Verbindungen aufzuarbeiten (*Abb. 3-18 II*). Diese können wiederum sehr leicht durch Deprotonieren an C-2 (aktiviert durch das Carbenfragment an C-1) in Lösung freigesetzt werden (*Abb. 3-18 III*).

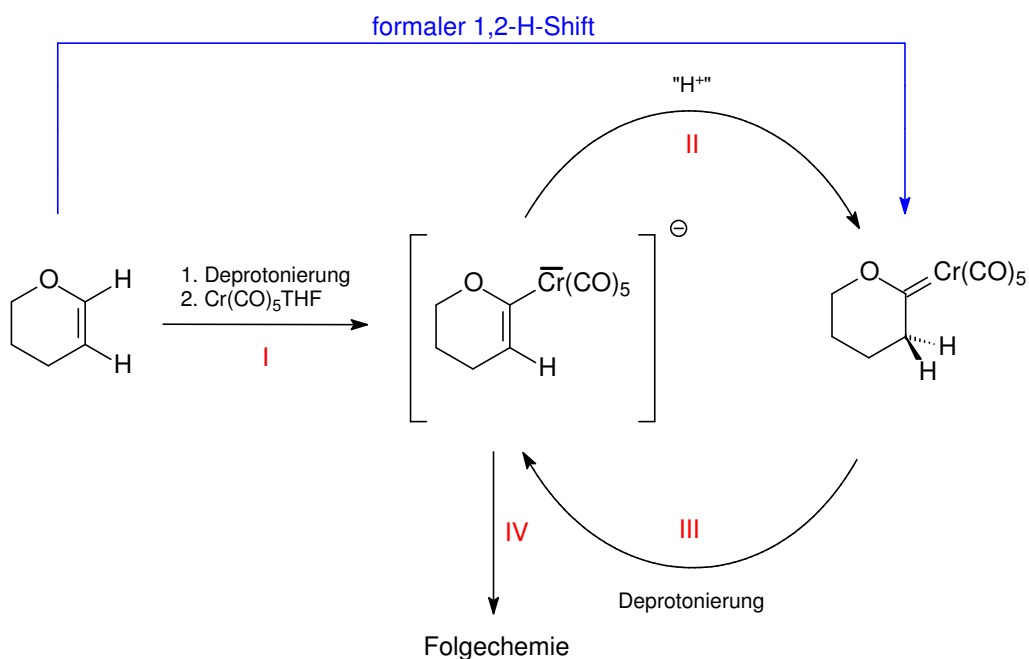


Abb. 3-18: Umgehen der Tandemreaktion und formaler 1,2-H-Shift

3.2.2.1 Präparative Ergebnisse

Die zuvor eingehend getrockneten (1h, 80-100°C, Ölpumpenvakuum) Stannane **6-8** können mit 1.2 eq. *n*-BuLi, bei tiefen Temperaturen in THF als Lösungsmittel innerhalb von 60-80 min. sauber zu den intermediären Lithioglycalen transmetalliert werden. Das Vinylchromat wird durch Zugabe einer -78°C kalten Lösung von 1.3 eq **19a** in THF durch eine, zuvor sorgfältig ausgeheizte Umdrücknadel zugegeben. Die Zugabe der Pentacarbonylchromquelle zum Lithioglycal widerspricht zwar der Logik, wenn Nebenreaktionen minimiert werden sollen. *Jäkel* konnte jedoch zeigen, daß die Ausbeuten bei einer umgekehrten Zugabe, aufgrund der hohen Labilität der Lithioglycale wesentlich schlechter sind

Die resultierende, intensiv rot-braun gefärbte Reaktionslösung wird zunächst je nach eingesetztem Stannan für 10-40 min. bei 0°C, dann für 20-40 min. bei -78°C gerührt. Das intermediäre Vinylchromat wird durch Zugabe von HCl bei -78°C in den jeweiligen 2-Desoxy-pyranosylidenkomplex überführt. Nach dem schnellen Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand, unter inerten Bedingungen bei tiefen Temperaturen einer chromatographischen Reinigung an Kieselgel unterzogen. Die resultierenden 2-Desoxy-pyranosylidenkomplexe **10-12** werden als orange gefärbte Öle in mäßigen bis guten Ausbeuten erhalten (*Tab. 3-13*).

Die eingesetzte Pentacarbonylchromquelle **19a** kann auf zwei unterschiedliche Weisen erhalten werden. Die gebräuchlichste Methode generiert zunächst den *cis*-Cycloocten(pentacarbonyl)chrom(0)komplex **19**, durch Belichtung von Cr(CO)₆ in inerten, nicht koordinierenden Lösungsmitteln (im Allgemeinen CH₂Cl₂) in Gegenwart von *cis*-Cycloocten. Nach säulenchromatographischer Reinigung kann der Vorläuferkomplex in guten Ausbeuten und guten bis sehr guten Reinheitsgraden erhalten werden.

Ein Problem, den praktischen Einsatz dieses Komplexes betreffend, ist seine hohe Labilität. Mit zunehmendem Alter der eingesetzten Charge kann eine zunehmende Zersetzung von **19** beobachtet werden. Zunächst nur durch IR-spektroskopische Kontrollen (Zunahme der Bande für Cr(CO)₆), später jedoch auch „mit dem bloßen Auge“ (Bildung grün-gelber Ablagerungen). Mit zunehmendem Alter verschlechtert sich die Qualität von **19**. Der sehr aufwendige Aufreinigungsprozeß nach der Belichtung, macht das häufige Präparieren kleiner Portionen von **19** jedoch sehr unattraktiv.

Eine gute Alternative bietet sich daher in der *in situ*-Darstellung von **19a**, durch das direkte Belichten von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in THF. Für kleine bis mittlere Ansatzgrößen (0.3-4 mmol $\text{Cr}(\text{CO})_6$) ist die Belichtung nach 45 bis 100 min abgeschlossen (IR-spektroskopische Kontrolle) und damit in einem praktikablen Bereich.¹⁹⁶ Nach dem Einengen der $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ -Lösung auf 15-30 ml, je nach Ansatzgröße, steht eine qualitativ einwandfreie Lösung von **19a** zur Verfügung.

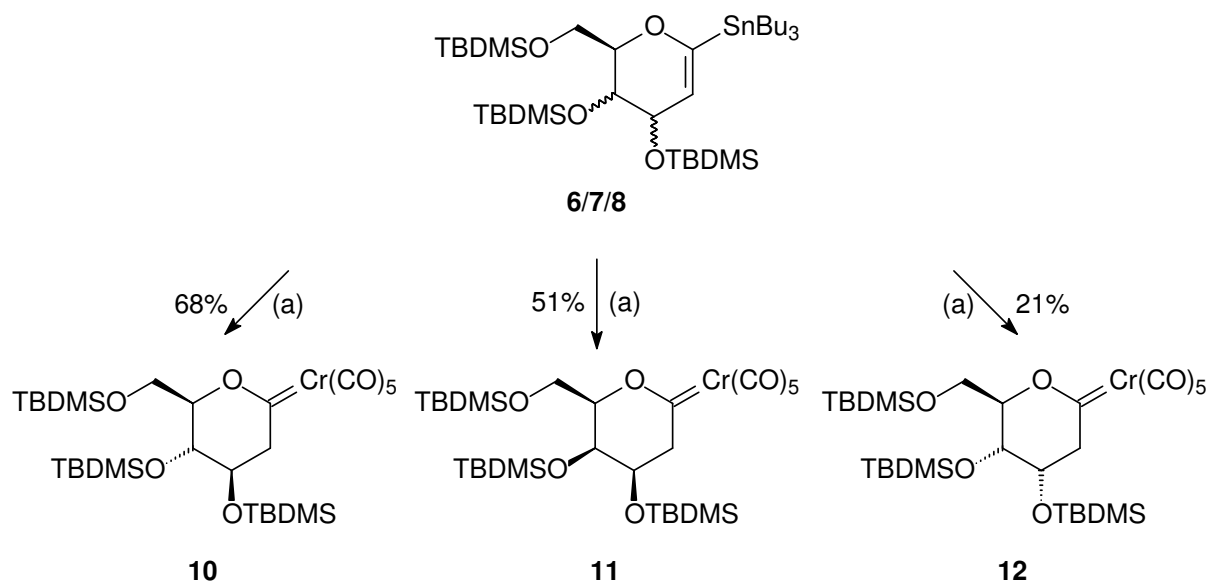
In (Tab. 3-13) sind die Ausbeuten der Umsetzungen der Stannane **6-8** zusammengefaßt. Ein Vergleich zeigt, daß bei direkter Belichtung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in THF (Abb. 3-19) die Ausbeuten an 2-Desoxy-pyranosylidenkomplexen, trotz *scale up* gleich oder sogar besser sind. Für die hier durchgeführten Forschungsansätze, ist demnach die direkte Belichtung die zu bevorzugende Methodik.

Nr.	Methode	Edukt	Produkt	Ansatzgröße ^a	Ausbeute
				[mmol]	[%]
01	A	6	10	2.66	68
02	A	7	11	3.16	51
03	A	8	12	0.21	21
04	B	6	10	0.45	51
05	B	7	11	0.71	54
06	B	8	12	--	--

Methode: A: Belichtung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in THF; B: Ligandenaustausch mit $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{cis-cycloocten})$ in THF; ^a: Ansatzgrößen bezogen auf das eingesetzte Stannan

Tab. 3-13: Zusammenfassung der methodenabhängigen Ausbeuten der dargestellten 2-Desoxy-pyranosylidenkomplexe **10-12**;

¹⁹⁶ Reglementierender Faktor für die Ansatzgröße ist das Volumen der Belichtungsapparatur. Dies betrug, bei der in unserem Labor genutzten Anlage ca. 350 ml. Natürlich können auch größere Substanzmengen belichtet werden, dies wird jedoch mit einem unverhältnismäßigen Anstieg der benötigten Belichtungsdauer erkauft.



Bed.: (a) 1) -78°C , 1.2 eq. *n*-BuLi, -78°C 60 min. 2) -78°C , 1.2 eq. $\text{Cr}(\text{CO})_5$ THF (aus Photolyse), 10 min. 0°C , dann 20 min. -78°C 3) -78°C , 1.2 eq. $\text{HCl}/\text{Et}_2\text{O}$, 10 min. 0°C

Abb. 3-19: 2-Desoxyribosekomplexe **10-12**

3.2.2.2 Analytik

3.2.2.2.1 IR-Spektroskopie

Die Hexacarbonyle von Chrom, Molybdän und Wolfram weisen O_h -Symmetrie auf und besitzen jeweils drei CO-Streckschwingungen der Symmetrie A_{1g} , E_g (zweifach entartet) und T_{1u} (dreifach entartet) (Abb. 3-20). Von diesen drei Schwingungen sind die ersten zwei RAMAN- und nur die dritte IR-aktiv.¹⁹⁷

¹⁹⁷ a) F.A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theorie*, Wiley-Interscience New York, **1963**;
 b) L.E. Orgel, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 25.

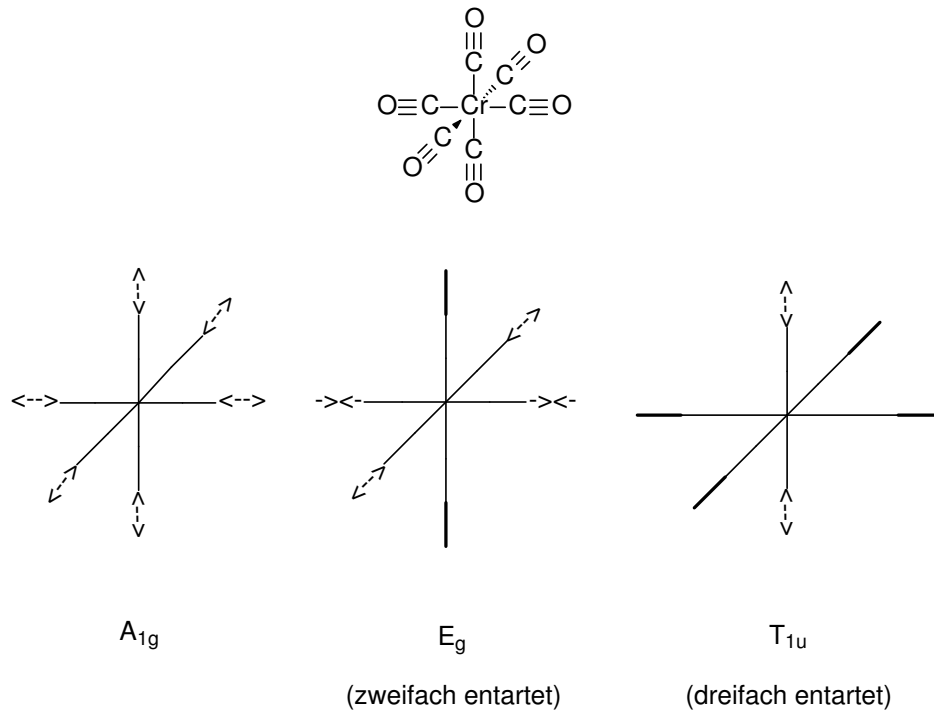


Abb. 3-20: Überblick über die Symmetrietypen der CO-Streckschwingungen von Cr(CO)_6 ^{197b}

Nr.	Lösungsmittel	T_{1u} [cm^{-1}]
01	PE	1984.0
02	CH_2Cl_2	1980.0
03	THF	1978.2

Tab. 3-14: T_{1u} -Bande von Cr(CO)_6 , gemessen in unterschiedlichen Lösungsmitteln

In Pentacarbonylfragmenten des Chroms, in denen ein Carbonylligand ausgetauscht wurde, liegt dann C_{4v} -Symmetrie vor, wenn der sechste Ligand die Symmetrie des Gesamtsystems nicht erniedrigt. Die Symmetrieeigenschaften des Moleküls werden in diesem Fall überwiegend durch das Cr(CO)_5 -Fragment bestimmt (lokale C_{4v} -Symmetrie). Es können CO-Streckschwingungen drei unterschiedlicher Symmetrie-Typen charakterisiert werden. Die Typen A_1^1 und E (zweifach entartet), beide IR-aktiv, sowie der RAMAN-aktive Typ A_1^2 (Abb. 3-21).

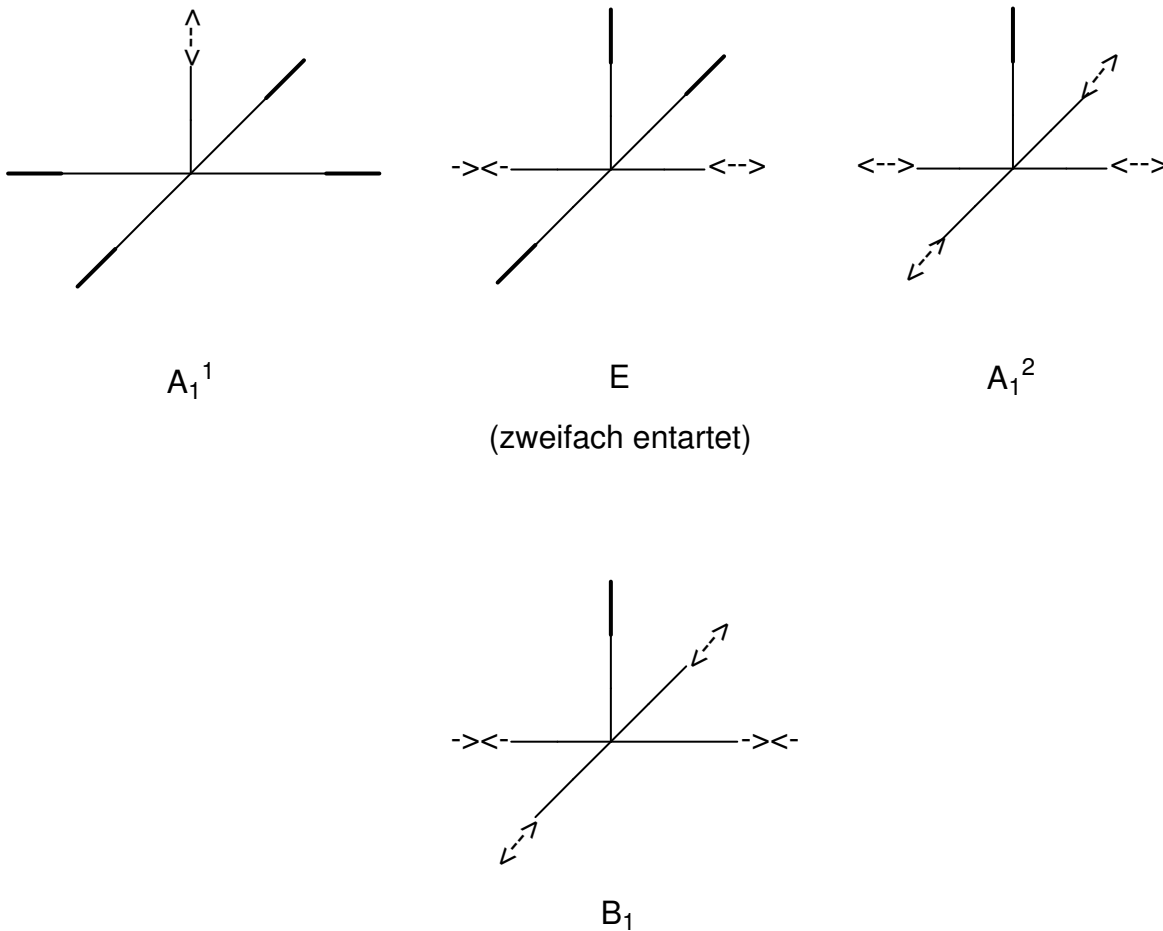
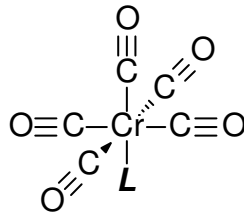


Abb. 3-21: Überblick über die Symmetrietypen der CO-Streckschwingung von $Cr(CO)_5L$

Im IR-Spektrum idealer Pentacarbonylchromkomplexe mit lokaler C_{4v} -Symmetrie werden demnach die Banden A_1^1 und E mit einer Intensitätsverteilung von 4:1 erwartet. Häufig findet man jedoch, aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den beiden A_1 -Banden, eine in ihrer Intensität leicht abgeschwächte A_1^1 -Bande, sowie eine intensitätsschwache A_1^2 -Bande.^{197b}

Ist der die Symmetrie des Gesamtsystems erniedrigende Einfluß des sechsten Liganden ausreichend groß, so wird zum einen die Entartung der E-Bande aufgehoben und zum anderen kann eine intensitätsschwache Bande der Symmetrie

B_1 auftreten (Abb. 3-21), welche bei idealer C_{4v} -Symmetrie RAMAN-aktiv und somit IR-verboden ist. Ein derartiger Einfluß auf die Gesamtsymmetrie, wird von den hier eingesetzten, sterisch sehr anspruchsvollen *per*-silylierten Pyranosylydenliganden ausgeübt.

In den IR-Spektren der Komplexe **10-12** finden sich entsprechend Banden für CO-Streckschwingungen mit A_1^{-1} -, B-, E- und A_1^2 -Symmetrie. Diese sind in (Tab. 3-15) zusammengefaßt.

Nr.	Komplex	A_1^{-1} [cm ⁻¹]	B [cm ⁻¹]	E [cm ⁻¹]	E [cm ⁻¹]	A_1^2 [cm ⁻¹]
01	10^a	2063.5	1986.4	1957.4	1947.8	1937.2
02	11^a	2063.5	1986.4	1957.4	1945.9	--
03	12^a	2063.5	1984.2	1954.9	1949.3	1934.7

verwendete Lösemittel: ^a: PE

Tab. 3-15: Ergebnisse der IR-spektroskopische Untersuchung der Komplexe **10-12**

Die Bandenlagen der beobachteten Schwingungen sind charakteristisch für gesättigte Fischer-Alkoxy-carbenkomplexe.

Die IR-spektroskopische Untersuchung der intermediären Vinylchromate **10a** und **11a** steht im Einklang mit den, in der Literatur bekannten Ergebnissen.¹⁷⁸ Charakteristischste Änderung ist die bathochrome Verschiebung der A_1^{-1} -Banden um 20-30 cm⁻¹. Dies ist auf die verstärkte Donoreigenschaft der negativ geladenen organischen Liganden zurückzuführen. Durch das Wegfallen der π -Rückbindung vom Metall, wird die Bindung zum *trans*-ständigen Carbonylliganden gestärkt, was in einer niedrigeren Schwingungsfrequenz resultiert. (Tab. 3-16) faßt die Ergebnisse zusammen.

Nr.	Vinylchromat	Lösungsmittel	A_1^{-1} [cm ⁻¹]	E [cm ⁻¹]	A_1^2 [cm ⁻¹]
01	10a	PE	2035.6	1907.9	1847.5
02	10a	THF	2030.1	1901.3	1850.0
03	11a	PE	2040.0	1911.7	1891.5
04	11a	THF	2038.0	1905.9	1865.1

Tab. 3-16: Ergebnisse der IR-spektroskopischen Untersuchung der Vinylchromate **10a** und **11a**

3.2.2.2.2 NMR-Spektroskopie

In der Vergangenheit hat sich die ^{13}C -NMR-Spektroskopie bereits eindrucksvoll als Sonde zur Identifizierung von Carbenkomplexen bewährt. Charakteristisch ist zum einen, das extrem Tieffeld verschobene Signal des Carben-Kohlenstoffatoms und zum anderen die Signale der Carbonylliganden des Metallatoms.

In Abhängigkeit des Substituentenmusters am Carbenkohlenstoffatom, kann das dazugehörige Signal im ^{13}C -NMR-Spektrum in einem Bereich von 250-400 ppm erwartet werden. Während die Signale der Carbenkohlenstoffatome von Aminocarbenkomplexen typischerweise unter 300 ppm detektiert werden, reicht der Bereich der Alkyoxycarbenkohlenstoffatome von ungefähr 320-360 ppm. Die Carbenkohlenstoffatome nicht-Heteroatom stabilisierter Carbenkomplexe relaxieren erwartungsgemäß bei noch tieferem Abschirmfeld, in extremen Beispielen sind chemische Verschiebungen jenseits der 400 ppm bekannt.¹⁹⁸

Die Carbonylliganden relaxieren in einem Bereich von 210-230 ppm. Aufgrund der, am Pentacarbonylfragment vorzufindenden lokalen C_{4v} -Symmetrie (siehe hierzu auch Kap. 3.2.2.2.1) werden im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei Signale für die *trans*- und *cis*-ständigen Carbonylliganden gefunden, die ein Verhältnis der Signalintensitäten von im ziemlich genau 1:4 aufweisen.

Wie die chemische Verschiebung der Carbenkohlenstoffatome und der Carbonylliganden von **10-12** zeigen, handelt es sich bei diesen Komplexen um klassische Vertreter der Alkyoxycarbenkomplexe (*Tab. 3-17*).

Nr.	Komplex	$\delta(\text{Carbenkohlenstoff})$ [ppm]	$\delta(\textit{trans}\text{-CO})$ [ppm]	$\delta(\textit{cis}\text{-CO})$ [ppm]
01	10 ^{a, T1}	354.63	224.34	217.09
02	11 ^{b, T1}	349.73	224.74	217.76
03	11 ^{c, T2}	351.29	223.75	217.39
04	12 ^{d, T1}	351.95	224.52	217.31

verwendete Lösungsmittel: ^a: C_6D_6 ; ^b: Aceton- D_6 ; ^c: Toluol- D_8 ; ^d: CDCl_3 ; Bed.: ^{T1}: 298 K; ^{T2}: 353 K

Tab. 3-17: Überblick über charakteristische Signale von **10-12** im ^{13}C -NMR-Spektrum

¹⁹⁸ J. Pfeiffer, *Dissertation*, Universität Bonn, 1997.

Charakteristisches Merkmal der 2-Desoxy-Pyranosylidencarbenkomplexe im ^1H -Spektrum ist die ungewöhnlich große geminale Kopplungskonstante der beiden diastereotopen Protonen an C-2. Ursache dieser großen Absolutwerte¹⁹⁹ zwischen 18-21 ppm für die geminale Kopplung, ist vermutlich die direkte Nachbarschaft zu den π -Elektronen der Chrom-Carbenkohlenstoff-„Doppelbindung“. In (Abb. 3-22) sind mehrere Beispiele aufgeführt, die den evidenten Einfluß benachbarter π -Elektronen auf den Absolutwert der geminalen Kopplung aufzeigen.⁴⁵ (Tab. 3-18) faßt die für 10-12 gefundenen $^2J_{\text{H-2/H-2}}$ -Kopplungen zusammen.

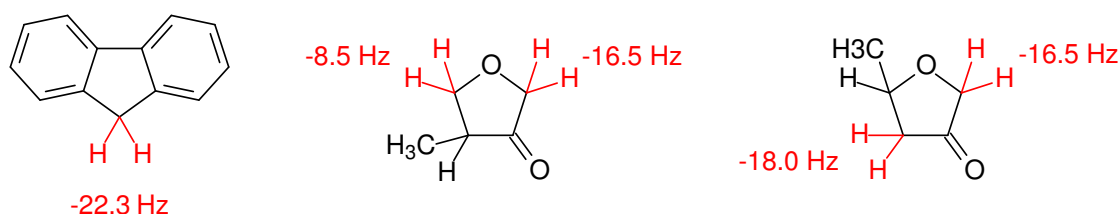


Abb. 3-22: Ausgewählte Beispiele aus Ref. ⁴⁵

Nr.	Komplex	$^2J_{\text{H-2/H-2}}$ [Hz]
01	10 ^{a, T1}	18.48
02	11 ^{a, T1}	20.41
03	11 ^{b, T2}	20.46
04	12 ^{c, T1}	19.62

verwendete Lösungsmittel: ^a: Aceton-D₆; ^b: Toluol-D₈; ^c: CDCl₃; Bed.: ^{T1}: 298 K; ^{T2}: 353 K

Tab. 3-18: $^2J_{\text{H-2/H-2}}$ -Kopplungskonstanten für 10-11

Die geminalen Kopplungskonstanten der Ringprotonen können Hinweise auf die in Lösung bevorzugte Konformation liefern. Die erwarteten axial/axial(ax./ax.)-Kopplungen liegen in einem Bereich von 7-12 Hz, während axial/äquatorial(ax./äq.)- und äquatorial/äquatorial(äq./äq.)-Kopplungen in einem Bereich von 2-5 Hz liegen.

¹⁹⁹ Geminale Kopplungskonstanten von Wasserstoffatomen an sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen sind in aller Regel negativ !

Nr.	Komplex	${}^3J_{2,3}$ [Hz]	${}^3J_{2',3}$ [Hz]	${}^3J_{3,4}$ [Hz]	${}^3J_{4,5}$ [Hz]	${}^3J_{5,6}$ [Hz]	${}^3J_{5,6'}$ [Hz]	${}^2J_{6,6'}$ [Hz]	Konform.
01	10 ^{a, T1}	3.48	3.78	4.12	2.83	5.51	6.16	11.13	3C_0
02	11 ^{a, T1}	6.60	8.54	2.01	2.19	5.17	7.60	10.88	0C_3
03	11 ^{b, T2}	6.46	9.19	2.21	1.94	5.66	6.90	10.63	0C_3
04	12 ^{c, T1}	5.04	3.21	2.41	7.43	2.61	2.75	11.60	0C_3

verwendete Lösungsmittel: ^a: Aceton-D₆; ^b: Toluol-D₈; ^c: CDCl₃; Bed.: ¹¹: 298 K; ¹²: 353 K

Tab. 3-19: 2J - & 3J -Kopplungskonstanten der Wasserstoffatome von **10-12** (die identifizierten ax./ax.-Kopplungen sind farblich markiert)

Die in (Tab. 3-19) für die Komplexe **10-12** zusammengefaßten Kopplungskonstanten ergeben folgendes Bild.

Die Ringwassertstoffatome von **10** weisen keine ax./ax.-Kopplung auf, gefunden werden nur Kopplungskonstanten für ax./äq.- respektive äq./äq.-Kopplungen (3.48, 3.78, 4.12 und 2.83 Hz). In den *gluco*-konfigurierten 2-Desoxyribose ist diese Situation nur in der sesselartigen 3C_0 -Konformation²⁰⁰ (Abb. 3-23) realisiert. In der 0C_3 -Konformation würden sich die Wasserstoffe H-3, H-4 und H-5 jeweils in axialer Position befinden, was letztlich in drei ax./ax.-Kopplungen resultieren sollte.

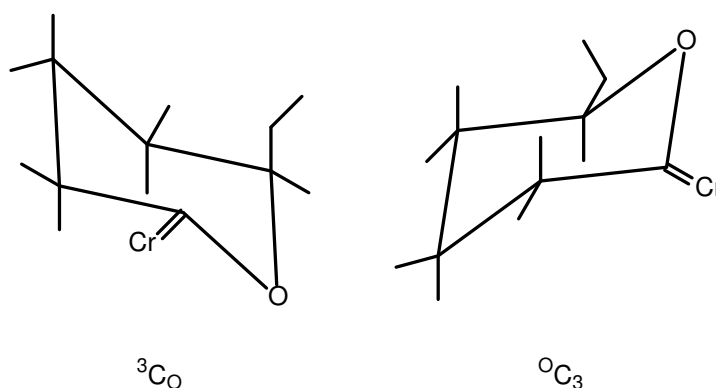


Abb. 3-23: 3C_0 - und 0C_3 -Konformation

Im Falle des Epimers **11** wird nur eine ax./ax.-Kopplung zwischen H-2' und H-3 gefunden (8.54 Hz). In *galacto*-konfigurierten 2-Desoxyribose kann dies in einer sesselartigen 0C_3 -Konformation realisiert werden. In der entsprechenden

²⁰⁰ In den 3C_0 - und 0C_3 -Konformationen wird durch die Kohlenstoffatome C-1, C-2, C-4 und C-5 eine Ebene aufgespannt, über bzw. unter der sich C-3 und der Ringsauerstoff anordnen können.

$^3\text{C}_\text{O}$ -Konformation währen hingegen, aufgrund der äquatorial ständigen Wasserstoffatome H-3 und H-5, keine ax./ax.-Kopplungen zu erwarten.

Für **12** findet sich eine ax./ax.-Kopplung zwischen H-4 und H-5 (7.43 Hz). Bei den *allo*-konfigurierte 2-Desoxypyranosen ist dies in der sesselförmigen $^{\circ}\text{C}_3$ -Konformation realisierbar, da H-4 und H-5 in der $^3\text{C}_\text{O}$ -Konformation beide äquatoriale Positionen einnehmen würden.

Die anhand der Kopplungskonstanten ermittelten Konformationen sind in (Abb. 3-24) in idealisierter Weise (ideale Sesselkonformation) dargestellt.

An dieser Stelle sei aber darauf verwiesen, daß es sich bei den, von **10**, **11** und **12** in Lösung eingenommenen Konformationen sicherlich nicht um die in (Abb. 3-24) dargestellten idealen „Sesselformen“ handelt. Das an C-1 befindliche Pentacarbonylchromfragment und das sp^2 -hybridisierte Carbenkohlenstoffatom C-1 dürften die Ausbildung eines derart großen Torsionswinkel unterdrücken. Ohne vorgreifen zu wollen, sei hier bereits auf die von **10** erhaltene Kristallstruktur verwiesen (Kap. 3.2.2.2.4), die sowohl die $^3\text{C}_\text{O}$ -Konformation als auch die vermutete Abweichung von der Form eines idealen Sessels bestätigt.

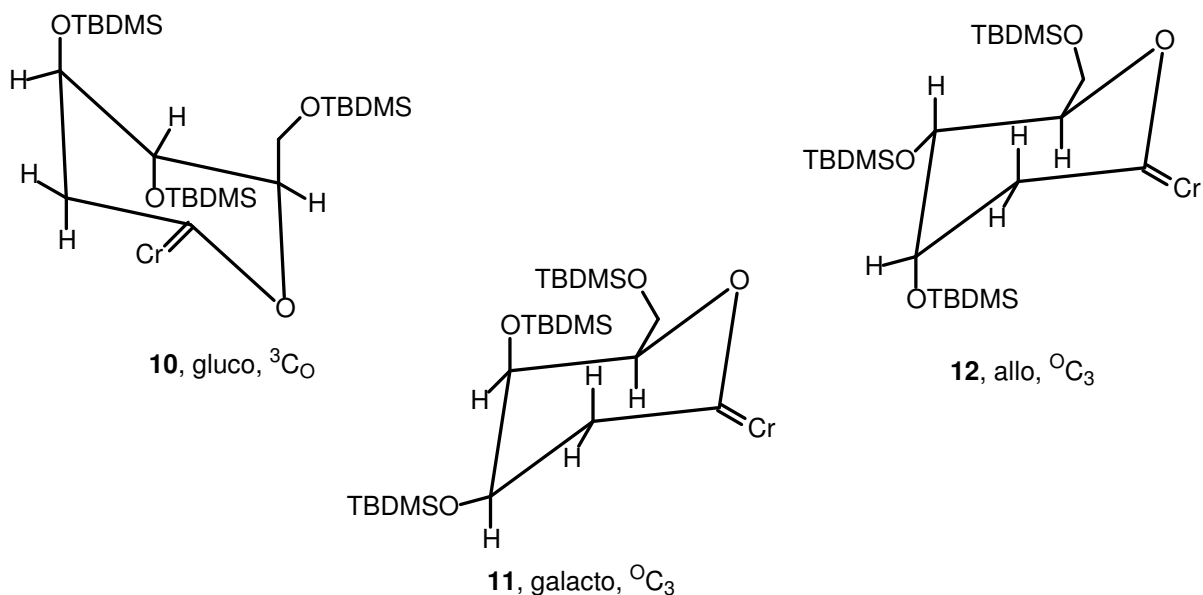


Abb. 3-24: Idealisierte Darstellung der bevorzugten Konformationen von **10-12**

An dieser Stelle zeigt sich nun zum erstenmal innerhalb dieser Untersuchungen die Einflußnahme der veränderten Schutzgruppenstrategie. Während das *per*-TBDMS geschützte **10** in Lösung in einer $^3\text{C}_\text{O}$ -Konformation vorliegt, fand *Jake*¹⁷⁸ bei dem *per*-TIPS geschützten Pendant die

$^1\text{S}_5$ -Twist-Konformation. Bei den *per*-TIPS geschützten Pendants zu **11** und **12** war es ihm nicht möglich, eine einheitliche Konformation in Lösung zu ermitteln. Als Ursache werden dynamische konformative Effekte vermutet, wie sie in dieser Arbeit ja auch bei Stannan **7** (Kap. 3.1.4.2.3) erfolgreich herausgestellt werden konnten.

Die nicht fixierte Konformation von Stannan **7** ist der ausschlaggebende Grund, **11** mittels temperaturabhängiger NMR-Spektroskopie auf dynamische Effekte zu untersuchen.

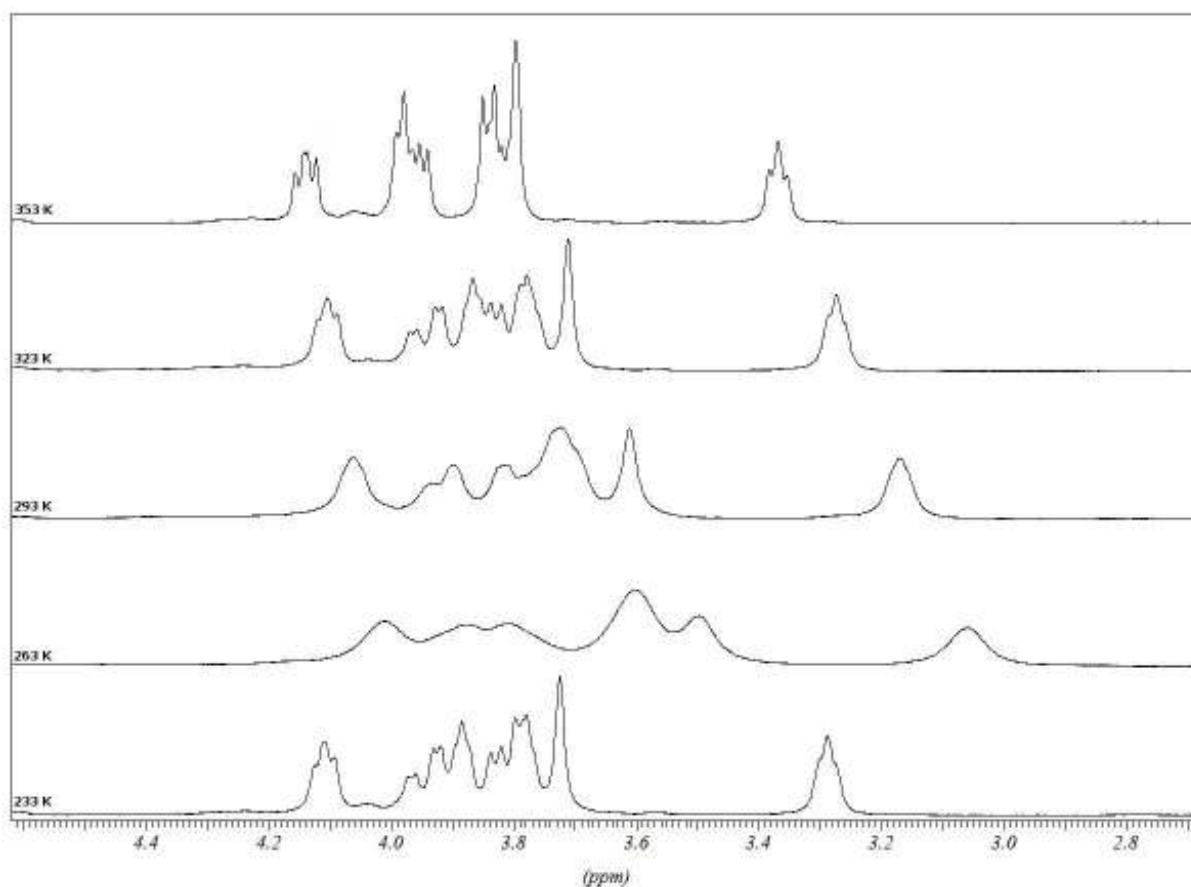


Abb. 3-25: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von **11** bei unterschiedlichen Temperaturen

Die in (Abb. 3-25) zusammengefaßten temperaturabhängigen ^1H -Spektren von **11** zeigen anhand der, über einen großen Temperaturbereich (233 K-323 K) unscharfen und verbreiterten Signale, das Vorliegen einer Konkurrenz beider Konformationen ($^3\text{C}_0$ und $^0\text{C}_3$). Jedoch kommt der $^0\text{C}_3$ -Konformation im Vergleich nur eine sehr untergeordnete, fast vernachlässigbare Rolle zu.

Dafür spricht zum einen die Tatsache, daß bei der Tieftemperaturmessung (233 K) keine doppelten Signalsätze detektiert werden können (vergleiche hierzu auch Abb. 3-16). Zum anderen, daß es sich bei den, in der Hochtemperaturmessung

(353 K) ermittelten Konstanten für die ^3J -Kopplungen nicht um Mittelwerte beider möglichen Konformationen handelt, sondern eindeutig um die, der $^3\text{C}_\text{O}$ -Konformation zuordenbare.

3.2.2.2.3 Massenspektrometrie

Auch in der Massenspektrometrie beweist sich das Pentacarbonylfragment als sehr charakteristische Sonde. So finden sich in den Massenspektren von **10**, **11** und **12** die Fragmentierungen der Pentacarbonylgruppe, die unter sukzessivem Verlust der Carbonylliganden einhergeht.

Die Hochauflösungen der Molekülpeaks $[\text{M}^+]$ aller drei 2-Desoxapyranosylidenkomplexe bestätigt die vermutete Zusammensetzung (Tab. 3-20).

Nr.	Komplex	Fragment	Summenformel	Hochauflösung (HR-MS)	
				berechnet	gefunden
01	10	$[\text{M}^+]$	$\text{C}_{29}\text{H}_{52}\text{O}_9\text{Si}_3\text{Cr}$	680.2324	680.2327
02	11	$[\text{M}^+]$	$\text{C}_{29}\text{H}_{52}\text{O}_9\text{Si}_3\text{Cr}$	680.2324	680.2327
03	12	$[\text{M}^+]$	$\text{C}_{29}\text{H}_{52}\text{O}_9\text{Si}_3\text{Cr}$	680.2324	680.2272
04	12	$[\text{M}^+-5\text{CO}]$	$\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{O}_4\text{Si}_3\text{Cr}$	540.2578	540.2557

Tab. 3-20: Zusammenfassung der hochauflösenden Massenspektrometrie von **10**, **11**, und **12**

3.2.2.2.4 Röntgenographische Untersuchungen

Die röntgenographische Untersuchung der, durch langsames Entweichen von Et_2O aus einer etherischen Lösung von **10** erhaltenen Einkristalle der Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19), bietet die Möglichkeit, die in (Kap. 3.2.2.2.2) in Lösung gefundene Konformation von **10**, mit der im Feststoff zu vergleichen.

Trotz langsamer Kristallisation werden im Kristall vier unterschiedliche Moleküle detektiert, welche geringe Abweichungen in der Anordnung der TBDMS-Schutzgruppen an C-3, C-4 und C-6 aufweisen. Die Auswirkungen auf die jeweilige Konformation der Sechsringe bleiben jedoch vernachlässigbar.

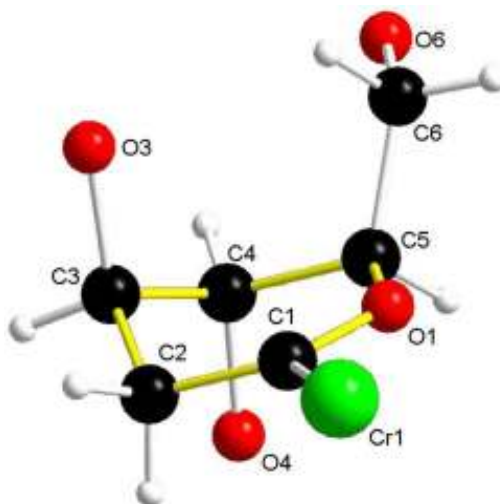


Abb. 3-26: Konformation des Zuckergrundgerüsts von **10** in fester Phase

Die Auswertung der Torsionswinkel zeigt auch im Festkörper das Vorliegen einer 3C_O -Konformation. Der Sessel ist zwar durch den sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff C-1 gestaut, das Ringsauerstoffatom O-1 befindet sich jedoch leicht unterhalb der Ebene, die von den Ringkohlenstoffatomen C-1, C-2, C-4 und C-5 aufgespannt wird. Die in Lösung erhaltenen Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchung decken sich somit hervorragend mit den in fester Phase erhaltenen (*Tab. 3-21*).

Nr.	(C2)-(C1)-(O1)-(C5) [°]	(C4)-(C5)-(O1)-(C1) [°]	(C1)-(C2)-(C3)-(C4) [°]	(C5)-(C4)-(C3)-(C2) [°]
01(A)	5.56()	-10.28(0)	50.27(0)	-51.01(0)
02(B)	10.1()	-10.19(0)	56.35(0)	-53.01(0)
03(C)	9.63(0)	-9.43(0)	52.07(0)	-52.8()
04(D)	8.32(0)	-11.71(0)	52.59(0)	-56.41(0)

Tab. 3-21: Ermittelte Torsionswinkel der vier Spezies (A-D) im Einkristall von **10**

Die Liganden am Pentacarbonylchromfragment, zeigen die erwartete oktaedrische Koordination. Der Bindungsabstand zwischen C-1 und Cr liegt zwischen 201.1 und 204.2 pm und somit im erwarteten Bereich (*Tab. 3-22*).

Nr.	(C1)-(Cr) [Å]	(Cr)-(CO _{trans}) [Å]
01(A)	2.013(0)	1.89()
02(B)	2.011(0)	1.877(0)
03(C)	2.034(0)	1.85()
04(D)	2.042(0)	1.85()

Tab. 3-22: Ausgewählte Bindungsabstände der vier unterschiedlichen Spezies (A-D) im Einkristall von **10**

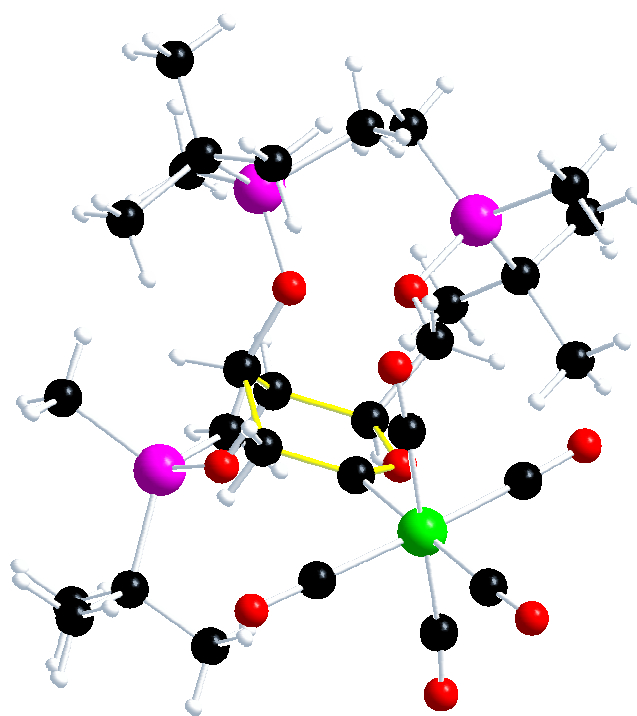


Abb. 3-27: Verbindung **10**

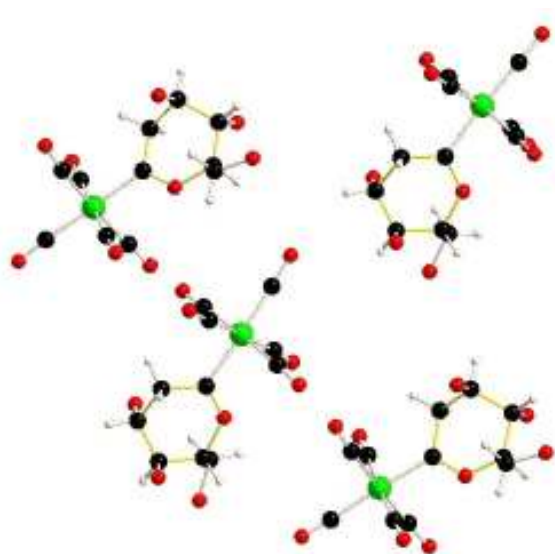


Abb. 3-28: Die vier unterschiedlichen Spezies im Einkristall von **10**

3.2.2.3 Zusammenfassung und Diskussion

Die Darstellung der 2-Desoxypyranosylidenkomplexe **10-12** mittels der doppelten Transmetallierung, ausgehend von den Stannanen **6-8**, erfolgt in mäßigen bis guten Ausbeuten und ergänzt somit das Spektrum der bereits in der Literatur bekannten Komplexe. Die geringen Ausbeuten für den *allo*-konfigurierten Komplex **12** sind mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die geringe Stabilität des entsprechenden intermediären Lithioallals zurückzuführen.

Mittels der hochaufgelösten NMR-Spektroskopie ist es möglich, den hier untersuchten Komplexen die in Lösung bevorzugte Konformation zuzuordnen. Der *gluco*-Komplex **10** liegt überwiegend in der 3C_0 -Konformation vor, ein Befund der mittels röntgenographischer Untersuchungen ebenfalls in der festen Phase bestätigt werden konnte. Für das *galacto*-konfigurierte **11** und das *allo*-konfigurierte **12** ist dahingegen die 0C_3 -Konformation die bevorzugte. Temperaturabhängige NMR-Messungen an **11** geben Hinweise auf eine Konkurrenz beider möglichen Konformationen. Der Anteil der 3C_0 -Konformation ist in diesem Fall jedoch so gering, daß er vernachlässigbar scheint.

Das neueingeführte Pentacarbonylfragment ist eine mächtige Sonde in allen hier eingesetzten analytischen Methoden und eignet sich im Falle der IR-Spektroskopie hervorragend zur *in situ*-Reaktionsverfolgung. Die wichtigen Aspekte aller Methoden wurden im obigen Abschnitt hervorhebend zusammengefaßt.

3.2.3 Darstellung der endocyclisch α,β -ungesättigten Pyranosylidenpentacarbonylchrom(0)-carbenkomplexe (15), (16)

Ein, bei der Darstellung oder den Umsetzungen der 2-Desoxypyranosylidenkomplexen häufig beobachtetes Nebenprodukt, sind die endocyclisch α,β -ungesättigte Carbenkomplexe (Abb. 3-29).

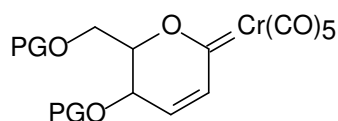


Abb. 3-29: Endocyclisch α,β -ungesättigte Pyranosylidenkomplexe

Wie bereits zuvor von *Ehlenz*^{180, 194, 201} und *Jäkel*^{178, 202} berichtet, bilden sich diese Komplexe aus den intermediären Vinylchromaten, vorzugsweise bei Temperaturen oberhalb von 0°C. Da für den Eliminierungsschritt eine axiale Ausrichtung der an C-3 ständigen OR-Gruppe evident ist, sind die Ausbeuten dieser Umsetzung und damit die Stabilität der intermediären Vinylchromate gegenüber dieser Nebenreaktion, in erster Linie von der, in Lösung bevorzugten Konformation abhängig.

Die negative Ladung der Vinylchromate ist überwiegend im *trans*-ständigen Carbonylliganden des Pentacarbonylfragmentes delokalisiert, wie der bathochrome Effekt belegt, welchem die A_1^1 -Bande im Anion unterliegt (siehe *Tab. 3-16*).

Von den beiden möglichen Grenzstrukturen der Vinylchromate dürfte demnach der an C-1,C-2-ungesättigten Struktur das größere Gewicht zukommen (*Abb. 3-30*). Vor diesem Hintergrund und der Tatsache, daß der sterische Anspruch des Pentacarbonylfragmentes dem des Tributylstannylfragmentes ähnelt, ist es legitim, in Lösung, für die intermediären Chromate die bevorzugte Konformation der zugrunde liegenden Stannane anzunehmen.

²⁰¹ K.H. Dötz, R. Ehlenz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1751

²⁰² K.H. Dötz, C. Jäkel, W.-C. Haase, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 119.

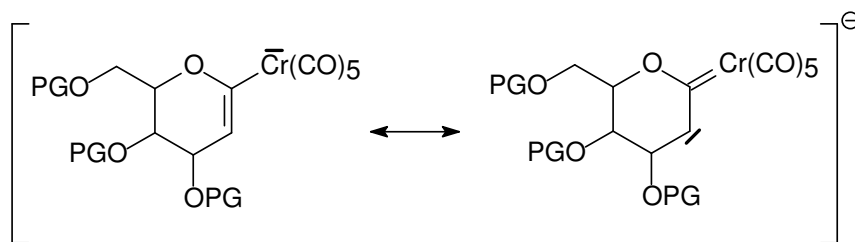


Abb. 3-30: Grenzstrukturen der Vinylchromate

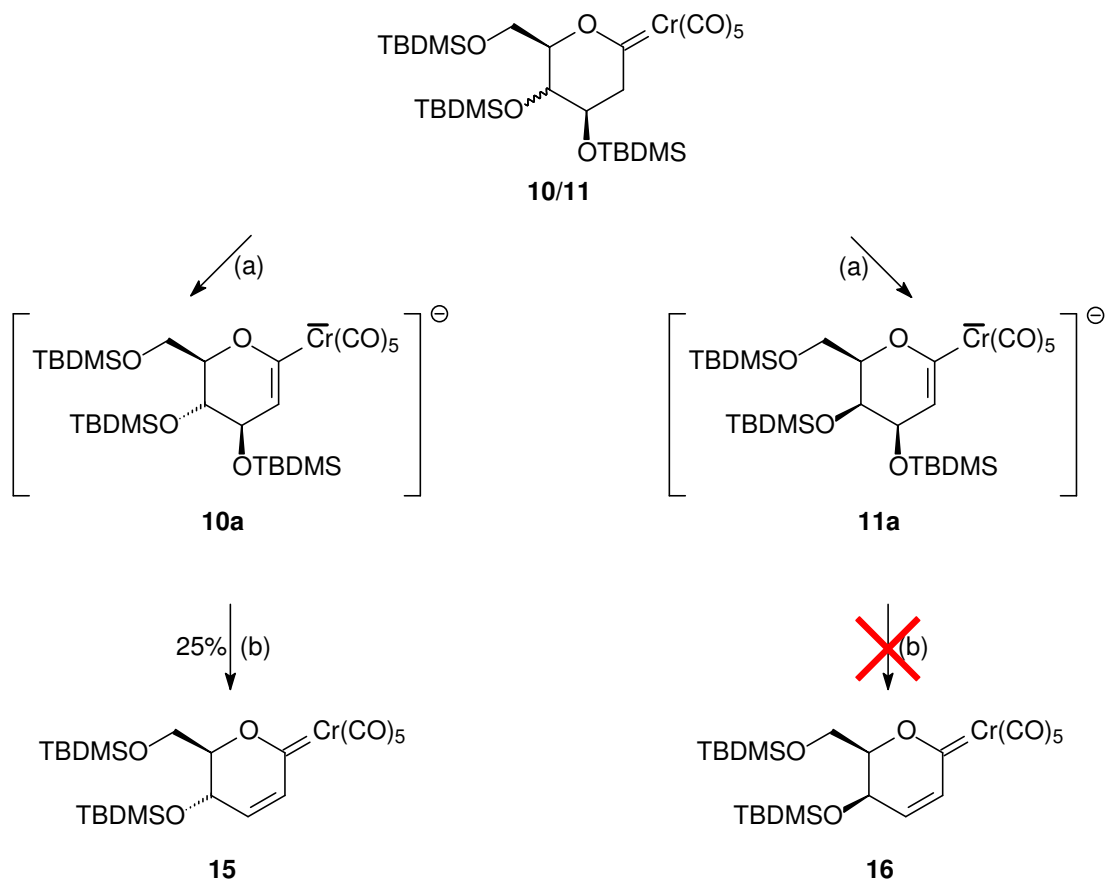
Daraus folgt, daß Vinylchromat **10a** überwiegend in der 5H_4 -Konformation vorliegt, während Vinylchromat **11a** analog zu Stannan **7** kein bevorzugtes Konformer aufweist (ca. 1:1-Mischung). In beiden Fällen dürfte die Eliminierung der C-3-ständigen TBDMSO-Gruppe unproblematisch sein und zu den erwarteten Produkten führen.

3.2.3.1 Präparative Ergebnisse

Die 2-Desoxypyranosylidenkomplexe **10** und **11** können, in THF als Lösungsmittel, bei 0°C innerhalb kurzer Zeit quantitativ zu den Vinylchromaten **10a** und **11a** deprotoniert werden (Verifikation und Reaktionskontrolle mittels IR-Spektroskopie).

Die durch das jeweilige Vinylchromat intensiv rot-orange gefärbten Reaktionslösungen, werden zur Initiierung der Eliminierung der an C-3-ständigen TBDMSO-Gruppe auf RT aufgetaut und für 3h gerührt.

Nach Entfernen des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Reinigung des Rückstandes, erhält man den 2,3-Didesoxy-2-enopyranosylidenkomplex **15** mit 25% Ausbeute als roten Feststoff. Die Bildung von Komplex **16** kann während der ganzen Reaktionszeit nicht beobachtet werden (*Abb. 3-31*).



Bed.: (a) 1) -78°C , 1.2 eq. *n*-BuLi, 5 min. 0°C 2) 4h RT

Abb. 3-31: Ergebnisse der Darstellung der 2,3-Dideoxy-2-enopyranosylidenkomplexe **15** und **16**

Die nicht erfolgte Bildung von **16** legt nahe, daß das Vinylchromat **11a** im Gegensatz zu dem Stannan **7**, welches keine Vorzugskonformation aufweist, überwiegend in der ${}^4\text{H}_5$ -Konformation vorliegt, in der sich die an C-3-ständige TBDMSO-Gruppe in äquatorialer Position befindet. Demnach kann die Eliminierung, die zur Bildung von **16** führen würde nicht stattfinden. Im Fall von Vinylchromat **10a** wurden die Vermutungen bestätigt. Die Ausbeute liegt im mittleren Feld der in der Literatur publizierten Umsetzungen.^{178, 202}

Für die weiteren Umsetzungen der 2-Desoxy-pyranosylidenkomplexe im Rahmen dieser Arbeit, geben diese Ergebnisse wertvolle Möglichkeiten, die intermediären Vinylchromate einzuschätzen. Nebenreaktionen sollten demnach bei Umsetzungen mit **11a** im wesentlichen unterdrückt sein. Zusätzlich erlaubt es die Stabilität von **11a**, Folgereaktionen bei höheren Temperaturen durchzuführen und Reaktionsabläufe auf diese Art zu optimieren.

3.2.3.2 Analytik

3.2.3.2.1 IR-Spektroskopie

Die IR-spektroskopische Untersuchung von **15** ergibt leichte Veränderungen bei der Bandenlage, im Vergleich zum eingesetzten 2-Desoxypyranosylidenkomplex **10**.

Entsprechend den in (Kap. 3.2.2.2.1) dargelegten Ausführungen, zeigt auch der α,β -ungesättigte Komplex **15**, durch den organischen Liganden eine Erniedrigung der C_{4v} -Gesamtsymmetrie des Systems. Die Entartung der E-Bande ist aufgehoben und die, normalerweise IR-verbotene B-Bande zeigt im IR-Spektrum eine deutliche Absorption (Tab. 3-23).

Die Wellenzahlen der detektierten Banden liegen im Bereich der, in der Literatur publizierten. Der hypsochrome Effekt wirkt sich am stärksten auf die E-Banden ($\Delta = 8-12 \text{ cm}^{-1}$) und die A_1^2 -Bande ($\Delta = 10 \text{ cm}^{-1}$) aus. Mit -2 bzw. 6 cm^{-1} fallen die Verschiebungen der A_1^1 -Bande bzw. der B-Bande gering aus.

Nr.	Komplex	A_1^1 [cm^{-1}]	B [cm^{-1}]	E [cm^{-1}]	E [cm^{-1}]	A_1^2 [cm^{-1}]
01	10^a	2063.5	1986.4	1957.4	1947.8	1937.2
02	15	2061.6	1992.0	1965.5	1959.2	1943.8

Tab. 3-23: Ergebnis der IR-spektroskopischen Untersuchung von **15**

3.2.3.2.2 NMR-Spektroskopie

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **15** zeigen sich die charakteristischen Merkmale des Pentacarbonylchromcarbenkomplexes. Das Carbenkohlenstoffatom erfährt aufgrund der Konjugation (C-3-C-2-C-1-Cr), im Vergleich zu **10** eine Hochfeldverschiebung um gut $\delta = 27 \text{ ppm}$, was sehr gut mit den literaturbekannten Werten übereinstimmt (25 ppm).^{178, 202} Der Unterschied in der Lage der beiden Doppelbindungskohlenstoffatome C-2 und C-3 fällt dahingegen mit gut $\delta = 5 \text{ ppm}$ etwas geringer aus, als die in der Literatur bekannten Werte (10-20 ppm).

Die Signale der Carbonylliganden (jeweils *cis* und *trans*) entsprechen den Erwartungen für *Fischer*-Alkoxycarbenkomplexe und zeigen keine merklichen Verschiebungen im Vergleich zu **10**.

Nr.	Komplex	δ C-1 [ppm]	δ CO _{trans} [ppm]	δ CO _{cis} [ppm]
01	15	327.45	225.54	216.92

Tab. 3-24: Überblick über charakteristische Signale von **15** im ^{13}C -NMR-Spektrum

Bei den α,β -ungesättigte 2,3-Didesoxy-2-enopyranosylidenkomplexen können zwei Konformationen diskutiert werden: ^5H und H_5 (Abb. 3-32).

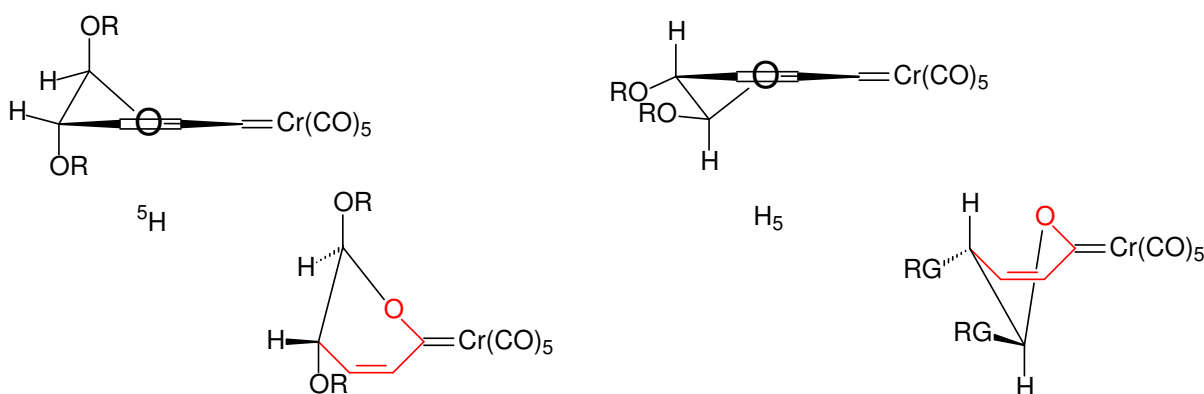


Abb. 3-32: ^5H - und H_5 -Konformation bei 2,3-Didesoxy-2-enopyranosylidenkomplexen am Beispiel von **15** (die rot hervorgehobenen Atome und Bindungen spannen die Ebene auf)

Sollte der Idealfall der Planarisierung zwischen O-C-1-C-2-C-3-C-4 nicht erfüllt sein, so sind als alternative Konformationen auch gestauchte $^5\text{H}_\text{O}$ - bzw. $^0\text{H}_5$ -Konformationen denkbar, in denen das Ringsauerstoffatom sich leicht unter- bzw. oberhalb der Ebene (C-1-C-2-C-3-C-4) befindet. Auf die relative Ausrichtung der Substituenten an C-4 und C-5 zueinander hat dies jedoch keinen Einfluß.

Die zur Ermittlung der vorliegenden Konformation wichtige Kopplung ist die $^3\text{J}_{\text{H-4,H-5}}$ -Kopplung. Sie beträgt bei Komplex **15** 10.51 Hz und kann somit einer ax./ax.-Kopplung zugeordnet werden, wie sie nur in der H_5 -Konformation zu erwarten ist.

Nr.	Komplex	$^3\text{J}_{\text{H-4,H-5}}$ [Hz]	Konformation
01	15	10.51	H_5

Tab. 3-25: Bevorzugte Konformation von **15**

3.2.3.2.3 Massenspektrometrie

Das Massenspektrum von **15** zeigt die erwartete Fragmentierung des Pentacarbonalfragments: $[M^+]$ 548.0, $[M^+-3CO]$ 464.0; $[M^+-4CO]$ 436.1; $[M^+-5CO]$ 408. Die Hochauflösung des Molekülionenpeaks bestätigt die vermutete Zusammensetzung.

Nr.	Komplex	Fragment	Summenformel	Hochauflösung (HR-MS)	
				berechnet	gefunden
01	15	$[M^+]$	$C_{23}H_{36}O_8Si_2Cr$	548.1354	548.1351

Tab. 3-26: Ergebnis des hochaufgelösten Massenspektrums von **15**

3.2.3.3 Zusammenfassung und Diskussion

Die Darstellung des endocyclisch α,β -ungesättigten Carbenkomplex **15** gelingt mit mittleren Ausbeuten im Einklang mit literaturbekannten Ergebnissen und bestätigt zugleich die, für das Vinylchromat **10a** angenommene 5H_4 -Konformation. Anhand der analytischen Befunde kann als bevorzugte Konformation für **15** in Lösung die H_5 -Konformation ermittelt werden.

Das Fehlschlagen der Darstellung von **16** legt nahe, daß Vinylchromat **11a** in Lösung bevorzugt die 4H_5 -Konformation einnimmt, in der sich die C-3-ständige TBDMSO-Gruppe in äquatorialer Position befindet und somit eine Eliminierung erfolgreich unterbindet. Vinylchromat **11a** sollte demnach bei Umsetzungen selbst bei höheren Temperaturen eine ausreichende Stabilität aufweisen, was neue Möglichkeiten bezüglich der Reaktionsoptimierung bietet.

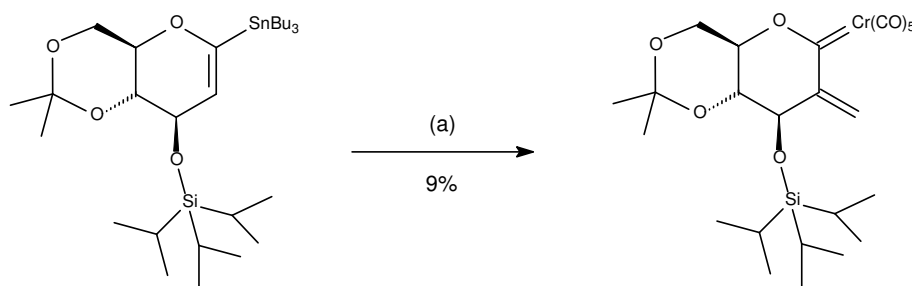
3.2.4 Darstellung der exocyclisch α,β -ungesättigten Pyranosylidenpentacarbonylchrom(0)-carbenkomplexe (17), (18)

Die Darstellung α,β -ungesättigter Carbenkomplexe kann über die Reaktion von Vinylchromaten mit aktivierten Aldehyden in den meisten Fällen in guten Ausbeuten realisiert werden.²⁰³ Die Darstellung exocyclisch α,β -ungesättigter Pyranosylidenkomplexe sollte potente Edukte für die *Dötz*-Benzanellierung und somit Vorläufer zu einer ganzen Reihe interessanter Moleküle liefern, unter anderem die Vorstufen zu hochfunktionalisierten Chromanen.

In Vorarbeiten am unsubstituierten Grundsystem **14** konnte *Weyershausen*²⁰⁴ die generelle Machbarkeit der Synthese α,β -ungesättigter Carbenkomplexe zeigen.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen versuchte *Jäkel*, ausgehend von seinem *per*-TIPS geschützten *gluco*-konfiguriertem Komplex **10b** und dem Isopropyliden-TIPS-geschützten Analogon **10c**, exocyclisch α,β -ungesättigte Carbenkomplexe zu erhalten.²⁰⁵ Als Reaktionspartner wählte er Benzaldehyd und das chloranalogue *Eschenmoser*-Salz **20**.

Die Darstellung gelang jedoch nur im Falle von **10c** mit **20**. Nach Aufarbeitung konnten 9 % des sehr labilen Produktkomplexes erhalten werden (*Abb. 3-33*).¹⁷⁸



Bed.: (a) 1) 1.1 eq. *n*-BuLi, 2) 1.3 eq. Cr(CO)₅THF 3) 1.1 eq. **20** 4) 1.1 eq. MeI

Abb. 3-33: Erste Ergebnisse zur Darstellung exocyclisch α,β -ungesättigter Carbenkomplexe

²⁰³ W.D: Wulff, *Organometallics* **1998**, *17*, 3116.

²⁰⁴ B. Weyershausen, *Dissertation*, Universität Bonn, **1998**.

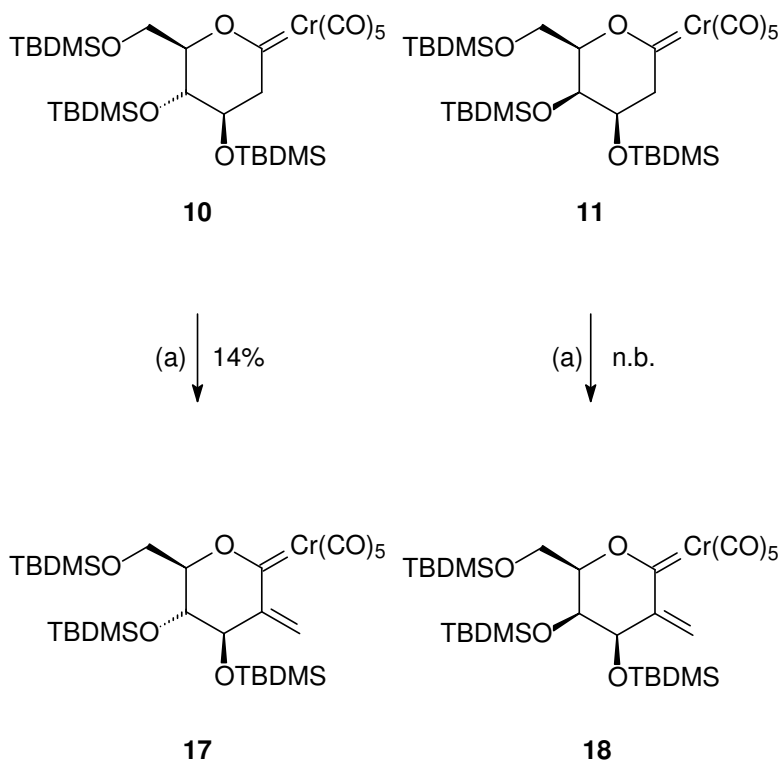
²⁰⁵ Die Vinylchromate der Komplexe **10b** und **10c** wurden von *Jäkel* direkt durch zweifache Transmetallierung aus den entsprechenden stannylierten Glycalen generiert (siehe hierzu auch *Abb. 3-33*).

Aufgrund der oben erwähnten Voruntersuchungen wurde in der vorliegenden Arbeit bei der Darstellung der exocyclisch α,β -ungesättigten Carbenkomplexe, zum Abfangen des intermediären Vinylchromats nur **20** eingesetzt.

3.2.4.1 Präparative Ergebnisse

Zur Darstellung des Vinylchromates wurden zwei unterschiedliche Routen gewählt. Zum einen die bereits von *Jäkel* bevorzugte „Tandemreaktion“ ausgehend von Stannan **6** und zum anderen ein einstufiger Prozeß, durch Deprotonieren der 2-Desoxypyranosylidenkomplexen **10** und **11**.

Nach dem Generieren des intermediären Vinylchromates wird jeweils ein großer Überschuß von **20** (10-27 eq.) zur Reaktionslösung gegeben und im Anschluß für 2-3h zur Vervollständigung der Reaktion bei Temperaturen zwischen 0-10°C gerührt. Dünnschichtchromatographische Reaktionskontrolle zeigt nur ausgehend von **10a** größere Umsetzung. In diesem Fall können 13-14% von **17** isoliert werden. Bei der Umsetzung von **11a** mit **20** kann bei dünnschichtchromatographischer Reaktionskontrolle ebenfalls Produktbildung detektiert werden. Die Mengen sind jedoch so gering, daß ein Isolieren von **18** nicht gelingt (*Abb. 3-34* und *Tab. 3-27*).



Bed.: 1) 1.2 eq. *n*-Buli, 5 min. 0°C 2) 10 eq. **20**, 2-3h 0-10°C

Abb. 3-34: Darstellung von **17** und **18** ausgehend von **10** und **11**

Nr.	Edukt	Produkt	Ausbeute [%]
01	6	17	13
02	10	17	14
03	11	18	n.b.

Tab. 3-27: Ergebnisse zur Darstellung exocyclisch α,β -ungesättigten Carbenkomplexe

3.2.4.2 Analytik

3.2.4.2.1 IR-Spektroskopie

Die IR-spektroskopische Untersuchung von **17** ergibt leichte Veränderungen der Bandenlagen, im Vergleich zum eingesetzten 2-Desoxypyranosylidenkomplex **10**.

Entsprechend den in (Kap. 3.2.2.2.1) dargelegten Ausführungen, zeigt auch der α,β -ungesättigte Komplex **17**, durch den organischen Liganden eine Erniedrigung der C_{4v} -Gesamtsymmetrie des Systems. Die Entartung der E-Bande ist aufgehoben und die, normalerweise IR-verbotene B-Bande zeigt im IR-Spektrum eine deutliche Absorption (Tab. 3-28).

Der bathochrome Effekt, der auf die A_1^2 -Bande wirkt ist am ausgeprägtesten ($\Delta = -16 \text{ cm}^{-1}$) während der hypsochrome Effekt im Falle der E-Banden wesentlich geringer ausfällt ($\Delta = 2-4 \text{ cm}^{-1}$) aus. Mit -2 bzw. 6 cm^{-1} fallen die Verschiebungen der A_1^1 -Bande bzw. der B-Bande ebenfalls gering aus.

Nr.	Komplex	A_1^1 [cm^{-1}]	B [cm^{-1}]	E [cm^{-1}]	E [cm^{-1}]	A_1^2 [cm^{-1}]
01	10^a	2063.5	1986.4	1957.4	1947.8	1937.2
02	17	2061.6	1992.1	1953.6	1945.9	1920.8

Tab. 3-28: Ergebnis der IR-spektroskopischen Untersuchung von **17**

3.2.4.2.2 NMR-Spektroskopie

Das Carbenkohlenstoffatom von **17** weist im Vergleich zu **15** eine sehr hohe chemische Verschiebung auf ($\Delta = 16 \text{ ppm}$). Dies entspricht jedoch den in der Literatur publizierten Werten.¹⁷⁸

Die Carbonylliganden des Pentacarbonylfragments und die Kohlenstoffatome der Doppelbindung relaxieren im erwarteten Bereich.

Nr.	Komplex	δ C-1 [ppm]	δ CO _{trans} [ppm]	δ CO _{cis} [ppm]	C-2 [ppm]	C-7 [ppm]
O1	17	343.54	225.04	217.33	155.94	129.30

Tab. 3-29: Überblick über charakteristische Signale von **17** im ^{13}C -NMR-Spektrum

Im ^1H -NMR-Spektrum finden sich die Wasserstoffatome der Exomethylenfunktion als scharfe Singulettensignale bei erwartungsgemäß tiefem Feld (C-7: 6.08 ppm; C-7': 5.65 ppm). Eine genauere Analyse der relevanten

Kopplungskonstanten legt nahe, daß in Lösung bevorzugt die ${}^5\text{H}_4$ -Konformation²⁰⁶ eingenommen wird, in welcher die Wasserstoffe H-3, H-4 und H-5 äquatorial angeordnet sind.

Nr.	Komplex	${}^3J_{\text{H-3,H-4}}$ [Hz]	${}^3J_{\text{H-4,H-5}}$ [Hz]	${}^3J_{\text{H-5,H-6}}$ [Hz]	${}^3J_{\text{H-5,H-6}}$ [Hz]	Konformation
01	17	4.65	5.61	3.69	3.37	${}^5\text{H}_4$

Tab. 3-30: Bevorzugte Konformation von **17**

3.2.4.2.3 Massenspektrometrie

Das Massenspektrum von **17** zeigt die erwartete charakteristische Fragmentierung des Pentacarbonylfragmentes. Die Hochauflösung des Molekülionenpeaks $[\text{M}^+]$ (692.3) bestätigt die angenommene Zusammensetzung (Tab. 3-31).

Nr.	Komplex	Fragment	Summenformel	Hochauflösung (HR-MS)	
				berechnet	gefunden
01	17	$[\text{M}^+]$	$\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_9\text{Si}_3\text{Cr}$	692.2324	692.2316

Tab. 3-31: Ergebnis des hochaufgelösten Massenspektrums von **17**

3.2.4.3 Zusammenfassung und Diskussion

Die Resultate der Synthese von **17** und **18** enttäuschen, fügen sich aber in die, in der Literatur publizierten Ergebnisse ein. Während mit divers funktionalisierten Pentosen sehr gute Ausbeuten bei der Umsetzung mit **20** erzielt werden,^{180, 207} liefern die Hexosen Ausbeuten, die nicht über den Status eines Nebenproduktes hinauskommen.

²⁰⁶ Die Planarisierung zwischen O-C-1(sp²)-C-2(sp²)-C-3 macht die Konformation von **17** eher mit der in Stannan **6**, denn mit der in **10** vergleichbar (siehe hierzu auch Tab. 3-18, Tab. 3-19, und Tab. 3-25)!

²⁰⁷ R. Ehlenz, O. Neuß, M. Teckenbroch, K.H. Dötz, *Tetrahedron* **1997**, 53, 5143.

Ein erster Versuch zur Benzanellierung von **17** mit Tolan und 1-Pentin zeigte unter thermischen Bedingungen keinen Erfolg. Ein Befund der auch von, auf Furan basierenden Fünfringsystemen bekannt ist. Die Möglichkeit einer photolytisch induzierten Benzanellierung, die mit dem Verlust des Tricarbonylfragmentes verbunden ist, wurde aufgrund der geringen Mengen zur Verfügung stehenden Eduktes nicht weiter untersucht.

3.3 Untersuchungen zur C-2-Funktionalisierung der Pentacarbonylchrom-funktionalisierten 2-Desoxypyranosylidenkomplexe

3.3.1 Untersuchungen zur diastereoselektive Allylierung

Die 2-Desoxypyranosylidenkomplexen können durch Zugabe von Basen relativ einfach an der, durch das Pentacarbonylchromfragment aktivierten Position C-2 deprotoniert und somit in die intermediären Vinylchromate überführt werden. Die Umsetzung dieser hochreaktiven Intermediate mit Elektrophilen, ermöglicht den Zugang zu einer großen Zahl an C-2 funktionalisierter 2-Desoxypyranosylidne. Von großem Interesse bei diesen Umsetzungen ist auch die Frage nach der Diastereoselektivität.

Ausgehend von **10** sind zwei Konfigurationen denkbar. Zum einen die *manno*-Konfiguration, bei der sich der neu eingeführte Substituent oberhalb der Ringebene wiederfindet und zum anderen die *gluco*-Konfiguration, bei der sich der Substituent unterhalb der Ringebene befindet (*Abb. 3-35*).

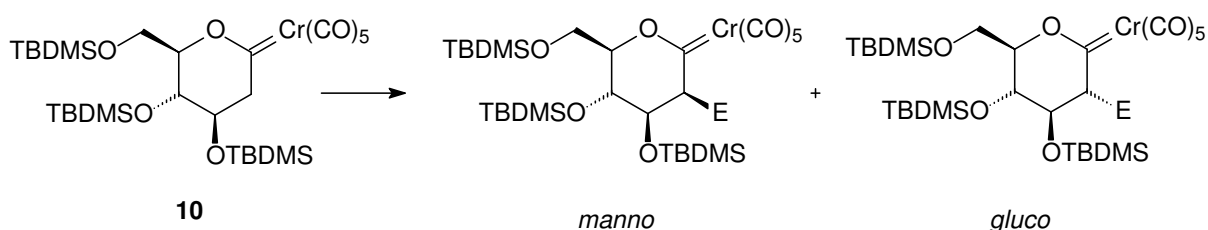


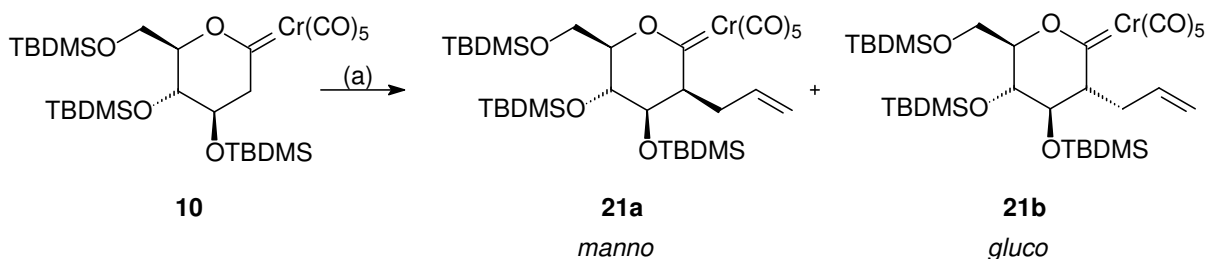
Abb. 3-35: Mögliche Konfigurationen der Produkte der C-2 Funktionalisierung von **10**

Da von dem *per*-TIPS geschützten Glucal bereits Ergebnisse der diastereoselektive Allylierung bekannt waren, wurde diese als Modellreaktion für die Untersuchung an **10** ausgewählt. Gleichzeitig bietet sich dadurch die Möglichkeit, den Einfluß der geänderten Schutzgruppenstrategie genauer zu untersuchen.

3.3.1.1 Präparative Ergebnisse

In einem ersten Ansatz wurde das Vinylchromat **10a**, ausgehend von Stannan **6** durch die klassische doppelte Transmetallierungsrute ($\text{SnR}_3 \rightarrow \text{Li} \rightarrow \text{CrL}_5$) dargestellt und im Anschluß mit 1.2 eq *p*-Toluolsulfonsäureester abgefangen. Ziel war es dabei zunächst, von beiden Diastereomeren $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zu erhalten. Eine 100 %ige Auftrennung der beiden dicht beieinander laufenden Verbindungen [$R_f = 0.70$ (PE/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 10:1$) *manno*; $R_f = 0.66$ (PE/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 10:1$) *gluco*] bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung gelang nicht. Dennoch konnten von beiden Diastereomeren saubere Fraktionen erhalten und analytisch untersucht werden (isolierte Ausbeuten: **21a** 16% und **21b** 2%).

Zur Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses wurde Vinylchromat **10a** direkt aus dem Carbenkomplex **10** dargestellt. Das gezielte Ausschalten der Tandemreaktion ausgehend von Stannan **6**, sollte klarere Aussagen über die tatsächliche Umsetzung von **10a** mit dem *p*-Toluolsulfonsäureester erlauben.



Bed.: (a) 1) 1.2 eq. *n*-BuLi, 5 min. 0°C 2) 1.2 eq. *p*-Toluolsulfonsäure, 7.5h -78°C bis -20°C

Abb. 3-36: Darstellung von **21a** und **21b** ausgehend von **10**

Die Deprotonierung von **10** ist innerhalb von 5 min. bei 0°C in Gegenwart von 1.2 eq. *n*-BuLi abgeschlossen, wie mittels IR-spektroskopischer Reaktionskontrolle überprüft werden kann. Nach der Zugabe von 1.2 eq. *p*-Toluolsulfonsäureester wird

die Reaktionslösung innerhalb von 7.5 h langsam auf -20°C aufgetaut. Nach dem schnellen Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wird der Rückstand sofort einer NMR-spektroskopischen Untersuchung in C_6D_6 unterzogen.

3.3.1.2 Analytik

3.3.1.2.1 IR-Spektroskopie

Über die IR-Spektren können beide Verbindungen als Sauerstoff-stabilisierte *Fischer*-Chromcarbenkomplexe charakterisiert werden. Die Banden liegen entsprechen den Erwartungen der bekannten gesättigten Pyranosylidenkomplexe des Chroms (*Tab. 3-32*).

Nr.	Komplex	A_1^1 [cm^{-1}]	B [cm^{-1}]	E [cm^{-1}]	E [cm^{-1}]	A_1^2 [cm^{-1}]
01	21a	2063.5	1986.4	1953.6	--	1934.3
02	21b	2063.5	1986.4	1955.5	1943.9	--

Tab. 3-32: Ergebnisse der IR-spektroskopischen Untersuchung von **21a** und **21b**

3.3.1.2.2 NMR-Spektroskopie

In den ^{13}C -NMR-Spektren beider Verbindungen finden sich die für Pyranosylidencarbenkomplexe charakteristischen Signale. Zusätzlich können die drei Kohlenstoffatome, des am C-2-Kohlenstoffatom des Zuckergerüsts neu eingeführten Allylrestes detektiert werden. C-8 und C-9 erwartungsgemäß bei tiefem Feld im olefinischen Bereich und C-7 bei hohem Feld im aliphatischen Bereich des Spektrums (*Tab. 3-33*).

Nr.	Komplex	C-1 [ppm]	CO _{trans} [ppm]	CO _{cis} [ppm]	C-7 [ppm]	C-8 [ppm]	C-9 [ppm]
01	21a	360.11	224.07	217.10	29.14	135.11	118.46
02	21b	365.14	224.28	217.37	34.81	136.12	117.41

Tab. 3-33: Überblick über charakteristische Signale von **21a** und **21b** im ¹³C-NMR-Spektrum

In den ¹H-NMR-Spektren beider Verbindungen kann der neu eingeführte Allylrest detektiert werden. Die Wasserstoffatome an C-9 lassen sich, aufgrund ihrer charakteristischen ³J-Kopplung mit dem Wasserstoffatom an C-8 relativ leicht als *trans* bzw. *cis* unterscheiden. Für die Wasserstoffatome an C-7 können die entsprechenden ²J-Kopplungen mit großen Absolutwerten¹⁹⁹ detektiert werden, während das Wasserstoffatom an C-2 nun erwartungsgemäß keine geminale Kopplung mehr aufweist.

Die im Fall von **21a** leicht zu unterscheidenden ³J-Kopplungen zwischen H-2 und den Wasserstoffatomen H-7 und H-7', weisen auf eine eingeschränkte Drehbarkeit um die C-2-C-7-Bindung hin, da keine Mittelwerte der Kopplungen gefunden werden. Dahingegen sind die Signale für die Wasserstoffatome H-2 und H-7 bei **21b** wesentlich schlechter aufgelöst, es können nicht alle Kopplungen einwandfrei bestimmt werden. Ein Ergebnis, das auf eine höhere Drehbarkeit um die C-2-C-7-Bindung im Falle von **21b** hinweist (Tab. 3-34). Dieser Sachverhalt wird später bei der Identifizierung der Diastereomeren einen wichtigen Einfluß haben.

Nr.	Komplex	H-7 [ppm]	H-7' [ppm]	H-8 [ppm]	H-9 _{trans} [ppm]	H-9 _{cis} [ppm]
01	21a	2.44	2.06	5.87	5.18	5.06
02	21b	3.57	3.16	5.86	5.25	5.13
		³ J _{2,7} [Hz]	³ J _{2,7'} [Hz]	³ J _{8,9-trans} [Hz]	³ J _{8,9-cis} [Hz]	² J _{7,7'} [Hz]
03	21a	11.32	4.72	16.96	10.01	14.07
04	21b	n.b.	10.11	17.19	10.26	14.77

Tab. 3-34: Übersicht über chemische Verschiebungen und Kopplungen der Allylreste von **21a** und **21b**

Die Auswertung des Roh-NMR-Spektrums ergibt eine Diastereomerenverhältnis von 97:3 (*manno/gluco*) und eine Umsetzung von mind. 75%. Eine genaue Bestimmung der Umsetzung ist nicht möglich, da die Signale des

Edukts im Roh-NMR-Spektrum, jeweils von mindestens einem Produktsignal überlagert werden.

Die Unterscheidung der beiden Diastereomere in *manno* und *gluco* ist nicht trivial. Da beide Komplexe, wie bereits für den Produktkomplex ermittelt, in Lösung bevorzugt die $^3\text{C}_\text{O}$ -Konformation einnehmen (siehe hierzu auch *Abb. 3-24* und Kap. 3.2.2.2.2) kann eine Unterscheidung beider Diastereomere anhand der H-2-H-3-Kopplung (ax./äq. bzw. äq./äq.) nicht vorgenommen werden (*Tab. 3-35*).

Nr.	Komplex	$^3J_{2,3}$ [Hz]	$^3J_{3,4}$ [Hz]	$^3J_{4,5}$ [Hz]
01	21a	2.14	1.39	6.13
02	21b	2.49	2.96	6.42

Tab. 3-35: Übersicht über die Kopplungen der Ringwasserstoffatome von **21a** und **21b**

Zwei Faktoren sprechen dafür, daß es sich bei dem Haupt-Diastereomer jedoch um das *manno*-konfigurierte Diastereomer handelt. Zum einen die für **21a** herausgestellte verhinderte freie Drehbarkeit um die C-2-C-7-Bindung. Oberhalb der Ringebene, von der TBDMSO-Gruppe an C-3 und dem Pentacarbonylchromfragment an C-1 flankiert, dürfte der Allylrest zwischen diesen beiden Gruppen fixiert, seine freie Drehbarkeit verringert, bis vollständig unterbunden sein. Unterhalb der Ringebene wird der Allylrest nur noch vom Pantacarbonylfragment behindert, was sich in den für **21b** beobachteten dynamischen Effekten bemerkbar macht, die eine verminderte Signalauflösung zur Folge haben.

Zum anderen entspricht die gefundene Bevorzugung des *manno*-Diastereomers den Selektivitäten, die für vergleichbare Umsetzungen in der Literatur publiziert wurden (siehe hierzu auch *Abb. 2-33* Punkt **3**).^{18a, 149, 178, 202, 208}

3.3.1.2.3 Massenspektrometrie

In den Massenspektren beider Verbindungen können die Molekülionenpeaks, sowie einige Fragmente der charakteristischen Fragmentierung des

²⁰⁸ C. Jäkel, K:H: Dötz, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2167.

Pentacarbonylchromfragmentes detektiert werden. Die Hochauflösung des Molekülionenpeaks (**21a**) bzw. eines leichteren bekannten Fragmentes (**21b**) bestätigen die für **21a** und **21b** angenommene Zusammensetzung.

Nr.	Komplex	Fragment	Summenformel	Hochauflösung (HR-MS)	
				berechnet	gefunden
01	21a	[M ⁺]	C ₃₂ H ₅₆ O ₉ Si ₃ Cr	720.2637	720.2622
02	21b	[M ⁺ -5CO]	C ₂₇ H ₅₆ O ₄ Si ₃ Cr	580.2892	580.2884

Tab. 3-36: Ergebnisse der hochaufgelösten Massenspektren von **21a** und **21b**

3.3.1.3 Zusammenfassung und Diskussion

Die Allylierung des intermediären Vinylchromat **10a** gelingt mit den gleichen Diastereoselektivitäten (*manno/gluco* = 97:3), wie Jäkel es bereits für das *per*-TIPS geschütztes Glucal berichtet hat (*manno/gluco* = 94:6). Die veränderte Schutzgruppenstrategie am Glucal hat demnach zwar Auswirkungen auf die in Lösung bevorzugte Konformation (sowohl im Edukt **10** als auch in den Produkten **21a** und **21b**). Die Selektivität dieser Umsetzung bleibt davon jedoch unberührt. Wie oben bereits erwähnt, fügen sich die Ergebnisse somit in die bereits publizierten Resultate ein.

3.4 Versuche zur ringöffnenden Aminolyse mit Adenin, mit dem Fernziel der Darstellung von funktionalisierten *L*-Iminopyranosylidenen

3.4.1 Einleitung

Der ausgeprägte elektrophile Charakter des Carbenkohlenstoffatoms der Pyranosyliden- und Furanosylidenkomplexe kann zur Addition von Nucleophilen ausgenutzt werden. Die nucleophile Substitution verläuft dabei, analog zu den isolobalen Carbonylverbindungen, in einer Additions-/Eliminierungssequenz.^{27, 42a, 202}

Die Umsetzung von Pyranosylidenkomplexen mit Ammoniak bei tiefen Temperaturen resultiert in dieser Sequenz mit guten Ausbeuten (40-60%) in einer Ringöffnung unter Ausbildung von acyclischen Aminocarbenkomplexen.^{27b, 178} Beim Wechsel auf höher substituierte Amine sind die erhaltenen Ausbeuten jedoch geringer. So konnten im Fall der *per*-TIPS geschützten Glycale bei Einsatz von Benzylamin die acyclischen Produkte nur noch in Ausbeuten von 25-30% und bei Anwendung von Homoallylamin nur noch als Spur mit 0.3% isoliert werden.

Die nun an C-5 entschützte Hydroxyfunktion ermöglicht es, unter *Mitsunobu*-Bedingungen²⁰⁹ die acyclischen Komplexe zu recyclieren. Sie wandeln sich dabei in die Stickstoffanaloga der eingesetzten Pyranosyliden- bzw. Furanosylidenkomplexe, unter gleichzeitiger Inversion des chiralen Zentrums an C-5 respektive C-4 um. Ein eleganter und schneller Zugang zu L-Iminopyranosylidenen (*Abb. 3-37*).^{27b}

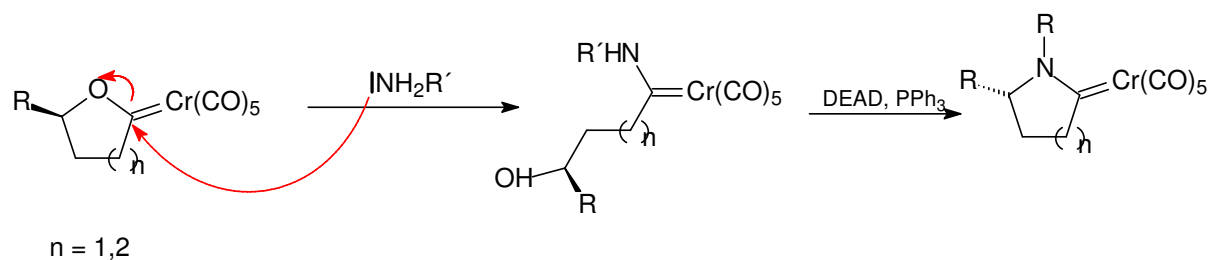


Abb. 3-37: Sequenz: Ringöffnende Aminolyse / Mitsunobu-Recyclisierung

Gomes setzte ihre Furanosylidenkomplexe in oben genannter Reaktionssequenz mit der Nucleobase Adenin um und konnte die acyclischen Adenin-funktionalisierten Produkte in sehr guten Ausbeuten erhalten. Nachfolgender Ringschluß unter *Mitsunobu*-Bedingungen lieferte die organometallischen Nucleosidanaloga in mittleren Ausbeuten (*Abb. 3-38*).^{27a}

²⁰⁹ a) O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1; b) O. Mitsunobu, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1967**, 40, 4235.

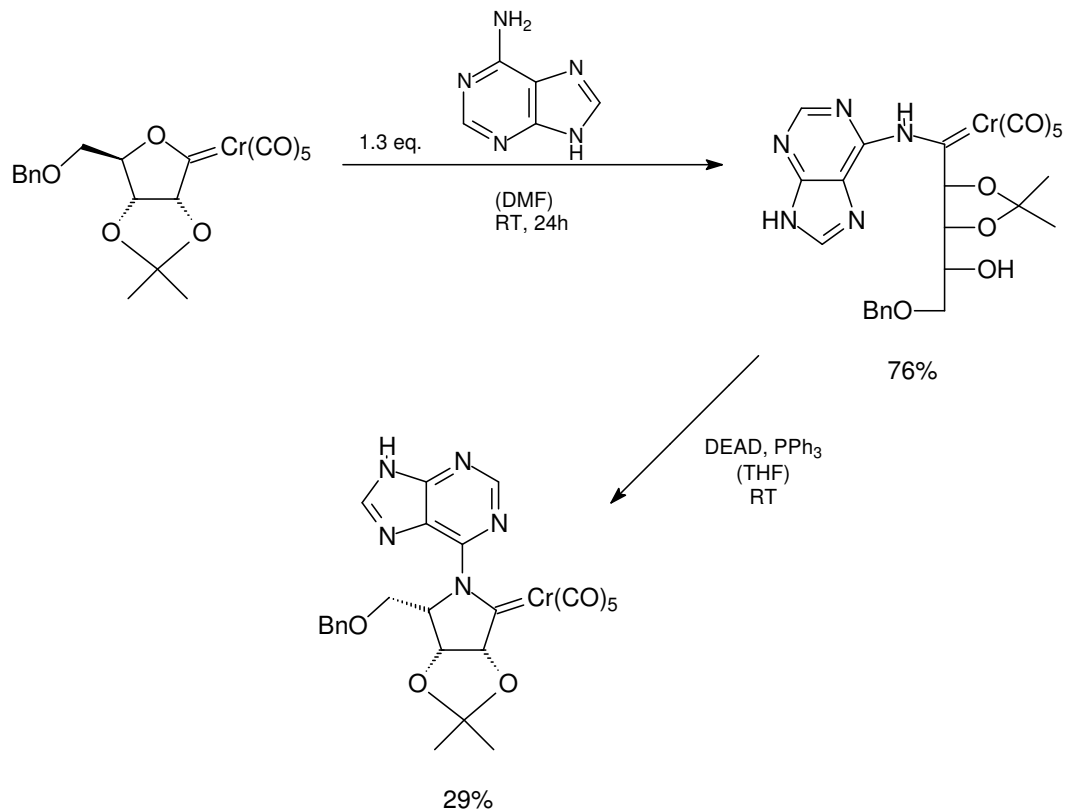


Abb. 3-38: Gomes^{27a} Reaktionssequenz zu organometallischen Nucleosidanaloga

Diese Ergebnisse motivierten uns, die Sequenz mit Adenin, auf die 2-Desoxy-Pyranosylidenkomplexe zu übertragen (Abb. 3-39). Somit wären Nucleobasen-Analoga zugänglich, die zusätzlich, zu der nicht natürlich vorkommenden L-Iminopyranosylideneinheit das metallorganische Pentacarbonylchromfragment tragen.

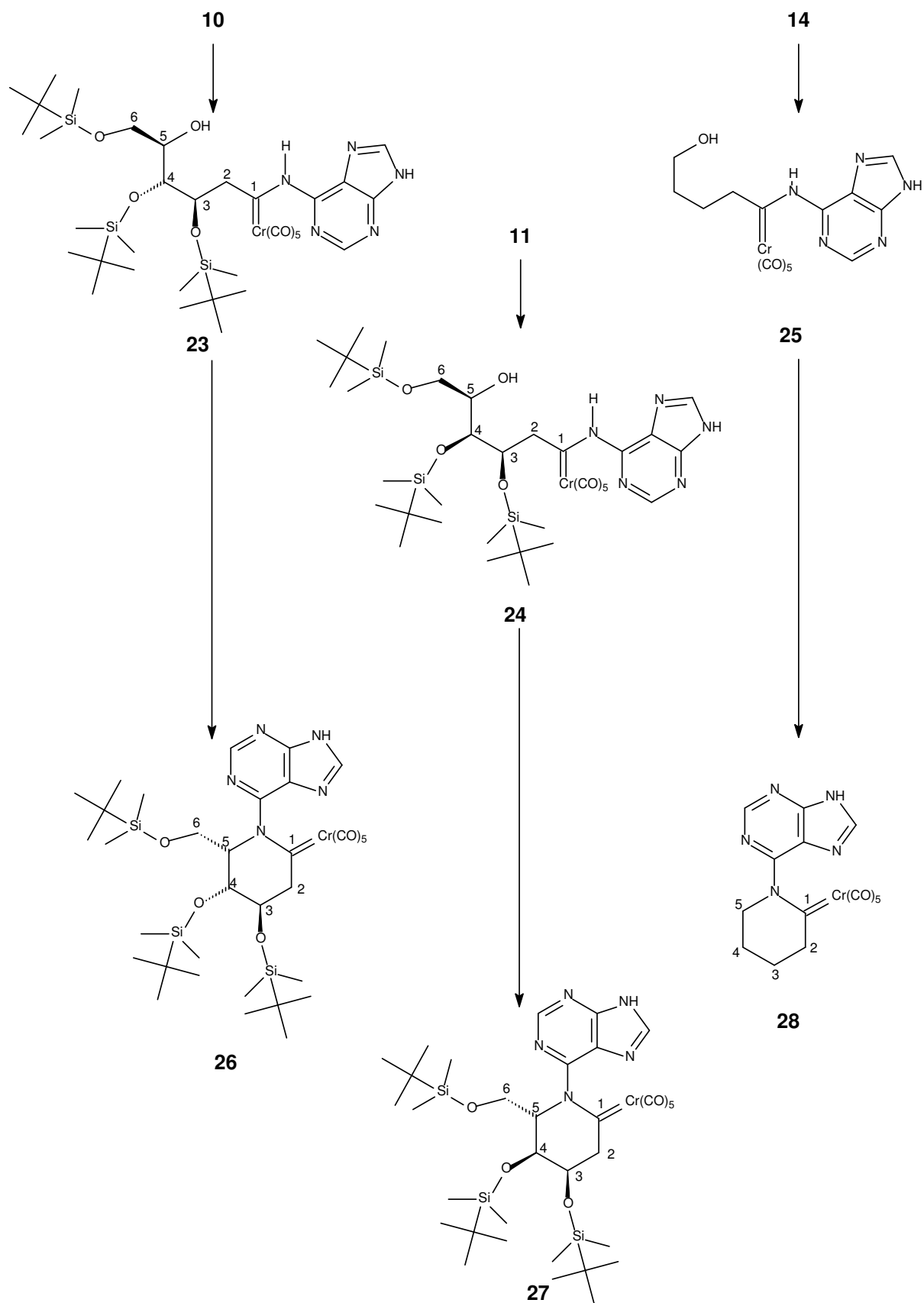


Abb. 3-39: Angestrebte Ziele der Umsetzung von **10**, **11** und **14** mit Adenin und nachfolgender Recyclisierung unter Mitsunobu-Bedingungen

3.4.2 Präparative Ergebnisse

Die Umsetzung der *per*-silylierten 2-Desoxypyranosylidenkomplexe, so wie von *Gomes* berichtet, in DMF und bei RT resultierten nach Ablauf der 24h in der vollständigen Zersetzung der Eduktkomplexe. Während der ganzen Zeit kann die Bildung eines neuen Produktkomplexes, mit Ausnahme des zwischenzeitlich detektierbaren endocyclisch α,β -ungesättigte Pyranosylidenkomplex, dünnschichtchromatographisch nicht beobachtet werden.

Der Wechsel des Lösungsmittels auf das, für die Pyranosylidenkomplexe bewährte THF, geht mit der schlechten Löslichkeit des Adenins einher.

Im Falle des *in situ* aus **6** hergestellten **10** kann nach Zugabe des Adenins bei tiefen Temperaturen dünnschichtchromatographisch das Edukt, geringe Mengen des endocyclisch α,β -ungesättigten **15** sowie der freie Ligand **1** detektiert werden. Während des langsamen Anstiegs der Temperatur nimmt die Intensität von **15** und **1** zu. Nach Abbruch der Reaktion können nur noch 5% des intermediär generierten **10** isoliert werden.

Der Einsatz eines Lösungsmittelgemisches (THF/DMF = 2:1) führt ebenfalls nicht zur Bildung des gewünschten Produktes. Im Fall von **10** können so nach Ablauf der 20h bei RT die Bildung von **15** und Zersetzung detektiert werden.

Auch der Wechsel zu dem, gegenüber der Bildung endocyclisch α,β -ungesättigter Komplexe beständigerem **11**, führt nicht zum Ziel. Da sich der Komplex während der 44h bei RT weitestgehend zersetzungstabil gezeigt hat, wird die Reaktionstemperatur für 2h auf 45°C erhöht, ohne jedoch zur Bildung des gewünschten Produktes zu führen. Am Ende können 57% des eingesetzten **11** reisoliert werden.

Der Einsatz des unsubstituierten Carbenkomplexes **14** unter den von *Gomes* berichteten Bedingungen, resultiert nach 21h bei RT in der vollständigen Zersetzung.

Nr.	Komplex	Lösungsmittel	Temperatur/Zeit		Produktbildung	Edukt reisoliert
01	10^a	THF	28h, -78 °C→RT	22h, RT	--	5%
02	10^b	THF/DMF=2:1	20 RT	--	--	--
03	11^b	THF/DMF=2:1	44h, RT	2h, 45 °C	--	57%
04	11^b	DMF	20h, RT	--	--	--
05	14^b	DMF	21h, RT	--	--	--

^a: aus dem Stannan hergestellt, ^b: direkt eingesetzt

Tab. 3-37: Zusammenfassung der Ergebnisse zur versuchten Aminolyse mit Adenin

3.4.3 Zusammenfassung und Diskussion

Die Ergebnisse zur Aminolyse mit Adenin enttäuschen. Als möglicher Grund für das Fehlschlagen der Umsetzung kommen mehrere Faktoren in Frage.

Zum einen das verwendete Lösungsmittel DMF. Es ist notwendig, um das Adenin in adäquater Weise zu lösen, bereitet aber vor allem bei Komplex **10** Probleme. Hier scheint, zumindest zu einem geringen Anteil, die aktivierte Position am Kohlenstoffatom C-2 von **10**, durch das DMF deprotoniert zu werden. Das somit im Gleichgewicht in geringen Mengen vorliegende Vinylchromat eliminiert relativ schnell, die an C-3 axial-ständige TBDMSO-Gruppe unter Ausbildung von **15** (Abb. 3-40).

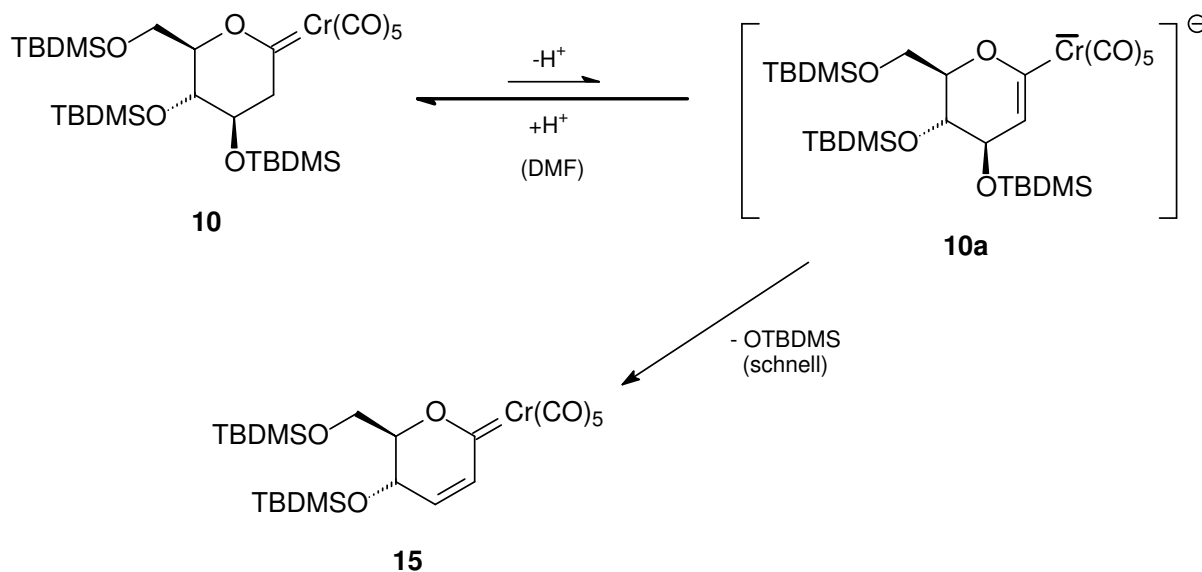


Abb. 3-40: Mögliche Zersetzungsreaktion des 2-Desoxy-pyranosylidenkomplex **10** in Gegenwart von DMF

Zum anderen ist ein weiterer Zersetzungsprozeß initiiert durch das Adenin denkbar. Sowohl für die eingesetzten Edukte, wie auch für mögliche Zwischenprodukte wie z.B. Komplex **15** erfolgt die Zersetzung, vermutlich durch den Angriff des Adenins am Chrom, unter Ausbildung der entsprechenden Aminocarbenkomplexe und Freisetzung des organischen Liganden, dessen Bildung in den meisten Fällen beobachtet werden konnte. Diese Erklärung deckt sich zudem mit Beobachtungen, die *Jäkel* an seinen Systemen bei den Umsetzungen mit Benzylamin und Homoallylamin machen konnte.

Ein Einsetzen der 2-Desoxypyranosylidenkomplexe in der von *Gomes* entwickelten Synthese, hinsichtlich der Darstellung von, mit Nucleobasen funktionalisierten L-Iminopyranosylidenen, ist demnach nicht möglich.

3.5 Untersuchungen zur Darstellung und Folgechemie von [μ -(Tetrahydrofuran-1,4-bisyliden)bis(pentacarbonyl- chrom(0))]

3.5.1 Einleitung

Grundlage der in dieser Arbeit dargestellten Pyranosyliden-chromcarbenkomplexe ist die Reaktion nucleophiler Carbanionen mit dem elektrophilen Metallzentrum von Metallkomplexen, unter Austausch eines Liganden (siehe hierzu auch Kap. 3.2.1 und *Abb. 3-17*). Bei den, in dieser Arbeit durch die Transmetallierung dargestellten Komplexen, handelt es sich in allen Fällen um Heteroatom stabilisierte Alkoxy-carbenkomplexe.

Bei den Arbeiten mit dem unsubstituierten Grundsystem **14** ergab sich die interessante Frage, ob es nicht möglich ist, mittels der Transmetallierung symmetrische Biscarbenkomplexe basierend auf dem Pyran- bzw. Furan-Grundkörper darzustellen (*Abb. 3-41*).

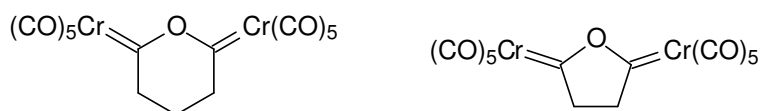


Abb. 3-41: Symmetrische Biscarbenkomplexe basierend auf dem Pyran bzw. Furan

Besonderheit dieser Systeme sind zum einen die Stabilisierung zweier Carbenzentren über nur ein Heteroatom und zum anderen die Möglichkeit, bei weiteren Umsetzungen symmetrische Moleküle aufzubauen.

Wählt man von den vielfältigen Möglichkeiten der Folgechemie von *Fischer*-Carbenkomplexen die *Dötz*-Benzannelierung als Beispielreaktion, so scheinen entsprechend hochfunktionalisierte Dibenzopyrane und Dibenzofurane attraktive Fernziele in dieser Synthesestrategie (*Abb. 3-42*).

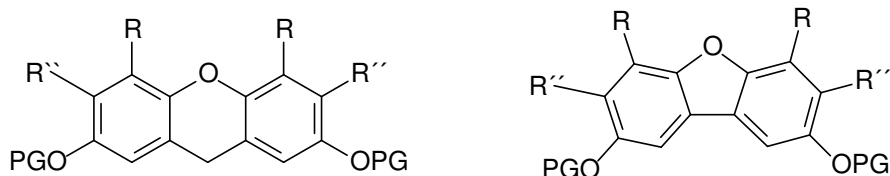


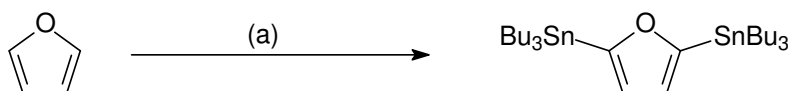
Abb. 3-42: Mögliche attraktive Fernziele ausgehend von den Biscarbenkomplexen

Um das Potential dieses Ansatzes einschätzen zu können, haben wir uns entschieden, zunächst die Möglichkeiten an dem kommerziell erhältlichen und günstigen Furan zu überprüfen.

Das Einführen der beiden Chromcarbenfunktionen in das Furan soll, da bereits mit den Pyranosylidenkomplexen einschlägige Erfahrungen existieren, über den Ligandenaustausch am Pentacarbonylchromfragment realisiert werden.

Da im Vergleich zu den, für *Fischer*-Carbenkomplexen üblichen Bedingungen, die Reaktionsbedingungen für die zweifache Metallierung des Furans an C-1 und C-4 keinesfalls als mild eingestuft werden können (*Abb. 3-43*), wie ein Blick in die Literatur zeigt,²¹⁰ haben wir uns entschieden, den bereits bekannten Umweg über die doppelte Transmetallierung ($\text{SnR}_3 \rightarrow \text{Li} \rightarrow \text{CrL}_5$) zu gehen. Der verhältnismäßig geringe Mehraufwand ermöglicht dafür eine kontrollierte Metallierung des Furans und macht somit das „Bis-Lithiofuran“ der Pentacarbonylchromquelle ($\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$) zugänglich.

²¹⁰ a) C. Crause, H. Gorls, S. Lotz, *Dalton Trans.* **2005**, 1649; b) S. Hadjikyriakon, R. Faust, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6393; c) H. Saadeh, T. Goodson III, L. Yu, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 4608; d) D.J. Chadwick, C. Willbe, *J. Chem. Soc., PerkinTrans I* **1977**, 887.



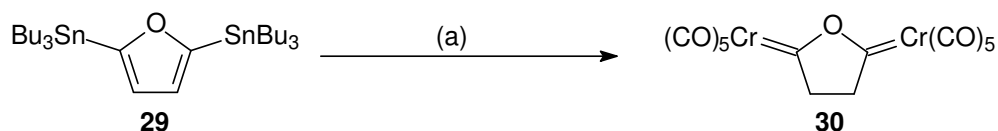
Bed.: (a) 1) 2.6 eq *n*-BuLi, 4 eq. TMEDA, PE, 45 min. Reflux (80-85°C) 2) 2.8 eq. Bu₃SnCl Zugabe unter Reflux, dann 2h Reflux

Abb. 3-43: Die von uns gewählte Route zur Bisstannylierung - alles andere als mild^{210b}

3.5.2 Präparative Ergebnisse

Genau wie bei den Transmetallierungsreaktionen ausgehend von den Stannanen **6-8**, hat es sich für die Umsetzungen als förderlich erwiesen, das Bisstannan **29** vor der Reaktion im Ölpumpenvakuum bei 90-100°C vom restlichen Wasser zu befreien.

Der Austausch des Zinns gegen Lithium verläuft mit dem Einsatz von 2.4 eq. *n*-BuLi bei -78°C innerhalb 1h quantitativ (dünnschichtchromatographische Reaktionskontrolle). Nach der Zugabe von 1.5 eq. Cr(CO)₅THF in THF verfärbt sich die Lösung innerhalb von 20 min. von gelb-orange nach dunkel rot-braun. Dies ist im Falle der Pyranosylidencarbenkomplexe die charakteristische Färbung der intermediären Vinylchromate. Das intermediäre Bisanion wird durch Zugabe von 2.4 eq. HCL*Et₂O abgefangen und der Rückstand nach dem schnellen Entfernen des Lösungsmittels einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen (*Abb. 3-44*).

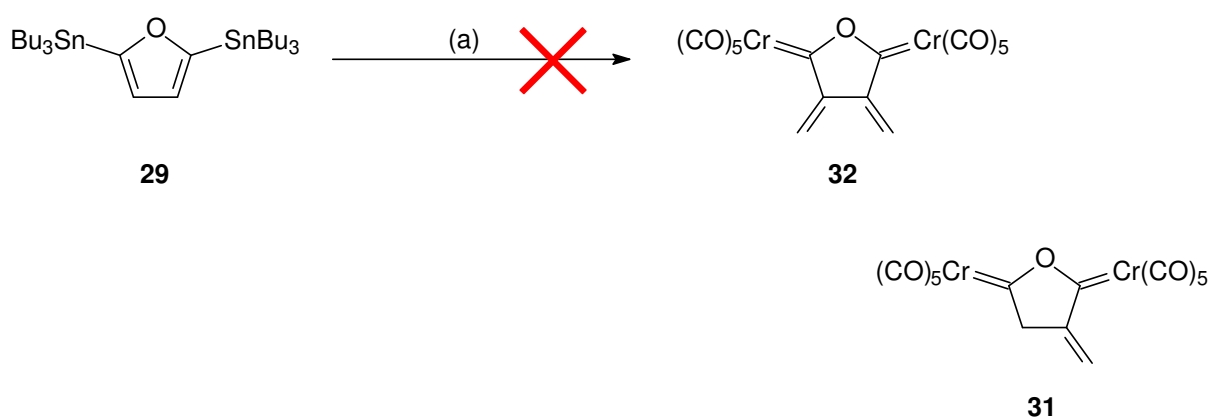


Bed.: (a) 1) 2.4 eq *n*-BuLi 1h, -78°C 2) 2.4 eq. Cr(CO)₅THF 30 min. -78°C 3) 2.4 eq. HCL*Et₂O, 30 min. 0°C

Abb. 3-44: Darstellung von **30**

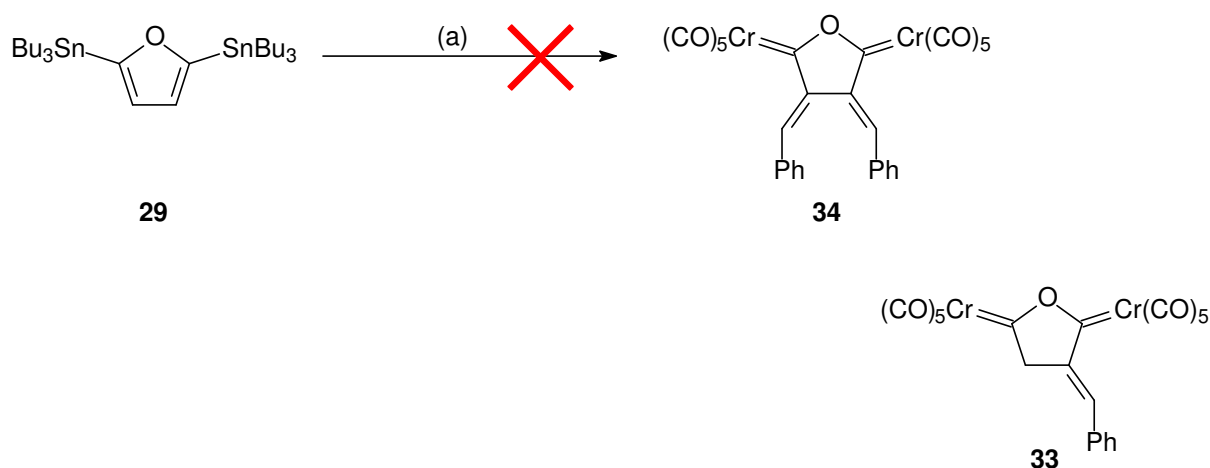
Hier zeigt sich dann bereits die wenig ausgeprägte Stabilität von **30**. Um eine Zersetzung des Komplexes zu verhindern, muß das Lösungsmittel am Hochleistungspumpenstand bei Temperaturen zwischen -20 und -30°C entfernt werden. Beste Ergebnisse bei der Säulenchromatographie bezüglich der Stabilität ergeben sich mit THF. Die möglichst kurze Verweildauer auf der Säule und an der Pumpe resultiert dann auch in der schlechten Abtrennung des Produktes, das mit THF und SnBu₄ verunreinigt bleibt. Eine Bestimmung der Ausbeute ist daher zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht möglich gewesen.

Da sich **30**, aufgrund der Stabilisierung zweier Carbenzentren durch nur ein Heteroatom, wie erwartet, als sehr instabil erwiesen hat, wurde versucht, das intermediäre Bisanion mit dem chloranalogen *Eschenmoser* Salz **20** bzw. dem aktiviertem Benzaldehyd direkt in die endocyclisch α,β -ungesättigten Ausgangsprodukte der möglichen Benzanellierung zu überführen. In beiden Fällen konnten jedoch weder die gewünschte Produkte **32** und **34**, noch die aus der einfachen Funktionalisierung stammenden Nebenprodukte **31** und **33** beobachtet werden. Die Umsetzungen resultierten jeweils in der vollständigen Zersetzung der eingesetzten Edukte (*Abb. 3-45* und *Abb. 3-46*).



Bed.: (a) 1) 2.4 eq *n*-BuLi, 1h -78°C 2) 2.4 eq. Cr(CO)₅THF, 30 min. -78°C 3) 4 eq. Eschenmosers Salz [(CH₃)₂N=CH₂], 60 min. -20°C dann 18h RT

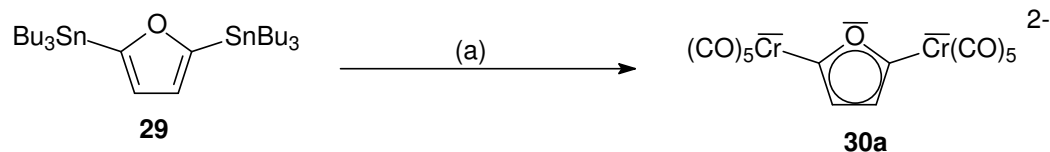
Abb. 3-45: Ergebnisse der Umsetzung des Bisanions mit **20**



Bed.: (a) 1) 2.4 eq *n*-BuLi, 1h -78°C 2) 2.4 eq. Cr(CO)₅THF, 20 min. -78°C 3) 4 eq. Benzaldehyde, 2.4 eq. TMSCl, -78°C dann 3h -10°C dann 15h 15°C

Abb. 3-46: Ergebnisse der Umsetzung des Bisanions mit aktiviertem Benzaldehyd

Zum Nachweis des intermediären Bisanions **30a** wurde die Darstellung mittels doppelter Transmetallierung direkt in THF-D₈ durchgeführt und eine Probe ohne vorherige Aufarbeitung bei -20 °C NMR-spektrometrisch vermessen (Abb. 3-47).



Bed.: (a) 1) 2.4 eq *n*-BuLi, 1h -78 °C 2) 2.4 eq. Cr(CO)₅THF, 30 min. -45 °C

Abb. 3-47: Vorbereitung der *in situ*-Messung des Bisanions

Um eine einwandfreie Auswertung der so erhaltenen ROH-NMR-Spektren zu ermöglichen, wurden die eingesetzte Pentacarbonylchromquelle Cr(CO)₅(*cis*-Cycloocten) in THD-D₈ sowie in CDCl₃ vermessen. Die sehr überraschenden Ergebnisse dieser Untersuchungen sind im nun folgenden Kapitel zusammengefaßt (Kap. 3.5.3.2).

3.5.3 Analytik

3.5.3.1 IR-Spektroskopie

Die jeweils vom Biscarbenkomplex **30** und Bisanion **30a** aus der Reaktionslösung aufgenommenen IR-Spektren zeigen sehr charakteristische Bandenlagen. Da es sich in beiden Fällen um Roh-IR-Spektren handelt, kann jeweils nur die A₁¹-Bande eindeutig zugeordnet werden (Tab. 3-38).

Nr.	Komplex	A ₁ ¹ [cm ⁻¹]
01	30	2081.8
02	30a	2034.3

Tab. 3-38: Zusammenfassung der IR-spektroskopischen Untersuchung von **30** und **30a**

Die Resultate der Roh-IR-Spektren liefern im Fall von **30** Hinweise auf einen Carbenkomplex, der mit einem sehr schwachen Elektronendonator substituiert ist. Ein

Ergebnis, das bei der Stabilisierung zweier Carbenzentren durch nur ein Heteroatom zu erwarten war. Im Fall von **30a** findet sich eine Bandenlage für die A_1^1 -Bande, welche für die Vinylchromate charakteristisch ist. Dies läßt den Schluß zu, daß in dem vorliegenden Bisanion **30a** die negativen Ladungen überwiegend in den Pentacarbonylchromfragmenten lokalisiert sind, ein wichtiger Aspekt für die später diskutierte Stabilität von **30a**.

3.5.3.2 NMR-Spektroskopie

Das leicht mit THF und SnBu_4 verunreinigt ^1H -Spektrum von **30** zeigt ein deutliches Singulettsignal bei 3.55 ppm, welches der CH_2 -Gruppe and C-2 bzw. C-2' zugeordnet werden kann.

Die weiteren Signale können den Verunreinigungen von THF und SnBu_4 zugeordnet werden (Abb. 3-48).

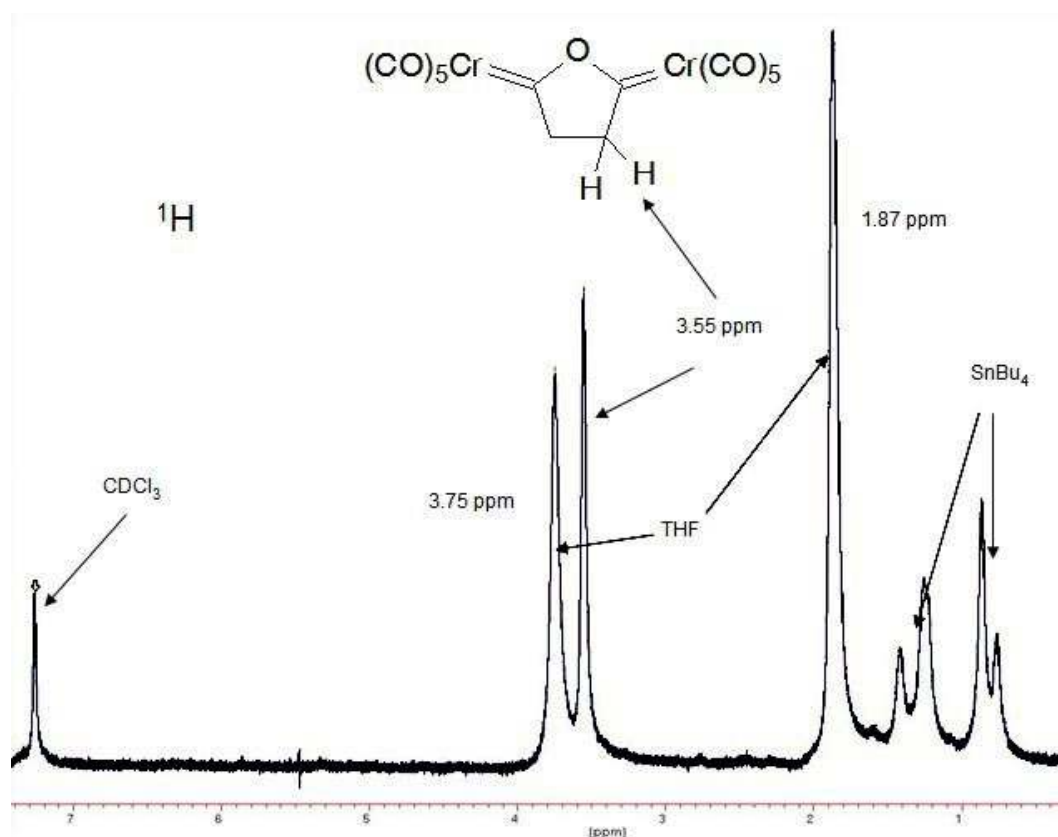


Abb. 3-48: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **30**

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt sich ein ähnliches Bild. Bei 79.15 ppm findet sich ein Signal, welches dem C-2- bzw. C-2'-Kohlenstoffatom zugeordnet werden kann. Im Carbonylbereich können Signale der Carbonylliganden, *trans* und *cis* im Verhältnis 1:4, sowie ein intensives Signal für Hexacarbonylchrom detektiert werden. Signale für die Carbenkohlenstoffatome C-1 bzw. C-1' können vermutlich wegen der zu geringen Intensität nicht detektiert werden. Das $\text{Cr}(\text{CO})_6$ stammt mit großer Wahrscheinlichkeit aus Zersetzungsprozessen während der säulenchromatographischen Reinigung. Dies unterstreicht die hohe Empfindlichkeit von Verbindung **30** (Abb. 3-49).

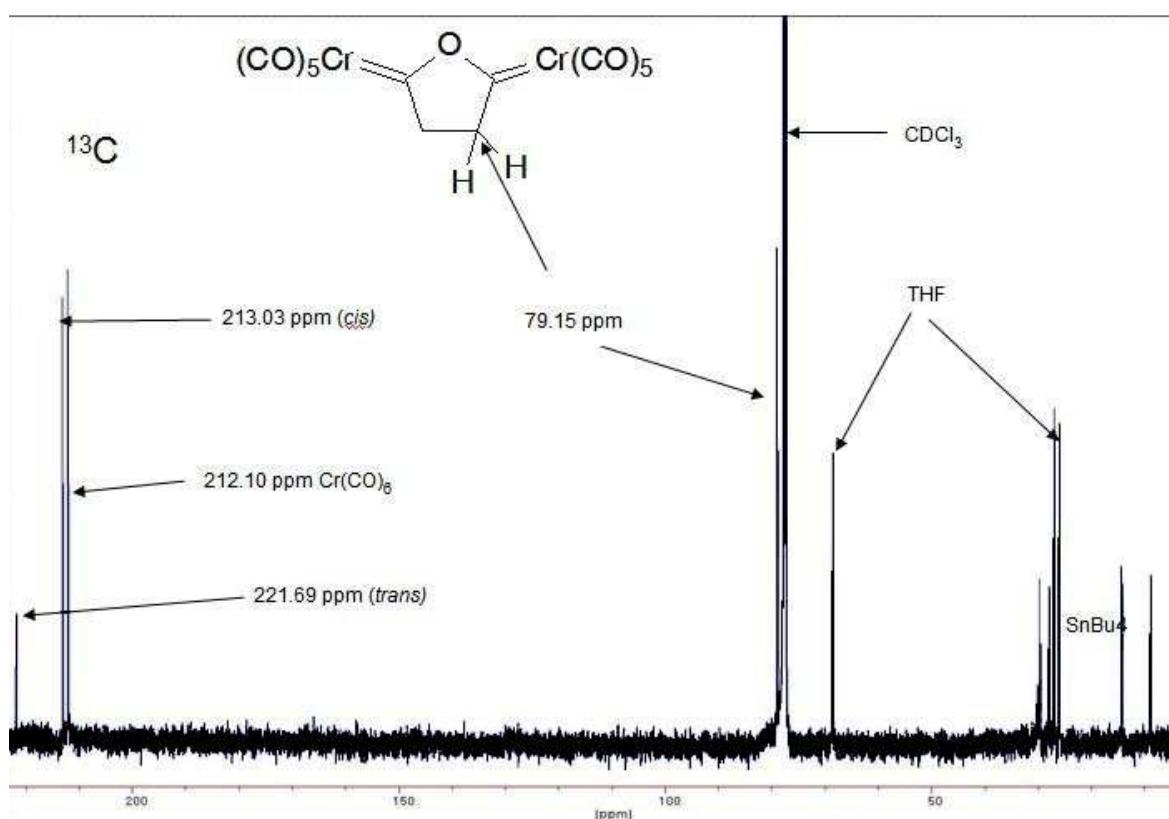


Abb. 3-49: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **30**

Um bei der *in situ* NMR-Messung von Verbindung **30a** eine möglichst vollständige Zuordnung der Signale zu gewährleisten, wurden zusätzlich Vergleichsspektren der Pentacarbonylchromquelle $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{cis-Cycloocten})$ in THF- D_8 und CDCl_3 aufgenommen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind sehr überraschend. Sie zeigen, daß in THF- D_8 , trotz des großen Überschuß an „THF-Liganden“ nicht unwesentliche Mengen an $\text{Cr}(\text{CO})_5$ weiterhin durch das *cis*-Cycloocten koordiniert werden

(Abb. 3-50). Im ^1H -NMR-Spektrum kann das Verhältnis der H-1-Wasserstoffatome des freien zu dem koordinierten *cis*-Cycloocten mit 72:28 bestimmt werden!

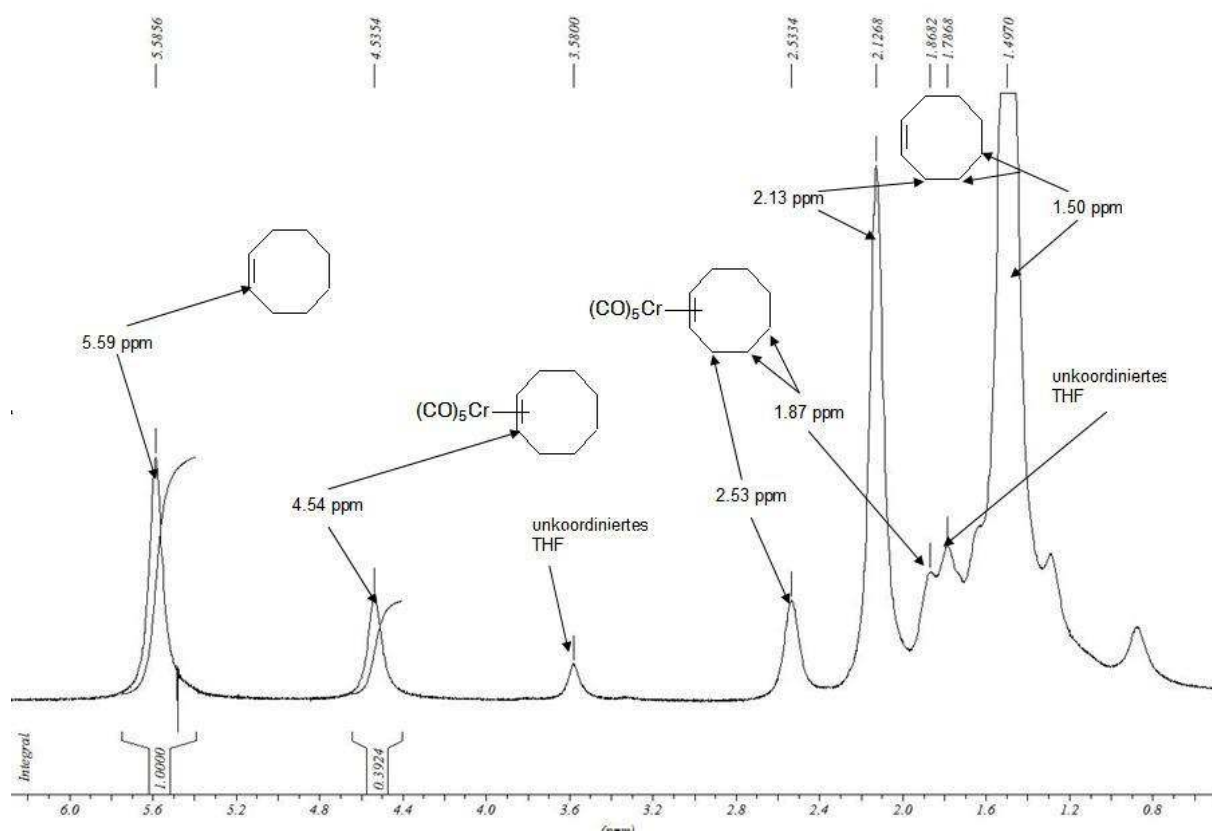


Abb. 3-50: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{cis-Cycloocten})$ in THF-D_8

Auf die Umsetzung mit den nucleophilen Carbanionen sollte dies keinen Einfluß haben, da sowohl THF als auch *cis*-Cycloocten erfolgreich durch das Carbanion aus dem Komplex verdrängt werden sollten.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt sich ein ganz ähnliches Bild (Abb. 3-51). Hier sind vor allem die chemischen Verschiebungen der Carbonylgruppen beider Komplexe interessant. Wieder schafft der Vergleich mit dem in CDCl_3 aufgenommenen Spektrum Klarheit.

Die Ergebnisse beider Messungen (CDCl_3 & THF-D_8) sind in (Tab. 3-39) zusammengefaßt.

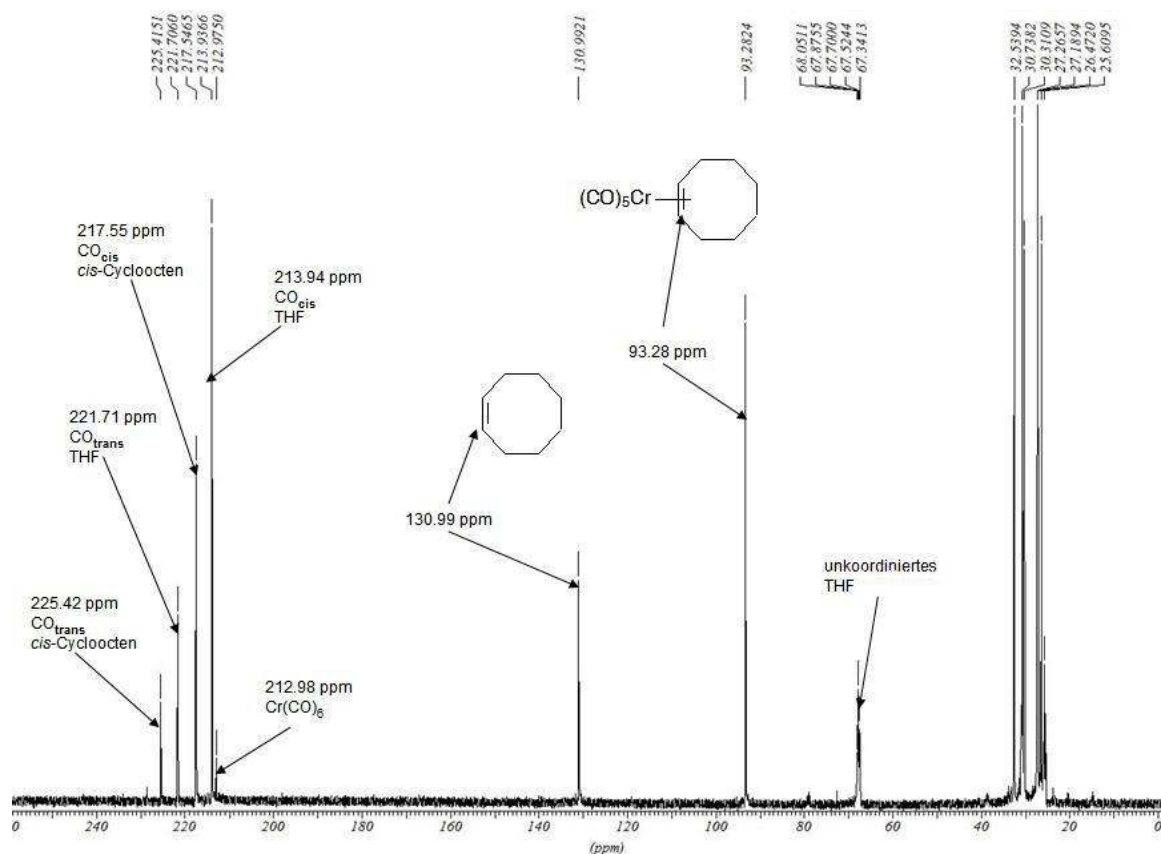


Abb. 3-51: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{cis-Cycloocten})$ in THF-D_8

Nr.	Signale	Lösungsmittel	
		$\text{CDCl}_3^\#$	$\text{THF-D}_8^\#$
01	H-1 ^k	4.41	4.53
02	H-1 ^u	5.63	5.59
03	H-2 ^k	2.55	2.53
04	H-2 ^u	~2.14	2.13
05	H-3/4 ^k	1.81	1.87
06	H-3/4 ^u	1.49	1.50
07	$\text{CO}_{\text{trans}}^{\text{a}}$	--	221.71
08	$\text{CO}_{\text{cis}}^{\text{a}}$	--	213.94
09	$\text{CO}_{\text{trans}}^{\text{b}}$	224.90	225.42
10	$\text{CO}_{\text{cis}}^{\text{b}}$	216.87	217.55
11	C-1 ^k	91.83	93.28
12	C-1 ^u	130.76	130.99
13	C-2 ^k	nicht bestimmt*	nicht bestimmt*
14	C-2 ^u	nicht bestimmt*	nicht bestimmt*

^k: koordiniertes *cis*-Cycloocten; ^u: unkoordiniertes *cis*-Cycloocten; ^a: THF-Komplex; ^b: (*cis*-Cycloocten)-Komplex; [#]: alle Werte in [ppm]; * : wegen zu ähnlicher ppm-Werte keine genaue Zuordnung möglich !

Tab. 3-39: Zusammengefaßte Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchung von $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{cis-Cycloocten})$

Mit Hilfe der in (Tab. 3-39) zusammengefaßten Werte, können die Spektren der *in situ* NMR-Messung einfach charakterisiert werden. Trotz des großen Überschusses an *cis*-Cycloocten (2.4 eq.) und der Dominanz der entsprechenden Signale in den Spektren, können im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum Signale detektiert werden, die sich H-2 und C-2 des Bisanions **30a** zuordnen lassen. Im Carbonylbereich des ^{13}C -Spektrums finden sich sieben zusätzliche Signale, bei denen eine genaue Zuordnung nicht möglich ist. Hier werden jedoch die Signale für C-1, CO_{trans} und CO_{cis} erwartet. Die Ergebnisse sind in (Tab. 3-40) zusammengefaßt.

Nr.	Komplex	H-2 [ppm]	C-1 [ppm]	C-2 [ppm]	CO_{trans} [ppm]	CO_{cis} [ppm]
01	30	3.55	n.b.	79.15	221.69	213.03
02	30a	6.99	--*	121.03	--*	--*

* : kann aus den vorhandenen Signalen nicht genau zugeordnet werden

Tab. 3-40: Zusammengefaßte Ergebnisse für **30** und **30a**

3.5.4 Zusammenfassung und Diskussion

Die in (Kap. 3.5) zusammengefaßten Ergebnisse zeigen die generelle Machbarkeit der Synthese symmetrischer Biscarbenkomplexe, deren Carbenzentren durch das gleiche Heteroatom stabilisiert werden, am Beispiel des [μ -(Tetrahydrofuran-1,4-bisyliden)bis(pentacarbonylchrom(0))] **30**. Sie zeigen aber zugleich auch die Problematik auf, die mit der Synthese solcher Komplexe verbunden ist und geben wertvolle Hinweise für die mögliche Folgechemie und zukünftige Synthesen.

Die Schwierigkeiten bei der Darstellung und Isolierung von **30** und die fehlgeschlagenen Versuche bei der Einführung exocyclisch ungesättigter Funktionen enttäuschen zunächst. Bei einem zweiten Blick wird jedoch klar, warum die bisherigen Anstrengungen nur zu solch mittelmäßigen Resultaten führen konnten.

Wie bereits mehrmals herausgestellt, zeichnet sich **30** durch seine hohe Labilität aus, bedingt durch die nur unzureichende Stabilisierung beider Carbenzentren durch den einen Ringsauerstoff.

Verglichen dazu ist **30a** auf zwei Arten nahezu perfekt stabilisiert. Zum einen erfahren beide Carbenkohlenstoffatome und die entsprechenden Metallfragmente durch die negativen Ladungen, die durch die Deprotonierung an C-2 und C-2' entstehen eine beachtliche Stabilisierung. Deutlich wird dies vor allem an der bathochromen Verschiebung der A_1^1 -Bande um gut 48 cm^{-1} (siehe hierzu auch *Tab. 3-16*).

Zusätzlich wird durch die Deprotonierung ein aromatisches System aufgebaut, welches wohl den Hauptteil zur Stabilisierung von **30a** beiträgt (*Abb. 3-52*). Deutlich wird dies an den charakteristischen chemischen Verschiebungen der für **30a** im NMR identifizierten Atome (H-2: 6.99 ppm; C-2: 121.03 ppm).

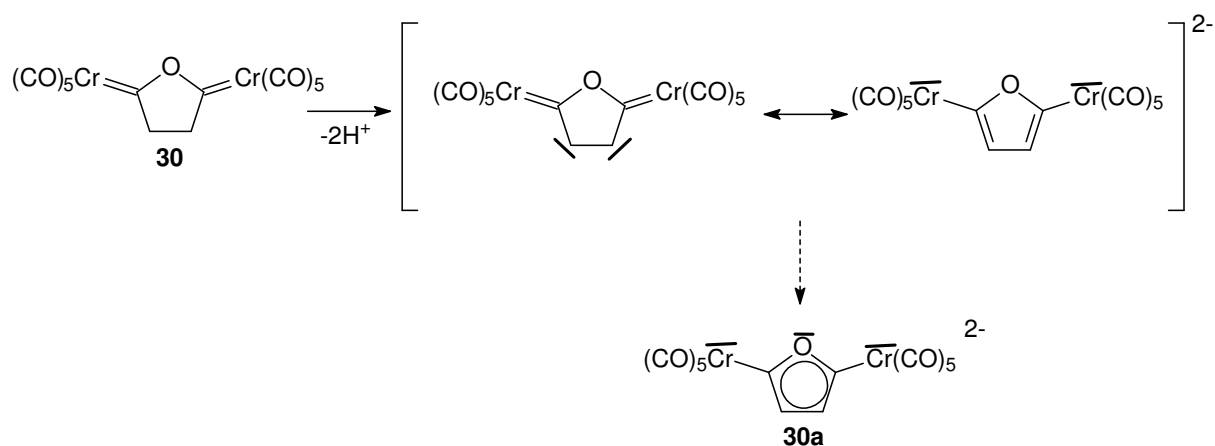


Abb. 3-52: Stabilisierende Effekte in **30a**

Vor diesem Hintergrund ist es verständlich, warum die Versuche zur Einführung der exocyclisch α,β -ungesättigten Funktionen scheitern mußten. Eine derartige Funktionalisierung bedeutet eine ähnliche Destabilisierung des Systems, wie sie eine Protonierung von C-2 und C-2' zur Folge haben muß. Daher ist es ebenso denkbar, daß die in den Umsetzungen eingesetzten 2.4 eq. $\text{HCL}^*\text{Et}_2\text{O}$ nicht ausreichend gewesen sind, um **30a** in größeren Mengen in **30** zu überführen (*Abb. 3-53*). Das weiterhin als Salz vorliegende **30a** bleibt bei den Aufarbeitungen zusammen mit den Zersetzungsprodukten der Carbenkomplexe oben auf den Säulen liegen und wurde daher höchstwahrscheinlich bei den Aufarbeitungen übersehen.

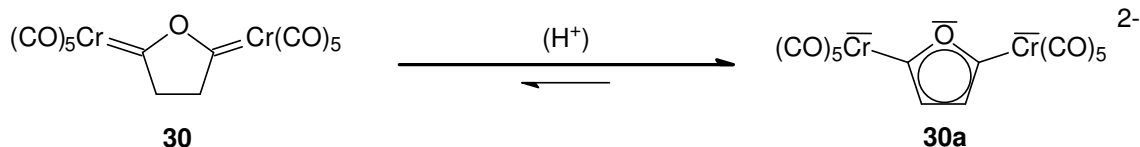


Abb. 3-53 Mögliche Gleichgewichtslage im Säure/Base-System **30/30a**

Der Einsatz großer Überschüsse von HCl sollte hier weiterhelfen und das in (Abb. 3-53) beschriebene Gleichgewicht zugunsten von **30** verschieben. So sollte es möglich sein, ausreichende Mengen des Biscarbens zu erhalten, die für eine einwandfreie Analytik benötigt werden. Ausgehend von dem isolierten Biscarben **30** können zudem *in situ* Messungen des Bisanions **30a** vorgenommen werden, ohne daß große Überschüsse an *cis*-Cycloocten die Auswertung der Spektren beeinträchtigen.

Die Darstellung der exocyclisch ungesättigten Verbindungen **32** und **34** (siehe Abb. 3-45 & Abb. 3-46), die als Ausgangsverbindungen für eine doppelte Dötz-Benzanellierung benötigt werden, können ausgehend von **30a** nicht erreicht werden. Eine Synthese von Dibenzofuransystemen über die hier dargelegte Route ist demnach nicht möglich.

Der Wechsel vom Furan auf das Pyran könnte an dieser Stelle erfolgsversprechend sein. In einem, auf substituierten *4H*-Pyranen basierenden, **30a** analogen Bisanion, werden die Pentacarbonylfragmente zwar in gleicher Weise stabilisiert, die Ausbildung eines aromatischen Systems ist jedoch unterbunden. Möglicherweise sind diese Verbindungen weiteren Funktionalisierungen hinsichtlich einer doppelten Benzanellierung zugänglich (Abb. 3-54).

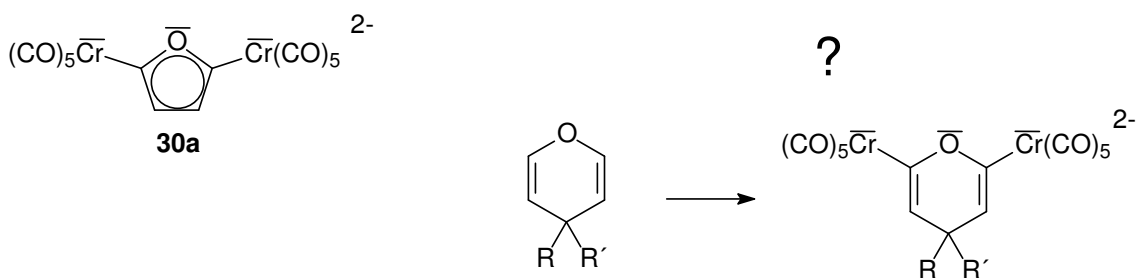


Abb. 3-54: C-4-substituierte *4H*-Pyrane als mögliche Alternativen

4 Zusammenfassung und Ausblick

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die hier vorliegende Dissertation befaßt sich mit der Synthese, der Charakterisierung und der Folgechemie von mit Pentacarbonylchrom(0)-funktionalisierten Pyranosyliden- und Furanosylidenkomplexen. Mit den entwickelten Methoden erweitert sie das bisherige Wissen bezüglich der Chemie dieser Komplexe. Die Arbeit ist thematisch in drei Kapitel unterteilt.

Das erste Kapitel behandelt die Darstellung der für die Synthese der Pentacarbonylchromcarbenkomplexe benötigten stannylierten Glycale, welche als Syntheseäquivalente der intermediären Lithioglycale angesehen werden können.

Schwerpunkt der Untersuchungen war die Etablierung einer schnellen und einheitlichen Schutzgruppenstrategie für die hier eingesetzten Glycale der *gluco*-, *galacto*- und *allo*-Konfiguration (Abb. 4-1) unter Berücksichtigung der beabsichtigten Folgechemie.

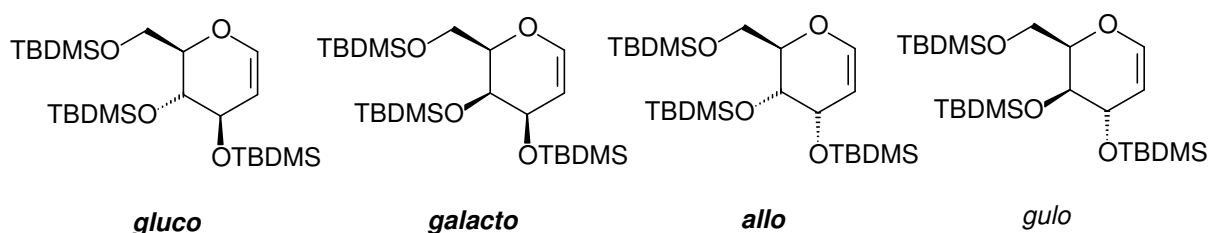


Abb. 4-1: *per*-TBDMS Schützungen der hexopyranosiden Glycale

Da die von Friesen^{176c} berichteten Bedingungen zur Metallierung von Glycalen auf die an C-6 TBDMS geschützten Glycale nicht anwendbar sind (siehe Tab. 3-1 & Tab. 3-2), mußte hier eine neue Strategie entwickelt werden.

Mit dem System LiTMP/TMEDA können die stannylierten *per*-TBDMS geschützten Glycale **6-8** unter Einsatz von nur 1.2 eq. Bu₃SnCl in mittleren bis guten Ausbeuten erhalten werden (Abb. 4-2).

Das zweite Kapitel behandelt die Umsetzung der stannylierten Glycale **6-8** mittels der klassischen doppelten Transmetallierung zu den 2-Desoxypyranosylidenkomplexen **10-12**. Diese können in mittleren bis guten Ausbeuten erhalten werden (*Abb. 4-4*).

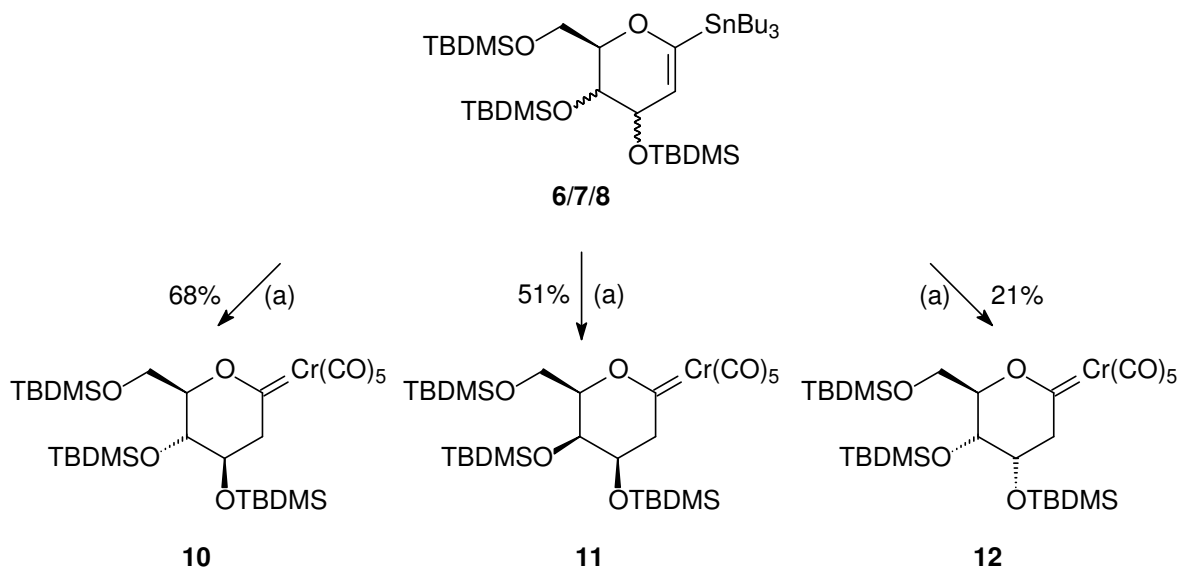


Abb. 4-4: 2-Desoxypyranosylidenkomplexe **10-12**

Eine Konformationsanalyse (siehe Kap. 3.2.2.2) der 2-Desoxypyranosylidenkomplexe **10-11** zeigt erstmals einen markanten Einfluß der veränderten Schutzgruppenstrategie.

Während die Literatur im Falle der *per*-TIPS geschützten *galacto*- und *allo*-konfigurierten Pyranosylidenkomplexe aufgrund dynamischer Effekte von keiner einheitlichen Konformation berichtet und nur für den Fall des *gluco*-konfigurierten Komplexes die 1S_5 -Twist-Konformation findet, liegen die Komplexe **11** und **12** bevorzugt in der 0C_3 - und Komplex **10** bevorzugt in der 3C_0 -Konformation vor (*Abb. 4-5*; siehe auch *Tab. 3-19*).

Im Falle von **10** wird die in Lösung angenommene Struktur auch in der festen Phase vorgefunden, wie mit Hilfe einer röntgenographischen Untersuchung belegt werden konnte (*Abb. 4-6*).

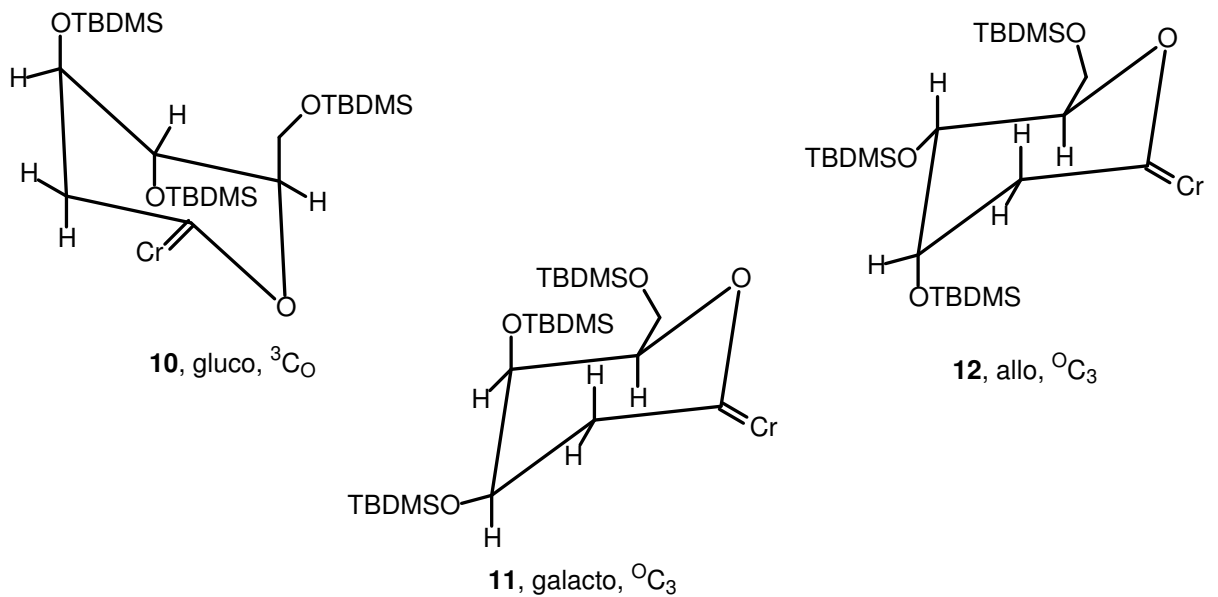


Abb. 4-5: Idealisierte Darstellung der bevorzugten Konformationen von **10**, **11** und **12**

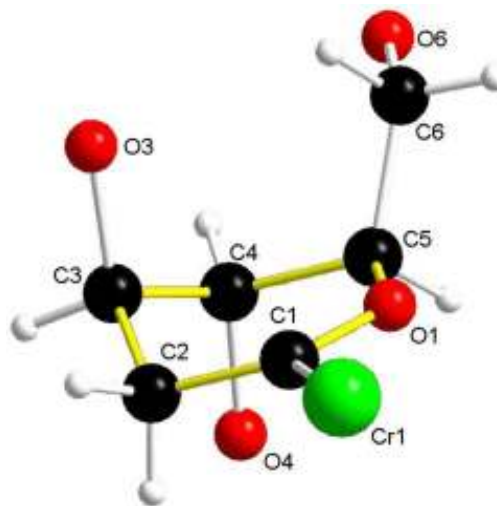


Abb. 4-6: Konformation des Zuckergerüsts von **10** in fester Phase

Die angestrebte Folgechemie der 2-Desoxypyranosylidenkomplexe verläuft leider nicht so erfolgreich. Zwar zeigen die Versuche der Darstellung endocyclisch α,β -ungesättigter Carbenkomplexe mit der höheren Stabilität des intermediären Vinylchromates **11a** gegenüber der Eliminierung der C-3-ständigen TBDMSO-Gruppe ein positives Bild (Abb. 4-7). Die Darstellung der exocyclisch α,β -ungesättigten Carbenkomplexe, die interessante Edukte für Chrom-vermittelte Benzanellierungsreaktionen darstellen, gelingt jedoch nicht in befriedigenden Ausbeuten (Abb. 4-8).

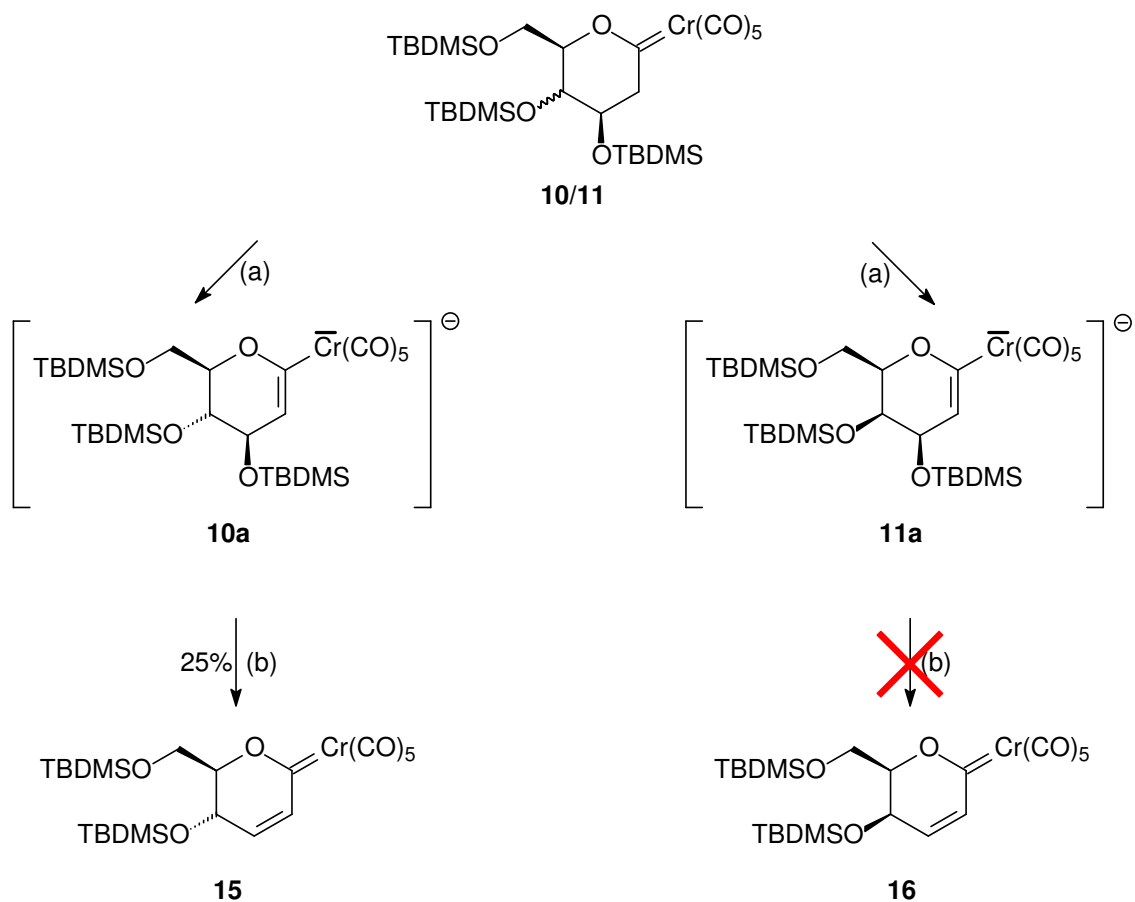


Abb. 4-7: Untersuchungen zur Synthese von **15** und **16**

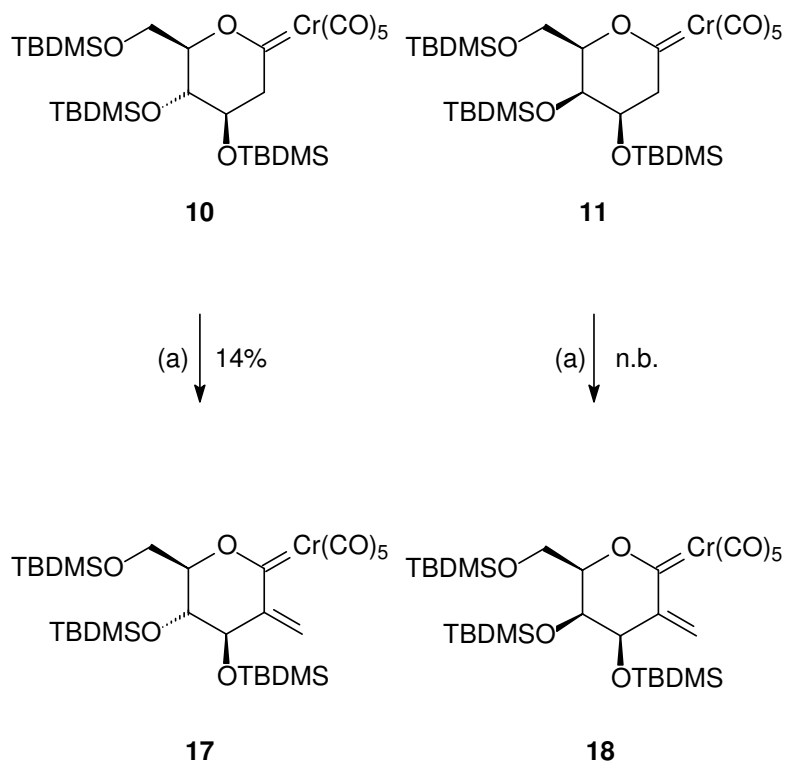


Abb. 4-8: Untersuchungen zur Synthese von **17** und **18**

Anhand der Konformationsanalyse (siehe Kap. 3.2.3.2.2) von **15** zeigt sich, daß in Lösung die H_5 -Konformation bevorzugt wird (Abb. 4-9; siehe auch Tab. 3-23).

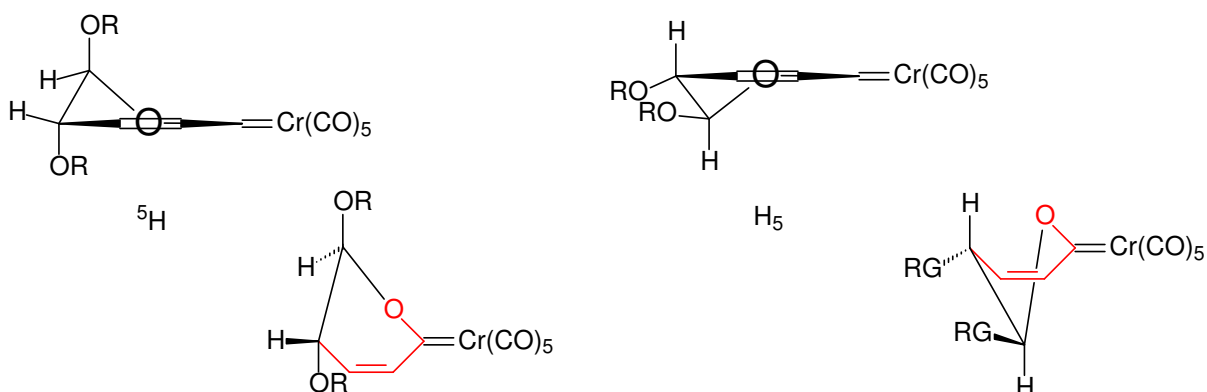


Abb. 4-9: 5H - und H_5 - Konformationen

Die Untersuchungen zur ringöffnenden Aminolyse mit Adenin, die bei *Gomes*^{27a} sehr gute Resultate lieferten (Abb. 3-38), lassen sich nicht auf die 2-Desoxypyranosylidenkomplexe übertragen. Die diskutierten Zersetzungsprozesse (siehe Kap. 3.4.3) machen einen Einsatz von Komplexen wie **10**, **11** oder **12** in diesen Synthesen unmöglich.

Das dritte Kapitel umfaßt die Ergebnisse zur Darstellung symmetrischer Biscarbenkomplexe des Furans. Hier zeigte sich, daß der sehr empfindliche Biscarbenkomplex **30** zwar hergestellt werden kann, sich aber das intermediäre Bisanion **30a** vor allen Dingen, aufgrund seiner ausgebildeten Aromatizität, in einer „thermodynamischen Senke“ befindet (Abb. 4-10; siehe auch Kap. 3.5.4) und die bisher erhältlichen Ausbeuten von **30** minimiert. Dies verhindert gleichzeitig die weitere Funktionalisierung von **30** hinsichtlich der geplanten doppelten Benzenellierungsreaktion.

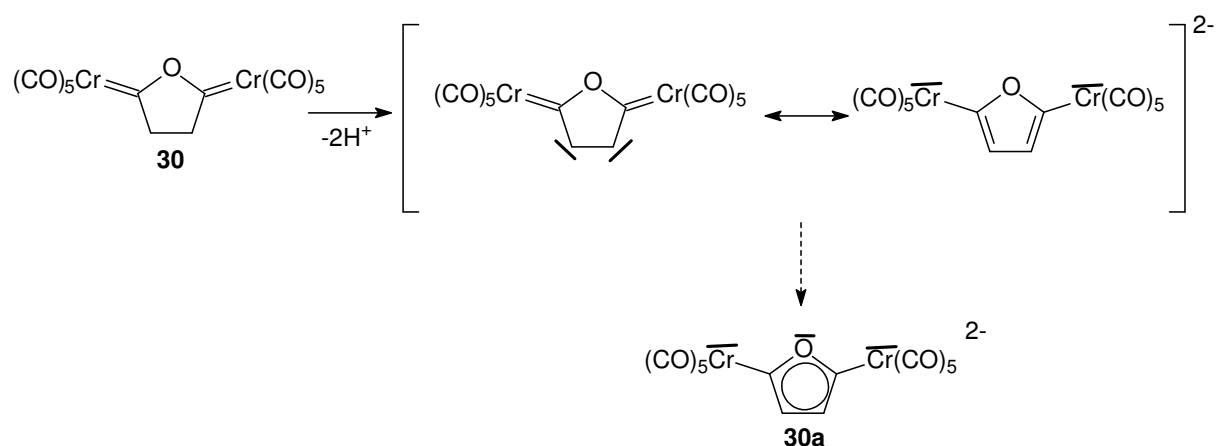


Abb. 4-10: Stabilisierende Effekte in **30a**

Für zukünftige Untersuchungen dürfte sich das System LiTMP/TMEDA als sehr interessant erweisen. Gerade die mögliche Anwendung bei der Stannylierung *per*-Benzyl-geschützter Glycale, die nach den Standardmethoden (*Friesens t*-BuLi oder *Schlossers* Base) nicht zugänglich sind, dürfte viel Potential aufweisen.

Der Wechsel vom Furan auf das substituierte 4*H*-Pyran, sollte bei der Synthese der symmetrischen Biscarbenkomplexe Erfolge bringen. In dem zu **30a** analogen Bisanion erfahren die Pentacarbonylfragmente zwar eine ähnliche Stabilisierung, die Ausbildung eines aromatischen Systems ist jedoch unterbunden. Das Intermediat sollte also im Hinblick auf das Einführen exocyclisch α,β -ungesättigter Funktionen eine höhere Reaktivität aufweisen (*Abb. 4-11*). Hochsubstituierte Dibenzopyrane wären vielversprechende Zielverbindungen dieser Strategie.

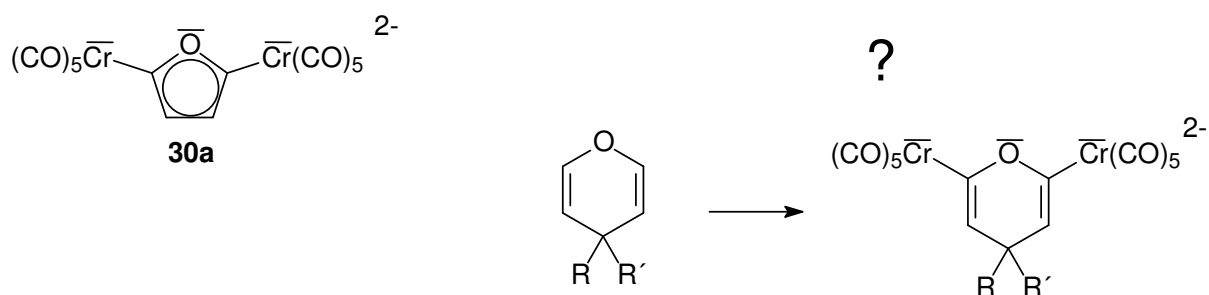


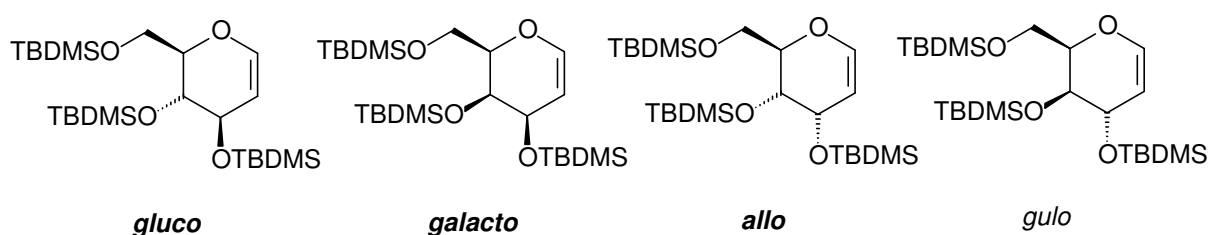
Abb. 4-11: C-4-substituierte 4*H*-Pyrane als vielversprechende Alternativen

5 Summary and Outlook

5 Summary and Outlook

This dissertation focuses on the synthesis and characterization of $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -functionalized pyranosylidene- and furanosylidene carbene complexes. With the methods developed in this work the knowledge of these complexes has been enhanced. The dissertation is divided into three chapters.

The *first chapter* deals with the synthesis of the stannylated glycols, important precursors for the chromium carbene complexes. These stannylated glycols can be considered as equivalents for intermediary lithioglycols. Main target of the research is to establish a consistent protection strategy for the applied glycols, which feature *gluco-*, *galacto-* and *allo-* configuration (*Scheme 5-1*) considering subsequent reactions.

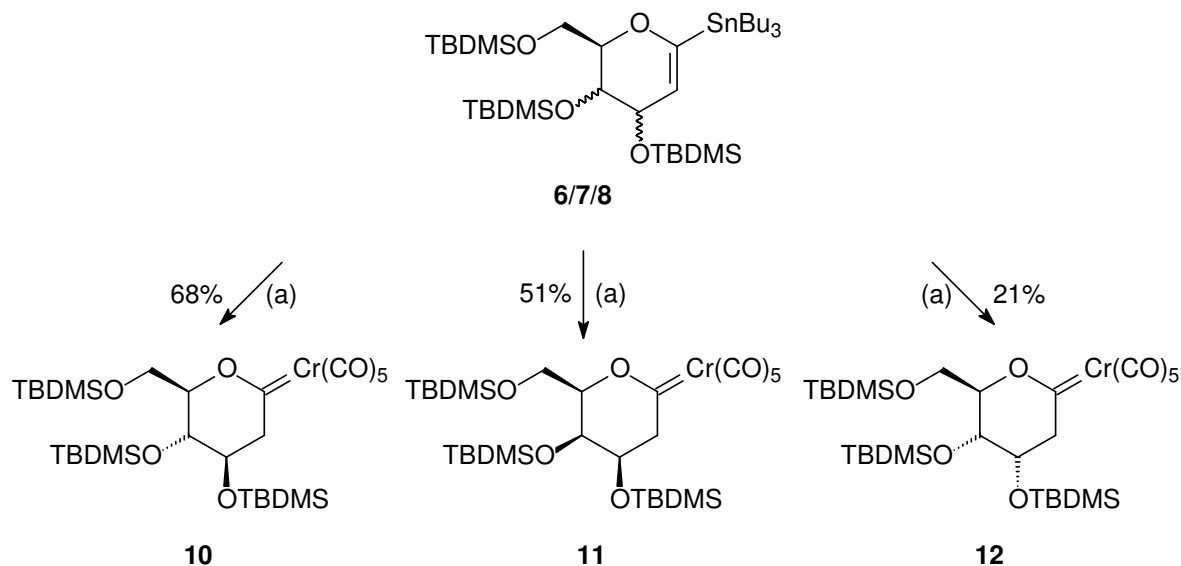


Scheme 5-1: *per*-TBDMS protection of the hexopyranoside glycols

As *Friesen*^{176c} reported, the conditions for the metalation of glycols, are inapplicable to C-6 TBDMS-protected glycols (see as well *Tab. 3-1* & *Tab. 3-2*). It is necessary to develop a new strategy.

With the system LiTMP/TMEDA we are now able to achieve the *per*-TBDMS protected stannylated glycols **6-8** in moderate to good yields (*Scheme 5-2*).

The second chapter addresses the synthesis of the 2-deoxypyranosylidene complexes **10-12**, derived from the stannylated glycals **6-8** by the classic double transmetalation route. A moderate to good yield could be found (*Scheme 5-4*).



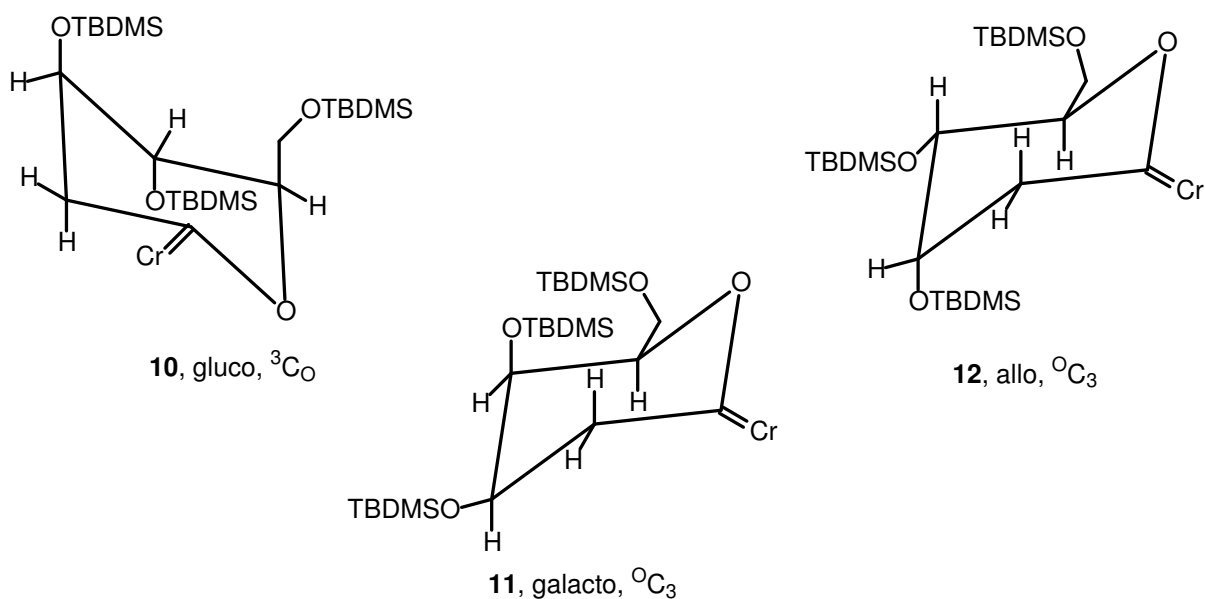
Scheme 5-4: 2-Deoxypyranosylidene complexes **10-12**

The analysis of the conformation by high resolution NMR-studies (see as well Kap. 3.2.2.2.2) of the complexes **10-12** reveals for the first time a significant influence of the new protection pattern.

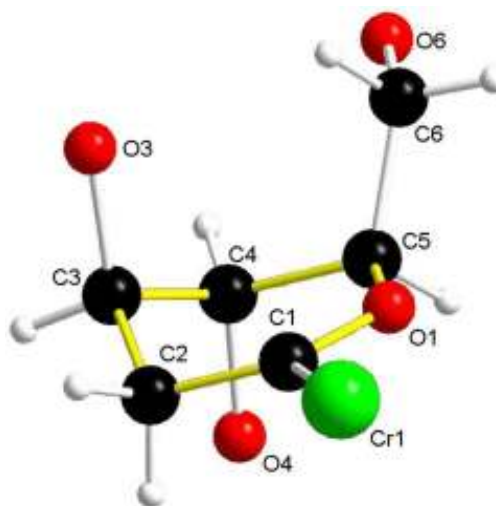
As has been reported in the literature,¹⁷⁸ in the case of the *galacto*- and *allo*-configured *per*-TIPS protected glycals no preferred conformation could be found and in the case of the *gluco*-configured the ¹S₅-skew-conformation is the preferred one.

Therefore, the complexes **11** and **12** (*galacto* and *allo*) are found to have a preference for the ⁰C₃-conformation, while complex **10** (*gluco*) adopts the ³C₀-conformation (*Scheme 5-5*; see as well *Tab. 3-19*).

A crystal structure of complex **10** shows that the suggested structure in solution is the same as for the solid state (*Scheme 5-6*).



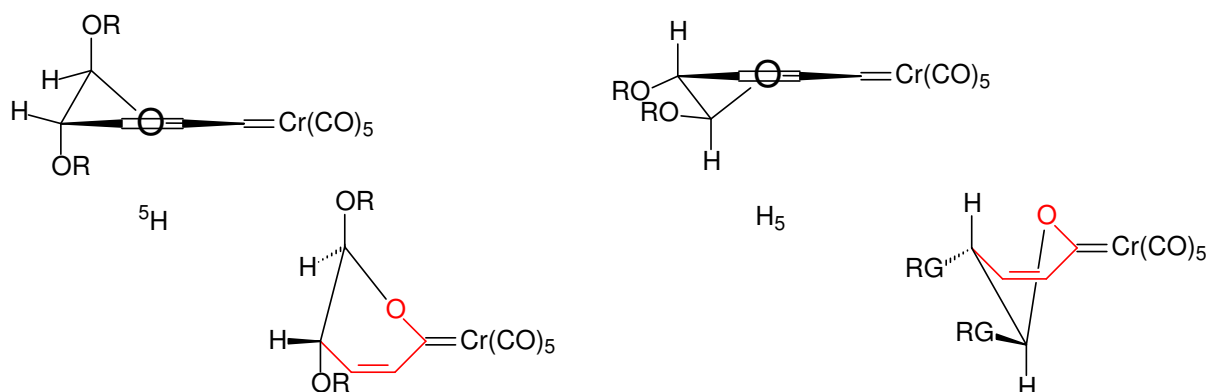
Scheme 5-5: The conformation of **10**, **11** and **12**



Scheme 5-6: Crystal structure of **10**

No good results could be found in the functionalization of the 2-deoxy-pyranosylidene complexes. On one hand, a higher stability of the intermediary vinyl chromate **11a** toward the elimination of the TBDMSO-group localized at C-3 (*Scheme 5-7*) could be found, on the other hand, the yields of the synthesis of the exocyclic α,β -unsaturated carbene complexes are not satisfying, which are interesting starting materials for the chromium-templated benzannulation reaction (*Scheme 5-8*).

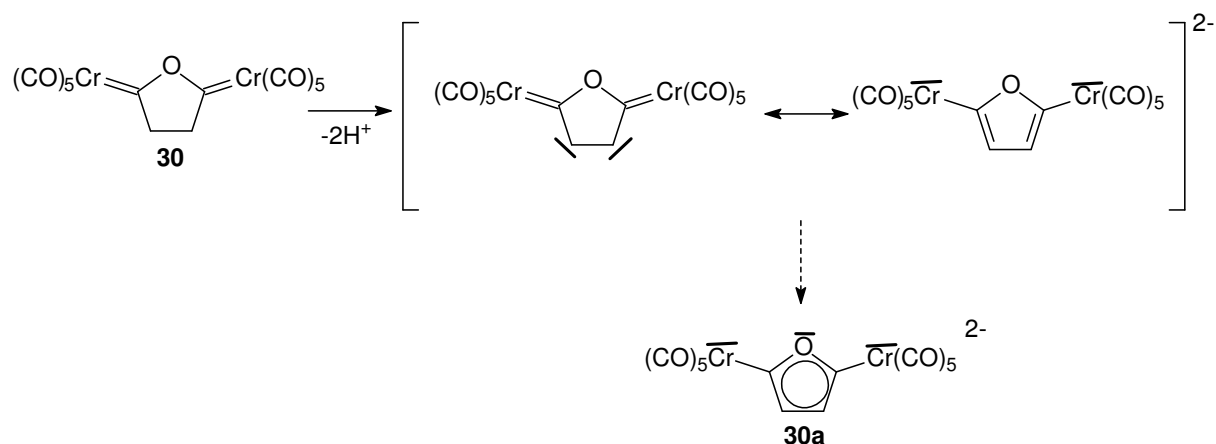
The preference of the H_5 -conformation (*Scheme 5-9* ; see as well Kap. 3.2.3.2.2) could be observed in high resolution NMR-studies of **15**.



Scheme 5-9: 5H - and H_5 -conformation

The results *Gomes*^{27a} could achieve with the ring-opening aminolysis of her furanosylidene-derived carbene complexes with adenine (*Abb. 3-38*) are not transferable to the pyranosylidene-derived carbene complexes. The discussed decomposition processes of the carbene complexes (see Kap. 3.4.3) circumvent an utilisation of the metallocarbenes **10-12** to this fascinating protocol.

Within the *third chapter* the results of the synthesis of symmetric furanosylidene biscarbene complexes are presented. It is shown that the very unstable biscarbene **30** could be synthesised, due to increase stability of the bisanion **30a** (stabilisation of both carbene fragments and additional aromatization of the furan ring) the so far possible yields of **30** are low (*Scheme 5-10*; see as well Kap. 3.5.4). The high stability also hampers the further functionalization of **30a** such as double benzannulation reaction toward dibenzofuranes.

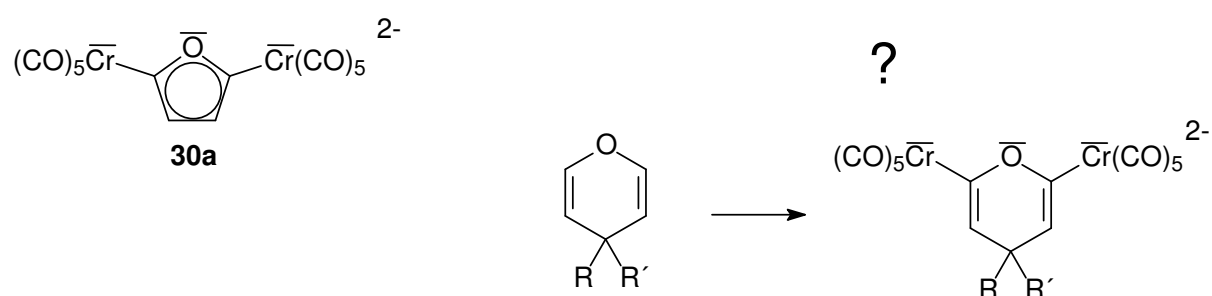


Scheme 5-10: Stabilizing effect in **30a**

As considered for further investigation, the utilization of the base LiTMP/TMEDA for the metalation of *per*-benzyl-protected glycols, which are not suitable to *Friesens*'s *t*-BuLi or the *Schlosser* base, could be an interesting task.

In regard to the biscarbene synthesis the change from furan- to pyran-derived systems could be successful.

The resulting bisanion should have the same stabilization of the two carbene fragments as **30a**, but in this case the aromatization of the ring is hampered. Due to this the reactivity towards the introduction of exocyclic functionalities should be increased (*Scheme 5-11*). Highly substituted dibenzopyran systems are promising targets of this strategy.



Scheme 5-11: C-4 substituted pyrans as promising alternative

6 Experimenteller Teil

6 Experimenteller Teil

6.1 Vorbemerkungen

6.1.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle metallorganischen Reaktionen wurden, soweit nicht anders erwähnt, unter Argon als Inertgas und in trockenen, im Ölpumpenvakuum ausgeheizten Schlenkrohren (Bunsenbrenner ca. 800 °C) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden destilliert, getrocknet und unter Argon aufbewahrt. Dabei wurden Diethylether und Petrolether (40/60) über Lithiumalanat, Methanol über Magnesium, Dichlormethan über Calciumchlorid und Dimethylformamid über Calciumhydrid getrocknet. Tetrahydrofuran wurde zunächst über Lithiumalanat vorgetrocknet und anschließend über Kalium getrocknet und frisch eingesetzt. Kleinere Mengen Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie wurden durch mehrere Entgasungszyklen²¹¹ mit Argon gesättigt. Alle anderen benutzten Lösungsmittel wurden, soweit nicht anders erwähnt, mit einer Reinheit von 98%, wie käuflich erhältlich eingesetzt.

Alle Temperaturangaben bei Tieftemperaturumsetzungen beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf die Temperatur des Kältebades.

²¹¹ „freeze, pump and thaw“

6.1.2 Chromatographische Verfahren

6.1.2.1 Säulenchromatographie

Als stationäre Phase für die säulenchromatographische Reinigung wurde Kieselgel der Firma *Merck* vom Typ Kieselgel 60 in unterschiedlichen Korngrößen (SiO_2 : 0.063-0.200 mm; SiO_2^{\ddagger} : 0.040-0.063 mm) und Kieselgel der Firma *Machery-Nagel* vom Typ MN Kieselgel 60 (SiO_2^* : 0.015-0.020 mm) verwendet.²¹²

Beim Einsatz in metallorganischen Säulen unter Argonschutzgasatmosphäre, wurde das Kieselgel direkt in der Säule in mehreren Zyklen evakuiert und mit Argon gespült.

6.1.2.2 Dünnschichtchromatographie

Die Dünnschichtchromatographie erfolgt an Aluminiumfolien, welche mit Kieselgel von Typ 60 F_{254} der Firma *Merck* beschichtet sind. Die Detektion der nicht gefärbten Verbindungen erfolgte unter UV-Lampen der Wellenlängen 254 und 366 nm, sowie durch Behandlung mit einem Oxidationsreagenzien-Gemisch (*Seebach*-Reagenz: 6 ml Schwefelsäure, 94 ml Wasser, 2.5 g Molybdätophosphorsäure und 1 g Cer(IV)-Sulfat).

²¹² Im Folgenden werden die unterschiedlichen Kieselgelqualitäten nur noch durch die oben eingeführten Indizes unterschieden: SiO_2 , SiO_2^{\ddagger} , SiO_2^* .

6.1.3 Analytische Verfahren

6.1.3.1 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden an einem *Nicolet Magna 550* FT-IR-Spektrometer in Natriumchlorid-Küvetten gemessen. Sämtliche Messungen wurden in Lösung und nicht unter Schutzgasbedingungen durchgeführt. Zur Charakterisierung der Banden werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

- vs: sehr stark (very strong)
- s: stark (strong)
- m: mittelstark (medium)
- w: schwach (weak)
- sh: Schulter (shoulder)
- b: breit (broad)

6.1.3.2 NMR-Spektroskopie

^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen sowie die DEPT-135-Experimente wurden an Spektrometern des Typs *DPX-300*, *DPX-400*, und *DRX-500* der Firma *Brucker*, und soweit nicht anders angegeben bei Raumtemperatur durchgeführt. Die chemische Verschiebung δ wird in ppm angegeben, während die Kalibrierung anhand undeutlicherer Lösungsmittelanteile erfolgt. Zu Charakterisierung der Signalmultiplizitäten werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

- s: Singulett
- d: Dublett
- t: Triplet
- q: Quartett
- pt: Pseudotriplett
- m: Multiplett
- dd: Dublett von Dubletts, usw.

6.1.3.3 Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden in der Zentralanalytik der Chemischen Institute der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* aufgenommen. Die Elektronenstoßionisationsspektren (EI-MS) wurden mit einem *MS 50* (70 eV) der Firma *Kratos* aufgenommen. Bei allen Spektren werden die relativen Intensitäten in Prozent des Basispeaks angegeben.

6.1.4 Verwendete Substanzen

n-Butyllithium- (1.6 M in Hexan, *Aldrich*; 2.5 M in Heptan, *Fluka*), *t*-Butyllithium-Lösungen (1.5 und 1.7 M in Pentan, *Fluka*), Natrium-(bis-trimethylsilyl)amid (2 M in THF, *Fluka*), Kalium-(bis-trimethylsilyl)amid (0.5 M in Toluol, *Fluka*); HCL (2 M in Et₂O, *Aldrich*) und *p*-Toluenesulfonsäureallylester (~97%, *Fluka*); wurden in versiegelten Flaschen unter N₂-Schutzgasatmosphäre bezogen und im Argongegenstrom entnommen.

N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamine (>99%, *Fluka*), 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (98%, *Acros*) und Tributylzinnchlorid (97%, *Fluka*) wurden ohne vorheriges Aufreinigen im Argongegenstrom entnommen und eingesetzt.

Furan (>99%, *Merck-Suchardt*), Adenin (99%, *Acros*) und Dimethyl-(methyl)iminiumchlorid (*Eschenmosers Salz*, **20**, <97%, *Merck-Suchardt*) wurden in käuflicher Reinheit verwendet, vor dem Einsatz jedoch durch mehrere Entgasungszyklen mit Argon gesättigt.

6.1.5 Darstellung literaturbekannter Verbindungen

6.1.5.1 Darstellung der *per*-silylierten (TBDMS & TIPS) geschützte Glycale (1)-(4) und (1a)

Die *per*-silylierten Glycale **1-4** und **1a** wurden nach literaturbekannten Vorschriften zur Darstellung *per*-TIPS geschützter Glycale hergestellt.^{177, 178, 195} Das dabei, in der Literatur verwendete Schutzreagens TIPSOTf wurde bei der Darstellung der *per*-TBDMS geschützten Glycale **1-4** lediglich gegen TBDMSOTf ausgetauscht.

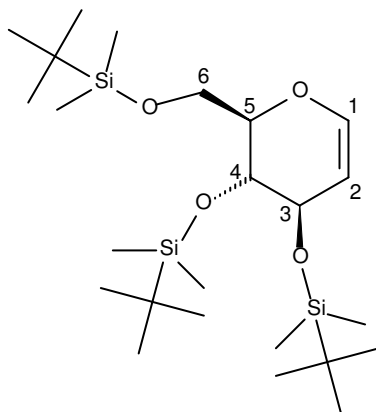


Abb. 6-1: 1,5-Anhydro-3,4,6-tri-O-(*tert.*-butyl-dimethylsilyl)-2-desoxy-D-arabino-hex-1-enitol (**1**)

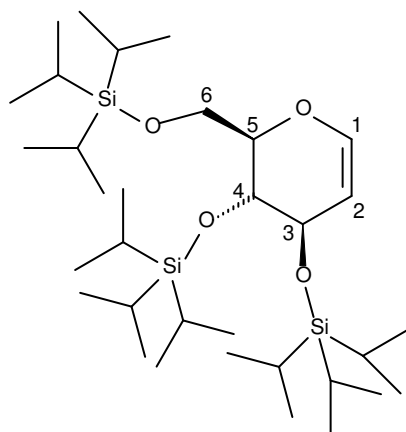


Abb. 6-2: 1,5-Anhydro-3,4,6-tri-O-(tri-isopropylsilyl)-2-desoxy-D-arabino-hex-1-enitol (**1a**)

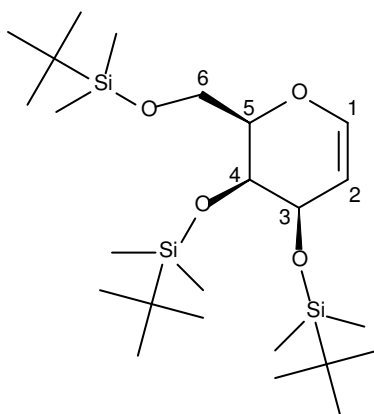


Abb. 6-3: 1,5-Anhydro-3,4,6-tri-O-(tert.-butyl-dimethylsilyl)-2-desoxy-d-lyxo-hex-1-enitol (**2**)

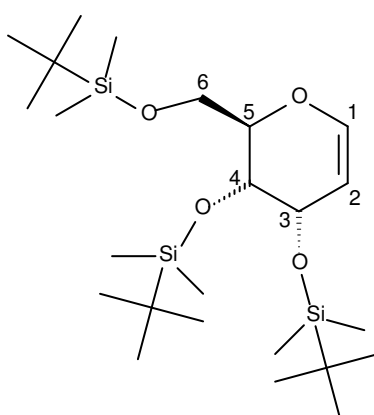


Abb. 6-4: 1,5-Anhydro-3,4,6-tri-O-(tert.-butyl-dimethylsilyl)-2-desoxy-d-ribo-hex-1-enitol (**3**)

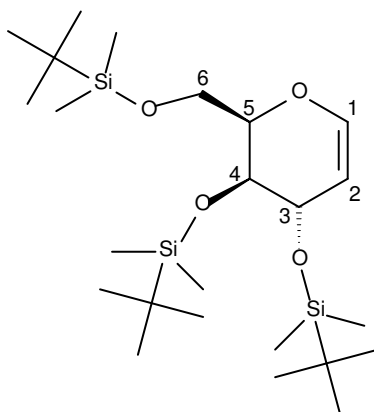


Abb. 6-5: 1,5-Anhydro-3,4,6-tri-O-(tert.-butyl-dimethylsilyl)-2-desoxy-d-xylo-hex-1-enitol (**4**)

6.1.5.2 Darstellung literaturbekannter Stannane

6.1.5.2.1 2,5-Bis(tri-n-Butylstannyl)furan (29)

Bisstannan **29** wurden entsprechend den Literaturvorgaben dargestellt. Statt des, in der Literatur verwendete Hexan wurden jedoch PE als Lösungsmittel eingesetzt.

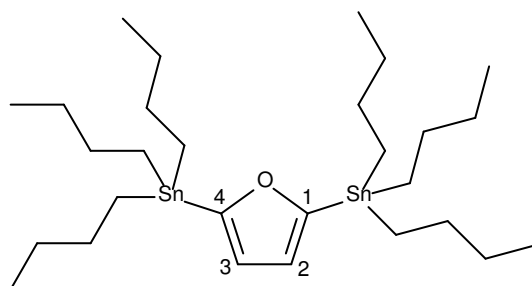


Abb. 6-6: 2,5-Bis(tri-n-Butylstannyl)furan (**29**)²¹³

6.1.5.3 Darstellung literaturbekannter Chromcarbenkomplexe

6.1.5.3.1 Pentacarbonyl(2-oxacyclohexyliden)chrom(0) (14)

Verbindung **14** wurde entsprechend den Literaturvorgaben hergestellt.

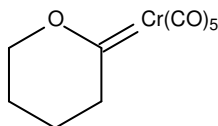


Abb. 6-7: Pentacarbonyl(2-oxacyclohexyliden)chrom(0) (**14**)¹⁷⁸

²¹³ a) S. Hadjikyriacou, R. Faust, *Macromolecules* **1999**, 32, 6393; b) H. Saadeh, T. Goodson III, L. Yu, *Macromolecules* **1997**, 30, 4608.

6.1.6 Deprotonierungsversuche mit Hexamethyldisilazanbasen (MHMDS; M = Na, K)

6.1.6.1 Deprotonierungsversuche mit Natriumhexamethyldisilazan „NaHMDS“ an 1,5-Anhydro-3,4,6-tri-O-triisopropylsilyl-2-desoxy-D-arabino-hex-1-enitol (**1a**)

6.1.6.1.1 1,5-Anhydro-2-desoxy-3,4,6-tri-O-triisopropylsilyl-1-(tri-n-butylstannyl)-D-arabino-hex-1-enitol (**6a**)

Strukturformel:

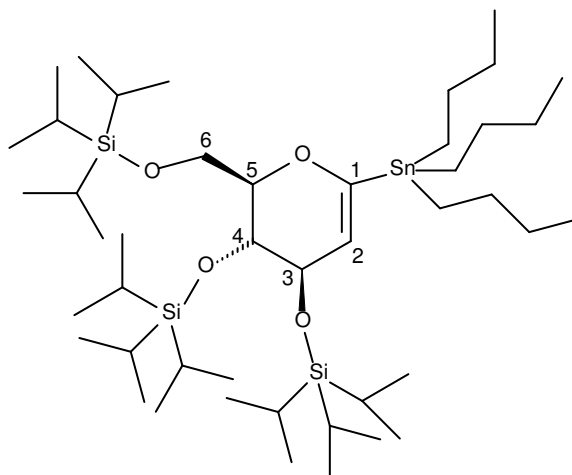


Abb. 6-8: Verbindung (**6a**)

Versuchsbeschreibung:

Eine Lösung von 0.39 g (0.64 mmol) **1a** in 30 ml THF wird bei -40°C tropfenweise mit 1.28 ml (2.56 mmol, 4 eq.) NaHMDS versetzt und im Anschluß für 15 min. im Eisbad gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf -40°C wird mit 0.19 ml (0.71 mmol, 1.1 eq.) Bu_3SnCl versetzt und für 1 h bei Temperaturen zwischen -40°C und -30°C gerührt. Während der ganzen Zeit kann das stannylierte Produkt **6a** dünnschichtchromatographisch nicht nachgewiesen werden.

6.1.6.1.2 Pentacarbonyl(2-desoxy-3,4,6-tri-O-triisopropylsilyl-D-glucosyliden)chrom(0) (**10b**)

Strukturformel:

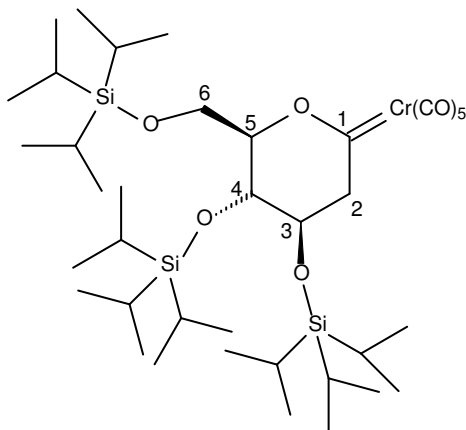


Abb. 6-9: Verbindung (**10b**)

Versuchsbeschreibung:

Eine Lösung von 0.47 g (0.76 mmol) **1a** in 40 ml THF wird bei -78°C mit 1.52 ml (3.04 mmol, 4 eq.) NaHMDS versetzt und im Anschluß für 20 min. im Eisbad gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf -78°C wird mit einer, auf -78°C vorgekühlten Lösung von 0.34 g (1.14 mmol, 1.5 eq.) **19** in 20 ml THF versetzt. Nach vollständiger Zugabe wird zunächst für 12 min. bei 0°C , dann für 2.5 h bei -78°C gerührt. Während der ganzen Zeit kann das Produkt **10b** dünnschichtchromatographisch nicht nachgewiesen werden.

6.1.6.2 Deprotonierungsversuche mit Kaliumhexamethyldisilazan „KHMDS“ an 1,5-Anhydro-3,4,6-tri-O-tert.-butyldimethylsilyl-2-desoxy-D-arabino-hex-1-enitol (1)

6.1.6.2.1 1,5-Anhydro-3,4,6-tri-O-tert.-butyldimethylsilyl-1-(tri-n-butyl)stannyl-2-desoxy-D-arabino-hex-1-enitol (6)

Strukturformel:

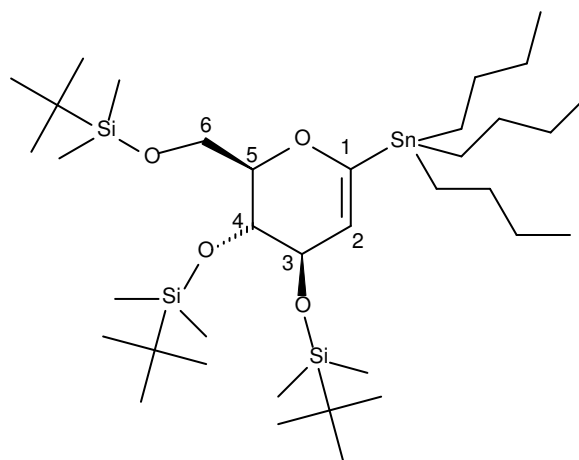


Abb. 6-10: Verbindung (6)

Versuchsbeschreibung:

(Variante KHMDS-A: 4 eq. Bu_3SnCl):

Eine Lösung von 0.36 g (0.73 mmol) **1** in 20 ml THF wird bei -78°C mit 5.86 ml (2.93 mmol, 4 eq.) KHMDS versetzt und im Anschluß für 60 min. bei -40°C gerührt. Dann wird mit 0.8 ml (2.93 mmol, 4 eq.) Bu_3SnCl versetzt und für 60 min. bei -40°C gerührt. Während der ganzen Zeit kann das stannylierte Produkt **6** dünnschichtchromatographisch nicht nachgewiesen werden.

(Variante KHMDS-B: 1.2 eq. Bu_3SnCl):

Eine Lösung von 0.44 g (0.90 mmol) **1** in 15 ml THF wird im Eisbad mit 7.22 ml (3.61 mmol, 4 eq.) KHMDS versetzt und im Anschluß für 30 min. im Eisbad

gerührt. Dann wird mit 0.29 ml (1.08 mmol, 1.2 eq.) Bu_3SnCl versetzt und für 60 min. im Eisbad gerührt. Während der ganzen Zeit kann das stannylierte Produkt **6** dünnschichtchromatographisch nicht nachgewiesen werden.

6.1.7 Darstellung der stannylierten *per*-TBDMS geschützten Glycale (6)-(8)

Allgemeine Synthesevorschrift:

Eine Lösung des Glycals in THF wird bei -35°C durch eine ausgeheizte Umdrücknadel zu der vorbereiteten Lösung der Base in THF zugegeben.²¹⁴ Die Reaktionslösung wird im Anschluß für 45 min. bei 0°C gerührt und bei 0°C mit 1.2 eq. Bu_3SnCl versetzt. Es wird für weitere 50-70 min. bei 0°C nachgerührt und die Reaktion durch Zugabe von dest. H_2O bei 0°C abgebrochen. Die wäßrige Phase wird von der organischen Phase abgetrennt und fünf bis sechsmal mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen.

²¹⁴ Als Base kommen entweder 4 eq. LiTMP (*Variante Deprot.-A*) bzw. 4 eq. LiTMP/TMEDA (*Variante Deprot.-B*) zum Einsatz.

6.1.7.1 1,5-Anhydro-3,4,6-tri-O-tert.-butyldimethylsilyl-1-(tri-n-butyl)stannyl-2-desoxy-D-arabino-hex-1-enitol (6)

Strukturformel:

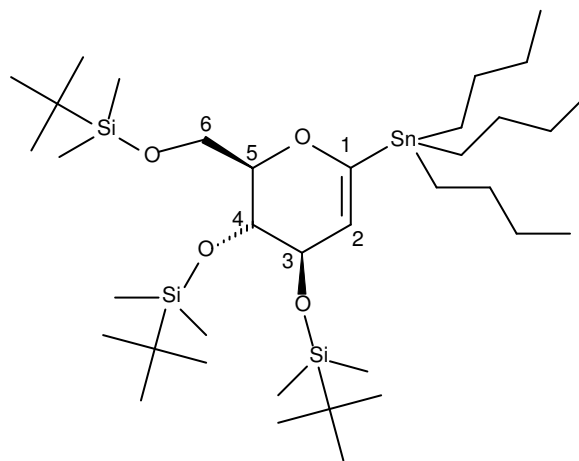


Abb. 6-11: Verbindung (6)

Versuchsbeschreibung:

(Variante Deprot.-A):

Eine Lösung von 0.99 ml (5.81 mmol, 4 eq.) TMP in 30 ml THF wird bei -35°C mit 2.15 ml (5.81 mmol, 4 eq.) n-BuLi versetzt und für 5 min. bei 0°C gerührt. Anschließend wird bei -35°C mit einer -35°C kalten Lösung von 0.71 g (1.45 mmol) **1** in 50 ml THF versetzt und für 45 min. bei 0°C gerührt.

Danach wird bei 0°C mit 0.47 ml (1.74 mmol, 1.2 eq.) Bu_3SnCl versetzt und für 70 min. bei 0°C gerührt. Durch Zugabe von 50 ml H_2O wird die Reaktion abgebrochen. Die wäßrige Phase wird von der organischen Phase getrennt und sechsmal mit 50 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit 50 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen (SiO_2 , PE/ CH_2Cl_2 = 15 : 1 + 5 % NEt_3). Man erhält 0.43g (0.55 mmol, 38%) der Verbindung **6** als farbloses Öl.

Ausbeute: 38%

(Variante Deprot.-B):

Eine Lösung von 0.59 ml (3.5 mmol, 4 eq.) TMP in 40 ml THF wird bei -35° C mit 1.29 ml (3.5 mmol, 4 eq.) n-BuLi versetzt und für 5 min. Bei 0°C gerührt. Anschließend wird bei -35°C mit 0.52 ml (3.5 mmol, 4 eq.) TMEDA versetzt und für 5 min. bei 0°C gerührt. Die Lösung wird dann bei -35°C mit einer -35°C kalten Lösung von 0.428 g (0.87 mmol) **1** in 30 ml THF versetzt und für 45 min. bei 0°C gerührt. Danach wird bei 0°C mit 0.28 ml (1.05 mmol, 1.2 eq.) Bu₃SnCl versetzt und für 50 min. bei 0°C gerührt. Durch Zugabe von 50 ml H₂O wird die Reaktion abgebrochen. Die wäßrige Phase wird von der organischen Phase getrennt und fünfmal mit 50 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen (SiO₂, PE/CH₂Cl₂ = 15 : 1 + 5 % NEt₃). Man erhält 0.41g (0.53 mmol, 61%) der Verbindung **6** als farbloses Öl.

Ausbeute: 61%
 Summenformel: C₃₆H₇₈O₄Si₃Sn
 Molmasse: 777.98
 R_f-Wert: 0.28 (PE/CH₂Cl₂ = 15:1)

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ= 4.99 (H-2, d, ³J = 5.18 Hz, 1H), 4.24 (H-3, ddd, ³J = 5.18 Hz, ³J = 2.91 Hz, ⁴J = 1.77 Hz, 1H), 4.07 (H-4, dd, ³J = 2.91 Hz, ³J = 2.02 Hz, 1H), 4.06 (H-6, dd, ²J = 11.05 Hz, ³J = 5.24 Hz, 1H), 4.02 (H-6', dd, ²J = 11.05 Hz, ³J = 3.73 Hz, 1H), 3.97 (H-5, ddd, ³J = 5.68 Hz, ³J = 4.04 Hz, ³J = 2.02 Hz, 1H), 1.68 – 0.95 (m, 54H) (SiC(CH₃)₃, Sn(CH₂)₃CH₃), 0.22 – 0.14 (m, 18H) (Si(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ= 163.21 (C-1), 114.17 (C-2), 80.75 (C-3), 71.11 (C-4), 70.21 (C-5), 62.58 (C-6), 29.43, 27.67 (Sn(C₂H₅)₃CH₃), 26.37, 26.23, 26.2 (TBDMS C(CH₃)₃), 18.64, 18.48, 18.36 (TBDMS C(CH₃)₃), 13.93 (Sn(CH₂)₃CH₃), 10.00 (Sn(CH₂)₃CH₃), -3.43, -3.57, -3.74, -4.52, -4.93, -5.04 (TBDMS Si(CH₃)₂) ppm.

DEPT 135 (75 MHz, C₆D₆): δ = 114.17, 80.75, 71.11, 70.21, 26.37, 26.23, 26.20, 13.93, -3.44, -3.57, -3.74, -4.52, -4.93, -5.04 (CH / CH₃), 62.58, 29.43, 27.67, 10.00 (CH₂) ppm.

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 778.6 (8.9) [M⁺], 763.5 (12.5) [M⁺-CH₃], 721.5 (100) [M⁺-C₄H₉], 717.5 (30.4) [M⁺-C₄H₉]-Sn¹¹⁵, 607.3 (3.6) [M⁺-(C₄H₉)₃], 487.4 (8.9) [M⁺-Sn(C₄H₉)₃], 472 (3.6) [M⁺-Sn(C₄H₉)₃-CH₃], 457.3 (3.6) [M⁺-Sn(C₄H₉)₃-2CH₃].

HR-MS: [M⁺-C₄H₉]-Sn¹¹⁵ gef.: 717.3517

ber.: 717.3521 für C₃₂H₆₉O₄Si₃Sn¹¹⁵.

6.1.7.2 1,5-Anhydro-3,4,6-tri-O-tert.-butyldimethylsilyl-1-(tri-n-butyl)stannyl-2-desoxy-D-lyxo-hex-1-enitol (7)

Strukturformel:

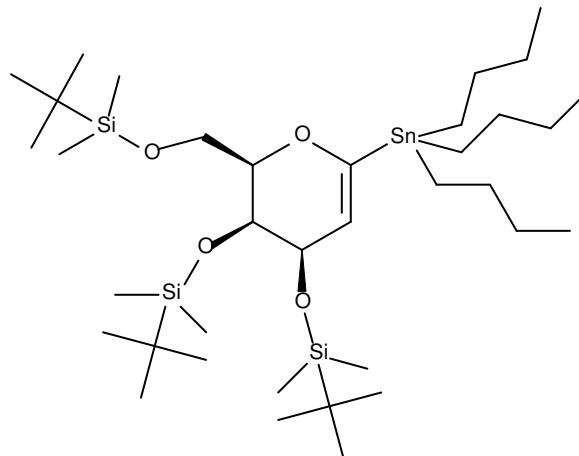


Abb. 6-12: Verbindung (7)

Versuchsbeschreibung:

(Variante Deprot.-A):

Eine Lösung von 0.78 ml (4.58 mmol, 4 eq.) TMP in 30 ml THF wird bei -35°C mit 1.7 ml (4.58 mmol, 4 eq.) n-BuLi versetzt und für 5 min. bei 0°C gerührt.

Anschließend wird bei -35°C mit einer -35°C kalten Lösung von 0.56 g (1.14 mmol) **2** in 50 ml THF versetzt und für 45 min. bei 0°C gerührt.

Danach wird bei 0°C mit 0.37 ml (1.37 mmol, 1.2 eq.) Bu_3SnCl versetzt und für 70 min. bei 0°C gerührt. Durch Zugabe von 50 ml H_2O wird die Reaktion abgebrochen. Die wäßrige Phase wird von der organischen Phase getrennt und sechsmal mit 50 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit 50 ml gesättigter NaCl -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen (SiO_2 , $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 15 : 1 + 5\% \text{NEt}_3$). Man erhält 0.45 g (0.58 mmol, 51%) der Verbindung **7** als farbloses Öl.

Ausbeute: 51%

(Variante Deprot.-B):

Eine Lösung von 1.48 ml (8.7 mmol, 4 eq.) TMP in 60 ml THF wird bei -40°C mit 3.22 ml (8.7 mmol, 4 eq.) $n\text{-BuLi}$ versetzt und für 5 min. bei 0°C gerührt. Anschließend wird bei -40°C mit 1.3 ml (8.7 mmol, 4 eq.) TMEDA versetzt und für 20 min. bei 0°C gerührt. Die Lösung wird dann bei -40°C mit einer -40°C kalten Lösung von 1.06 g (2.17 mmol) **2** in 60 ml THF durch eine ausgeheizte Umdrücknadel versetzt und für 45 min. bei 0°C gerührt.

Danach wird bei 0°C mit 0.71 ml (2.61 mmol, 1.2 eq.) Bu_3SnCl versetzt und für 60 min. bei 0°C gerührt. Durch Zugabe von 50 ml H_2O wird die Reaktion abgebrochen. Die wäßrige Phase wird von der organischen Phase getrennt und fünfmal mit 50 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen (SiO_2^{\dagger} , $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 15 : 1 + 5\% \text{NEt}_3$). Man erhält 0.92 g (1.18 mmol, 54%) der Verbindung **8** als farbloses Öl.

Ausbeute: 54%
 Summenformel: $C_{36}H_{78}O_4Si_3Sn$
 Molmasse: 777.98
 R_f -Wert: 0.21 (PE)

1H -NMR (300 MHz, Aceton- D_6): δ = 4.71 (H-2, d, $^3J = 2.26$ Hz, 1H), 4.29 (H-5, m, 1H), 4.06 (H-4, dd, $^3J = 4.52$ Hz, $^3J = 2.26$ Hz, 1H), 3.94 (H-3, dd, $^3J = 4.52$ Hz, $^3J = 2.26$ Hz, 1H), 3.88 (H-6, dd, $^2J = 13.09$ Hz, $^3J = 5.18$ Hz, 1H), 3.87 (H-6', dd, $^2J = 13.56$ Hz, $^3J = 7.72$ Hz, 1H), 1.64 – 0.89 (m, 54H) (SiC(CH \underline{H}_3) $_3$, Sn(CH \underline{H}_2) $_3$ CH \underline{H}_3), 0.15 – 0.08 (m, 18H) (Si(CH \underline{H}_3) $_2$) ppm.

1H -NMR (500 MHz, Toluol- D_8 , 353K): δ = 4.91 (H-2, d, $^3J = 3.38$ Hz, 1H), 4.33 (H-5, m, 1H), 4.17 (H-4, dd, $^3J = 4.57$ Hz, $^3J = 2.98$ Hz, 1H), 3.14 (H-3, dd, $^3J = 4.97$ Hz, $^3J = 3.78$ Hz, 1H), 4.10 (H-6, dd, $^2J = 13.61$ Hz, $^3J = 7.35$ Hz, 1H), 4.07 (H-6', dd, $^2J = 13.61$ Hz, $^3J = 7.45$ Hz, 1H), 1.76 – 1.03 (m, 54H) (SiC(CH \underline{H}_3) $_3$, Sn(CH \underline{H}_2) $_3$ CH \underline{H}_3), 0.24 – 0.20 (m, 18H) (Si(CH \underline{H}_3) $_2$) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, Aceton- D_6): δ = 162.9 (C-1), 115.28 (C-2), 81.04 (C-3), 69.87 (C-4), 67.83 (C-5), 63.31 (C-6), 30.34, 28.58 (Sn(C \underline{H}_2) $_3$ CH \underline{H}_3), 27.25, 27.21, 27.08 (TBDMS C(CH \underline{H}_3) $_3$), 19.67, 19.52 (TBDMS C(CH \underline{H}_3) $_3$), 14.74 (Sn(CH \underline{H}_2) $_3$ CH \underline{H}_3), 10.91 (Sn(C \underline{H}_2) $_3$ CH \underline{H}_3), -2.88, -3.39, -3.52, -3.87, -4.18, -4.33 (TBDMS Si(CH \underline{H}_3) $_2$) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, Toluol- D_8 , 353K): δ = 162.74 (C-1), 114.24 (C-2), 80.50 (C-3), 69.30 (C-4), 67.28 (C-5), 62.45 (C-6), 29.46, 27.58 (Sn(C \underline{H}_2) $_3$ CH \underline{H}_3), 26.43, 26.41, 26.29 (TBDMS C(CH \underline{H}_3) $_3$), 18.74, 18.71, 18.60 (TBDMS C(CH \underline{H}_3) $_3$), 13.78 (Sn(CH \underline{H}_2) $_3$ CH \underline{H}_3), 10.32 (Sn(C \underline{H}_2) $_3$ CH \underline{H}_3), -3.66, -4.10, -4.22, -4.55, -4.91, -5.03 (TBDMS Si(CH \underline{H}_3) $_2$) ppm.

DEPT 135 (75 MHz, Aceton- D_6): δ = 115.28, 81.01, 69.9, 67.93, 27.25, 27.21, 27.08, 14.74, -3.39, -3.51, -3.87, -4.18, -4.33 (CH / CH \underline{H}_3), 63.30, 30.34, 28.58, 10.91 (CH \underline{H}_2) ppm.

DEPT 135 (125 MHz, Toluene- D_8 , 353K): $\delta =$ 114.27, 80.53, 69.33, 67.31, 26.46, 26.44, 26.32, 13.81, -4.06, -4.19, -4.52, -4.87, -4.00 (CH / CH_3), 62.48, 29.49, 27.61, 10.35 (CH_2) ppm.

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 778 (22.2) [M^+], 763.6 (29.6) [$M^+ - CH_3$], 721.5 (100) [$M^+ - C_4H_9$], 717.5 (38.5) [$M^+ - C_4H_9 - Sn^{115}$], 607.3 (3.7) [$M^+ - (C_4H_9)_3$], 487.3 (<1) [$M^+ - Sn(C_4H_9)_3$], 457 (3.7) [$M^+ - Sn(C_4H_9)_3 - 2CH_3$].

HR-MS: [$M^+ - C_4H_9$]- Sn^{115} gef.: 717.3518

ber.: 717.3521 für $C_{32}H_{69}O_4Si_3Sn^{115}$.

6.1.7.3 1,5-Anhydro-3,4,6-tri-O-tert.-butyldimethylsilyl-1-(tri-n-butyl)stannyl-2-desoxy-D-ribo-hex-1-enitol (8)

Strukturformel:

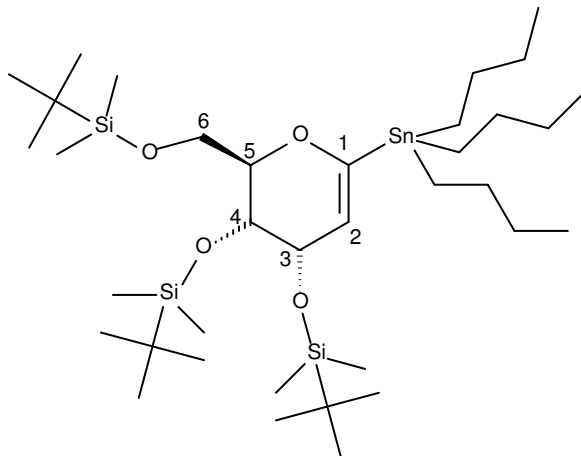


Abb. 6-13: Verbindung (8)

Versuchsbeschreibung:

(Variante Deprot.-B):

Eine Lösung von 0.48 ml (2.81 mmol, 4 eq.) TMP in 30 ml THF wird bei $-35^\circ C$ mit 1.04 ml (2.81 mmol, 4 eq.) n-BuLi versetzt und für 5 min. bei $0^\circ C$ gerührt. Anschließend wird bei $-35^\circ C$ mit 0.42 ml (2.81 mmol, 4 eq.) TMEDA versetzt und für

20 min. bei 0°C gerührt. Die Lösung wird dann bei -35°C mit einer -35°C kalten Lösung von 0.34 g (0.7 mmol) **3** in 15 ml THF versetzt und für 45 min. bei 0°C gerührt.

Danach wird bei 0°C mit 0.23 ml (0.84 mmol, 1.2 eq.) Bu₃SnCl versetzt und für 50 min. bei 0°C gerührt. Durch Zugabe von 50 ml H₂O wird die Reaktion abgebrochen. Die wäßrige Phase wird von der organischen Phase getrennt und fünfmal mit 50 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen (SiO₂[†], PE/CH₂Cl₂ = 15 : 1 + 5 %o NEt₃). Man erhält 0.2 g (0.26 mmol, 37%) der Verbindung **8** als farbloses Öl.

Ausbeute: 37%
Summenformel: C₃₆H₇₈O₄Si₃Sn
Molmasse: 777.98
R_f-Wert: 0.29 (PE)

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ= 5.09 (H-2, d, ³J = 5.48 Hz, 1H), 4.24 (H-5, ddd, ³J = 9.82 Hz, ³J = 3.30 Hz, ³J = 3.12 Hz, 1H), 4.15 (H-3, dd, ³J = 5.48 Hz, ³J = 3.40 Hz, 1H), 4.09 (H-4, dd, ³J = 9.82 Hz, ³J = 3.21 Hz, 1H), 4.03 (H-6, dd, ²J = 11.43 Hz, ³J = 3.30 Hz, 1H), 3.98 (H-6', dd, ²J = 11.43 Hz, ³J = 3.12 Hz, 1H), 1.77 – 1.40 (m, 54H) (SiC(CH₃)₃, Sn(CH₂)₃CH₃), 0.31 – 0.10 (m, 18H) (Si(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ= 165.48 (C-1), 113.45 (C-2), 75.79, 69.15, 65.65 (C-3, C-4, C-5), 63.02 (C-6), 29.45, 27.7 (Sn(CH₂)₃CH₃), 26.34, 26.31, 26.15 (TBDMS C(CH₃)₃), 18.82, 18.50, 18.37 (TBDMS C(CH₃)₃), 13.94 (Sn(CH₂)₃CH₃), 10.01 (Sn(CH₂)₃CH₃), -2.75, -3.57, -3.72, -4.73, -4.87, -5.07 (TBDMS Si(CH₃)₂) ppm.

DEPT 135 (75 MHz, C₆D₆): δ= 113.45, 75.79, 69.15, 65.65, 26.34, 26.30, 26.15, 13.94, -2.75, -4.73, -4.88, -5.07 (CH / CH₃), 63.02, 29.45, 27.7, 10.01 (CH₂) ppm.

EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 778 (7.5) [M⁺], 763.3 (26.4) [M⁺-CH₃], 721.3 (28.3) [M⁺-C₄H₉], 717.3 (35.7) [M⁺-C₄H₉]-Sn¹¹⁵, 487.3 (100) [M⁺-Sn(C₄H₉)₃].

HR-MS: $[M^+-C_4H_9]-Sn^{115}$ gef.: 717.3520
ber.: 717.3521 für $C_{32}H_{69}O_4Si_3Sn^{115}$.

6.1.8 Darstellung der Pentacarbonylchrom-funktionalisierten 2-Desoxy-pyranosylidenkomplexe (10)-(12).

Allgemeine Synthesevorschrift:

Eine Lösung des stannylierten Glycals in THF wird bei -78°C mit 1.2 eq. *n*-BuLi versetzt und für 60 – 80 Minuten bei -78°C gerührt. Im Anschluß wird bei -78°C durch eine ausgeheizte Umdrückenadel mit einer -78°C kalten Lösung von 1.3 eq. $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ in THF versetzt²¹⁵. Die Reaktionslösung wird anschließend zunächst für 10 – 40 min bei 0°C , dann für 20 – 40 min bei -78°C gerührt. Durch Zugabe von 1.2 – 2.5 eq. HCl in Et_2O bei -78°C wird das intermediäre Vinylchromat abgefangen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen.

²¹⁵ Die Pentacarbonylchromquelle $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ wird dabei entweder *in situ* durch Belichtung der äquivalenten Menge $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in THF (*Variante Pentacarbonyl-A*), oder durch Auflösen einer äquivalenten Menge des stabilen Vorläuferkomplexes $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{cis-cycloocten})$ in THF (*Variante Pentacarbonyl-B*) gewonnen.

6.1.8.1 Pentacarbonyl(3,4,6-tri-O-(tert.-butyldimethylsilyl)-2-desoxy-D-glucosyliden)-chrom(0) (10)

Strukturformel:

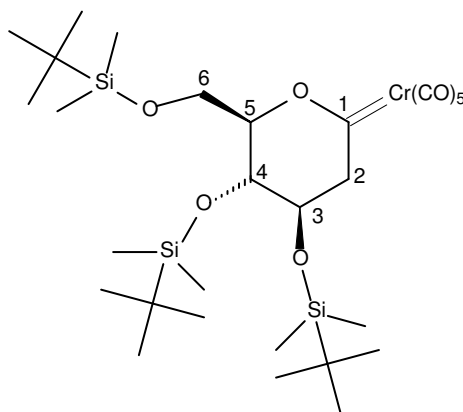


Abb. 6-14: Verbindung (10)

Versuchsbeschreibung:

(Variante Pentacarbonyl-A):

Eine Lösung von 0.7 g (3.19 mmol, 1.2 eq.) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in ca. 300 ml THF wird bei -15°C für 90 min. mit einer UV-Lampe (Philips HPK 125W) belichtet. Im Anschluß wird die Lösungsmittelmenge auf ca. 50 ml reduziert und die Lösung auf -78°C vorgekühlt.

Eine Lösung von 2.07 g (2.66 mmol) **6** in ca. 50 ml THF wird bei -78°C mit 1.18 ml (3.19 mmol, 1.2 eq.) *n*-BuLi versetzt und anschließend für 60 min. bei -78°C gerührt. Im Anschluß wird bei -78°C durch eine ausgeheizte Umdrücknadel mit der vorgekühlten $\text{Cr}(\text{CO})_5$ THF-Lösung versetzt. Die Lösung wird nach vollständiger Zugabe zunächst für 10 min. bei 0°C , danach für 20 min. bei -78°C gerührt. Dann wird bei -78°C durch Zugabe von 1.6 ml (3.19 mmol, 1.2 eq.) $\text{HCl} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ die Reaktionslösung neutralisiert und für weitere 10 min bei 0°C nachgerührt. Im Anschluß wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen (SiO_2^* , PE/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 10:1$, -10°C).

Man erhält 1.24 g (1.82 mmol, 68%) der Verbindung **10** als gelb-orangen Feststoff.

Ausbeute: 68%

(Variante Pentacarbonyl-B):

Eine Lösung von 0.348 g (0.448 mmol) **6** in 15 ml THF wird bei -78 °C mit 0.2 ml (0.534 mmol, 1.2 eq.) *n*-BuLi versetzt und anschließend für 80 min. bei -78 °C gerührt. Im Anschluß wird bei -78 °C durch eine ausgeheizte Umdrücknadel mit einer -78 °C kalten Lösung von 0.176 g (0.582 mmol, 1.3 eq.) **19** in 15 ml THF versetzt. Die Lösung wird nach der Zugabe zunächst für 40 min. bei 0 °C, danach für 20 min. bei -78 °C gerührt. Dann wird bei -78 °C mit 0.56 ml (1.12 mmol, 2.5 eq.) HCl · Et₂O versetzt und für 5 min. bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluß wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen (SiO₂*, PE/CH₂Cl₂ = 12:1, -11,3 °C). Man erhält 0.181 g (0.265 mmol, 59%) der Verbindung **10** als gelb-orangen Feststoff.

Ausbeute: 59%

Summenformel: C₂₉H₅₂O₉Si₃Cr

Molmasse: 680.98

R_f-Wert: 0.38 - (PE)

IR (PE): ν_{CO} (cm⁻¹): 2063.5 (m, A₁), 1986.4 (s, B), 1957.4, 1947.8 (vs, sh, E) 1937.2 (vs, sh, A₁²).

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-D₆): δ = 4.67 (H-5, ddd, ³J = 2.88 Hz, ³J = 6.12 Hz, ³J = 5.51 Hz, 1H), 4.22 (H-2, dd, ²J = 18.48 Hz, ³J = 3.48 Hz, 1H), 4.2 (H-6, dd, ²J = 11.13 Hz, ³J = 5.36 Hz, 1H), 4.16 (H-6', dd, ²J = 11.23 Hz, ³J = 6.06 Hz, 1H), 4.14 (H-4, dd, ³J = 4.12 Hz, ³J = 2.83 Hz, 1H), 3.83 (H-3, ddd, ³J = 3.53 Hz, ³J = 4.12 Hz, ³J = 3.78 Hz, 1H), 3.51 (H-2', dd, ²J = 18.58 Hz, ³J = 3.78 Hz, 1H), 0.98 – 0.92 (m, 27H) (SiC(CH₃)₃), 0.20 – 0.17 (m, 18H) (Si(CH₃)₂) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): $\delta = 354.63$ (C-1), 224.34 (CO_{trans}), 217.09 (CO_{cis}), 92.16 (C-5), 68.50, 68.18 (C-3, C-4), 62.42 (C-6), 58.89 (C-2), 25.99, 25.98, 25.79 (TBDMS $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 18.42, 18.14, 18.00 (TBDMS $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), -4.30, -4.58, -4.66, -4.67, -5.38, -5.42 (TBDMS $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$) ppm.

DEPT 135 (125 MHz, C_6D_6): $\delta = 92.16, 68.50, 68.18, 62.42, 58.89, 25.99, 25.97, 25.79, -4.31, -4.58, -4.66, -4.67, -5.39, -5.42$, (CH / CH_3), 62.42, 58.89 (CH_2) ppm.

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 680.3 (12.6) [M^+], 624 (<1) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 596.3 (5.4) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 581.3 (8.1) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3 - 3\text{CO}$], 568.3 (66.7) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$], 553 (3.6) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3 - 4\text{CO}$], 540.3 (100) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 525.2 (14.4) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3 - 5\text{CO}$], 488 (<1) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5$].

HR-MS: [M^+] gef.: 680.2327

ber.: 680.2324 für $\text{C}_{29}\text{H}_{52}\text{O}_9\text{Si}_3\text{Cr}$.

6.1.8.2 Pentacarbonyl(3,4,6-tri-O-(tert.-butyldimethylsilyl)-2-desoxy-D-galactosyliden)-chrom(0) (11)

Strukturformel:

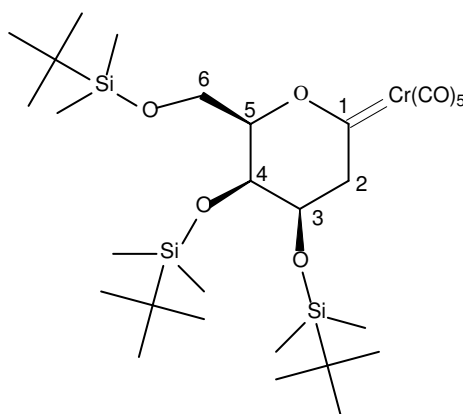


Abb. 6-15: Verbindung (11)

Versuchsbeschreibung:*(Variante Pentacarbonyl-A):*

Eine Lösung von 0.83 g (3.79 mmol, 1.2 eq.) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in ca. 300 ml THF wird bei -15°C für 100 min. mit einer UV-Lampe (Philips HPK 125W) belichtet. Im Anschluß wird die Lösungsmittelmenge auf ca. 50 ml reduziert und die Lösung auf -78°C vorgekühlt.

Eine Lösung von 2.46 g (3.16 mmol) **7** in ca. 50 ml THF wird bei -78°C mit 1.4 ml (3.79 mmol, 1.2 eq.) *n*-BuLi versetzt und anschließend für 60 min. bei -78°C gerührt. Im Anschluß wird bei -78°C durch eine ausgeheizte Umdrückenadel mit der vorgekühlten $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ -Lösung versetzt. Die Lösung wird nach vollständiger Zugabe zunächst für 10 min. bei 0°C , danach für 20 min. bei -78°C gerührt. Dann wird bei -78°C durch Zugabe von 1.9 ml (3.79 mmol, 1.2 eq.) $\text{HCl} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ die Reaktionslösung neutralisiert und für weitere 10 min bei 0°C nachgerührt. Im Anschluß wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen (SiO_2^* , $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 10:1$, -10°C). Man erhält 1.09 g (1.61 mmol, 51%) der Verbindung **11** als gelb-orangen Feststoff.

Ausbeute: 51%

(Variante Pentacarbonyl-B):

Eine Lösung von 0.55 g (0.707 mmol) **7** in 20 ml THF wird bei -78°C mit 0.31 ml (0.848 mmol, 1.2 eq.) *n*-BuLi versetzt und anschließend für 60 min. bei -78°C gerührt. Im Anschluß daran wird bei -78°C durch eine ausgeheizte Umdrückenadel mit einer -78°C kalten Lösung von 0.278 g (0.919 mmol, 1.3 eq.) **19** in 15 ml THF versetzen. Die Lösung wird nach der Zugabe zunächst für 30 min. bei 0°C , danach für 40 min. bei -78°C rühren. Dann wird bei -78°C mit 0.88 ml (1.768 mmol, 2.5 eq.) $\text{HCl} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ versetzen und für 10 min. bei -78°C gerührt. Im Anschluß wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand einer

säulenchromatographischen Reinigung unterzogen (SiO_2^* , $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 10:1$, -9.6°C). Man erhält 0.26 g (0.382 mmol, 54%) der Verbindung **11** als gelb-oranges Öl.

Ausbeute: 54%
Summenformel: $\text{C}_{29}\text{H}_{52}\text{O}_9\text{Si}_3\text{Cr}$
Molmasse: 680.98
 R_f -Wert: 0.4 ($\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 10:1$)

IR (PE): ν_{CO} (cm^{-1}): 2063.5 (m, A_1), 1986.4 (s, B), 1957.4, 1945.9 (vs, sh, E).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Aceton- D_6): $\delta = 4.84$ (H-5, ddd, $^3J = 7.6$ Hz, $^3J = 5.17$ Hz, $^3J = 2.19$ Hz, 1H), 4.3 (H-4, m, 1H), 4.23 (H-6, dd, $^2J = 10.88$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz, 1H), 4.23 (H-3, ddd, $^3J = 8.32$ Hz, $^3J = 6.58$ Hz, $^3J = 2.01$ Hz, 1H), 4.15 (H-2, dd, $^2J = 20.41$ Hz, $^3J = 6.6$ Hz, 1H), 4.05 (H-6', dd, $^2J = 10.88$ Hz, $^3J = 5.02$ Hz, 1H), 3.68 (H-2', dd, $^2J = 20.46$ Hz, $^3J = 8.54$ Hz, 1H), 0.95 – 0.91 (m, 27H) ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 0.18 – 0.16 (m, 18H) ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Toluene- D_8 , 353 K): $\delta = 4.28$ (H-6, dd, $^2J = 10.28$ Hz, $^3J = 6.90$ Hz, 1H), 4.19 (H-5, ddd, $^3J = 6.90$ Hz, $^3J = 5.66$ Hz, $^3J = 1.94$ Hz, 1H), 4.10 (H-2, dd, $^2J = 20.46$ Hz, $^3J = 6.46$ Hz, 1H), 4.00 (H-6', dd, $^2J = 10.63$ Hz, $^3J = 5.86$ Hz, 1H), 3.99 (H-4, m, 1H), 3.95 (H-2', dd, $^2J = 20.71$ Hz, $^3J = 9.19$ Hz, 1H), 3.57 (H-3, ddd, $^3J = 9.16$ Hz, $^3J = 6.43$ Hz, $^3J = 2.21$ Hz, 1H), 1.08 – 0.99 (m, 27H) ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 0.25 – 0.14 (m, 18H) ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, Aceton- D_6): $\delta = 349.73$ (C-1), 224.74 (CO_{trans}), 217.76 (CO_{cis}), 93.63 (C-5), 68.92 (C-4), 66.52 (C-3), 63.38 (C-6), 62.05 (C-2), 26.46, 26.26, 26.14 (TBDMS $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 18.92, 18.89, 18.70 (TBDMS $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -3.53, -4.31, -4.59, -4.90, -5.26, -5.33 (TBDMS $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, Toluene- D_8 , 353 K): $\delta = 351.29$ (C-1), 223.75 (CO_{trans}), 217.39 (CO_{cis}), 92.19 (C-5), 68.55 (C-4), 66.87 (C-3), 62.81 (C-6), 61.35 (C-2), 26.16, 26.03, 25.98 (TBDMS $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 18.57, 18.49, 18.38 (TBDMS $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -3.69, -4.50, -4.59, -4.94, -5.37, -5.39 (TBDMS $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

DEPT 135 (125 MHz, Aceton-D₆): δ = 93.63, 68.93, 66.52, 26.46, 26.26, 26.14, -3.53, -4.31, -4.59, -4.90, -5.25, -5.33 (CH / CH₃), 63.38, 62.05 (CH₂) ppm.

DEPT 135 (125 MHz, Toluol-D₈, 353 K): δ = 92.19, 68.55, 66.86, 26.17, 26.04, 25.98, -3.68, -4.93, -5.37, -5.40 (CH / CH₃), 62.81, 61.35 (CH₂) ppm.

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 680.4 (17.9) [M⁺], 624 (<1) [M⁺-2CO], 596 (<1) [M⁺-3CO], 581.4 (5.4) [M⁺-CH₃-3CO], 568.4 (39.3) [M⁺-4CO], 540.4 (100) [M⁺-5CO], 525.4 (12.5) [M⁺-CH₃-5CO].

HR-MS: [M⁺] gef.: 680.2327

ber.: 680.2324 für C₂₉H₅₂O₉Si₃Cr.

6.1.8.3 Pentacarbonyl(3,4,6-tri-O-(tert.-butyldimethylsilyl)-2-desoxy-D-allosyliden)-chrom(0) (12)

Strukturformel:

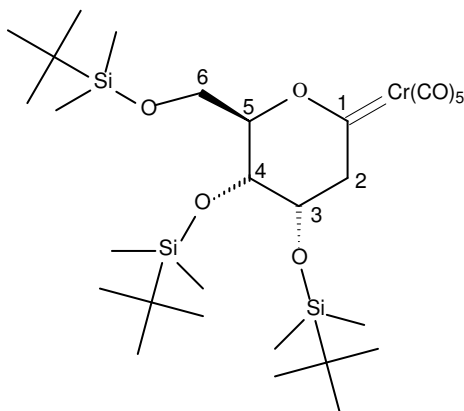


Abb. 6-16: Verbindung (12)

Versuchsbeschreibung:

(Variante Pentacarbonyl-A):

Eine Lösung von 0.06 g (0.27 mmol, 1.3 eq.) Cr(CO)₆ in ca. 50 ml THF wird bei -15 °C für 45 min. mit einer UV-Lampe (Philips HPK 125W) belichtet. Im Anschluß

wird die Lösungsmittelmenge auf ca. 10 ml reduziert und die Lösung auf -78°C vorgekühlt.

Eine Lösung von 0.16 g (0.21 mmol) **8** in 5 ml THF wird bei -78°C mit 0.09 ml (0.25 mmol, 1.2 eq.) *n*-BuLi versetzt und anschließend für 60 min. bei -78°C gerührt. Im Anschluß wird bei -78°C durch eine ausgeheizte Umdrückenadel mit der vorgekühlten $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ -Lösung versetzt. Die Lösung wird nach vollständiger Zugabe zunächst für 10 min. bei 0°C , danach für 20 min. bei -78°C gerührt. Dann wird bei -78°C durch Zugabe von 0.12 ml (0.25 mmol, 1.2 eq.) $\text{HCl} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ die Reaktionslösung neutralisiert und für weitere 10 min bei 0°C nachgerührt. Im Anschluß wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen (SiO_2^{\ddagger} , $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 10:1$, -12°C). Man erhält 0.03 g (0.044 mmol, 21%) der Verbindung **12** als gelb-orangen Feststoff.

Ausbeute: 21%
Summenformel: $\text{C}_{29}\text{H}_{52}\text{O}_9\text{Si}_3\text{Cr}$
Molmasse: 680.98
 R_f -Wert: 0.52 ($\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 10:1$)

IR (PE): ν_{CO} (cm^{-1}): 2063.5 (m, A_1), 1984.2 (s, B), 1954.9, 1949.3 (sh, vs, E), 1934.7 (s, A_1^2).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.75$ (H-5, ddd, $^3J = 7.29$ Hz, $^3J = 2.61$ Hz, $^3J = 2.75$ Hz, 1H), 4.25 (H-6, dd, $^2J = 11.60$ Hz, $^3J = 3.07$ Hz, 1H), 4.23 (H-2, dd, $^2J = 19.62$ Hz, $^3J = 5.04$ Hz, 1H), 3.96 (H-6', dd, $^2J = 11.42$ Hz, $^3J = 2.06$ Hz, 1H), 4.00 (H-4, dd, $^3J = 7.43$ Hz, $^3J = 2.11$ Hz, 1H), 3.80 (H-3, ddd, $^3J = 5.16$ Hz, $^3J = 2.77$ Hz, $^3J = 2.41$ Hz, 1H), 3.25 (H-2', dd, $^2J = 19.62$ Hz, $^3J = 3.21$ Hz, 1H), 0.89 – 0.87 (m, 27H) ($\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 0.12 – 0.08 (m, 18H) ($\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 351.95$ (C-1), 224.52 (CO_{trans}), 217.31 (CO_{cis}), 91.56 (C-5), 67.18, 65.97 (C-3, C-4), 62.69, 61.61 (C-2, C-6), 26.62, 26.45, 26.40 (TBDMS $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 18.66 (TBDMS $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), -2.93, -3.62, -3.96, -4.37, -4.82, -4.95 (TBDMS $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$) ppm.

DEPT 135 (125 MHz, CDCl₃): δ = 91.56, 67.18, 65.97, 26.62, 26.44, 26.40, -2.93, -3.62, -3.96, -4.37, -4.82, -4.95, (CH / CH₃), 62.69, 61.61 (CH₂) ppm.

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 680.1 (12.7) [M⁺], 596.2 (3.6) [M⁺-3CO], 581 (<1) [M⁺-CH₃-3CO], 568.2 (41.8) [M⁺-4CO], 553.2 (3.6) [M⁺-CH₃-4CO], 540.2 (100) [M⁺-5CO], 525.2 (21.8) [M⁺-CH₃-5CO].

HR-MS: [M⁺] gef.: 680.2272

ber.: 680.2324 für C₂₉H₅₂O₉Si₃Cr;

[M⁺-5 CO] gef.: 540.2557

ber.: 540.2578 für C₂₄H₅₂O₄Si₃Cr

6.1.9 Darstellung der endocyclisch α,β -ungesättigten Pentacarbonylchrom-funktionalisierten 2-Desoxy-pyranosylidenkomplexe (15), (16)

6.1.9.1 Pentacarbonyl[4,6-O-(tert.-butyldimethylsilyl)-2,3-didesoxy-D-erythro-hex-2-enopyranosyliden]chrom(0) (15)

Strukturformel:

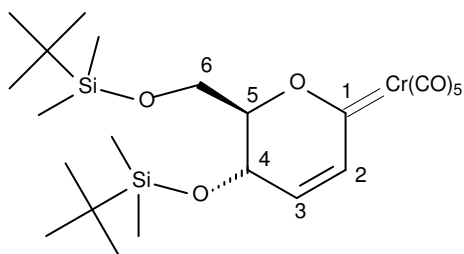


Abb. 6-17: Verbindung (15)

Versuchsbeschreibung:

Eine Lösung von (0.28 g, 0.41 mmol) **10** in 10 ml THF wird bei -78°C mit (0.18 ml, 0.49 mmol, 1.2 eq.) *n*-BuLi versetzt. Die Lösung wird nun zunächst für 5 min. bei 0°C, im Anschluß für 4h bei RT gerührt. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen (SiO₂[†], PE/CH₂Cl₂ = 15:1, -15°C). Man erhält 0.058 g (0.106 mmol, 25%) der Verbindung **15** als tiefroten Feststoff.

Ausbeute: 25%
Summenformel: C₂₃H₃₆O₈Si₂Cr
Molmasse: 548.70
R_f-Wert: 0.26 (PE/CH₂Cl₂ = 15:1)

IR (PE): ν_{CO} (cm⁻¹): 2061.6 (m, A₁), 1992.0 (w, B), 1965.5, 1959.2 (s, sh, E), 1943.8 (sh, A₁²).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.08 (H-2, dd, ³J = 9.65 Hz, ³J = 1.40 Hz, 1H), 5.21 (H-3, dd, ³J = 9.65 Hz, ³J = 1.71 Hz, 1H), 4.35 (H-4, ddd, ³J = 10.51 Hz, ³J = 1.79 Hz, ³J = 1.56 Hz, 1H), 3.85 (H-6, dd, ²J = 11.76 Hz, ³J = 1.63 Hz, 1H), 3.67 (H-6', dd, ²J = 11.99 Hz, ³J = 2.49 Hz, 1H), 3.37 (H-5, ddd, ³J = 10.51 Hz, ³J = 2.57 Hz, ³J = 2.02 Hz, 1H), 0.99 – 0.91 (m, 18H) (SiC(CH₃)₃), 0.32 – -0.04 (m, 12H) (Si(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆): δ = 327.45 (C-1), 225.54 (CO_{trans}), 216.92 (CO_{cis}), 135.82, 130.42, (C-2, C-3), 84.57 (C-5), 62.18 (C-4), 60.63 (C-6), 26.03, 25.62 (TBDMS C(CH₃)₃), 18.50, 17.94 (TBDMS C(CH₃)₃), 1.39, -4.43, -4.56, -5.36 (TBDMS Si(CH₃)₂) ppm.

DEPT 135 (125 MHz, C₆D₆): δ = 135.82, 130.42, 84.57, 62.18, 26.04, 25.63, 1.35, -4.48, -5.02, -5.35, -5.48 (CH / CH₃), 60.63 (CH₂) ppm.

EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 548.0 (16.7) [M⁺], 464.0 (8.3) [M⁺-3CO], 436.1 (100) [M⁺-4CO], 408 (12.5) [M⁺-5CO], 392.1 (58.3) [M⁺-CH₃-H-5CO].

HR-MS: $[M^+]$ gef.: 548.1351

ber.: 548.1354 für $C_{23}H_{36}O_8Si_2Cr$.

Das durch die Deprotonierung von **10** entstandene Vinylchromat **10a** wird IR-spektroskopisch vermessen.

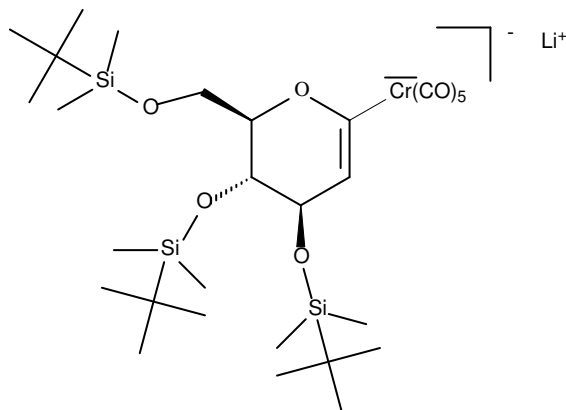


Abb. 6-18: Verbindung (**10a**)

Ausbeute: n.b.

Summenformel: $C_{29}H_{51}O_9Si_3CrLi$

Molmasse: 686.91

IR (PE): ν_{CO} (cm^{-1}): 2035.6 (m, A_1), 1907.9 (vs, E), 1847.5(w, A_1^2);

IR (THF): ν_{CO} (cm^{-1}): 2030.1 (w, A_1), 1901.3 (vs, E), 1850.0(m, A_1^2)

6.1.9.2 Pentacarbonyl[4,6-O-(tert.-butyldimethylsilyl)-2,3-didesoxy-D-threo-hex-2-enopyranosyliden]chrom(0) (**16**)

Strukturformel:

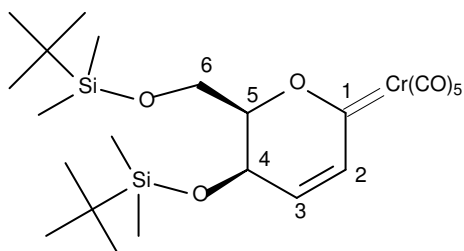


Abb. 6-19: Verbindung (**16**)

Versuchsbeschreibung:

Eine Lösung von (0.035 g, 0.051 mmol) **11** in 5 ml THF wird bei -78°C mit (0.03 ml, 0.061 mmol, 1.2 eq.) *n*-BuLi versetzt. Die Lösung wird nun zunächst für 5 min. bei 0°C , im Anschluß für 4h bei RT gerührt. Während der ganzen Zeit kann das Produkt dünnschichtchromatographisch nicht detektiert werden.

Ausbeute: n.b.
 Summenformel: $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_8\text{Si}_2\text{Cr}$
 Molmasse: 548.70

Das durch die Deprotonierung von **11** entstandene Vinylchromat **11a** wird IR-spektroskopisch vermessen.

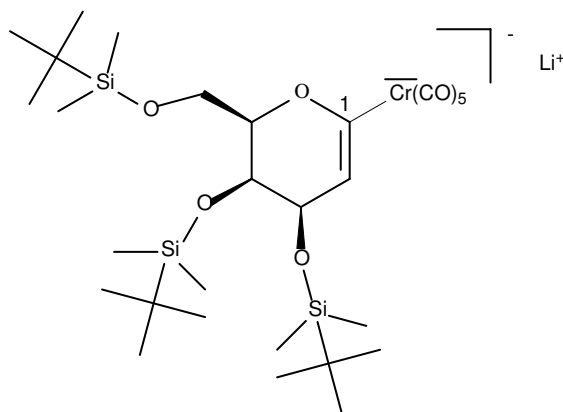


Abb. 6-20: Verbindung (**11a**)

Ausbeute: n.b.
 Summenformel: $\text{C}_{29}\text{H}_{51}\text{O}_9\text{Si}_3\text{CrLi}$
 Molmasse: 686.91

IR (PE): ν_{CO} (cm^{-1}): 2040.0 (m, A_1), 1911.7 (vs, E), 1891.5(s, A_1^2);

IR (THF): ν_{CO} (cm^{-1}): 2038.0 (w, A_1), 1905.9 (s, E), 1865.1(vs, A_1^2).

6.1.10 Darstellung der exocyclisch α,β -ungesättigten Pentacarbonylchrom-funktionalisierten 2-Desoxy-pyranosylidenkomplexe (17), (18)

6.1.10.1 Pentacarbonyl(3,4,6-tri-O-(tert.-butyldimethylsilyl)-2-desoxy-2-methylen-D-glucopyranosyliden)chrom(0) (17)

Strukturformel:

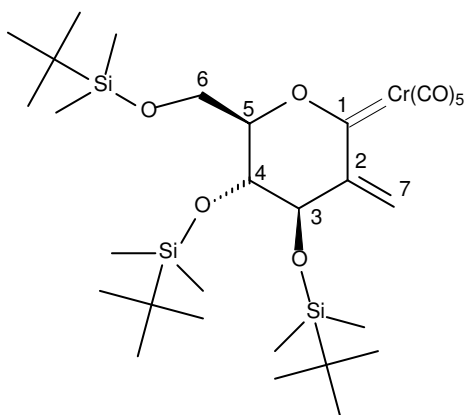


Abb. 6-21: Verbindung (17)

Versuchsbeschreibung:

(Tandemreaktion, eingesetztes Edukt: Stannan 6)

Eine Lösung von 0.24 g (0.31 mmol) **6** in 10 ml THF wird bei -78°C mit 0.14 ml 0.37 mmol, 1.2 eq.) *n*-BuLi versetzt. Die Lösung wird für 75 min. bei -78°C gerührt und anschließend durch eine ausgeheizte Umdrücknadel mit einer -78°C kalten Lösung von 0.19 g (0.61 mmol, 2 eq.) **19** in 10 ml THF versetzt. Nach vollständiger Zugabe wird die Lösung für 30 min. bei 0°C gerührt.

Nach erneutem Abkühlen auf -78°C wird mit 0.31 g (3.26 mmol, 10.6 eq.) *N,N*-Dimethylmethyleniminiumchlorid **20** versetzt und für 2h bei zwischen $0-10^{\circ}\text{C}$ gerührt (Eisbad). Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen (SiO_2^* ,

PE/CH₂Cl₂ = 12:1 + 5% NEt₃, -7.8°C). Man erhält 26.9 mg (0.04 mmol, 13%) der Verbindung **17** als rot-orangen Feststoff.

Ausbeute: 13%

(Einstufer; eingesetztes Edukt: Pyranosylidencarbenkomplex **10**)

Eine Lösung von 0.122 g (0.17 mmol) **10** in 10 ml THF wird bei -78°C mit 0.26 ml (0.70 mmol, 4 eq.) *n*-BuLi versetzt. Die Lösung wird für 5 min. bei 0°C gerührt.

Nach erneutem Abkühlen auf -78°C wird mit 0.44 g (4.73 mmol, 27 eq.) *N,N*-Dimethylmethyleniminiumchlorid **20** versetzt und für 2 h bei zwischen 3-4°C gerührt (temperierbares Wasserbad). Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen (SiO₂*, PE/CH₂Cl₂ = 12:1 + 5% NEt₃, -10°C). Man erhält 16.9 mg (0.024 mmol, 14%) der Verbindung **17** als rot-orangen Feststoff.

Ausbeute: 14%

Summenformel: C₃₀H₅₂O₄Si₃Cr

Molmasse: 692.99

R_f-Wert: 0.27 (PE)

IR (PE): ν_{CO} (cm⁻¹): 2061.6 (m, A₁), 1992.1 (s, B), 1953.6, 1945.9 (vs, sh, E), 1920.78 (w, A₁²).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 6.08 (H-7, s, 1H), 5.65 (H-7', s, 1H), 4.13 (H-4, dd, ³J = 5.61 Hz, ³J = 4.81 Hz, 1H), 4.06 (H-3, d, ³J = 4.65 Hz, 1H), 3.92 (H-5, ddd, ³J = 5.61 Hz, ³J = 3.69 Hz, ³J = 3.37 Hz, 1H), 3.88 (H-6, dd, ²J = 11.62 Hz, ³J = 3.61 Hz, 1H), 3.80 (H-6', dd, ²J = 11.38 Hz, ³J = 3.37 Hz, 1H), 0.99 – 0.92 (m, 27H) (Si(CH₃)₂C(CH₃)₃), 0.16 – 0.06 (m, 18H) (Si(CH₃)₂C(CH₃)₃) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): δ = 343.54 (C-1), 225.04 (CO_{trans}), 217.33 (CO_{cis}), 155.94 (C-2), 129.30 (C-7), 92.46, 73.63, 71.29 (C-3, C-4, C-5), 61.55 (C-6), 26.09, 25.96, 25.86 (TBDMS $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 18.36, 18.01 (TBDMS $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), -3.77, -4.29, -4.63, -4.72, -5.39, -5.44 (TBDMS $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$) ppm.

DEPT 135 (125 MHz, C_6D_6): δ = 92.46, 73.63, 71.29, 26.09, 25.96, 25.86, -3.78, -4.29, -4.63, -4.73, -5.39, -5.44 (CH / CH_3), 129.30, 61.55 (CH_2) ppm.

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 692.3 (5.4) [M^+], 664 (<1) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 608 (<1) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 580.3 (16.2) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$], 552.3 (100) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$].

HR-MS: [M^+] gef.: 692.2316

ber.: 692.2324 für $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_9\text{Si}_3\text{Cr}$.

6.1.10.2 Pentacarbonyl(3,4,6-tri-O-(tert.-butyldimethylsilyl)-2-desoxy-2-methylen-D-galactopyranosyliden)chrom(0) (18)

Strukturformel:

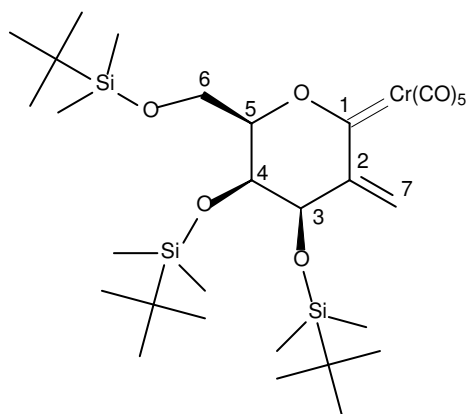


Abb. 6-22: Verbindung (18)

Versuchsbeschreibung:

*(Einstufer; eingesetztes Edukt: Pyranosylidencarbenkomplex **11**)*

Eine Lösung von 0.10 g (0.15 mmol) **11** in 5 ml THF wird bei -78 °C mit 0.26 ml (0.18 mmol, 1.2 eq.) *n*-BuLi versetzt. Die Lösung wird für 5 min. bei 0 °C gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf -78 °C wird mit 0.14 g (1.47 mmol, 10 eq.) *N,N*-Dimethylmethyleniminiumchlorid **20** versetzt und für 3 h bei zwischen 3-4 °C gerührt (temperierbares Wasserbad). Zwar kann dünn-schichtchromatographisch die Bildung von **18** beobachtet werden, ein Isolieren der sehr geringen Substanzmengen durch säulenchromatographische Reinigung (SiO₂*, PE/CH₂Cl₂ = 10:1 + 5%o NEt₃, -12 °C) gelingt jedoch nicht.

Ausbeute: n.b.
Summenformel: C₃₀H₅₂O₄Si₃Cr
Molmasse: 692.99
R_f-Wert: 0.27 (PE)

6.1.11 Untersuchungen zur Diastereoselektivität der Allylierung an Vinylchromat (10a)

6.1.11.1 Pentacarbonyl(2-allyl-2-desoxy-3,4,6-tert.-butyldimethylsilyl-D-mannosyliden)chrom(0)(21a) und Pentacarbonyl(2-allyl-2-desoxy-3,4,6-tert.-butyldimethylsilyl-D-glucosyliden)chrom(0)(21b)

Strukturformel:

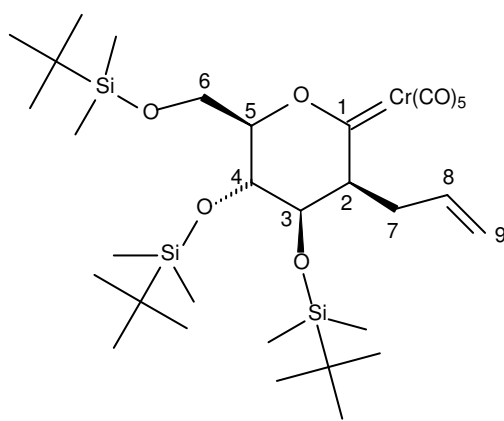


Abb. 6-23: Verbindung (21a)

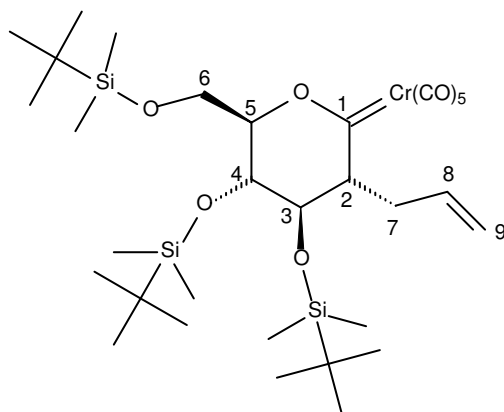


Abb. 6-24: Verbindung (21b)

Versuchsbeschreibung:

Variante A (ausgehend von Stannan 6):

Eine Lösung von 0.75 g (0.96 mmol) **6** in 15 ml THF wird bei -78 °C mit 0.43 ml (1.15 mmol, 1.2 eq.) *n*-BuLi versetzt und für 75 min. bei -78 °C gerührt. Dann wird durch eine ausgeheizte Umdrücknadel mit einer auf -78 °C vorgekühlten Lösung von 0.44 g (1.44 mmol, 1.5 eq.) **19** in 25 ml THF versetzt und für 5 min. bei 0 °C, dann für 20 min. bei -78 °C gerührt. Im Anschluß wird bei -78 °C mit 0.21 ml (1.15 mmol, 1.2 eq.) *p*-Toluolsulfonsäureallylester versetzt. Die Lösung wird dann innerhalb von 25 h auf RT erwärmt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen (SiO₂^{*}, PE/CH₂Cl₂ = 10:1, -9 °C). Man erhält beide Diastereomere als gelbe Feststoffe: 0.11 g (0.16 mmol, 16%) **21a** und 0.017 g (0.023 mmol, 2%) **21b**.

21a

Ausbeute: 16%
 Summenformel: C₄₁H₇₄O₉Si₃Cr
 Molmasse: 721.04
 R_f-Wert: 0.70 (PE/CH₂Cl₂ = 10:1)

IR (PE): ν_{CO} (cm⁻¹): 2063.5 (s, A₁), 1986.4 (m, B), 1953.6 (vs, E) 1934.3 (vs, A₁²).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 5.87 (H-8, dddd, ³J = 16.96 Hz, ³J = 10.01 Hz, ³J = 7.97 Hz, ³J = 5.94 Hz 1H), 5.18 (H-9_{trans}, ddd, ³J = 16.96 Hz, ⁴J = 2.67 Hz, ⁴J = 1.56 Hz 1H), 5.06 (H-9_{cis}, ddd, ³J = 9.93 Hz, ⁴J = 1.59 Hz, ⁴J = 1.09 Hz 1H), 4.53 (H-2, ddd, ³J = 11.32 Hz, ³J = 4.72 Hz, ³J = 2.14 Hz 1H), 4.16 (H-4, dd, ³J = 6.13 Hz, ³J = 1.42 Hz, 1H), 4.00 (H-6, dd, ²J = 11.62 Hz, ³J = 3.27 Hz, 1H), 3.85 (H-6', dd, ²J = 11.67 Hz, ³J = 3.82 Hz, 1H), 3.82 (H-3, dd, ³J = 2.09 Hz, ³J = 1.39 Hz, 1H), 3.73 (H-5, ddd, ³J = 6.06 Hz, ³J = 3.78, ³J = 3.28 Hz, 1H), 2.44 (H-7, ddddd, ²J = 14.07 Hz, ³J = 6.00 Hz, ³J = 3.02 Hz, ⁴J = 1.56 Hz, ⁴J = 1.27 Hz, 1H), 2.06 (H-7', ddddd, ²J = 14.06 Hz, ³J = 11.46 Hz, ³J = 8.01 Hz, ⁴J = 1.58 Hz, ⁴J = 1.43 Hz, 1H), 1.03 – 0.90 (m, 27H) (Si(CH₃)₂C(CH₃)₃), 0.21 – 0.08 (m, 18H) (Si(CH₃)₂C(CH₃)₃) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): δ = 360.11 (C-1), 224.07 (CO_{trans}), 217.10 (CO_{cis}), 135.11 (C-8), 118.46 (C-9), 88.71 (C-5), 71.09, 69.75, 69.13 (C-2, C-3, C-4), 62.28 (C-6), 29.14 (C-7), 26.08, 26.02, 25.78 (TBDMS $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 18.53, 18.26, 18.01 (TBDMS $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), -3.90, -4.01, -4.79, -4.87, -5.32, -5.43 (TBDMS $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$) ppm.

DEPT 135 (125 MHz, C_6D_6): δ = 135.11, 88.71, 71.09, 69.75, 69.14, 62.28, 26.09, 26.02, 25.78, -3.90, -4.01, -5.32, -5.43 (CH / CH_3), 118.46, 62.28, 29.13 (CH_2) ppm.

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 720.3 (2.6) [M^+], 664.4 (3.2) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 636 (<1) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 608.3 (13.5) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$], 580.3 (100) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$].

HR-MS: [M^+] gef.: 720.2622

ber.: 720.2637 für $\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{O}_9\text{Si}_3\text{Cr}$.

21b:

Ausbeute: 2%
 Summenformel: $\text{C}_{41}\text{H}_{74}\text{O}_9\text{Si}_3\text{Cr}$
 Molmasse: 721.04
 R_f -Wert: 0.66 (PE/ CH_2Cl_2 = 10:1)

IR (PE): ν_{CO} (cm^{-1}): 2063.5 (s, A_1), 1986.4 (m, B), 1955.5, 1943.9 (vs, vs, E).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ = 5.86 (H-8, dddd, $^3\text{J} = 17.19$ Hz, $^3\text{J} = 10.26$ Hz, $^3\text{J} = 7.69$ Hz, $^3\text{J} = 5.49$ Hz 1H), 5.25 (H-9_{trans}, ddd, $^3\text{J} = 17.13$ Hz, $^4\text{J} = 3.08$ Hz, $^4\text{J} = 1.75$ Hz 1H), 5.13 (H-9_{cis}, ddd, $^3\text{J} = 10.27$ Hz, $^4\text{J} = 1.65$ Hz, $^4\text{J} = 0.95$ Hz 1H), 4.11 (H-4, dd, $^3\text{J} = 6.42$ Hz, $^3\text{J} = 2.92$ Hz, 1H), 4.10 (H-6, dd, $^2\text{J} = 11.95$ Hz, $^3\text{J} = 2.84$ Hz, 1H), 3.94 (H-6', dd, $^2\text{J} = 11.83$ Hz, $^3\text{J} = 3.58$ Hz, 1H), 3.81 (H-3, dd, $^3\text{J} = 2.95$ Hz, $^3\text{J} = 2.49$ Hz, 1H), 3.57 (H-7, d, $^2\text{J} = 14.71$ Hz, 1H), 3.51 (H-5, ddd, $^3\text{J} = 6.44$ Hz, $^3\text{J} = 3.52$, $^3\text{J} = 2.90$ Hz, 1H), 3.16 (H-7', dddd, $^2\text{J} = 14.77$ Hz, $^3\text{J} = 10.11$ Hz, $^3\text{J} = 7.74$ Hz, $^4\text{J} = 1.16$ Hz, $^4\text{J} = 1.16$ Hz, 1H), 2.55 (H-2, m, 1H), 1.02 – 0.92 (m, 27H) ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 0.21 – 0.09 (m, 18H) ($\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): δ = 365.14 (C-1), 224.28 (CO_{trans}), 217.37 (CO_{cis}), 136.12 (C-8), 117.41 (C-9), 91.19 (C-5), 72.57, 69.02, 63.77 (C-2, C-3, C-4), 61.82 (C-6), 34.81 (C-7), 26.10, 25.75 (TBDMS $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 18.67, 18.24, 18.03 (TBDMS $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), -3.81, -4.00, -4.28, -4.45, -5.35, -5.52 (TBDMS $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$) ppm.

DEPT 135 (125 MHz, C_6D_6): δ = 136.12, 91.19, 72.56, 69.01, 63.76, 26.09, 25.75, -3.82, -4.01, -4.29, -4.46, -5.34, -5.52 (CH / CH_3), 117.41, 63.76, 34.81 (CH_2) ppm.

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 720.3 (<1) [M^+], 664.3 (0.4) [M^+-2CO], 608 (<1) [M^+-4CO], 580.3 (100) [M^+-5CO].

HR-MS: [M^+-5CO] gef.: 580.2884

ber.: 580.2892 für $\text{C}_{27}\text{H}_{56}\text{O}_4\text{Si}_3\text{Cr}$.

*Variante B (ausgehend von Carbenkomplex **10**):*

Eine Lösung von 0.1 g (0.15 mmol) **10** in 5 ml THF wird bei -78°C mit 0.07 ml (0.18 mmol, 1.2 eq.) *n*-BuLi versetzt und im Anschluß für 5 min. bei 0°C gerührt. Dann wird bei -78°C mit 0.03 ml (0.18 mmol, 1.2 eq.) *p*-Toluolsulfonsäureallylester versetzt und innerhalb von 7.5 h auf -20°C erwärmt. Im Anschluß wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird ohne weitere Aufarbeitung zur Ermittlung des Diastereomerenverhältnisses von **21a/21b** (97:3 = *manno/gluco*) NMR-spektroskopisch untersucht.

Ausbeute: >75%, (aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmt)

Summenformel: $\text{C}_{41}\text{H}_{74}\text{O}_9\text{Si}_3\text{Cr}$

Molmasse: 721.04

R_f -Wert: 0.70 (PE/ CH_2Cl_2 = 10:1) *manno*

0.66 (PE/ CH_2Cl_2 = 10:1) *gluco*

6.1.12 Versuche zur Aminolyse mit Adenin an den Carbenkomplexen (10), (11) und (14)

6.1.12.1 (E/Z)-Pentacarbonyl[1-adenino-3,4,6-tri-O-(tert.-butyldimethylsilyl)-1,2-didesoxy-D-arabino-hexitol-1-yliden]chrom(0) (23)

Strukturformel:

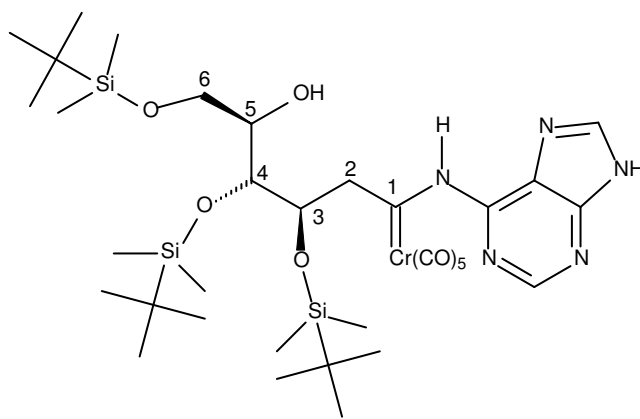


Abb. 6-25: Verbindung (21)

Versuchsbeschreibung:

Variante A; zweistufig, ausgehend von Stannan (6); Lösungsmittel THF:

Eine Lösung von 0.23 g (1.03 mmol, 1.2 eq.) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in ca. 250 ml THF wird bei -15°C für 45 min. mit einer UV-Lampe (Philips HPK 125W) belichtet. Im Anschluß wird das Lösungsmittelvolumen auf ca. 30 ml eingengt. Eine Lösung von 0.78 g (0.86 mmol) **6** wird bei -78°C mit 0.38 ml (1.03 mmol, 1.2 eq.) *n*-BuLi versetzt und für 1h bei -78°C gerührt. Im Anschluß wird durch eine ausgeheizte Umdrückenadel mit der -78°C kalten $\text{Cr}(\text{CO})_5$ THF-Lösung versetzt und für 10 min. bei 0°C gerührt. Dann wird bei -78°C mit 0.52 ml (1.03 mmol, 1.2 eq.) $\text{HCl} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ versetzt und für 5 min. bei 0°C gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf -78°C wird mit 0.19 g (1.38 mmol, 1.6 eq.) Adenin versetzt. Die Temperatur wird nun innerhalb von 28h langsam auf RT erhöht und im Anschluß wird für weitere 22h bei RT gerührt. Während der ganzen Zeit, kann die Bildung des Produktes dünnschichtchromatographisch nicht beobachtet werden.

Bei RT ist vermehrt die Zersetzung des *in situ* dargestellten Chromcarbenkomplexes **10** zu beobachten. Durch säulenchromatographische Reinigung nach Abbruch der Reaktion können 28 mg (0.04 mmol, 5%) des Eduktkomplexes **10** reisoliert werden.

Variante B; einstufig, ausgehend von Carbenkomplex (10); Lösungsmittel THF/DMF:

Eine Lösung von 0.14 g (0.21 mmol) **10** in 6 ml THF wird bei 0°C mit einer Lösung von 0.06 g (0.42 mmol, 2 eq.) Adenin in 3 ml DMF versetzt. Die Lösung wird im Anschluß für 20h bei RT gerührt. Während dieser Zeit kann die Bildung des Produktes dünnschichtchromatographisch nicht beobachtet werden. Nach Ablauf der 20h bei RT hat sich der Eduktkomplex nahezu quantitativ zersetzt, bzw. in den endocyclischen Komplex **15** umgewandelt (dünnschichtchromatographische Kontrolle).

6.1.12.2 (E/Z)-Pentacarbonyl[1-adenino-3,4,6-tri-O-(tert.-butyldimethylsilyl)-1,2-dideoxy-D-lyxo-hexitol-1-yliden]chrom(0) (**24**)

Strukturformel:

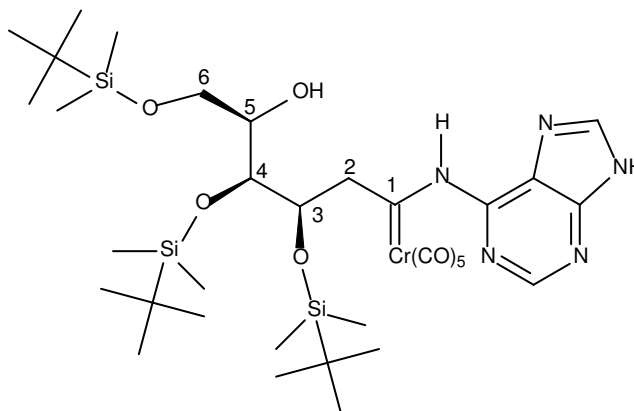


Abb. 6-26: Verbindung (**22**)

Versuchsbeschreibung:

Variante B; einstufig, ausgehend von Carbenkomplex (11); Lösungsmittel THF/DMF:

Eine Lösung von 0.23 g (0.33 mmol) **11** in 10 ml THF wird bei 0 °C mit einer Lösung von 0.09 g (0.67 mmol, 2 eq.) Adenin in 5 ml DMF versetzt. Die Lösung wird im Anschluß für 44h bei RT gerührt. Während der ganzen Zeit kann die Bildung des Produktes dünnschichtchromatographisch nicht beobachtet werden. Da sich der Eduktkomplex nach dieser Zeit weitestgehend zersetzungstabil gezeigt hat wird für weitere 2h bei 45 °C gerührt. Auch während dieser Zeit kann die Bildung des Produktes dünnschichtchromatographisch nicht beobachtet werden. Durch säulenchromatographische Reinigung (SiO₂^{*}, EE, -10 °C) können 0.13 g (0.19 mmol, 57%) des eingesetzten Eduktkomplexes **11** reisoliert werden.

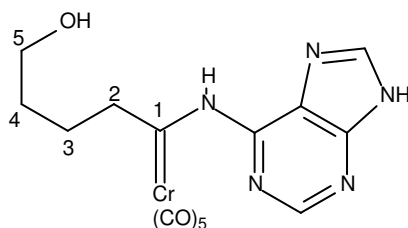
6.1.12.3 Pentacarbonyl(1-adenino-5-hydroxy-pentyl)chrom(0) (25)**Strukturformel:**

Abb. 6-27: Verbindung (**23**)

Versuchsbeschreibung:

Variante C; einstufig, ausgehend von Carbenkomplex (14), Lösungsmittel DMF.^{27a}

Eine Lösung von 0.09 g (0.35 mmol) **14** in 55 ml DMF wird bei RT mit 0.1 g (0.71 mmol, 2 eq.) Adenin versetzt. Im Ultraschallbad wird das Adenin weitestgehend aufgelöst und die Lösung im Anschluß für 21h bei RT gerührt. Während der ganzen Zeit kann die Bildung des Produktes dünnschichtchromatographisch nicht beobachtet werden. Nach 21h hat sich der Eduktkomplex **14** vollständig zersetzt und kann dünnschichtchromatographisch nicht mehr detektiert werden.

6.1.13 Darstellung und weitere Funktionalisierung von $[\mu\text{-}(\text{Tetrahydrofuran-1,4-bisyliden})\text{bis}(\text{pentacarbonylchrom(0)})]$ (**30**)

6.1.13.1 $[\mu\text{-}(\text{Tetrahydrofuran-1,4-bisyliden})\text{bis}(\text{pentacarbonylchrom(0)})]$ (**30**)

Strukturformel:

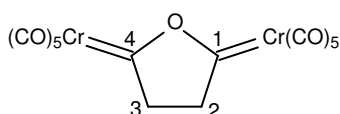


Abb. 6-28: Verbindung (**30**)

Versuchsbeschreibung:

Eine Lösung von 0.25 g (0.39 mmol) **29** in 5 ml THF wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.59 ml (0.95 mmol, 2.4 eq.) *n*-BuLi versetzen und für 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Dann wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ kalten Lösung von 0.29 g (0.95 mmol, 2.4 eq.) **19** in 5 ml THF versetzt und für 30 min. bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Danach wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.47 ml (0.95 mmol, 2.4 eq.) $\text{HCl}^{\circ}\text{Et}_2\text{O}$ versetzt und für 30 min. bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Im Anschluß wird bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird einer säulenchromatographischen Reinigung (SiO_2^{\dagger} , THF, $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$) unterzogen. Eine vollständige Aufarbeitung der sehr empfindlichen Verbindung gelingt nicht, die Probe bleibt mit Spuren von SnBu_4 verunreinigt.

Ausbeute: n.b.
 Summenformel: $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_4\text{Si}_3\text{Cr}$
 Molmasse: 692.99
 R_f -Wert: 0.77 (THF)

IR (THF): ν_{CO} (cm^{-1}): 2081.8 (s, A_1).

$^1\text{H-NMR}$ (258 K, 500 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.55$ (H-2, H-3, s, 4H) ppm.

IR (THF): ν_{CO} (cm^{-1}): 2034.3 (m, A_1).

$^1\text{H-NMR}$ (253 K, 500 MHz, THF- D_8): δ = 6.99 (H-2, H-3, s, 2H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (253 K, 125 MHz, THF- D_8): δ = 121.03 (C-2, C-3) ppm.

DEPT 135 (253 K, 125 MHz, THF- D_8): δ = 121.03 (CH, CH_3) ppm.

6.1.13.3 *[\mu-(2,3-Di-methylentetrahydrofuran-1,4-bisyliden)-bis(pentacarbonylchrom(0))]* (32)

Strukturformel:

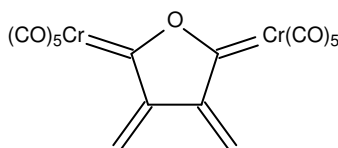


Abb. 6-30: Verbindung (32)

Versuchsbeschreibung:

Eine Lösung von 0.25 g (1.11 mmol, 2.4 eq.) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wird in ca. 50 ml THF bei -15°C für 100 min. mit einer UV-Lampe (Philips HPK 125W) belichtet. Im Anschluß wird das Lösungsvolumen auf ca. 10 ml reduziert. Eine Lösung von 0.3 g (0.46 mmol) **29** in 10 ml THF wird bei -78°C mit 0.41 ml (1.11 mmol, 2.4 eq.) *n*-BuLi versetzt und für 1 h bei -78°C gerührt. Dann wird bei -78°C mit der -78°C kalten $\text{Cr}(\text{CO})_5$ THF-Lösung durch eine ausgeheizte Umdrückenadel versetzt und für 30 min. bei -78°C gerührt. Im Anschluß wird bei -78°C mit 0.17 g (1.86 mmol, 4 eq.) **20** versetzt und zunächst für 30 min. bei -20°C gerührt. Dann wird für weitere 22 h bei RT gerührt. Während der ganzen Zeit kann die Bildung des Produktes dünnschichtchromatographisch nicht beobachtet werden.

Ausbeute: n.b.
 Summenformel: $C_{16}H_4O_{11}Cr_2$
 Molmasse: 476.19

6.1.13.4 $[\mu-(2,3\text{-Di-styryltetrahydrofuran-1,4-bisyliden})\text{-bis(pentacarbonylchrom(0))}]$ (34)

Strukturformel:

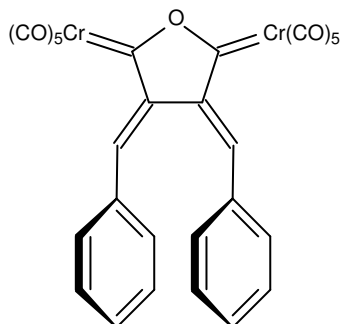


Abb. 6-31: Verbindung (34)

Versuchsbeschreibung:

Eine Lösung von 0.36 g (0.56 mmol) **29** wird in 20 ml THF bei -78°C mit 0.5 ml (1.34 mmol, 2.4 eq.) *n*-BuLi versetzt und für 1 h bei -78°C gerührt. Dann wird bei -78°C durch eine ausgeheizte Umdrückenadel mit einer -78°C kalten Lösung von 0.40 g (1.34 mmol, 2.4 eq.) **19** in 15 ml THF versetzt und für 30 min. bei -78°C gerührt. Im Anschluß wird bei -78°C mit 0.23 ml (2.23 mmol, 4 eq.) Benzaldehyd und 0.17 ml (1.34 mmol, 2.4 eq.) Me_3SiCl versetzt und zunächst für 3 h bei -10°C , dann für 15 h bei 15°C und für 4 h bei RT gerührt. Während der ganzen Zeit kann die Bildung des Produktes dünnschichtchromatographisch nicht beobachtet werden.

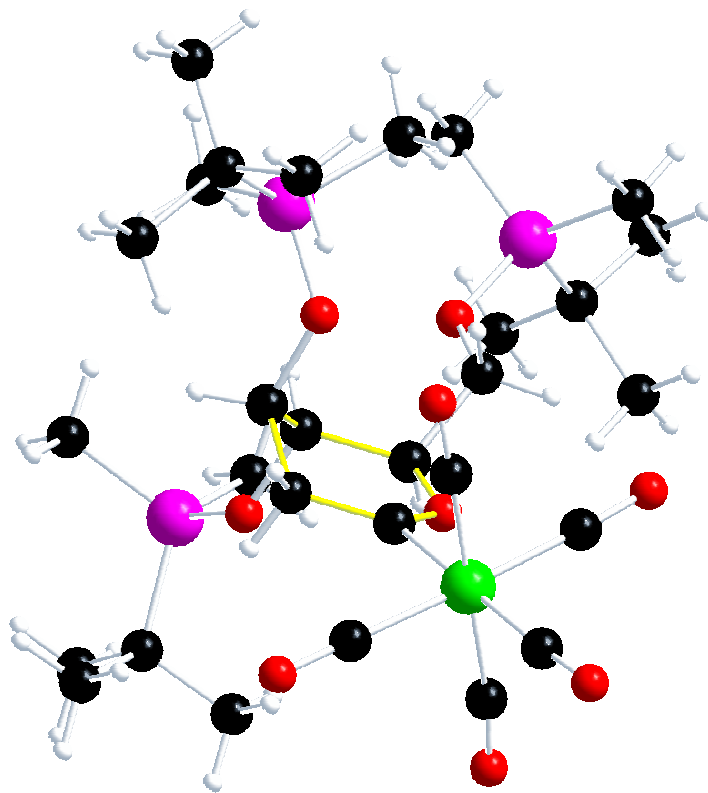
Ausbeute: n.b.
 Summenformel: $C_{28}H_{12}O_{11}Cr_2$
 Molmasse: 628.39

7. Anhang

7 Anhang

7.1 Röntgenstrukturanalysen

7.1.1 Pentacarbonyl(3,4,6-tri-O-(tert.-butyl-dimethylsilyl)-2-desoxy-D-glucosyliden)chrom(0) (10)



Crystal data and structure refinement for (10).

Identification code	(10)
Empirical formula	$C_{29}H_{52}CrO_9Si_3$
Formula weight	680.98

Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (No.19)
Unit cell dimensions	a = 18.1874(3) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 18.3964(3) Å $\beta = 90^\circ$ c = 46.2404(10) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	15471.2(5) Å ³
Z, Calculated density	16, 1.169 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.431 mm ⁻¹
F(000)	5824
Crystal size	0.45 x 0.30 x 0.20 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
θ range for data collection	3.04 to 25.02°
Limiting indices	-20 ≤ h ≤ 19, -21 ≤ k ≤ 14, -54 ≤ l ≤ 54
Reflections collected / unique	61158 / 23577 [R _{int} = 0.0916]
Completeness to $\theta = 25.02$	91.3 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix-block least-squares on F ²

Data / restraints / parameters	23577 / 1106 / 1513
Goodness-of-fit on F^2	1.021
Final R indices [$I > 2\sigma_I$]	R1 = 0.0906, wR2 = 0.2286
R indices (all data)	R1 = 0.1778, wR2 = 0.2609
Absolute structure parameter	0.08(3)
Largest diff. peak and hole	1.141 and -0.486 e. \AA^{-3}

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for (10). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1A)	6628(1)	4899(1)	6912(1)	48(1)
C(1AA)	7142(6)	5686(7)	6745(3)	60(3)
O(1AA)	7413(5)	6154(6)	6640(2)	128(5)
C(1AB)	5761(6)	5148(6)	6709(2)	48(3)
O(1AB)	5208(5)	5305(5)	6600(2)	77(3)
C(1AC)	7458(6)	4625(6)	7113(2)	53(3)
O(1AC)	7987(4)	4387(5)	7224(2)	63(2)
C(1AD)	6362(6)	5467(7)	7246(3)	58(3)
O(1AD)	6211(5)	5827(4)	7430(2)	74(3)
C(1AE)	6897(5)	4294(7)	6598(2)	48(3)
O(1AE)	7065(4)	3925(5)	6412(2)	66(2)
O(1A)	6377(3)	3369(4)	7032(1)	39(2)
C(1A)	6120(5)	4033(6)	7089(2)	38(2)
C(2A)	5431(5)	4065(6)	7288(2)	37(2)

C(3A)	4966(5)	3440(6)	7286(2)	39(2)
O(3A)	4630(3)	3382(4)	7012(1)	39(2)
Si(3A)	3769(2)	3106(2)	6930(1)	52(1)
C(31A)	3455(6)	2438(6)	7212(2)	61(3)
C(32A)	3835(6)	2674(8)	6558(2)	89(5)
C(33A)	3181(6)	3893(7)	6908(3)	65(3)
C(34A)	2341(7)	3642(8)	6853(4)	126(6)
C(35A)	3207(7)	4314(7)	7209(3)	75(4)
C(36A)	3397(8)	4446(8)	6671(3)	113(5)
C(4A)	5398(5)	2722(6)	7332(2)	42(2)
O(4A)	5714(3)	2783(4)	7618(1)	41(2)
Si(4A)	5586(2)	2157(2)	7877(1)	41(1)
C(41A)	5724(6)	1225(6)	7723(3)	64(3)
C(42A)	4627(5)	2243(6)	8006(2)	59(3)
C(43A)	6271(7)	2428(7)	8167(2)	60(3)
C(44A)	7032(6)	2421(8)	8033(3)	87(4)
C(45A)	6132(7)	3129(7)	8295(2)	69(3)
C(46A)	6240(6)	1814(7)	8419(2)	73(4)
C(5A)	6041(6)	2703(6)	7118(2)	44(2)
C(6A)	5849(6)	2321(6)	6828(2)	47(3)
O(6A)	5643(5)	1604(4)	6881(2)	69(2)
Si(6A)	5840(2)	956(2)	6642(1)	76(1)
C(61A)	5495(7)	1285(7)	6282(2)	76(4)
C(62A)	6866(7)	779(8)	6637(3)	107(5)
C(63A)	5403(10)	208(8)	6746(3)	104(4)
C(64A)	5617(12)	-108(9)	7052(3)	163(7)
C(65A)	4463(10)	357(9)	6774(4)	155(7)
C(66A)	5530(8)	-476(7)	6539(3)	98(5)
Cr(1B)	1780(1)	10081(1)	6942(1)	47(1)
C(1BA)	2314(7)	10856(8)	6782(2)	69(3)
O(1BA)	2688(5)	11308(6)	6692(2)	93(3)
C(1BB)	2613(6)	9667(7)	7125(2)	49(3)
O(1BB)	3103(4)	9408(5)	7233(2)	61(2)
C(1BC)	935(6)	10416(6)	6758(2)	46(3)

O(1BC)	384(4)	10588(5)	6647(2)	72(3)
C(1BD)	1963(6)	9484(7)	6615(3)	52(3)
O(1BD)	2087(5)	9119(6)	6430(2)	89(3)
C(1BE)	1606(6)	10665(6)	7259(2)	51(3)
O(1BE)	1486(4)	11060(4)	7470(2)	66(2)
O(1B)	1377(4)	8616(4)	7056(1)	47(2)
C(1B)	1180(5)	9283(6)	7123(2)	39(2)
C(2B)	576(5)	9333(5)	7329(2)	38(2)
C(3B)	-43(6)	8741(6)	7314(2)	46(2)
O(3B)	-371(4)	8783(4)	7037(1)	53(2)
Si(3B)	-1243(2)	8945(2)	6966(1)	60(1)
C(31B)	-1618(6)	9630(7)	7231(3)	83(4)
C(32B)	-1290(8)	9371(9)	6595(3)	115(5)
C(33B)	-1739(7)	8087(8)	6964(3)	82(3)
C(34B)	-1373(8)	7519(9)	6751(3)	125(6)
C(35B)	-2576(6)	8261(8)	6857(3)	99(5)
C(36B)	-1786(7)	7800(7)	7268(3)	90(4)
C(4B)	354(5)	8016(6)	7346(2)	42(2)
O(4B)	640(3)	8008(4)	7639(1)	43(2)
Si(4B)	452(2)	7383(2)	7886(1)	43(1)
C(41B)	483(6)	6463(6)	7717(2)	54(3)
C(42B)	-504(5)	7536(6)	8019(2)	62(3)
C(43B)	1173(6)	7509(6)	8168(2)	54(3)
C(44B)	1949(5)	7440(7)	8034(2)	63(3)
C(45B)	1107(7)	8295(7)	8307(2)	73(3)
C(46B)	1114(6)	6907(7)	8409(2)	84(4)
C(5B)	972(5)	7929(6)	7133(2)	45(2)
C(6B)	786(6)	7589(6)	6855(2)	52(3)
O(6B)	525(4)	6885(4)	6895(1)	56(2)
Si(6B)	629(2)	6252(2)	6629(1)	73(1)
C(61B)	66(8)	6600(8)	6301(2)	102(5)
C(62B)	1569(7)	6106(8)	6541(3)	101(5)
C(63B)	200(9)	5462(7)	6766(3)	87(4)
C(64B)	720(10)	5180(9)	7043(3)	137(6)

C(65B)	358(8)	4794(6)	6536(3)	90(4)
C(66B)	-600(8)	5570(8)	6855(3)	115(5)
Cr(1C)	-2209(1)	864(1)	5604(1)	53(1)
C(1CA)	-2915(7)	304(7)	5787(3)	78(4)
O(1CA)	-3360(7)	-28(6)	5915(2)	139(5)
C(1CB)	-1891(6)	12(6)	5406(2)	52(3)
O(1CB)	-1718(5)	-472(4)	5266(2)	63(2)
C(1CC)	-2493(6)	1704(7)	5799(2)	60(3)
O(1CC)	-2666(5)	2245(5)	5915(2)	78(3)
C(1CD)	-1528(7)	677(6)	5899(2)	56(3)
O(1CD)	-1045(5)	579(4)	6074(2)	78(3)
C(1CE)	-2850(6)	1083(8)	5295(3)	66(3)
O(1CE)	-3249(4)	1216(5)	5104(2)	83(3)
O(1C)	-688(4)	1172(4)	5449(1)	47(2)
C(1C)	-1380(5)	1411(5)	5405(2)	37(2)
C(2C)	-1490(5)	2030(6)	5207(2)	43(2)
C(3C)	-818(5)	2569(6)	5204(2)	39(2)
O(3C)	-758(4)	2935(4)	5491(1)	46(2)
Si(3C)	-482(2)	3736(2)	5563(1)	46(1)
C(31C)	-39(5)	3635(6)	5923(2)	54(3)
C(32C)	197(6)	4049(6)	5293(2)	51(3)
C(33C)	-1295(6)	4354(6)	5582(2)	55(3)
C(34C)	-1756(6)	4316(6)	5299(2)	67(3)
C(35C)	-1049(7)	5125(6)	5656(3)	86(4)
C(36C)	-1784(6)	4082(7)	5839(3)	77(4)
C(4C)	-137(5)	2159(6)	5150(2)	42(2)
O(4C)	-204(3)	1849(4)	4863(1)	42(2)
Si(4C)	380(2)	1986(2)	4593(1)	41(1)
C(41C)	1333(5)	1797(6)	4727(2)	58(3)
C(42C)	323(6)	2935(6)	4465(2)	62(3)
C(43C)	95(6)	1308(6)	4312(2)	44(2)
C(44C)	-708(6)	1484(7)	4212(2)	69(3)
C(45C)	93(6)	550(6)	4433(2)	57(3)
C(46C)	593(7)	1355(7)	4041(2)	73(4)

C(5C)	-24(5)	1512(6)	5358(2)	42(2)
C(6C)	340(5)	1737(5)	5649(2)	43(3)
O(6C)	1029(4)	2075(4)	5578(2)	57(2)
Si(6C)	1746(2)	2178(2)	5803(1)	55(1)
C(61C)	1403(7)	2083(7)	6194(2)	78(4)
C(62C)	2144(7)	3069(7)	5735(3)	95(5)
C(63C)	2416(6)	1472(7)	5724(3)	68(3)
C(64C)	2712(7)	1516(7)	5418(3)	82(4)
C(65C)	3120(6)	1495(7)	5928(2)	68(4)
C(66C)	2052(7)	691(7)	5769(3)	96(4)
Cr(1D)	2534(1)	5777(1)	5566(1)	41(1)
C(1DA)	1738(7)	5325(7)	5736(2)	63(3)
O(1DA)	1226(5)	5042(5)	5836(2)	85(3)
C(1DB)	2870(5)	4917(6)	5386(2)	42(2)
O(1DB)	3107(4)	4397(4)	5275(2)	61(2)
C(1DC)	2260(5)	6678(7)	5742(2)	43(3)
O(1DC)	2100(4)	7191(5)	5849(2)	69(2)
C(1DD)	3120(6)	5555(6)	5892(2)	48(3)
O(1DD)	3515(5)	5430(4)	6077(2)	64(2)
C(1DE)	1989(6)	6006(7)	5245(2)	56(3)
O(1DE)	1631(4)	6145(5)	5041(2)	78(3)
O(1D)	4050(3)	6098(3)	5454(1)	33(2)
C(1D)	3401(5)	6320(5)	5386(2)	32(2)
C(2D)	3320(5)	6948(5)	5181(2)	38(2)
C(3D)	3984(5)	7471(5)	5196(2)	36(2)
O(3D)	3956(3)	7818(3)	5468(1)	31(2)
Si(3D)	3797(2)	8696(2)	5540(1)	49(1)
C(31D)	3129(6)	9077(7)	5270(3)	78(4)
C(32D)	3396(9)	8713(7)	5920(3)	122(6)
C(33D)	4668(6)	9206(6)	5545(3)	64(3)
C(34D)	4511(6)	10003(6)	5641(3)	78(4)
C(35D)	4963(8)	9231(7)	5234(3)	112(5)
C(36D)	5242(8)	8857(8)	5750(4)	136(6)
C(4D)	4687(5)	7071(5)	5157(2)	35(2)

O(4D)	4707(3)	6772(3)	4874(1)	35(2)
Si(4D)	5339(2)	6973(2)	4629(1)	42(1)
C(41D)	6238(5)	6934(7)	4804(2)	61(3)
C(42D)	5172(6)	7900(6)	4490(2)	52(3)
C(43D)	5204(6)	6262(6)	4348(2)	50(3)
C(44D)	4463(6)	6338(6)	4205(2)	63(3)
C(45D)	5258(6)	5491(6)	4489(3)	63(3)
C(46D)	5826(6)	6289(7)	4120(2)	72(4)
C(5D)	4769(5)	6464(5)	5380(2)	33(2)
C(6D)	5086(5)	6677(6)	5666(2)	44(3)
O(6D)	5841(3)	6882(4)	5617(1)	47(2)
Si(6D)	6454(2)	6773(2)	5878(1)	40(1)
C(61D)	6053(6)	7227(7)	6206(2)	59(3)
C(62D)	6605(6)	5797(6)	5928(2)	59(3)
C(63D)	7306(6)	7230(6)	5750(2)	50(3)
C(64D)	7606(6)	6896(8)	5465(2)	85(4)
C(65D)	7921(6)	7158(8)	5988(2)	87(4)
C(66D)	7185(7)	8034(7)	5702(4)	

Bond lengths [Å] and angles [°] for (10).

Cr(1A)-C(1AC)	1.843(12)	C(43A)-C(46A)	1.624(14)
Cr(1A)-C(1AA)	1.890(12)	C(5A)-C(6A)	1.551(13)
Cr(1A)-C(1AB)	1.891(11)	C(6A)-O(6A)	1.393(12)
Cr(1A)-C(1AE)	1.894(12)	O(6A)-Si(6A)	1.662(8)
Cr(1A)-C(1AD)	1.924(13)	Si(6A)-C(63A)	1.660(16)
Cr(1A)-C(1A)	2.013(10)	Si(6A)-C(61A)	1.878(11)
C(1AA)-O(1AA)	1.103(12)	Si(6A)-C(62A)	1.896(13)
C(1AB)-O(1AB)	1.161(11)	C(63A)-C(64A)	1.58(2)
C(1AC)-O(1AC)	1.175(12)	C(63A)-C(66A)	1.599(17)
C(1AD)-O(1AD)	1.114(12)	C(63A)-C(65A)	1.74(2)
C(1AE)-O(1AE)	1.139(12)	Cr(1B)-C(1BE)	1.846(12)
O(1A)-C(1A)	1.334(11)	Cr(1B)-C(1BC)	1.863(11)
O(1A)-C(5A)	1.425(11)	Cr(1B)-C(1BA)	1.877(13)
C(1A)-C(2A)	1.558(12)	Cr(1B)-C(1BB)	1.896(12)
C(2A)-C(3A)	1.429(13)	Cr(1B)-C(1BD)	1.897(13)
C(3A)-O(3A)	1.410(10)	Cr(1B)-C(1B)	2.011(11)
C(3A)-C(4A)	1.552(13)	C(1BA)-O(1BA)	1.152(12)
O(3A)-Si(3A)	1.691(7)	C(1BB)-O(1BB)	1.127(11)
Si(3A)-C(33A)	1.803(13)	C(1BC)-O(1BC)	1.169(11)
Si(3A)-C(31A)	1.881(11)	C(1BD)-O(1BD)	1.113(12)
Si(3A)-C(32A)	1.897(11)	C(1BE)-O(1BE)	1.234(12)
C(33A)-C(36A)	1.545(16)	O(1B)-C(1B)	1.314(11)
C(33A)-C(35A)	1.596(16)	O(1B)-C(5B)	1.506(12)
C(33A)-C(34A)	1.615(15)	C(1B)-C(2B)	1.459(13)
C(4A)-O(4A)	1.444(10)	C(2B)-C(3B)	1.567(13)
C(4A)-C(5A)	1.534(13)	C(3B)-O(3B)	1.416(11)
O(4A)-Si(4A)	1.677(7)	C(3B)-C(4B)	1.524(14)
Si(4A)-C(42A)	1.850(10)	O(3B)-Si(3B)	1.646(7)
Si(4A)-C(41A)	1.875(11)	Si(3B)-C(33B)	1.819(14)
Si(4A)-C(43A)	1.898(11)	Si(3B)-C(31B)	1.884(12)
C(43A)-C(45A)	1.441(15)	Si(3B)-C(32B)	1.886(12)
C(43A)-C(44A)	1.516(16)	C(33B)-C(36B)	1.506(17)

C(33B)-C(34B)	1.581(17)	C(2C)-C(3C)	1.574(13)
C(33B)-C(35B)	1.633(17)	C(3C)-C(4C)	1.471(13)
C(4B)-O(4B)	1.454(10)	C(3C)-O(3C)	1.495(10)
C(4B)-C(5B)	1.502(13)	O(3C)-Si(3C)	1.591(7)
O(4B)-Si(4B)	1.656(7)	Si(3C)-C(32C)	1.848(10)
Si(4B)-C(43B)	1.863(10)	Si(3C)-C(31C)	1.860(11)
Si(4B)-C(41B)	1.865(10)	Si(3C)-C(33C)	1.867(11)
Si(4B)-C(42B)	1.866(10)	C(33C)-C(35C)	1.526(15)
C(43B)-C(44B)	1.544(14)	C(33C)-C(34C)	1.558(15)
C(43B)-C(46B)	1.575(14)	C(33C)-C(36C)	1.563(14)
C(43B)-C(45B)	1.588(15)	C(4C)-O(4C)	1.449(10)
C(5B)-C(6B)	1.470(13)	C(4C)-C(5C)	1.543(13)
C(6B)-O(6B)	1.392(12)	O(4C)-Si(4C)	1.658(7)
O(6B)-Si(6B)	1.707(7)	Si(4C)-C(42C)	1.846(11)
Si(6B)-C(63B)	1.767(15)	Si(4C)-C(41C)	1.873(10)
Si(6B)-C(62B)	1.777(13)	Si(4C)-C(43C)	1.874(10)
Si(6B)-C(61B)	1.936(13)	C(43C)-C(45C)	1.501(14)
C(63B)-C(66B)	1.525(19)	C(43C)-C(46C)	1.548(13)
C(63B)-C(65B)	1.654(17)	C(43C)-C(44C)	1.567(14)
C(63B)-C(64B)	1.67(2)	C(5C)-C(6C)	1.556(13)
Cr(1C)-C(1CA)	1.850(13)	C(6C)-O(6C)	1.436(11)
Cr(1C)-C(1CC)	1.863(12)	O(6C)-Si(6C)	1.680(7)
Cr(1C)-C(1CD)	1.873(12)	Si(6C)-C(63C)	1.818(13)
Cr(1C)-C(1CE)	1.887(14)	Si(6C)-C(62C)	1.821(12)
Cr(1C)-C(1CB)	1.903(12)	Si(6C)-C(61C)	1.917(11)
Cr(1C)-C(1C)	2.034(10)	C(63C)-C(64C)	1.518(16)
C(1CA)-O(1CA)	1.175(13)	C(63C)-C(65C)	1.589(15)
C(1CB)-O(1CB)	1.146(11)	C(63C)-C(66C)	1.596(17)
C(1CC)-O(1CC)	1.174(12)	Cr(1D)-C(1DE)	1.832(11)
C(1CD)-O(1CD)	1.211(12)	Cr(1D)-C(1DA)	1.848(12)
C(1CE)-O(1CE)	1.170(13)	Cr(1D)-C(1DB)	1.890(12)
O(1C)-C(1C)	1.350(11)	Cr(1D)-C(1DD)	1.892(12)
O(1C)-C(5C)	1.423(11)	Cr(1D)-C(1DC)	1.913(13)
C(1C)-C(2C)	1.474(13)	Cr(1D)-C(1D)	2.042(9)

C(1DA)-O(1DA)	1.162(12)	C(63D)-C(64D)	1.554(15)
C(1DB)-O(1DB)	1.166(11)	C(63D)-C(65D)	1.574(14)
C(1DC)-O(1DC)	1.105(12)		
C(1DD)-O(1DD)	1.139(11)	C(1AC)-Cr(1A)-C(1AA)	90.5(5)
C(1DE)-O(1DE)	1.176(11)	C(1AC)-Cr(1A)-C(1AB)	178.0(5)
O(1D)-C(1D)	1.288(10)	C(1AA)-Cr(1A)-C(1AB)	91.3(4)
O(1D)-C(5D)	1.511(10)	C(1AC)-Cr(1A)-C(1AE)	90.7(5)
C(1D)-C(2D)	1.499(13)	C(1AA)-Cr(1A)-C(1AE)	90.5(5)
C(2D)-C(3D)	1.546(13)	C(1AB)-Cr(1A)-C(1AE)	88.7(5)
C(3D)-O(3D)	1.412(10)	C(1AC)-Cr(1A)-C(1AD)	87.2(5)
C(3D)-C(4D)	1.485(13)	C(1AA)-Cr(1A)-C(1AD)	92.1(5)
O(3D)-Si(3D)	1.673(7)	C(1AB)-Cr(1A)-C(1AD)	93.3(5)
Si(3D)-C(33D)	1.842(12)	C(1AE)-Cr(1A)-C(1AD)	176.7(5)
Si(3D)-C(31D)	1.878(11)	C(1AC)-Cr(1A)-C(1A)	87.5(4)
Si(3D)-C(32D)	1.904(12)	C(1AA)-Cr(1A)-C(1A)	177.4(5)
C(33D)-C(35D)	1.534(17)	C(1AB)-Cr(1A)-C(1A)	90.6(4)
C(33D)-C(36D)	1.552(17)	C(1AE)-Cr(1A)-C(1A)	87.9(4)
C(33D)-C(34D)	1.558(15)	C(1AD)-Cr(1A)-C(1A)	89.4(4)
C(4D)-O(4D)	1.420(10)	O(1AA)-C(1AA)-Cr(1A)	176.6(10)
C(4D)-C(5D)	1.528(12)	O(1AB)-C(1AB)-Cr(1A)	175.8(10)
O(4D)-Si(4D)	1.657(6)	O(1AC)-C(1AC)-Cr(1A)	173.1(11)
Si(4D)-C(41D)	1.825(10)	O(1AD)-C(1AD)-Cr(1A)	176.4(12)
Si(4D)-C(42D)	1.846(11)	O(1AE)-C(1AE)-Cr(1A)	179.2(11)
Si(4D)-C(43D)	1.860(11)	C(1A)-O(1A)-C(5A)	125.8(7)
C(43D)-C(44D)	1.506(14)	O(1A)-C(1A)-C(2A)	115.5(8)
C(43D)-C(46D)	1.547(14)	O(1A)-C(1A)-Cr(1A)	119.1(6)
C(43D)-C(45D)	1.565(14)	C(2A)-C(1A)-Cr(1A)	125.4(7)
C(5D)-C(6D)	1.494(12)	C(3A)-C(2A)-C(1A)	116.3(8)
C(6D)-O(6D)	1.443(10)	O(3A)-C(3A)-C(2A)	108.8(8)
O(6D)-Si(6D)	1.655(7)	O(3A)-C(3A)-C(4A)	106.2(8)
Si(6D)-C(62D)	1.832(11)	C(2A)-C(3A)-C(4A)	112.6(8)
Si(6D)-C(63D)	1.859(10)	C(3A)-O(3A)-Si(3A)	128.8(6)
Si(6D)-C(61D)	1.879(10)	O(3A)-Si(3A)-C(33A)	108.8(5)
C(63D)-C(66D)	1.512(16)	O(3A)-Si(3A)-C(31A)	108.7(4)

C(33A)-Si(3A)-C(31A)	112.6(5)	C(63A)-Si(6A)-C(62A)	109.3(8)
O(3A)-Si(3A)-C(32A)	105.7(4)	O(6A)-Si(6A)-C(62A)	110.1(5)
C(33A)-Si(3A)-C(32A)	108.8(6)	C(61A)-Si(6A)-C(62A)	111.9(6)
C(31A)-Si(3A)-C(32A)	112.0(6)	C(64A)-C(63A)-C(66A)	102.2(12)
C(36A)-C(33A)-C(35A)	106.9(11)	C(64A)-C(63A)-Si(6A)	116.6(12)
C(36A)-C(33A)-C(34A)	108.5(11)	C(66A)-C(63A)-Si(6A)	114.2(10)
C(35A)-C(33A)-C(34A)	107.7(11)	C(64A)-C(63A)-C(65A)	103.6(12)
C(36A)-C(33A)-Si(3A)	114.7(9)	C(66A)-C(63A)-C(65A)	108.1(12)
C(35A)-C(33A)-Si(3A)	108.8(8)	Si(6A)-C(63A)-C(65A)	111.2(11)
C(34A)-C(33A)-Si(3A)	109.9(9)	C(1BE)-Cr(1B)-C(1BC)	91.7(5)
O(4A)-C(4A)-C(5A)	106.9(8)	C(1BE)-Cr(1B)-C(1BA)	87.7(5)
O(4A)-C(4A)-C(3A)	105.1(8)	C(1BC)-Cr(1B)-C(1BA)	89.7(5)
C(5A)-C(4A)-C(3A)	108.5(8)	C(1BE)-Cr(1B)-C(1BB)	90.9(5)
C(4A)-O(4A)-Si(4A)	123.0(6)	C(1BC)-Cr(1B)-C(1BB)	175.6(5)
O(4A)-Si(4A)-C(42A)	107.6(4)	C(1BA)-Cr(1B)-C(1BB)	93.9(5)
O(4A)-Si(4A)-C(41A)	109.7(4)	C(1BE)-Cr(1B)-C(1BD)	179.6(5)
C(42A)-Si(4A)-C(41A)	109.1(5)	C(1BC)-Cr(1B)-C(1BD)	88.4(5)
O(4A)-Si(4A)-C(43A)	103.5(4)	C(1BA)-Cr(1B)-C(1BD)	92.0(5)
C(42A)-Si(4A)-C(43A)	111.6(5)	C(1BB)-Cr(1B)-C(1BD)	89.0(5)
C(41A)-Si(4A)-C(43A)	114.9(5)	C(1BE)-Cr(1B)-C(1B)	90.1(4)
C(45A)-C(43A)-C(44A)	109.6(11)	C(1BC)-Cr(1B)-C(1B)	89.1(4)
C(45A)-C(43A)-C(46A)	108.8(9)	C(1BA)-Cr(1B)-C(1B)	177.5(5)
C(44A)-C(43A)-C(46A)	108.6(10)	C(1BB)-Cr(1B)-C(1B)	87.4(4)
C(45A)-C(43A)-Si(4A)	114.2(9)	C(1BD)-Cr(1B)-C(1B)	90.2(4)
C(44A)-C(43A)-Si(4A)	108.0(8)	O(1BA)-C(1BA)-Cr(1B)	175.0(12)
C(46A)-C(43A)-Si(4A)	107.5(8)	O(1BB)-C(1BB)-Cr(1B)	178.7(11)
O(1A)-C(5A)-C(4A)	119.1(8)	O(1BC)-C(1BC)-Cr(1B)	175.9(10)
O(1A)-C(5A)-C(6A)	104.2(8)	O(1BD)-C(1BD)-Cr(1B)	177.6(11)
C(4A)-C(5A)-C(6A)	113.4(9)	O(1BE)-C(1BE)-Cr(1B)	179.5(11)
O(6A)-C(6A)-C(5A)	109.8(8)	C(1B)-O(1B)-C(5B)	126.4(8)
C(6A)-O(6A)-Si(6A)	120.4(7)	O(1B)-C(1B)-C(2B)	114.8(9)
C(63A)-Si(6A)-O(6A)	107.4(6)	O(1B)-C(1B)-Cr(1B)	115.8(7)
C(63A)-Si(6A)-C(61A)	111.3(7)	C(2B)-C(1B)-Cr(1B)	129.4(8)
O(6A)-Si(6A)-C(61A)	106.6(5)	C(1B)-C(2B)-C(3B)	117.9(8)

O(3B)-C(3B)-C(4B)	109.5(8)	C(4B)-C(5B)-O(1B)	115.6(9)
O(3B)-C(3B)-C(2B)	107.8(8)	O(6B)-C(6B)-C(5B)	110.9(9)
C(4B)-C(3B)-C(2B)	105.3(8)	C(6B)-O(6B)-Si(6B)	120.0(6)
C(3B)-O(3B)-Si(3B)	126.5(6)	O(6B)-Si(6B)-C(63B)	104.5(5)
O(3B)-Si(3B)-C(33B)	108.8(5)	O(6B)-Si(6B)-C(62B)	112.0(5)
O(3B)-Si(3B)-C(31B)	109.9(5)	C(63B)-Si(6B)-C(62B)	112.4(7)
C(33B)-Si(3B)-C(31B)	113.8(6)	O(6B)-Si(6B)-C(61B)	106.3(5)
O(3B)-Si(3B)-C(32B)	107.4(5)	C(63B)-Si(6B)-C(61B)	108.7(7)
C(33B)-Si(3B)-C(32B)	109.4(7)	C(62B)-Si(6B)-C(61B)	112.4(7)
C(31B)-Si(3B)-C(32B)	107.2(7)	C(66B)-C(63B)-C(65B)	115.9(12)
C(36B)-C(33B)-C(34B)	111.9(13)	C(66B)-C(63B)-C(64B)	111.9(12)
C(36B)-C(33B)-C(35B)	107.5(11)	C(65B)-C(63B)-C(64B)	99.4(11)
C(34B)-C(33B)-C(35B)	109.5(10)	C(66B)-C(63B)-Si(6B)	114.2(11)
C(36B)-C(33B)-Si(3B)	109.1(9)	C(65B)-C(63B)-Si(6B)	107.6(9)
C(34B)-C(33B)-Si(3B)	111.6(10)	C(64B)-C(63B)-Si(6B)	106.4(10)
C(35B)-C(33B)-Si(3B)	107.1(10)	C(1CA)-Cr(1C)-C(1CC)	92.7(5)
O(4B)-C(4B)-C(5B)	110.0(8)	C(1CA)-Cr(1C)-C(1CD)	91.3(6)
O(4B)-C(4B)-C(3B)	105.6(8)	C(1CC)-Cr(1C)-C(1CD)	89.0(5)
C(5B)-C(4B)-C(3B)	112.6(9)	C(1CA)-Cr(1C)-C(1CE)	92.1(6)
C(4B)-O(4B)-Si(4B)	125.2(6)	C(1CC)-Cr(1C)-C(1CE)	91.0(5)
O(4B)-Si(4B)-C(43B)	104.4(4)	C(1CD)-Cr(1C)-C(1CE)	176.6(5)
O(4B)-Si(4B)-C(41B)	109.6(4)	C(1CA)-Cr(1C)-C(1CB)	88.4(5)
C(43B)-Si(4B)-C(41B)	112.6(5)	C(1CC)-Cr(1C)-C(1CB)	178.4(5)
O(4B)-Si(4B)-C(42B)	108.4(5)	C(1CD)-Cr(1C)-C(1CB)	89.9(5)
C(43B)-Si(4B)-C(42B)	114.0(5)	C(1CE)-Cr(1C)-C(1CB)	90.0(5)
C(41B)-Si(4B)-C(42B)	107.7(5)	C(1CA)-Cr(1C)-C(1C)	175.6(5)
C(44B)-C(43B)-C(46B)	106.6(10)	C(1CC)-Cr(1C)-C(1C)	90.8(4)
C(44B)-C(43B)-C(45B)	107.9(9)	C(1CD)-Cr(1C)-C(1C)	86.0(4)
C(46B)-C(43B)-C(45B)	110.4(9)	C(1CE)-Cr(1C)-C(1C)	90.6(5)
C(44B)-C(43B)-Si(4B)	110.7(8)	C(1CB)-Cr(1C)-C(1C)	88.0(4)
C(46B)-C(43B)-Si(4B)	111.0(7)	O(1CA)-C(1CA)-Cr(1C)	176.7(12)
C(45B)-C(43B)-Si(4B)	110.1(8)	O(1CB)-C(1CB)-Cr(1C)	174.1(10)
C(6B)-C(5B)-C(4B)	116.5(9)	O(1CC)-C(1CC)-Cr(1C)	178.1(11)
C(6B)-C(5B)-O(1B)	105.1(8)	O(1CD)-C(1CD)-Cr(1C)	174.7(10)

O(1CE)-C(1CE)-Cr(1C)	179.7(13)	C(46C)-C(43C)-C(44C)	107.2(9)
C(1C)-O(1C)-C(5C)	127.0(8)	C(45C)-C(43C)-Si(4C)	111.2(7)
O(1C)-C(1C)-C(2C)	118.3(9)	C(46C)-C(43C)-Si(4C)	111.2(8)
O(1C)-C(1C)-Cr(1C)	117.4(7)	C(44C)-C(43C)-Si(4C)	109.0(7)
C(2C)-C(1C)-Cr(1C)	124.3(7)	O(1C)-C(5C)-C(4C)	114.3(8)
C(1C)-C(2C)-C(3C)	112.7(8)	O(1C)-C(5C)-C(6C)	102.8(8)
C(4C)-C(3C)-O(3C)	108.6(7)	C(4C)-C(5C)-C(6C)	113.0(8)
C(4C)-C(3C)-C(2C)	109.4(8)	O(6C)-C(6C)-C(5C)	106.9(8)
O(3C)-C(3C)-C(2C)	109.4(7)	C(6C)-O(6C)-Si(6C)	125.9(6)
C(3C)-O(3C)-Si(3C)	128.7(6)	O(6C)-Si(6C)-C(63C)	108.4(5)
O(3C)-Si(3C)-C(32C)	111.0(4)	O(6C)-Si(6C)-C(62C)	107.7(5)
O(3C)-Si(3C)-C(31C)	103.3(4)	C(63C)-Si(6C)-C(62C)	110.0(6)
C(32C)-Si(3C)-C(31C)	110.3(5)	O(6C)-Si(6C)-C(61C)	108.7(5)
O(3C)-Si(3C)-C(33C)	108.9(5)	C(63C)-Si(6C)-C(61C)	110.1(6)
C(32C)-Si(3C)-C(33C)	111.9(5)	C(62C)-Si(6C)-C(61C)	112.0(7)
C(31C)-Si(3C)-C(33C)	111.1(5)	C(64C)-C(63C)-C(65C)	105.4(9)
C(35C)-C(33C)-C(34C)	112.7(10)	C(64C)-C(63C)-C(66C)	108.6(11)
C(35C)-C(33C)-C(36C)	107.2(10)	C(65C)-C(63C)-C(66C)	106.2(11)
C(34C)-C(33C)-C(36C)	108.5(9)	C(64C)-C(63C)-Si(6C)	112.8(9)
C(35C)-C(33C)-Si(3C)	110.2(8)	C(65C)-C(63C)-Si(6C)	113.7(8)
C(34C)-C(33C)-Si(3C)	111.0(8)	C(66C)-C(63C)-Si(6C)	109.8(8)
C(36C)-C(33C)-Si(3C)	107.0(7)	C(1DE)-Cr(1D)-C(1DA)	91.4(5)
O(4C)-C(4C)-C(3C)	106.6(8)	C(1DE)-Cr(1D)-C(1DB)	90.7(5)
O(4C)-C(4C)-C(5C)	106.1(8)	C(1DA)-Cr(1D)-C(1DB)	93.7(5)
C(3C)-C(4C)-C(5C)	113.8(8)	C(1DE)-Cr(1D)-C(1DD)	178.4(5)
C(4C)-O(4C)-Si(4C)	125.2(6)	C(1DA)-Cr(1D)-C(1DD)	90.2(5)
O(4C)-Si(4C)-C(42C)	110.4(5)	C(1DB)-Cr(1D)-C(1DD)	89.3(4)
O(4C)-Si(4C)-C(41C)	108.4(4)	C(1DE)-Cr(1D)-C(1DC)	90.2(5)
C(42C)-Si(4C)-C(41C)	109.5(5)	C(1DA)-Cr(1D)-C(1DC)	90.2(5)
O(4C)-Si(4C)-C(43C)	104.1(4)	C(1DB)-Cr(1D)-C(1DC)	176.0(4)
C(42C)-Si(4C)-C(43C)	113.1(5)	C(1DD)-Cr(1D)-C(1DC)	89.7(4)
C(41C)-Si(4C)-C(43C)	111.2(5)	C(1DE)-Cr(1D)-C(1D)	88.7(4)
C(45C)-C(43C)-C(46C)	110.7(9)	C(1DA)-Cr(1D)-C(1D)	177.4(5)
C(45C)-C(43C)-C(44C)	107.4(9)	C(1DB)-Cr(1D)-C(1D)	88.9(4)

C(1DD)-Cr(1D)-C(1D)	89.8(4)	C(41D)-Si(4D)-C(42D)	109.8(5)
C(1DC)-Cr(1D)-C(1D)	87.2(4)	O(4D)-Si(4D)-C(43D)	103.2(4)
O(1DA)-C(1DA)-Cr(1D)	178.0(11)	C(41D)-Si(4D)-C(43D)	113.6(5)
O(1DB)-C(1DB)-Cr(1D)	177.2(9)	C(42D)-Si(4D)-C(43D)	112.7(5)
O(1DC)-C(1DC)-Cr(1D)	178.5(11)	C(44D)-C(43D)-C(46D)	110.6(9)
O(1DD)-C(1DD)-Cr(1D)	175.3(10)	C(44D)-C(43D)-C(45D)	108.8(10)
O(1DE)-C(1DE)-Cr(1D)	179.1(11)	C(46D)-C(43D)-C(45D)	105.6(9)
C(1D)-O(1D)-C(5D)	126.5(7)	C(44D)-C(43D)-Si(4D)	111.0(7)
O(1D)-C(1D)-C(2D)	119.3(8)	C(46D)-C(43D)-Si(4D)	110.8(8)
O(1D)-C(1D)-Cr(1D)	116.8(7)	C(45D)-C(43D)-Si(4D)	109.7(7)
C(2D)-C(1D)-Cr(1D)	123.9(7)	C(6D)-C(5D)-O(1D)	104.5(7)
C(1D)-C(2D)-C(3D)	112.1(8)	C(6D)-C(5D)-C(4D)	116.4(8)
O(3D)-C(3D)-C(4D)	111.3(7)	O(1D)-C(5D)-C(4D)	113.3(7)
O(3D)-C(3D)-C(2D)	106.9(7)	O(6D)-C(6D)-C(5D)	107.3(7)
C(4D)-C(3D)-C(2D)	111.0(8)	C(6D)-O(6D)-Si(6D)	119.7(5)
C(3D)-O(3D)-Si(3D)	128.3(6)	O(6D)-Si(6D)-C(62D)	108.2(4)
O(3D)-Si(3D)-C(33D)	110.2(4)	O(6D)-Si(6D)-C(63D)	105.9(4)
O(3D)-Si(3D)-C(31D)	109.9(5)	C(62D)-Si(6D)-C(63D)	111.0(5)
C(33D)-Si(3D)-C(31D)	112.0(6)	O(6D)-Si(6D)-C(61D)	105.9(4)
O(3D)-Si(3D)-C(32D)	105.4(5)	C(62D)-Si(6D)-C(61D)	113.1(5)
C(33D)-Si(3D)-C(32D)	108.1(7)	C(63D)-Si(6D)-C(61D)	112.3(5)
C(31D)-Si(3D)-C(32D)	111.0(7)	C(66D)-C(63D)-C(64D)	108.2(11)
C(35D)-C(33D)-C(36D)	110.6(11)	C(66D)-C(63D)-C(65D)	106.8(10)
C(35D)-C(33D)-C(34D)	107.6(11)	C(64D)-C(63D)-C(65D)	108.2(9)
C(36D)-C(33D)-C(34D)	109.8(10)	C(66D)-C(63D)-Si(6D)	111.6(8)
C(35D)-C(33D)-Si(3D)	107.7(9)	C(64D)-C(63D)-Si(6D)	112.6(8)
C(36D)-C(33D)-Si(3D)	112.0(9)	C(65D)-C(63D)-Si(6D)	109.4(7)
C(34D)-C(33D)-Si(3D)	109.0(8)		
O(4D)-C(4D)-C(3D)	109.0(7)		
O(4D)-C(4D)-C(5D)	109.7(8)		
C(3D)-C(4D)-C(5D)	111.4(8)		
C(4D)-O(4D)-Si(4D)	124.2(6)		
O(4D)-Si(4D)-C(41D)	108.0(4)		
O(4D)-Si(4D)-C(42D)	109.2(4)		

7.2 Ausgewählte NMR-Spektren

7.2.1 1,5-Anhydro-3,4,6-tri-O-tert.-butyldimethylsilyl-1-(tri-n-butyl)stannyl-2-desoxy-D-arabino-hex-1-enitol (6)

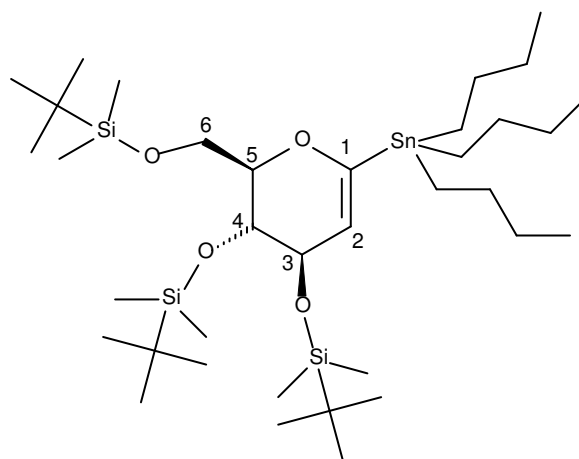
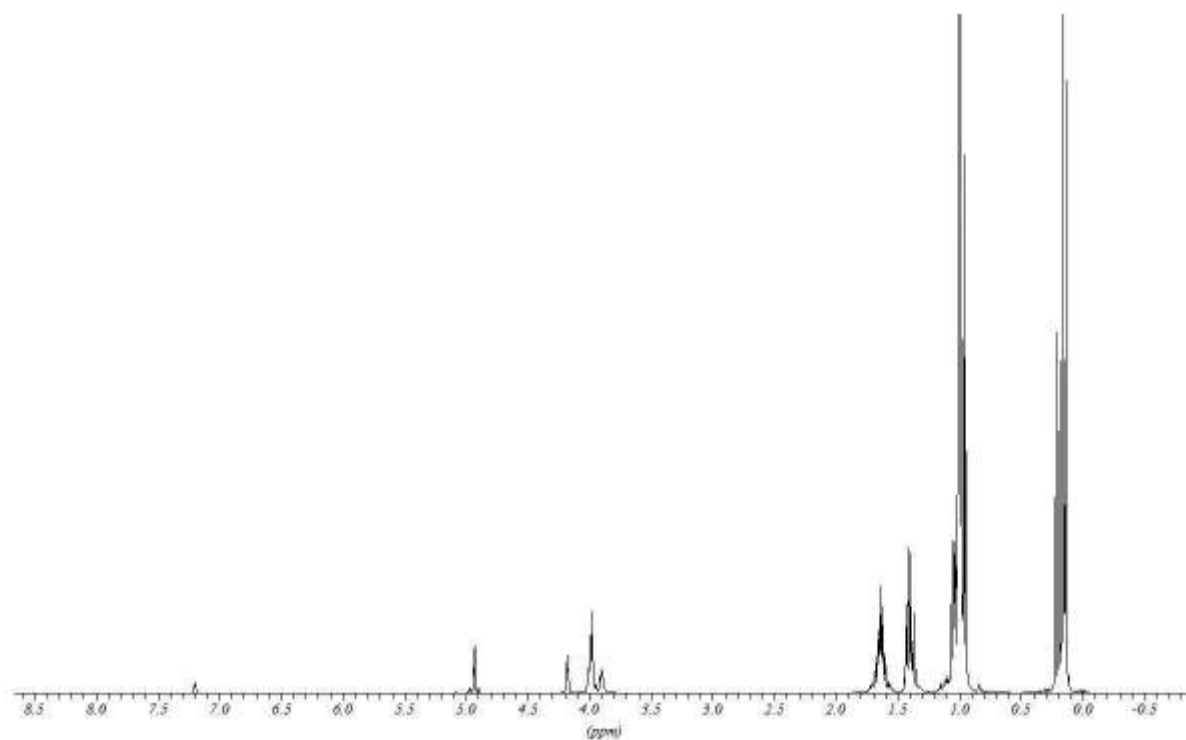
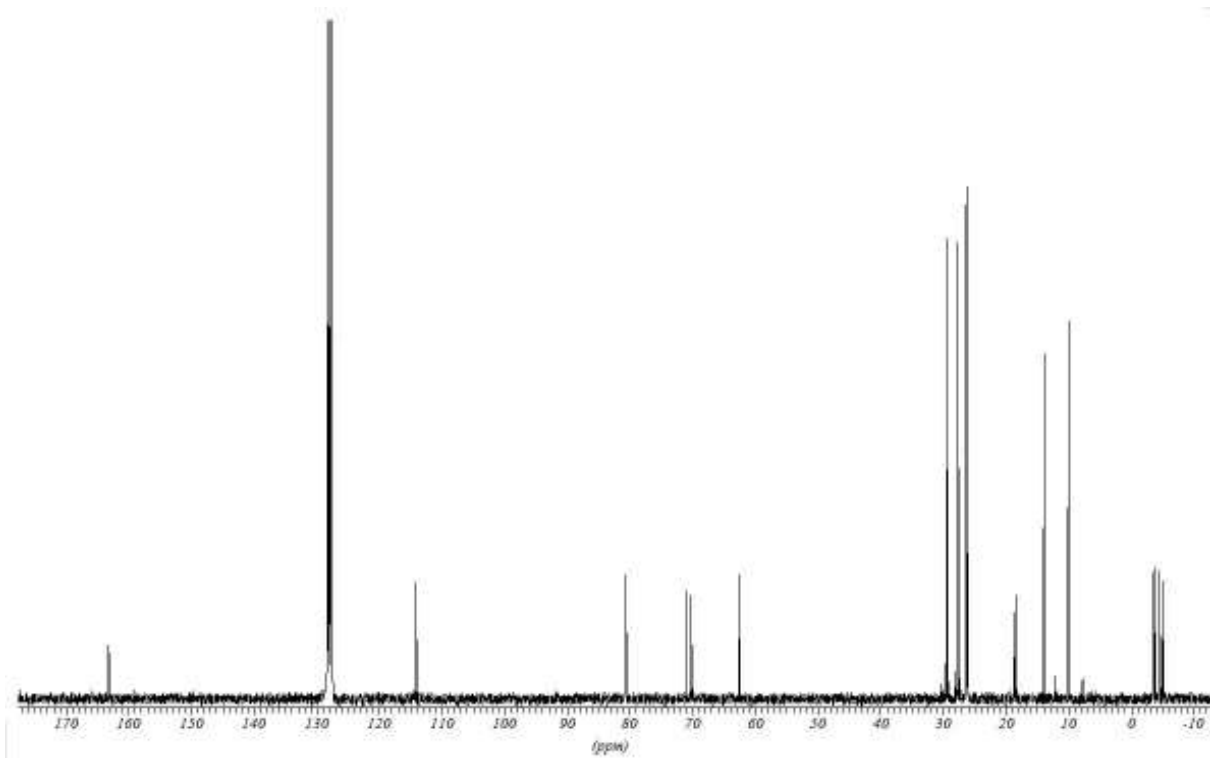
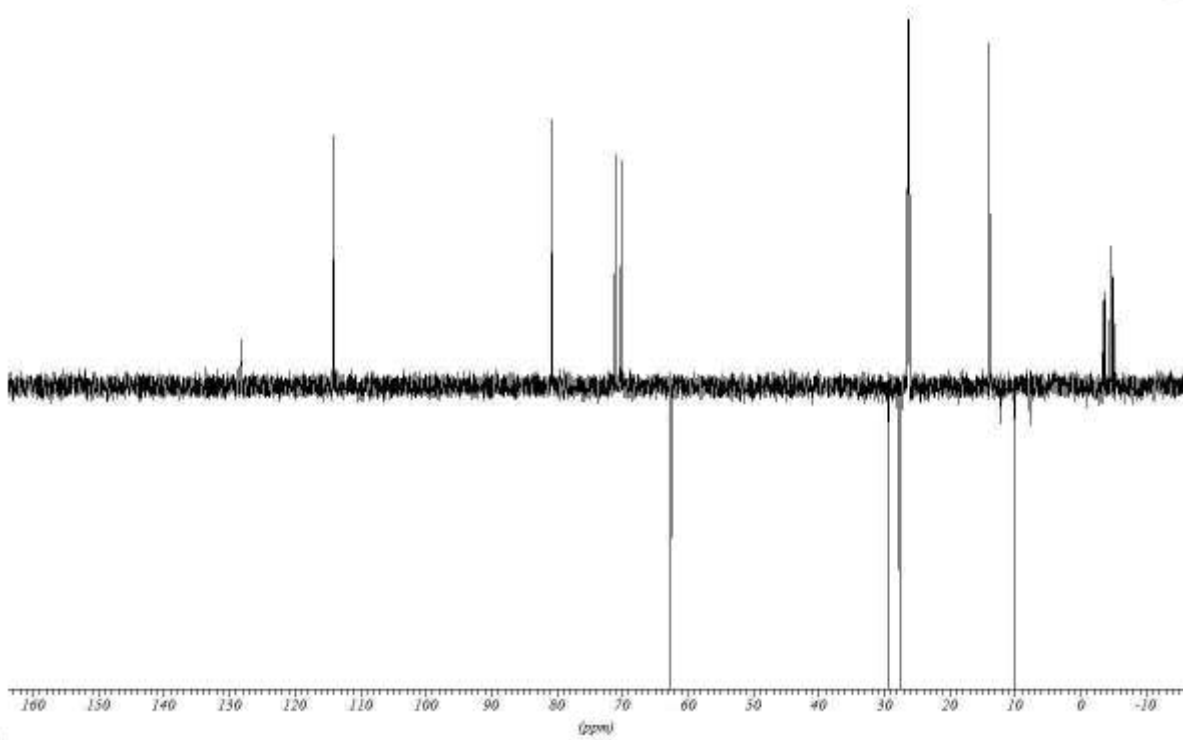


Abb. 7-1: Verbindung (6), NMR-Spektren

7.2.1.1 $^1\text{H-NMR}$, 400 MHz, C_6D_6



7.2.1.2 $^{13}\text{H-NMR}$, 75 MHz, C_6D_6 **7.2.1.3 DEPT 135, 75 MHz, C_6D_6** 

7.2.2 1,5-Anhydro-3,4,6-tri-O-tert.-butyldimethylsilyl-1-(tri-n-butyl)stannyl-2-desoxy-D-lyxo-hex-1-enitol (7)

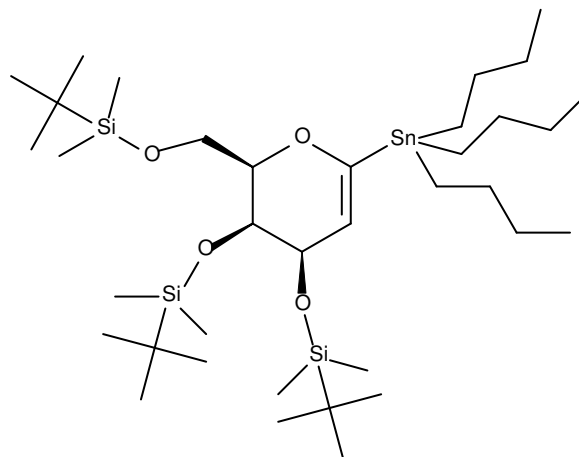
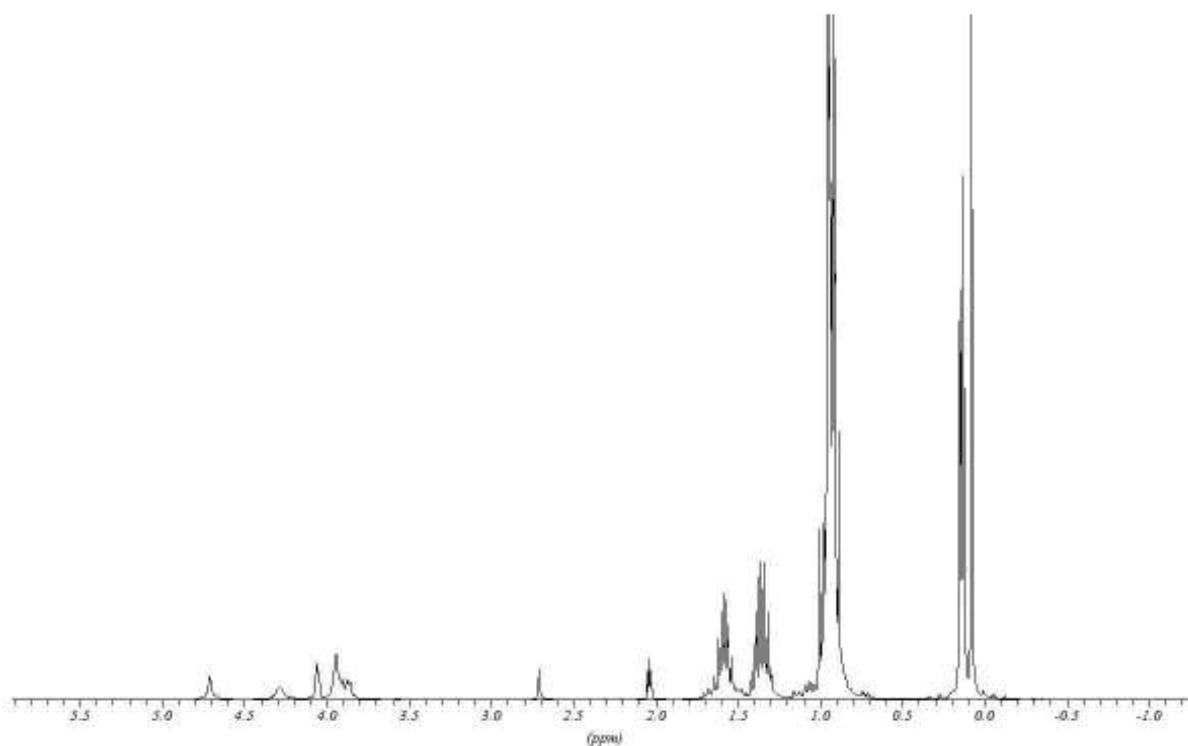
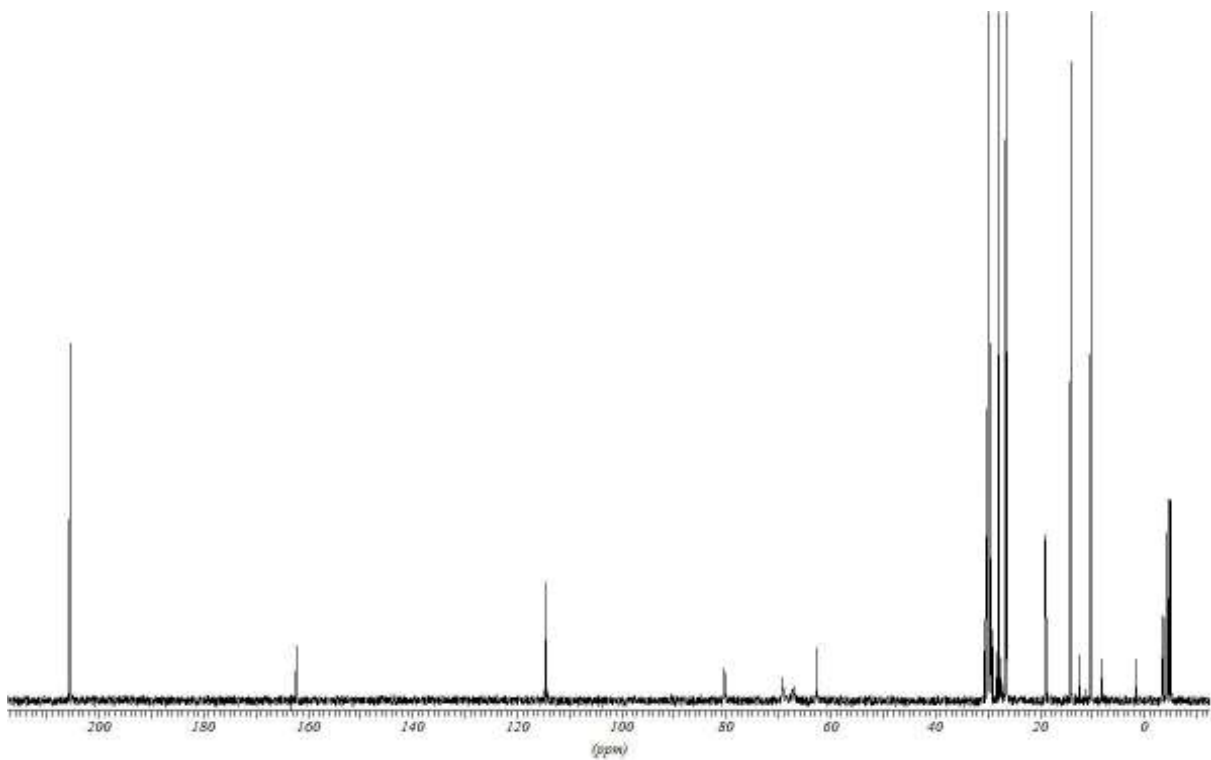
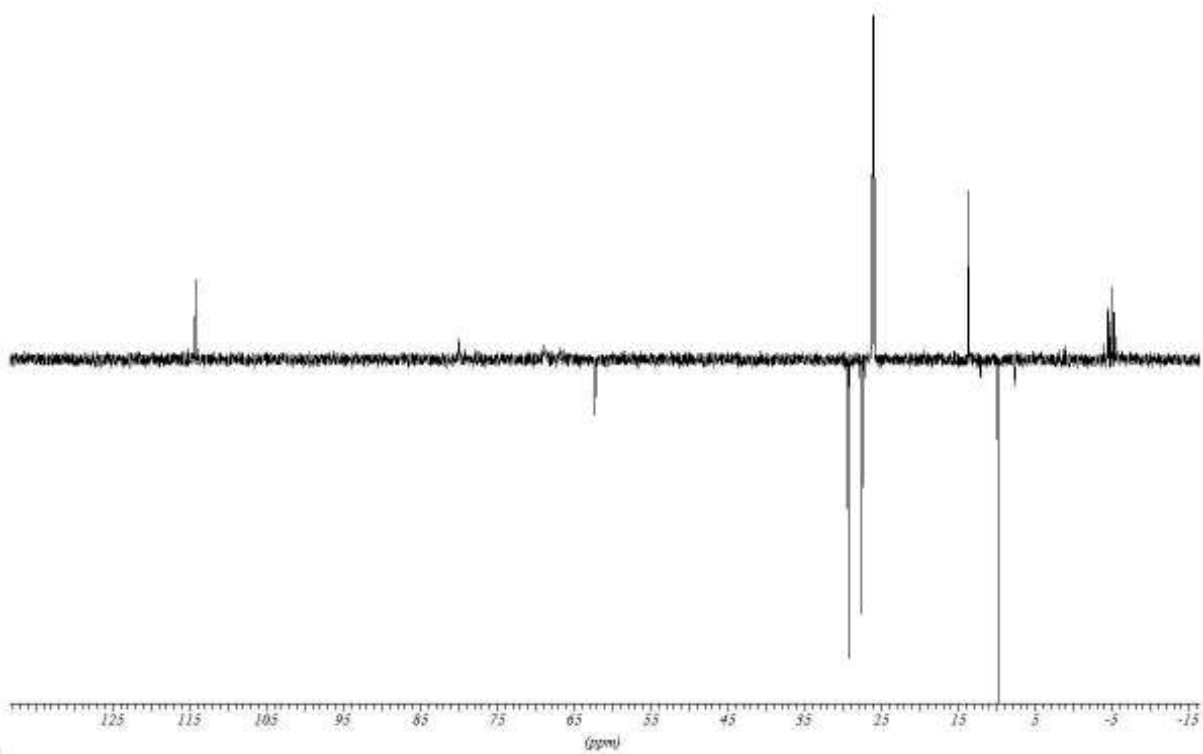


Abb. 7-2 Verbindung (7), NMR-Spektren

7.2.2.1 ¹H-NMR, 300 MHz, Aceton-D₆



7.2.2.2 ^{13}C -NMR, 75 MHz, Aceton- D_6 **7.2.2.3 DEPT 135, 75 MHz, Aceton- D_6** 

7.2.3 1,5-Anhydro-3,4,6-tri-O-tert.-butyldimethylsilyl-1-(tri-n-butyl)stannyl-2-desoxy-D-ribo-hex-1-enitol (8)

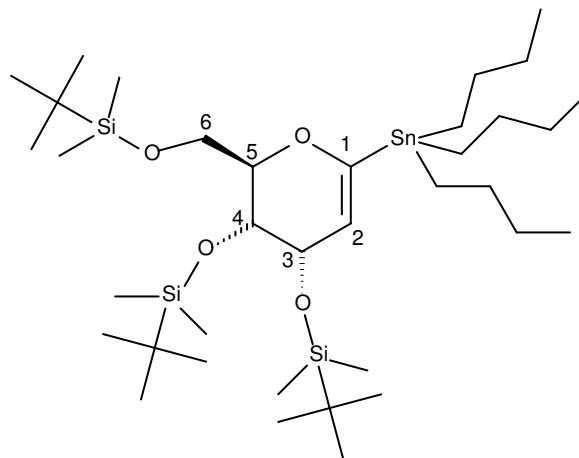
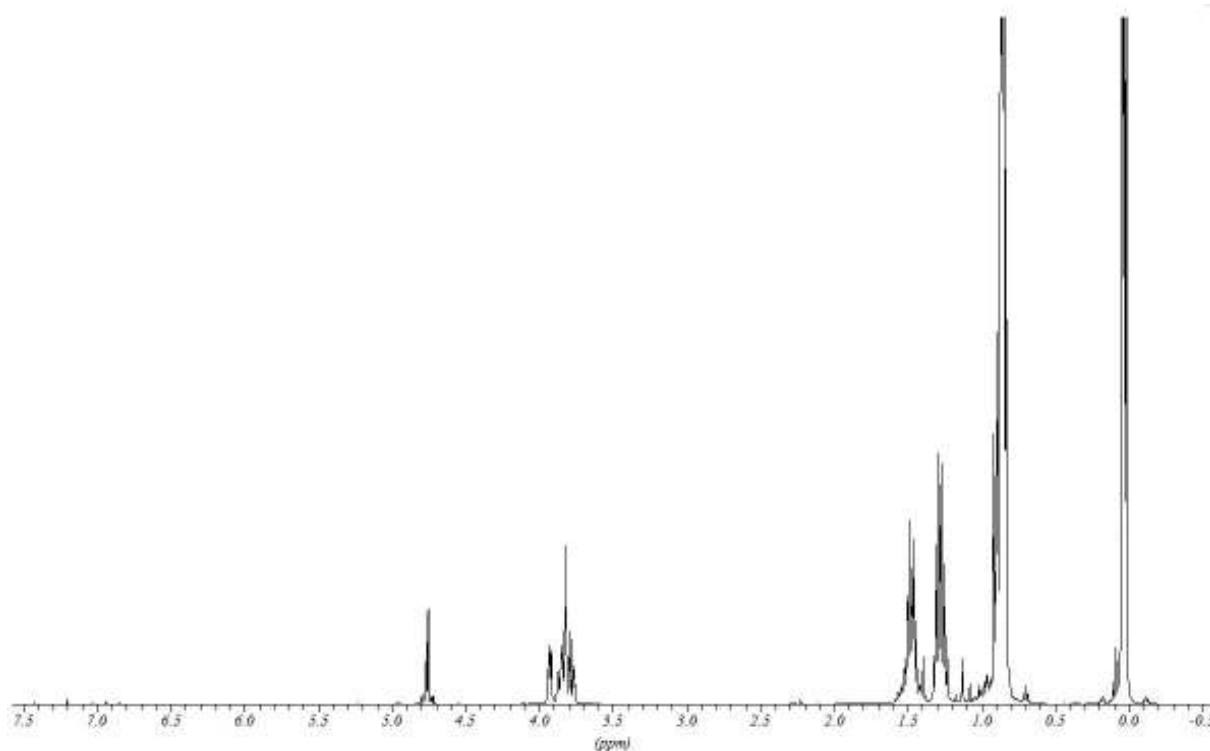
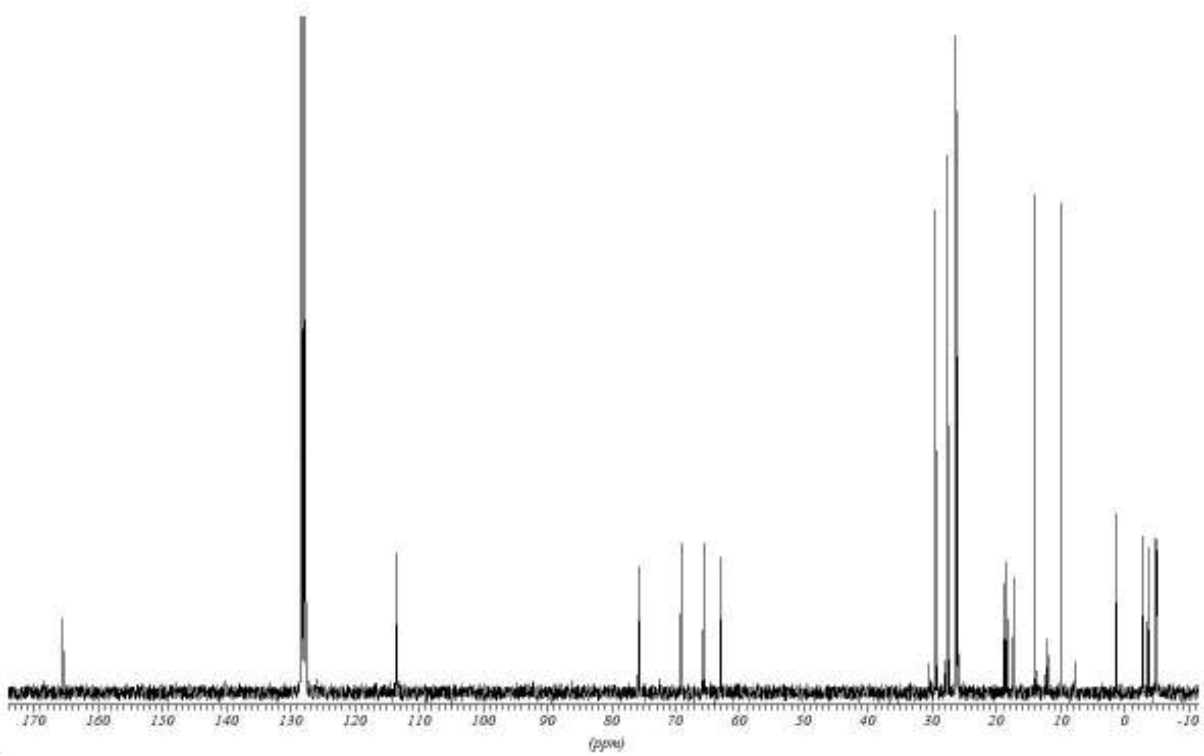
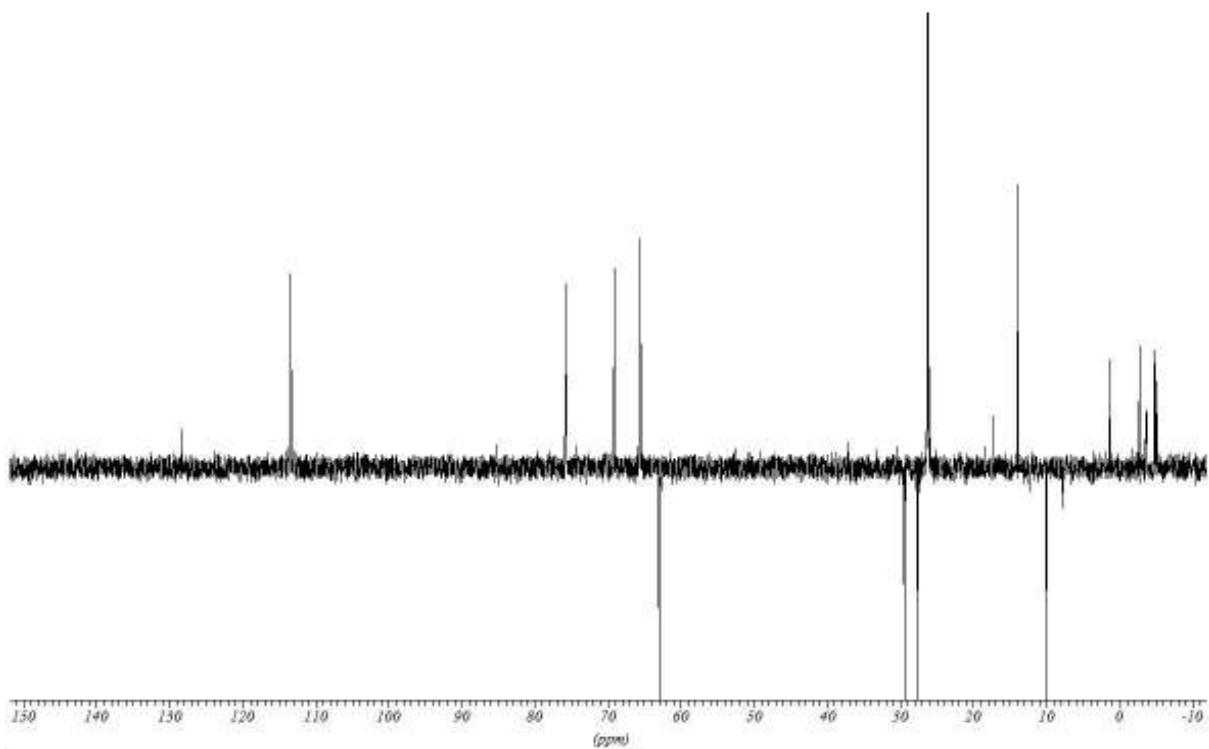


Abb. 7-3: Verbindung (8), NMR-Spektren

7.2.3.1 $^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, C_6D_6



7.2.3.2 ^{13}C -NMR, 75 MHz, C_6D_6 **7.2.3.3 DEPT 135, 75 MHz, C_6D_6** 

7.2.4 Pentacarbonyl(3,4,6-tri-O-(tert.-butyldimethylsilyl)-2-desoxy-D-glucosyliden)-chrom(0) (10)

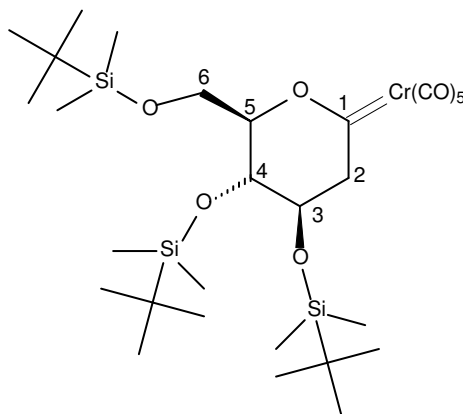
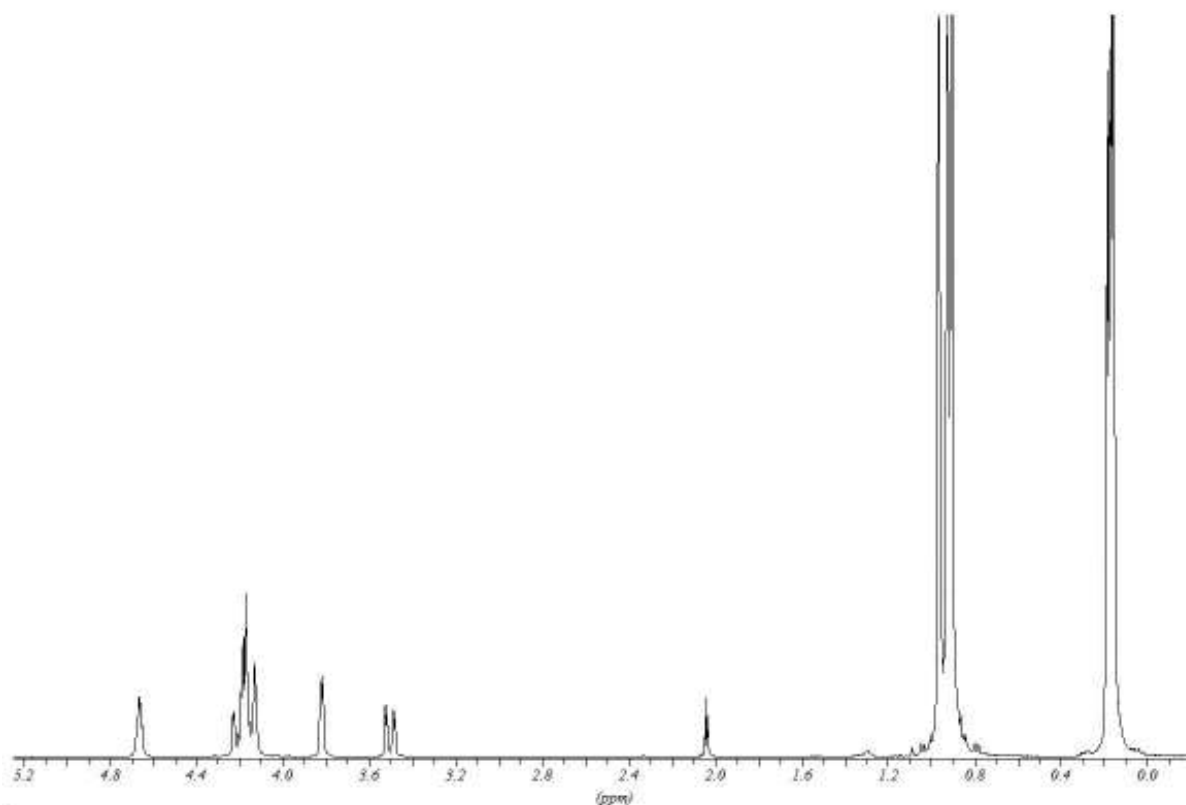
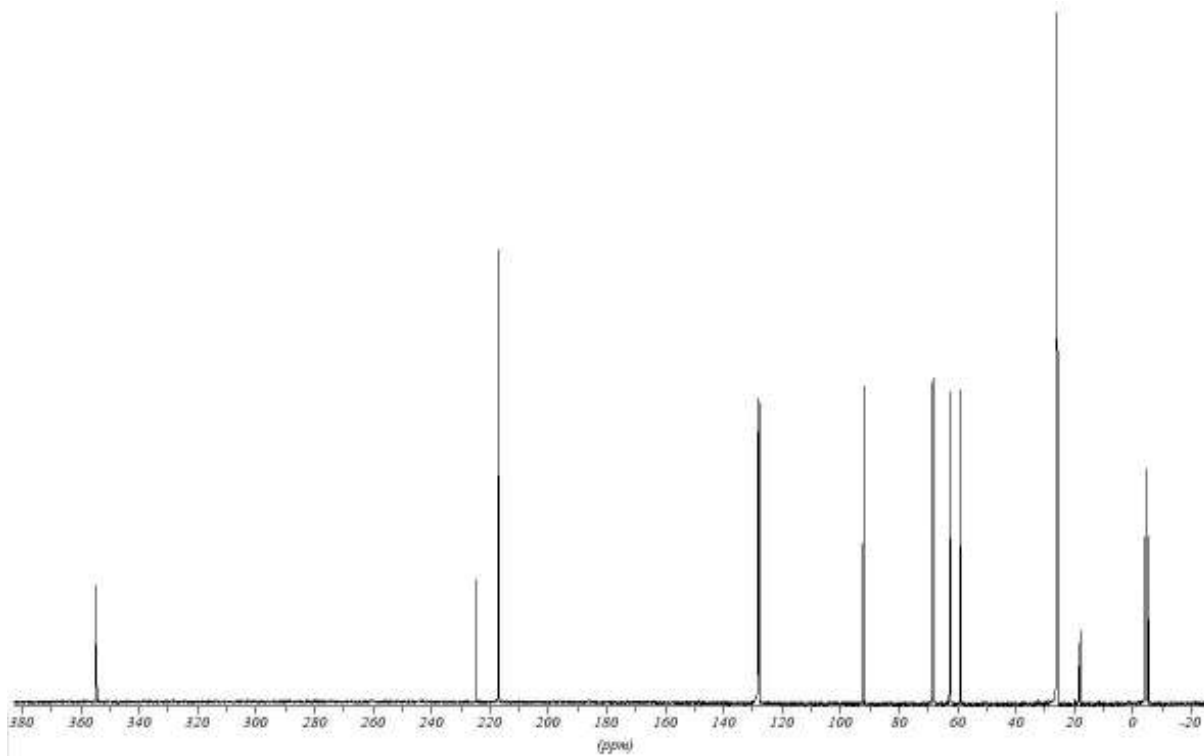
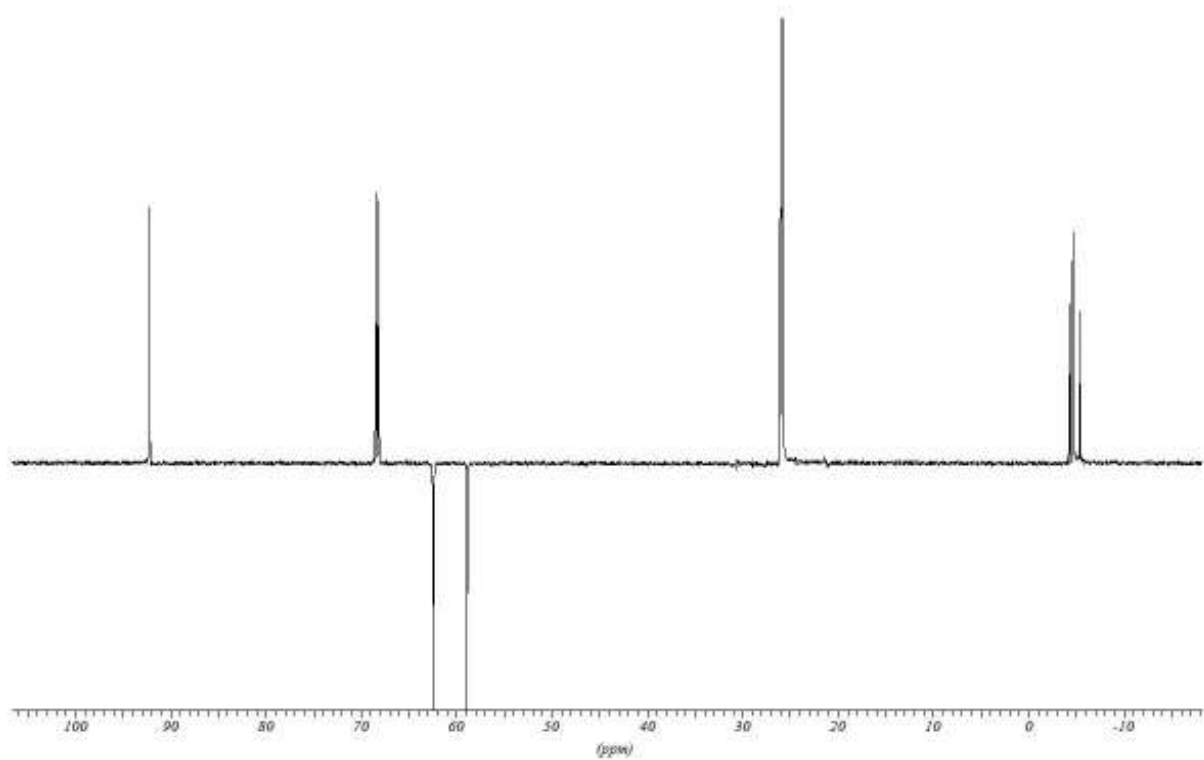


Abb. 7-4: Verbindung (10), NMR-Spektren

7.2.4.1 ¹H-NMR, 500 MHz, Aceton-D₆



7.2.4.2 ^{13}C -NMR, 125 MHz, C_6D_6 **7.2.4.3 DEPT 135, 125 MHz, C_6D_6** 

7.2.5 Pentacarbonyl(3,4,6-tri-O-(tert.-butyldimethylsilyl)-2-desoxy-D-galactosyliden)-chrom(0) (11)

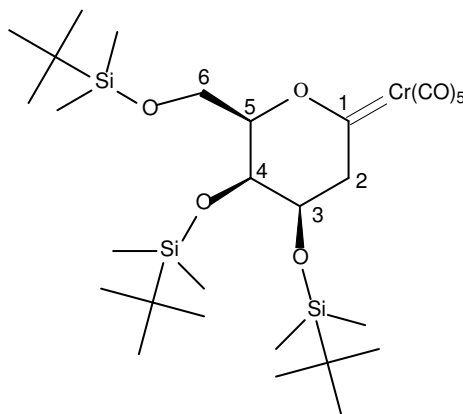
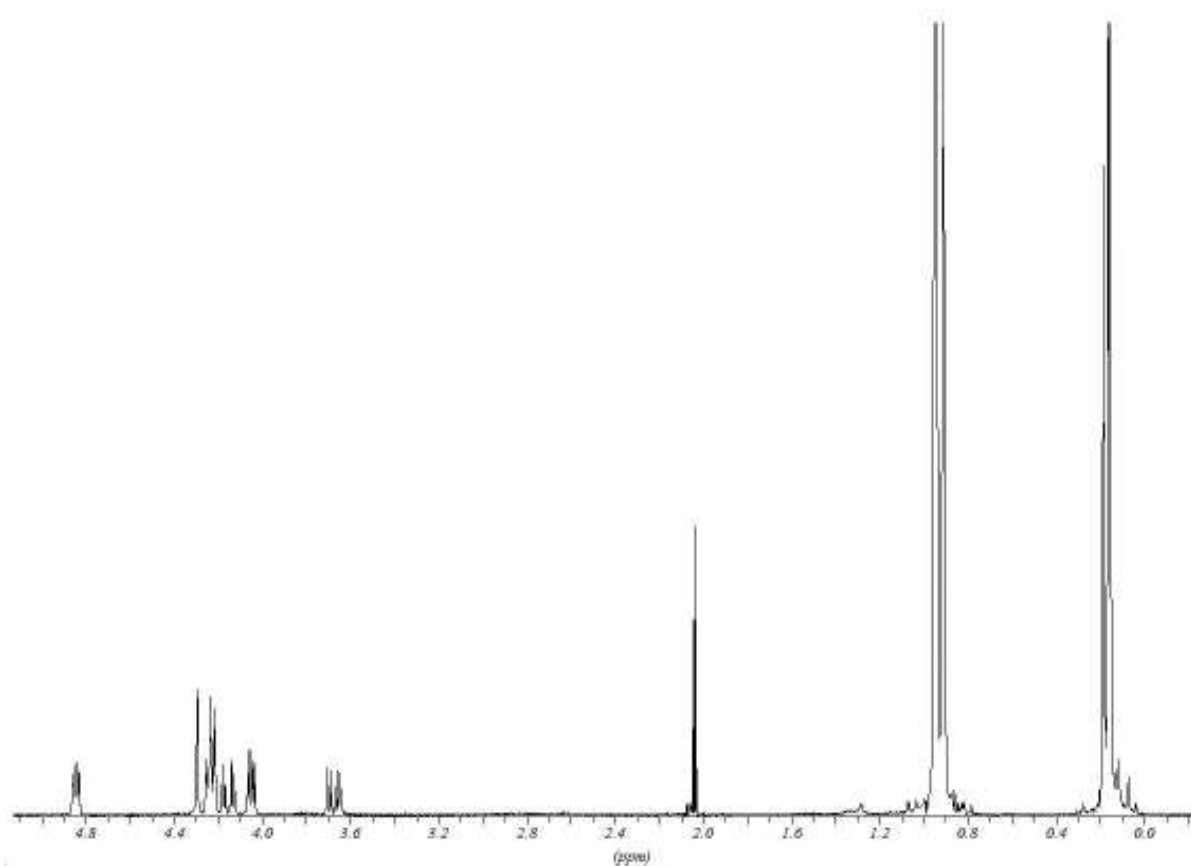
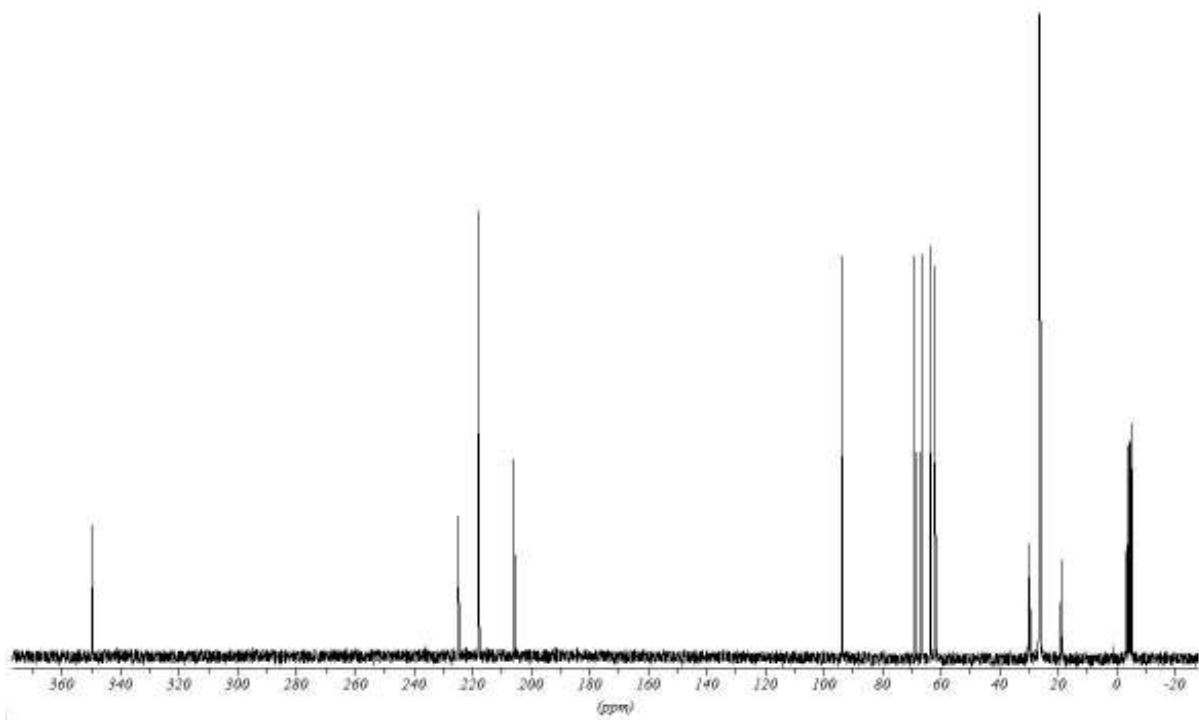
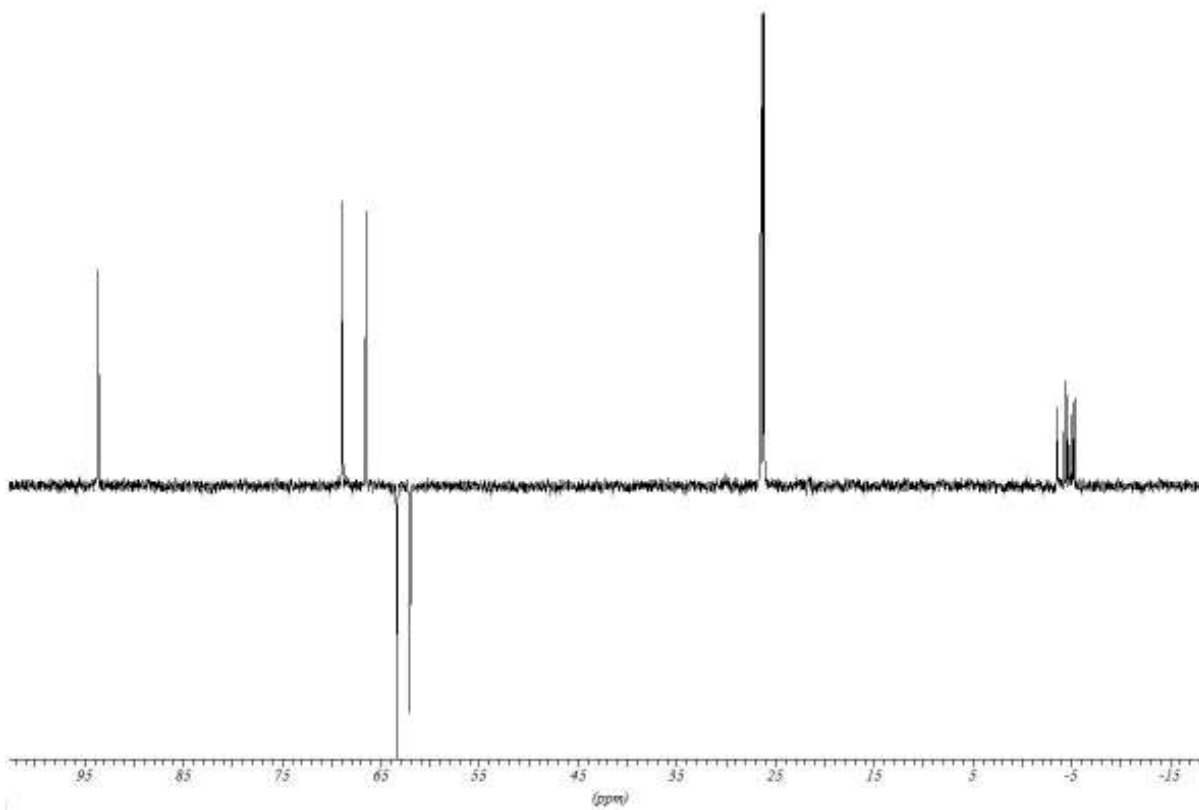


Abb. 7-5: Verbindung (11), NMR-Spektren

7.2.5.1 ¹H-NMR, 500 MHz, Aceton-D₆



7.2.5.2 ^{13}C -NMR, 125 MHz, Aceton- D_6 **7.2.5.3 DEPT 135, 125 MHz, Aceton- D_6** 

7.2.6 Pentacarbonyl(3,4,6-tri-O-(tert.-butyldimethylsilyl)-2-desoxy-D-allosyliden)-chrom(0) (12)

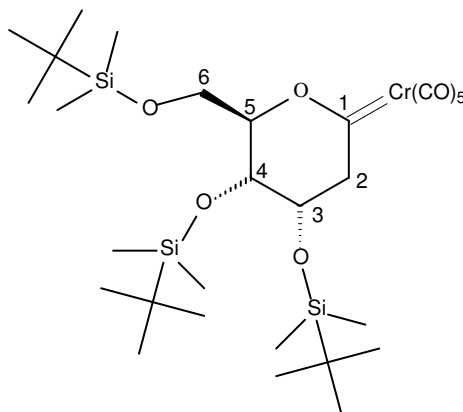
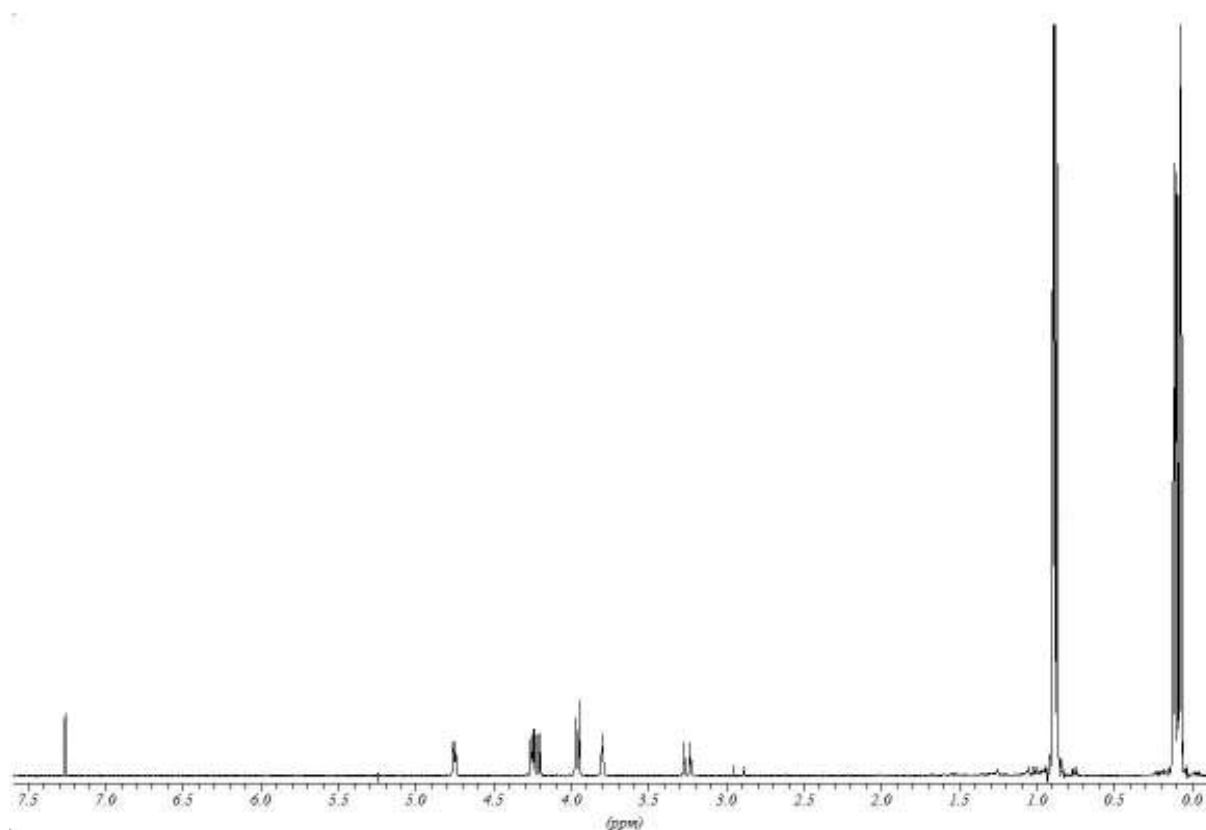
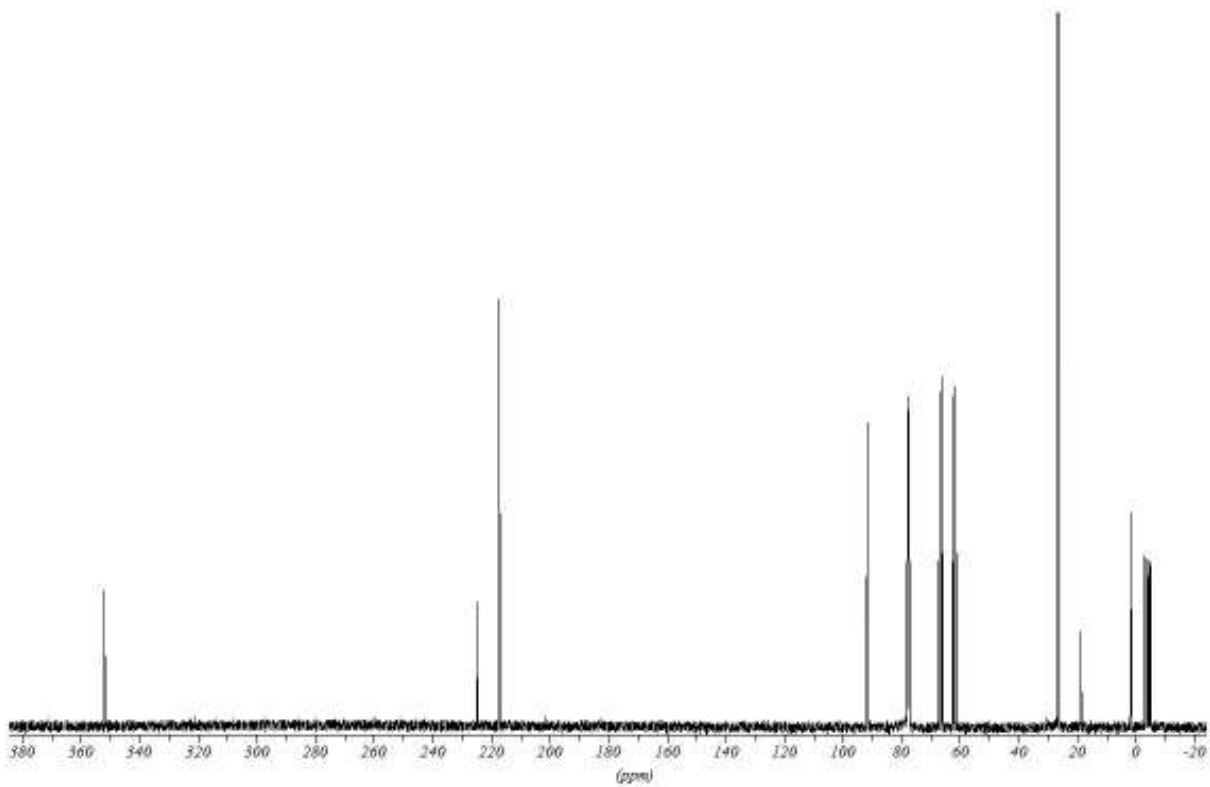
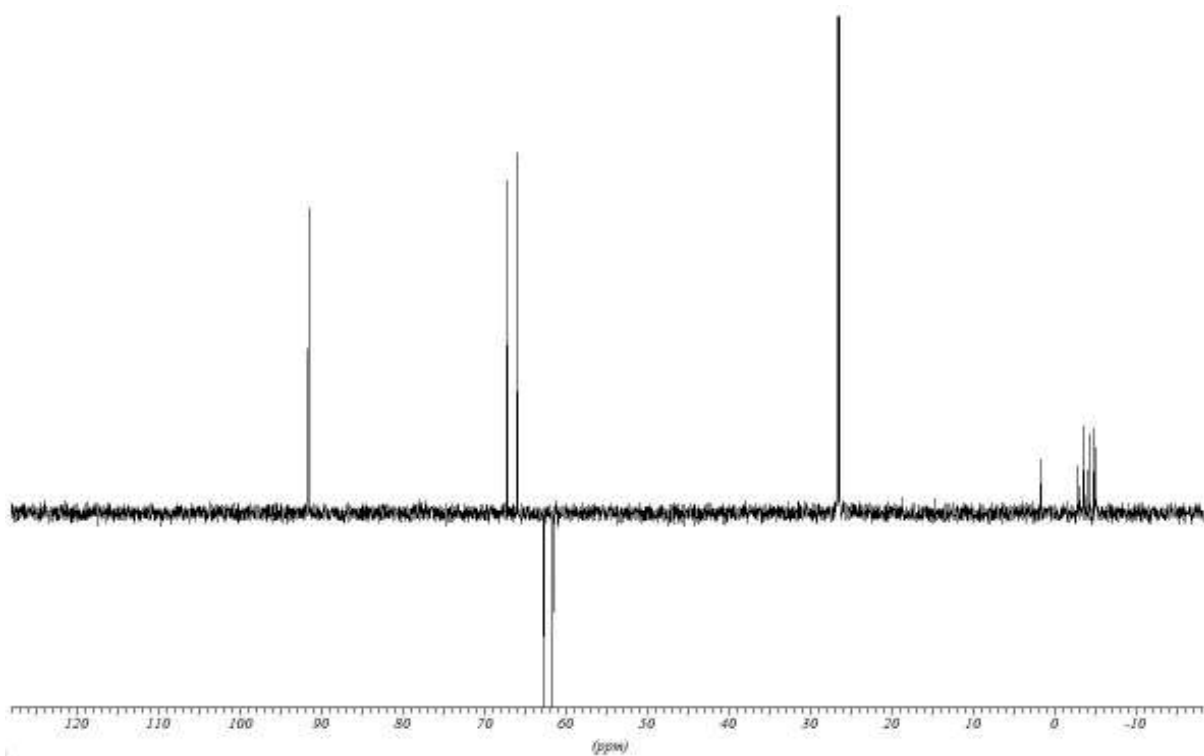


Abb. 7-6: Verbindung (12), NMR-Spektren

7.2.6.1 ¹H-NMR, 500 MHz, CDCl₃



7.2.6.2 ^{13}C -NMR, 125 MHz, CDCl_3 **7.2.6.3 DEPT 135, 125 MHz, CDCl_3** 

7.2.7 Pentacarbonyl[4,6-O-(tert.-butyldimethylsilyl)-2,3-dideoxy-D-erythro-hex-2-enopyranosyliden]chrom(0) (15)

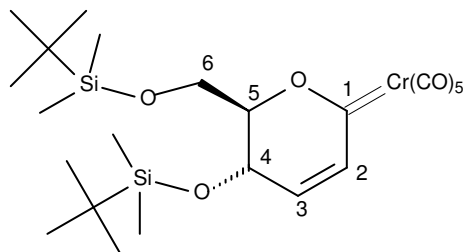
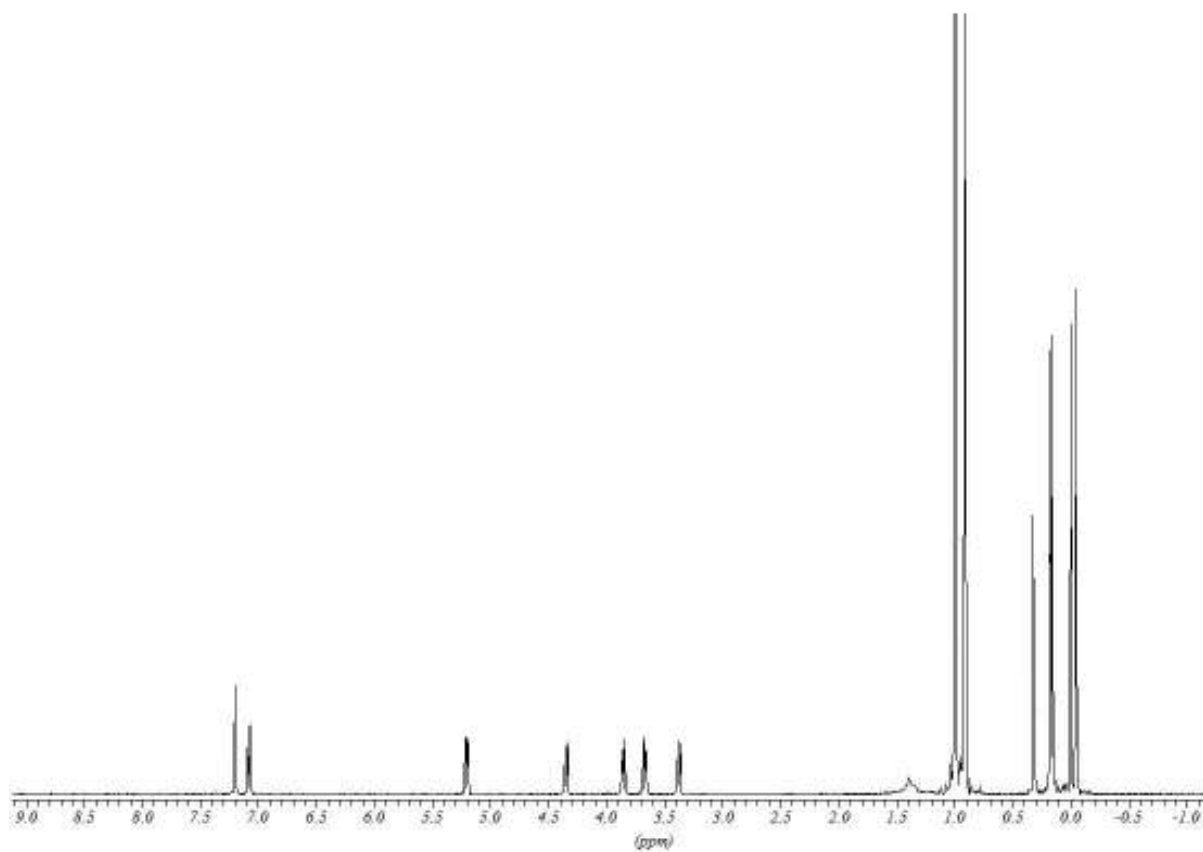
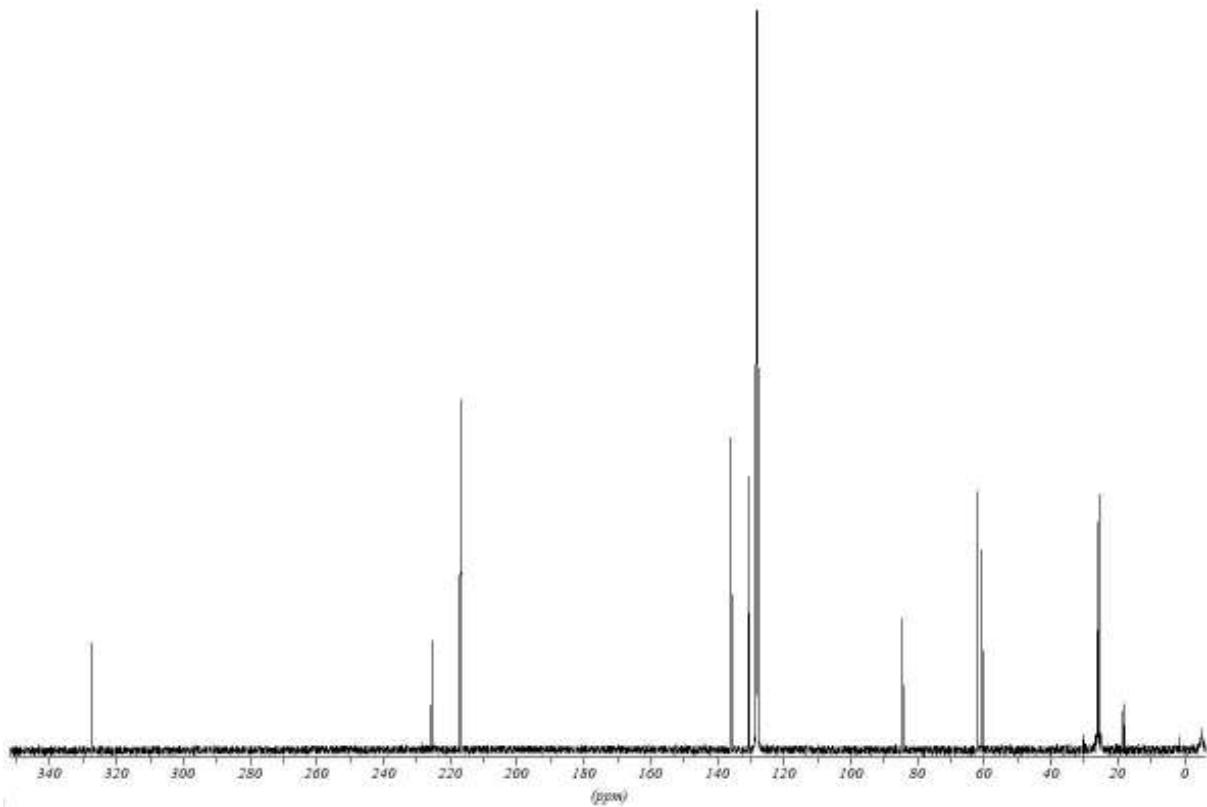
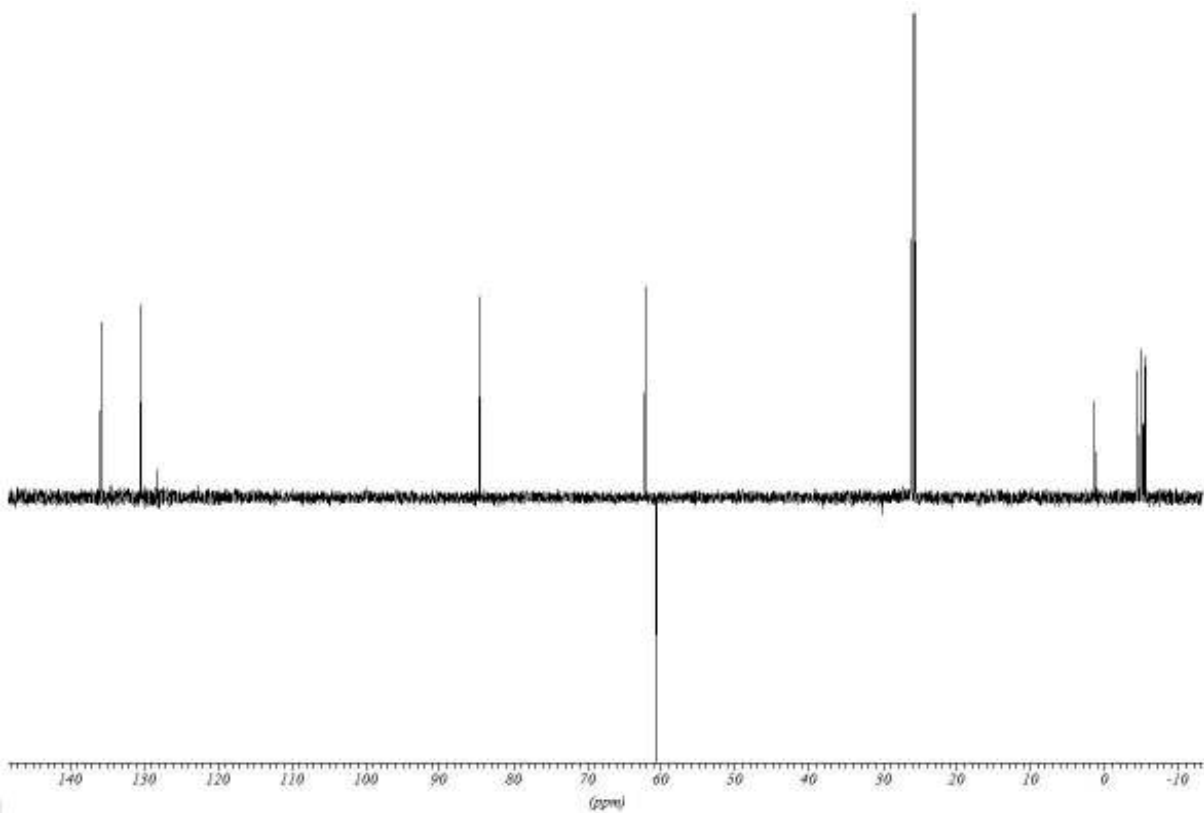


Abb. 7-7: Verbindung (15), NMR-Spektren

7.2.7.1 $^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, C_6D_6



7.2.7.2 ^{13}C -NMR, 125 MHz, C_6D_6 **7.2.7.3 DEPT 135, 125 MHz, C_6D_6** 

7.2.8 Pentacarbonyl(3,4,6-tri-O-(tert.-butyldimethylsilyl)-2-desoxy-2-methylen-D-glucopyranosyliden)chrom(0) (17)

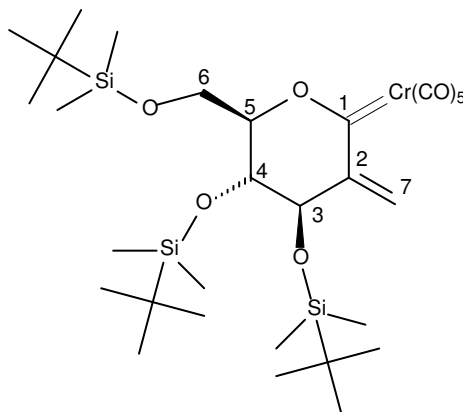
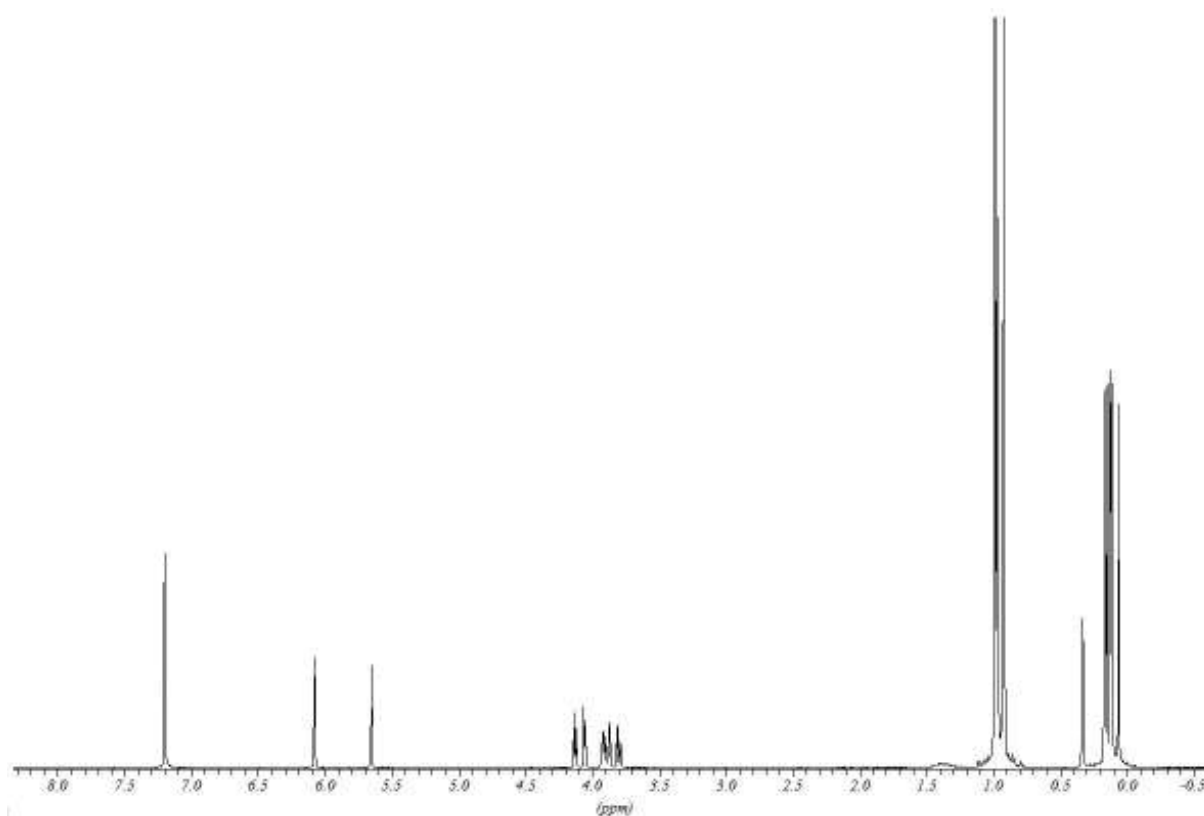
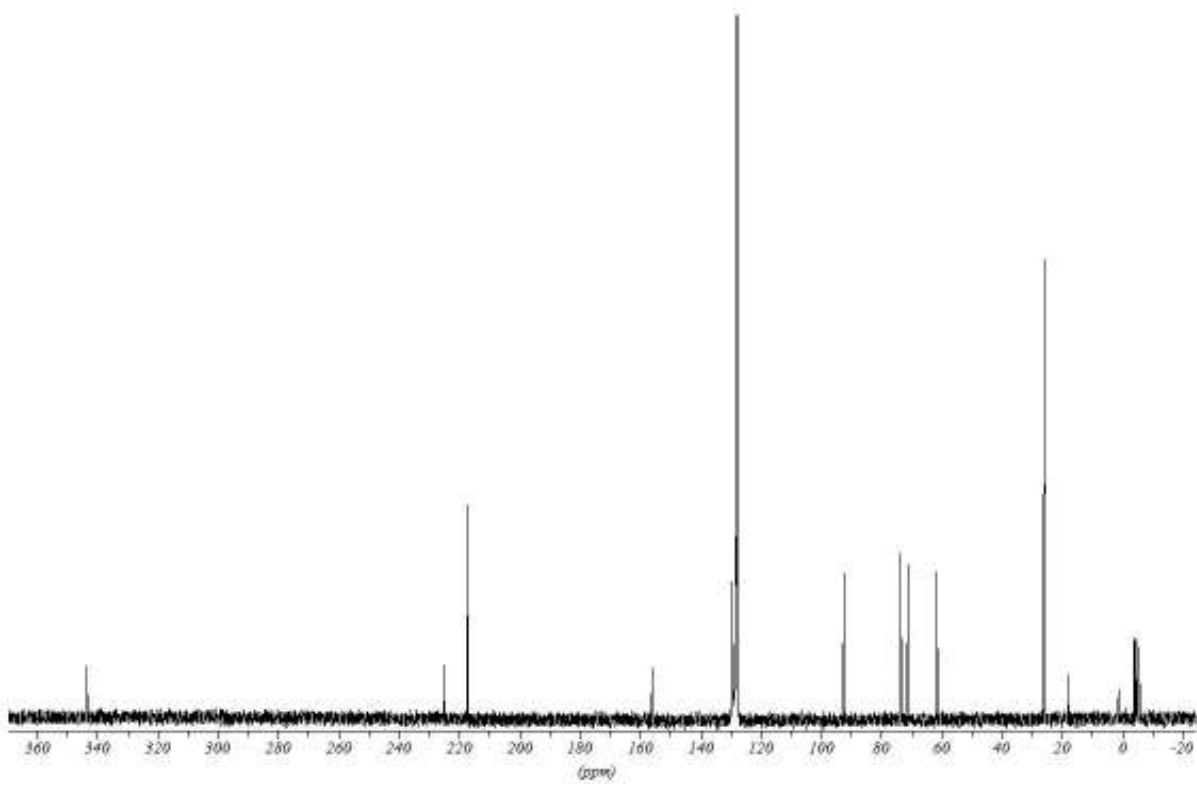
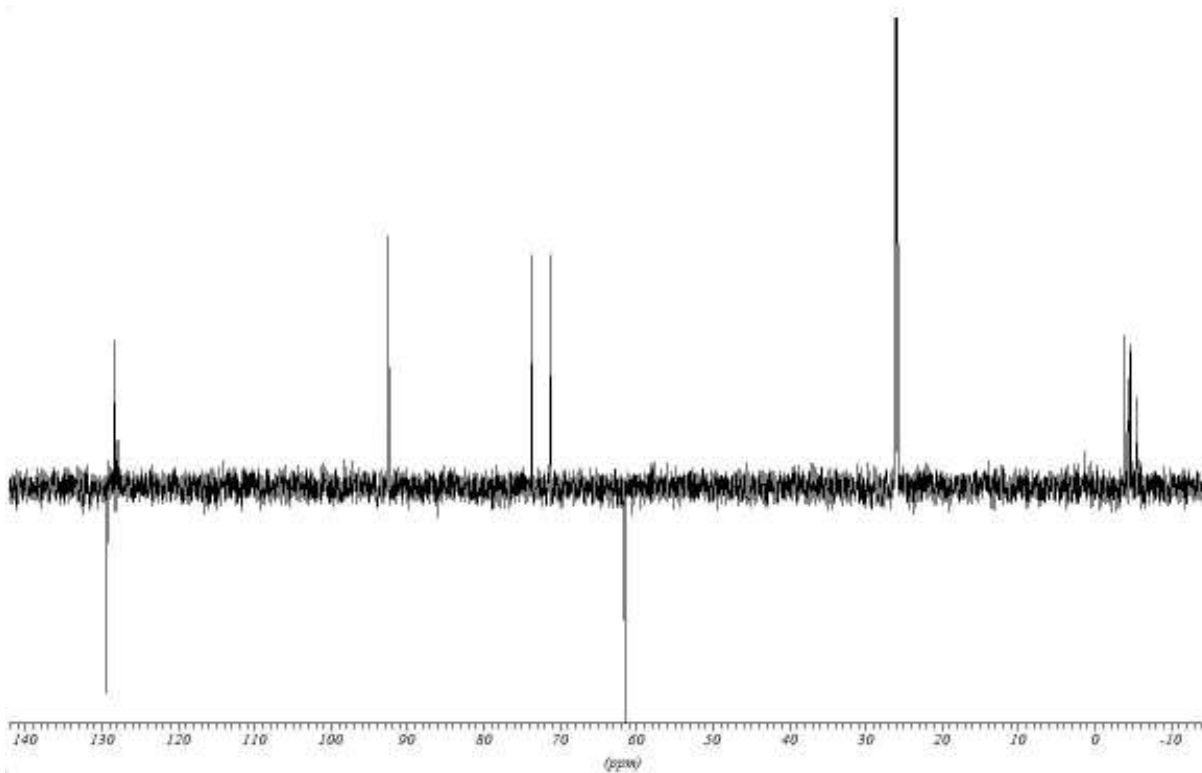


Abb. 7-8: Verbindung (17), NMR-Spektren

7.2.8.1 $^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, C_6D_6



7.2.8.2 ^{13}C -NMR, 125 MHz, C_6D_6 **7.2.8.3 DEPT 135, 125 MHz, C_6D_6** 

7.2.9 Pentacarbonyl(2-allyl-2-desoxy-3,4,6-tert.-butyldimethylsilyl-D-mannosyliden)chrom(0)(21a)

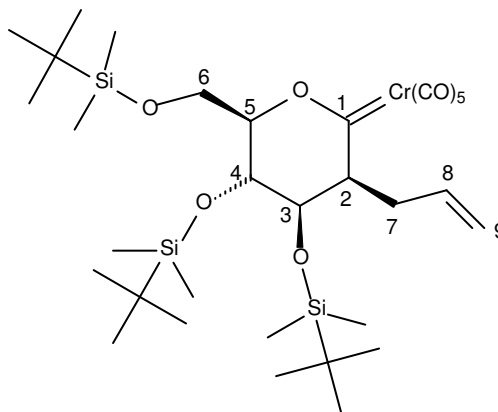
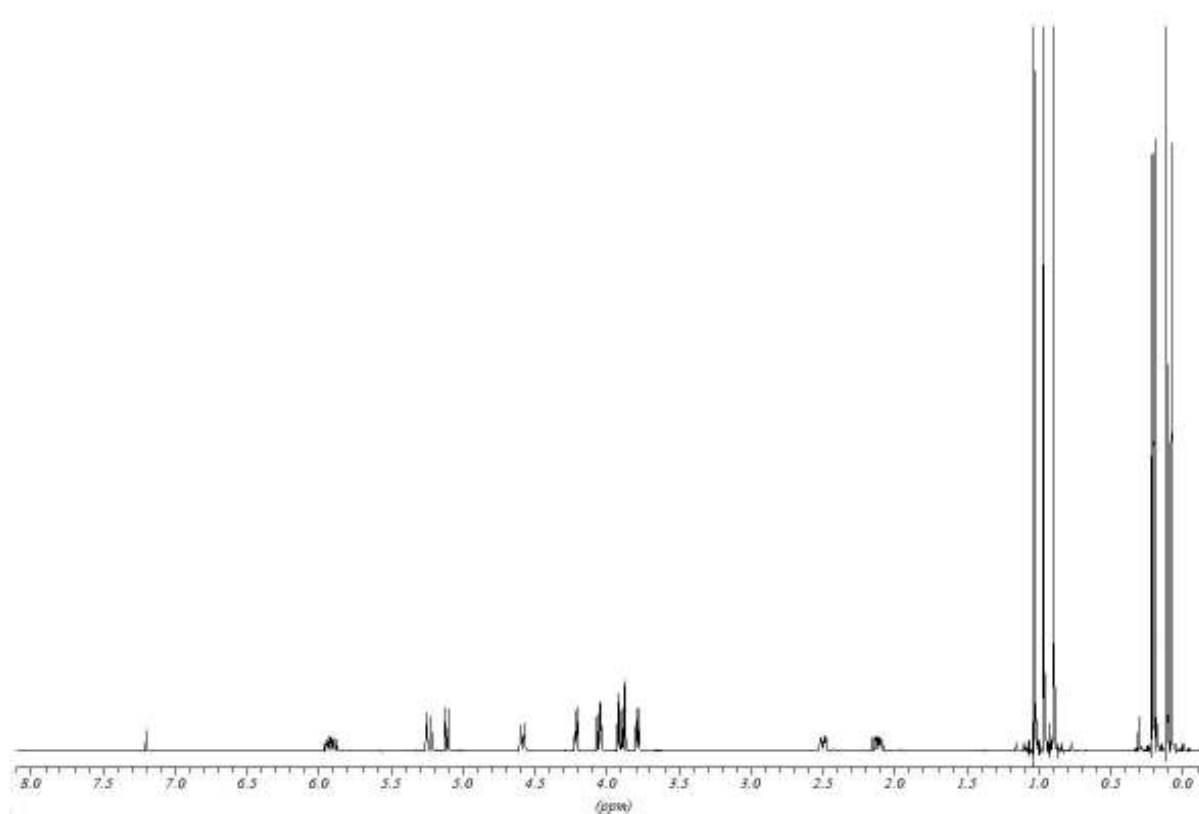
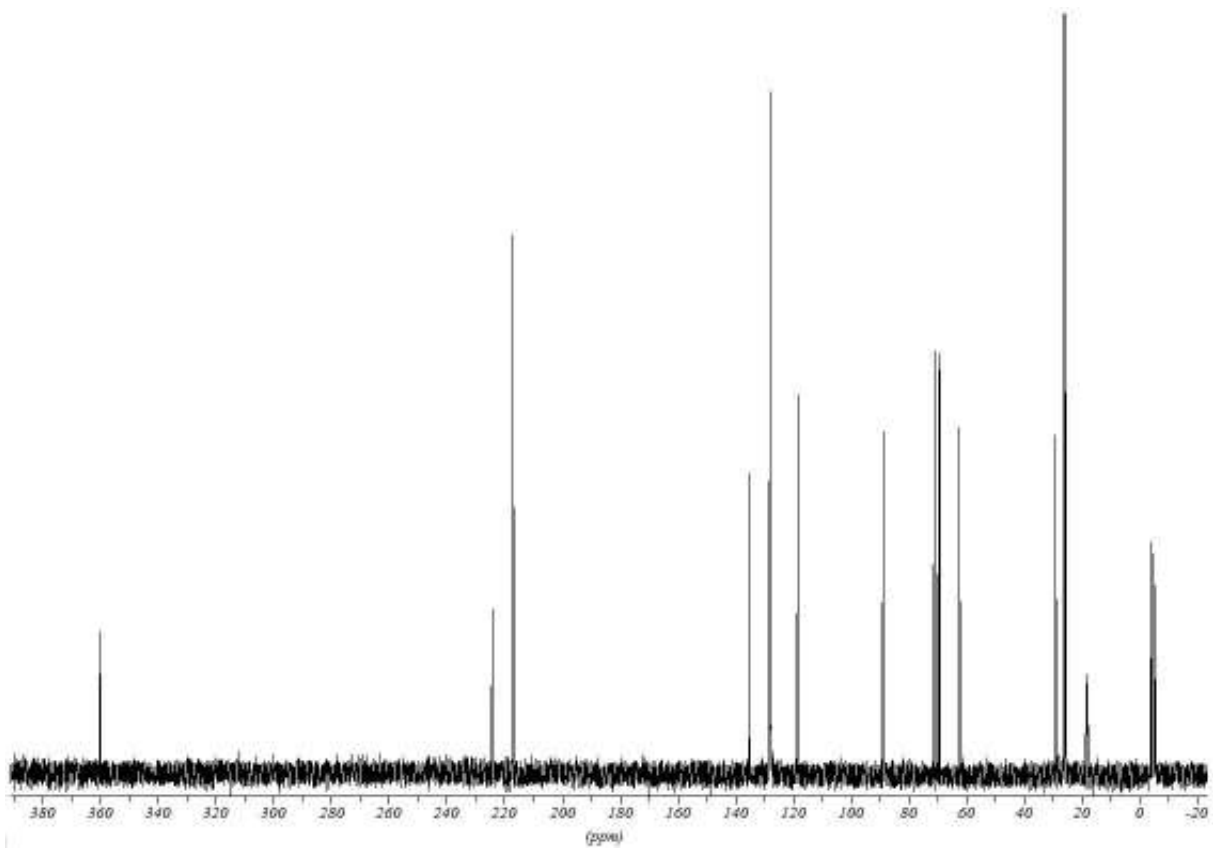
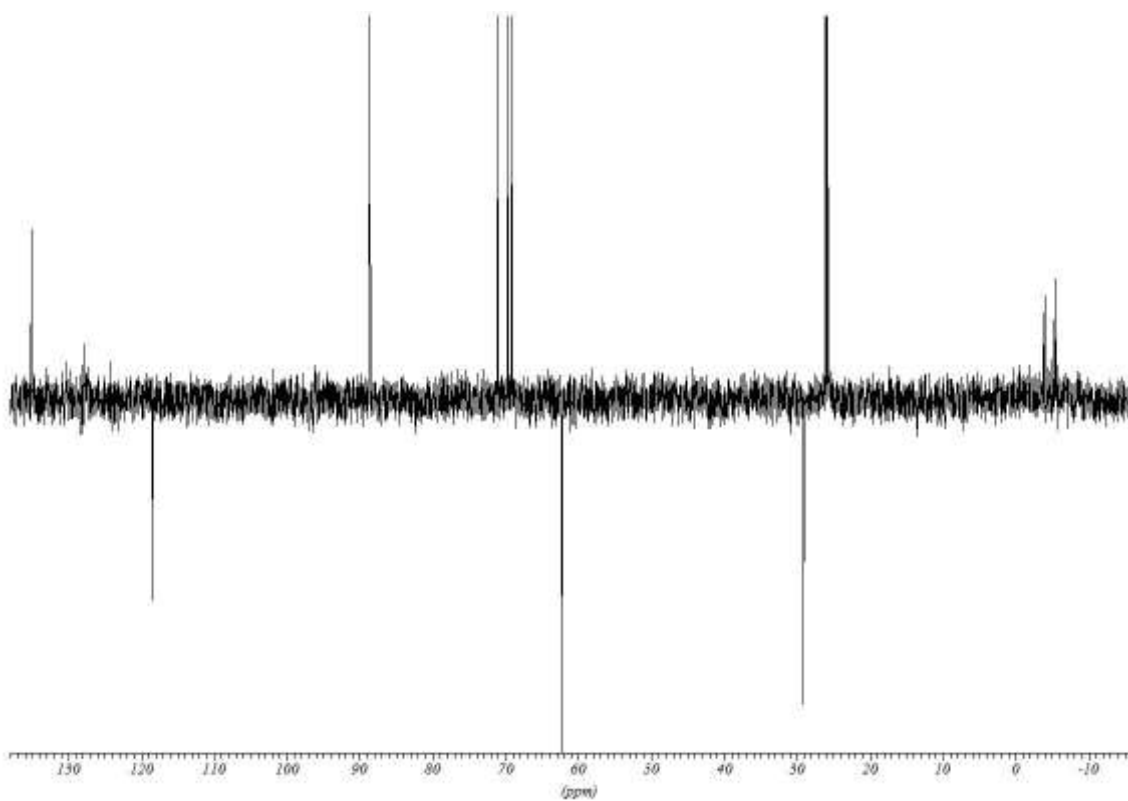


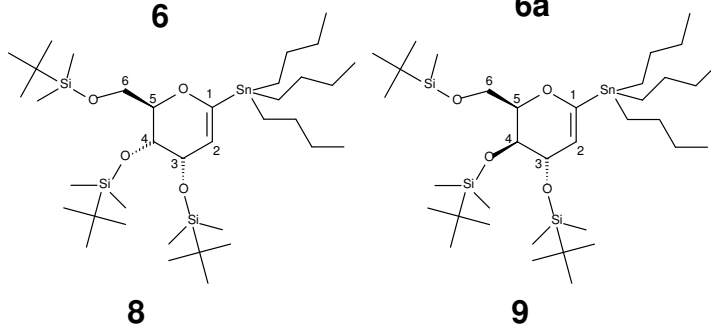
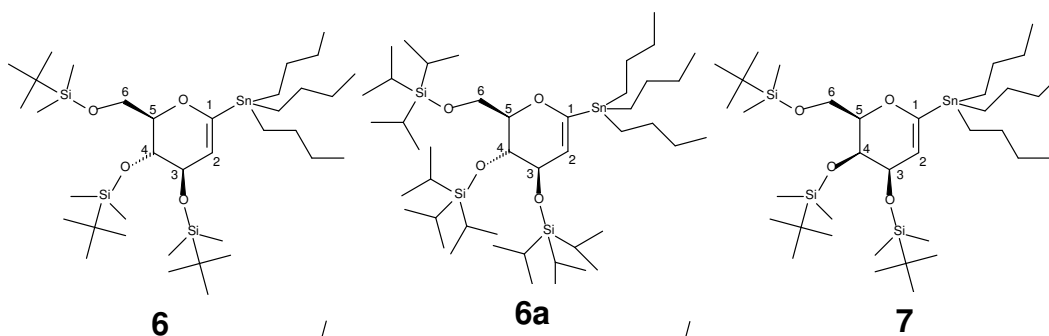
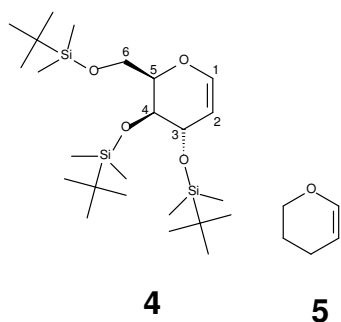
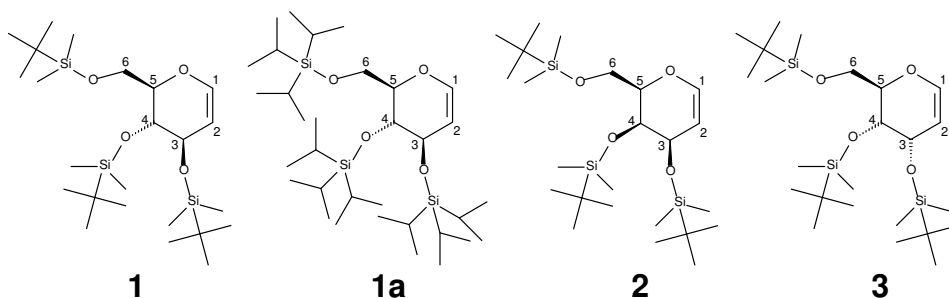
Abb. 7-9: Verbindung (21), NMR-Spektren

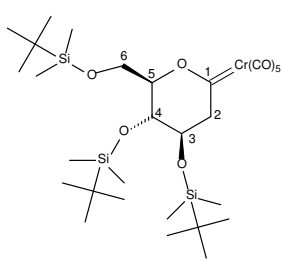
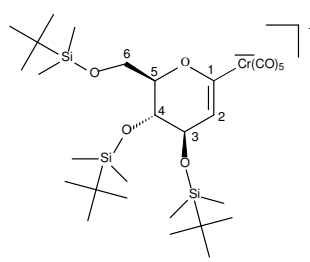
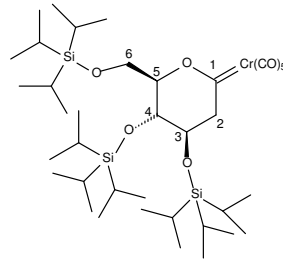
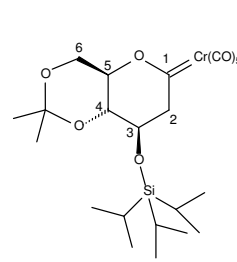
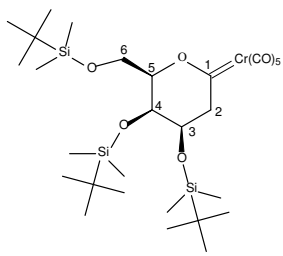
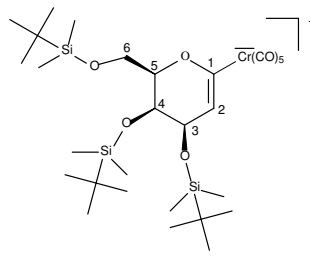
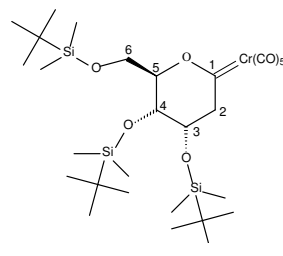
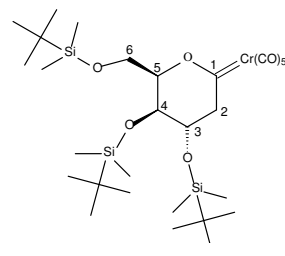
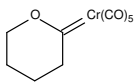
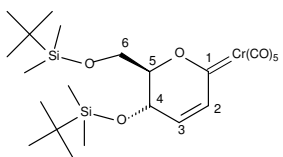
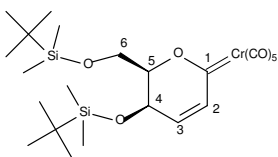
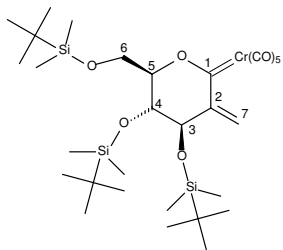
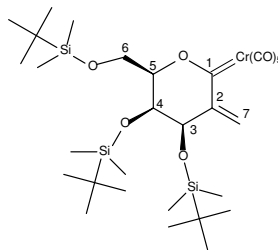
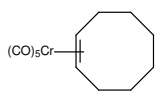
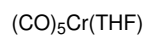
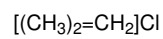
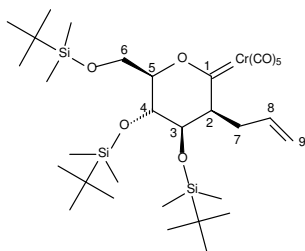
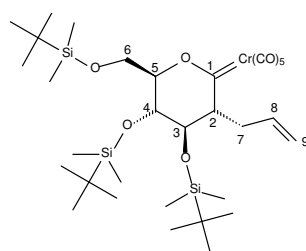
7.2.9.1 $^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, C_6D_6

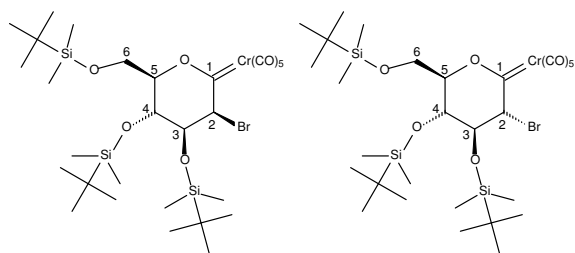
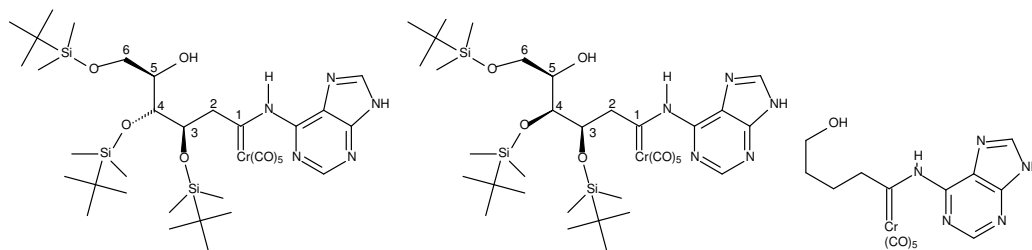
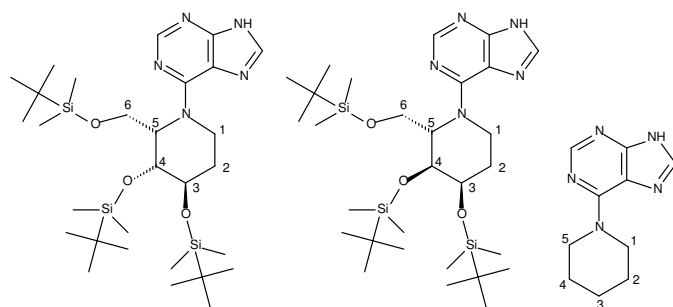
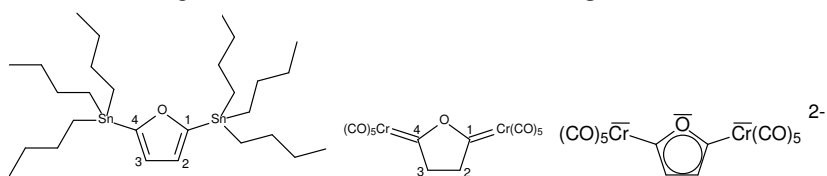
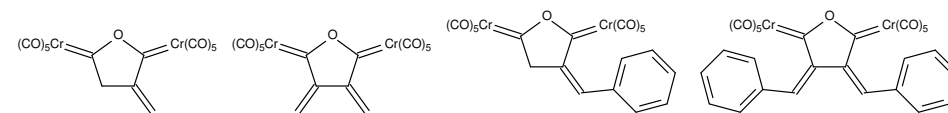


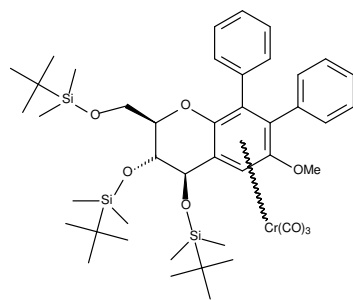
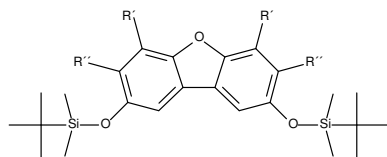
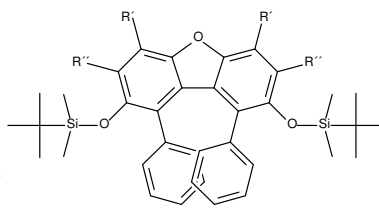
7.2.9.2 ^{13}C -NMR, 125 MHz, C_6D_6 **7.2.9.3 DEPT 135, 125 MHz, C_6D_6** 

7.3 Verzeichnis der nummerierten Verbindungen



**10****10a****10b****10c****11****11a****12****13****14****15****16****17****18****19****19a****20****21a****21b**

**22a****22b****23****24****25****26****27****28****29****30****30a****31****32****33****34**

**35****36****37**

7.4 Liste der verwendeten Abkürzungen

Abkürzung	Erklärung
δ	chemische Verschiebung
ν	Valenzschwingung, Frequenz
a, ax	axial (als Index)
Abb.	Abbildung
abs.	absolut
amu	atomic mass unit
Bu	Butyl
Bu ₃ SnCl	Tributylzinnchlorid
bzw.	beziehungsweise
CCl ₄	Tetrachlorkohlenstoff
CH ₂ Cl ₂	Dichlormethan / Methylenchlorid
CH ₃ CN	Acetonitril
COSY	Correlation Spectroscopy
CSA	Camphersulfonsäure
CyH	Cyclohexan
d	Tag(e)
d.h.	das heißt
DC	Dünnschichtchromatographie
dest.	destilliert
DMF	Dimethylformamid
e, eq	äquatorial (als Index)
EI-MS	Elektronenstoßionisations-Massenspektrometrie
eq.	Äquivalent
Et ₂ O	Diethylether
EtOAc	Ethylacetat
g	Gramm
h	Stunde(n)
HR-MS	höchauflösende Massenspektrometrie
Hz	Hertz

IR	Infrarot
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazan; Kalium- <i>N,N'</i> (bis-trimethylsilyl)amid
KTMP	Kalium-2,2',6,6'-tetramethylpiperidid
LiHMDS	Lithiumhexametyldisilazan
LiTMP	Lithium-2,2',6,6'-tetramethylpiperidid
M	Molarität
M ⁺	Molekülion
MeOH	Methanol
mg	Milligramm
MgSO ₄	Magnesiumsulfat
MHz	Megahertz
min.	Minute(n)
mmol	Millimol
NaHMDS	Natriumhexamethyldisilazan; Natrium- <i>N,N'</i> (bis-trimethylsilyl)amid
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NMR	Kernmagnetische Resonanz
PE	Petrohether 40/60
PG	Schutzgruppe
ppm	parts per million
R _f	Retentionsfaktor
TBDMS	<i>tert.</i> -Butyldimethylsilyl
TBDMSOTf	<i>tert.</i> -Butyldimethylsilyltriflat
TF	Trifluormethansulfonyl
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl
TIPSOTf	Triisopropylsilyltriflat
TMEDA	Tetramethylthyldiamin
VAE	vinylger anomerer Effekt

Tab. 7-1: Liste der verwendeten Abkürzungen

7.5 Publikationsliste

7.5.1 Posterbeiträge

K. H. Dötz, C. Jäkel, F. Otto, M. Werner
"Organotransition Metal Modified Sugars"

10. - 11 Oktober 2005

9. International SFB-Symposium (SFB 380):
"Asymmetric Synthesis with Chemical and Biological Methods"
Aachen (Deutschland)

Organotransition Metal Modified Sugars

K. H. Dötz, C. Jäkel, F. Otto, M. Werner
Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Strasse 9, 53115 Bonn

Introduction
The most recent information readily available in contemporary carbohydrate chemistry is available in a comprehensive review by J. E. McGrath and J. E. McGrath in the *Journal of Carbohydrate Chemistry* (2004, 23, 1-18). In the field of organotransition metal modified sugars, the most recent information is available in the review by C. Jäkel and K. H. Dötz in the *Journal of Carbohydrate Chemistry* (2004, 23, 199-218).

Metallation of the anomeric center of glycals
The reaction of a glycal with a carbene complex of a transition metal (M) leads to the formation of a carbene complexed glycal. The carbene complexed glycal is a reactive intermediate which can be used for the synthesis of various products. The reaction of a glycal with a carbene complex of a transition metal (M) leads to the formation of a carbene complexed glycal. The reaction of a glycal with a carbene complex of a transition metal (M) leads to the formation of a carbene complexed glycal.

Diastereoselective C-2 functionalisation of glycal-derived carbene complexes
The reaction of a glycal with a carbene complex of a transition metal (M) leads to the formation of a carbene complexed glycal. The reaction of a glycal with a carbene complex of a transition metal (M) leads to the formation of a carbene complexed glycal.

entry	R ¹	R ²	product	yield (%)
1	H	H	1	74
2	CH ₃	H	2	68
3	CH ₃	CH ₃	3	74
4	CH ₃	CH ₃	4	74
5	CH ₃	CH ₃	5	74

C-1-enol ether anomalous carbene complexes
The reaction of a glycal with a carbene complex of a transition metal (M) leads to the formation of a carbene complexed glycal. The reaction of a glycal with a carbene complex of a transition metal (M) leads to the formation of a carbene complexed glycal.

C-1-lynonol anomolides / cyclic anomolides
The reaction of a glycal with a carbene complex of a transition metal (M) leads to the formation of a carbene complexed glycal. The reaction of a glycal with a carbene complex of a transition metal (M) leads to the formation of a carbene complexed glycal.

Conclusion
Organotransition metal modified sugars are suitable reagents for the synthesis of various products. The reaction of a glycal with a carbene complex of a transition metal (M) leads to the formation of a carbene complexed glycal. The reaction of a glycal with a carbene complex of a transition metal (M) leads to the formation of a carbene complexed glycal.

K. H. Dötz, C. Jäkel, E. Janes, F. Otto, M. Werner
"Organotransition Metal Modified Sugars"

29. April 2005

Symposium:
"Focus on Modern Synthetic Chemistry"
Münster Westf. (Deutschland)

Organotransition Metal Modified Sugars

K. H. Dötz, C. Jäkel, E. Janes, F. Otto, M. Werner
Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Strasse 9, 53115 Bonn

Introduction
The most recent information readily available in contemporary carbohydrate chemistry is available in a comprehensive review by J. E. McGrath and J. E. McGrath in the *Journal of Carbohydrate Chemistry* (2004, 23, 1-18). In the field of organotransition metal modified sugars, the most recent information is available in the review by C. Jäkel and K. H. Dötz in the *Journal of Carbohydrate Chemistry* (2004, 23, 199-218).

Metallation of the anomeric center of glycals
The reaction of a glycal with a carbene complex of a transition metal (M) leads to the formation of a carbene complexed glycal. The reaction of a glycal with a carbene complex of a transition metal (M) leads to the formation of a carbene complexed glycal.

Diastereoselective C-2 functionalisation of glycal-derived carbene complexes
The reaction of a glycal with a carbene complex of a transition metal (M) leads to the formation of a carbene complexed glycal. The reaction of a glycal with a carbene complex of a transition metal (M) leads to the formation of a carbene complexed glycal.

entry	R ¹	R ²	product	yield (%)
1	H	H	1	74
2	CH ₃	H	2	68
3	CH ₃	CH ₃	3	74
4	CH ₃	CH ₃	4	74
5	CH ₃	CH ₃	5	74

C-1-enol ether anomalous carbene complexes
The reaction of a glycal with a carbene complex of a transition metal (M) leads to the formation of a carbene complexed glycal. The reaction of a glycal with a carbene complex of a transition metal (M) leads to the formation of a carbene complexed glycal.

C-1-lynonol anomolides / cyclic anomolides
The reaction of a glycal with a carbene complex of a transition metal (M) leads to the formation of a carbene complexed glycal. The reaction of a glycal with a carbene complex of a transition metal (M) leads to the formation of a carbene complexed glycal.

Conclusion
Organotransition metal modified sugars are suitable reagents for the synthesis of various products. The reaction of a glycal with a carbene complex of a transition metal (M) leads to the formation of a carbene complexed glycal. The reaction of a glycal with a carbene complex of a transition metal (M) leads to the formation of a carbene complexed glycal.

7.5.2 Publikationen

"Polyfunctional Metal Carbenes for Organic Synthesis"

K. H. Dötz, A. Koch, M. Werner in P. Knochel (ed.)

Handbook of Functionalized Organometallics - Applications in Synthesis, 451,
Wiley-VCH Verlag, Weinheim **2005**.

7.6 Curriculum vitae

Persönliche Daten:

Name: Martin Werner
 Geburtsdatum: 1975
 Geburtsort: Bonn
 Familienstand: verheiratet
 Kinder: Roman
 Staatsangehörigkeit: deutsch
 Beruf: Diplom-Chemiker



Studium:

voraussichtlich Ende 05/2006 Promotion
 06/2002-04/2006: Anfertigen der Dissertation im Arbeitskreis von Prof. Dr. K. H. Dötz
 „Metallierte Pyranosylidene und Furanosylidene: Liganden am Cr(CO)₅-Komplexfragment“
 06/2002: Diplom, Note: "sehr gut" (Nebenfach: Mikrobiologie)
 12/2001-06/2002: Anfertigen der Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. K. H. Dötz
 "Diastereoselektive Reaktionen von metallorganischen Zucker-Enolat-Analoga zu C-2-verzweigten Zuckern"
 12/1998: Vordiplom, Note: "gut"
 10/1996: Beginn des Studiums der Chemie an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Wehrdienst:

10/1995-07/1996: 1./Jägerbataillon 532 Euskirchen

Schulbildung:

8/1992-6/1995: Vinzenz-Palotti-Kolleg Rheinbach, Abitur
 6/1989-6/1992: Tomburg-Realschule Rheinbach, Mittlere Reife
 8/1985-6/1989: Städt. Gymnasium Rheinbach
 1/1981-6/1985: Grundschule Sürster Weg Rheinbach

Berufserfahrung:

seit 10/2002: Wissenschaftlicher Angestellter an der Universität Bonn.
 07/2002 - 09/2002: Wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Bonn.

Nebentätigkeiten:

01/2002 - 06/2002	studentische Hilfskraft (im Rahmen der Diplomarbeit)
WS 2000/2001:	Tutorentätigkeit im " Chemischen Praktikum für Biologen "
WS 2000/2001:	Tutorentätigkeit im " Chemischen Praktikum für Studenten der Human- und Zahnmedizin "
SS 2000:	Tutorentätigkeit im " Chemischen Praktikum für Studenten der Human- und Zahnmedizin "
WS* 1999/2000:	Tutorentätigkeit im " Chemischen Praktikum für Biologen "
02/1998-11/1999:	Teilzeitbeschäftigung im Kinderheim "An der Alten Eiche" in Meckenheim.

* WS: Wintersemester, SS: Sommersemester

Zusätzliches:

Fremdsprachen:	Englisch, konversationssicher
EDV:	Microsoft Office (Word, Power Point, Exel): <i>sehr gute Kenntnisse</i> OpenOffice.org (Writer, Impress, Calc): <i>gute Kenntnisse</i> ChemWin: <i>sehr gute Kenntnisse</i> Bruker WinNMR: <i>gute Kenntnisse</i> Diamond 2: <i>gute Kenntnisse</i> SciFinder Scholar: <i>gute Kenntnisse</i>
Hobbys:	Rollenspiele (pencil & paper) Kraftsport

Ehrenamtliche Tätigkeiten:

Jugendgruppenleiter in der Pfarrgemeinde St. Martin Rheinbach (11/1993-11/1997)

7.7 Abbildungsverzeichnis

<i>Abb. 2-1: Beispiele für Fischer- und Schrock-Carbenkomplexe</i>	6
<i>Abb. 2-2: Klassifizierung von Carbenkomplexen unter Berücksichtigung der Bindungssituation Metall-Carbenkohlenstoff^{3d}</i>	8
<i>Abb. 2-3: Beispiel für Isolobalanalogie</i>	9
<i>Abb. 2-4: Fischer-Route</i>	12
<i>Abb. 2-5: Modifizierte Fischer-Route über stabile Ammoniumsalze</i>	13
<i>Abb. 2-6: Hegedus-Semmelhack-Route zur Synthese von Fischer-Carbenkomplexen</i>	14
<i>Abb. 2-7: Vorteile der Hegedus-Semmelhack-Route</i>	14
<i>Abb. 2-8: Synthese cyclischer Fischer-Carbenkomplexe</i>	15
<i>Abb. 2-9: Zur Reaktivität von Fischer-Carbenkomplexen</i>	16
<i>Abb. 2-10: Alkylierung und Aldolkondensation am Beispiel des Pentacarbonyl[ethoxy(methyl)]-</i>	18
<i>Abb. 2-11: α,β-ungesättigte Fischer-Carbenkomplexe als Dienophile in Diels-Alder-Reaktionen</i>	19
<i>Abb. 2-12: Vorteile der Fischer-Carbenkomplexe im Vergleich mit den isolobal-analogen, organischen Systemen</i>	19
<i>Abb. 2-13: Intramolekulare Pauson-Khand-Reaktion</i>	20
<i>Abb. 2-14: Unterschiedliche Mechanismen bei der Cyclopropanierung elektronenarmer und elektronenreicher Alkene</i>	22
<i>Abb. 2-15: Diastereoselektive Cyclopropanierungen elektronenarmer und elektronenreicher Alkene</i>	23
<i>Abb. 2-16: Cyclopropanierung mit Pyrrol-basierten Aminocarbenkomplexen</i>	24
<i>Abb. 2-17: Katalytische Cyclopropanierung von Alkenen</i>	25
<i>Abb. 2-18: Zur [3+2+1]-Benzanellierung vorgeschlagener Mechanismus</i>	26
<i>Abb. 2-19: Diastereoselektive Benzanellierung mit Propargylethern</i>	28
<i>Abb. 2-20: Diastereoselektive Benzanellierung mit (+)- oder (-)-Menthol-basierten Chromcarben-komplexen</i>	29
<i>Abb. 2-21: Diastereoselektive Benzanellierung zu konformativ stabilen Allocolchicinderivaten</i>	30
<i>Abb. 2-22: Diastereoselektiver Aufbau des C-Rings von 11-Deoxydaunomycinon via Benzanellierung</i>	31

<i>Abb. 2-23: Diastereoselektiver Aufbau des B-Rings von Fredericamycin via Benzanellierung</i>	32
<i>Abb. 2-24: [2+2+1+1] „Zwei-Alkin-Anellierung“ zum Aufbau von Steroidgerüsten</i>	33
<i>Abb. 2-25: Regioselektive [2+2]-Cycloaddition von Alkenylcarbenkomplexen</i>	34
<i>Abb. 2-26: Regioselektive [4+2]-Cycloaddition von Alkenylcarbenkomplexen</i>	34
<i>Abb. 2-27: Diastereoselektive [3+2]-Cycloaddition mit (±)-Menthyloxycarbenkomplexen</i>	35
<i>Abb. 2-28: Diastereoselektive [3+2]-Cycloaddition; Vergleich zwischen Metallcarbonylcarbenkomplex und dem isolobal-analogen, organischen Pendant</i> ...	36
<i>Abb. 2-29: Lösungsmittelleffekt auf die Diastereoselektivität der Cyclopentanellierung von Carbenkomplex (A42)</i>	37
<i>Abb. 2-30: Konkurrenz zwischen [2+2+1]- und [2+2+1+1]-Cycloaddition</i>	38
<i>Abb. 2-31: Ausgewählte Dekomplexierungen von Fischer-Carbenkomplexen</i>	39
<i>Abb. 2-32: Übersicht über die Gerüstsubstanzen Cellulose, Chitin und Murein</i>	42
<i>Abb. 2-33: Ausgewählte Synthesen C-2-verzweigter Zucker</i>	49
<i>Abb. 2-34: Ausgewählte natürliche und synthetische Iminozucker (Glycosidase-Inhibitoren)</i>	51
<i>Abb. 2-35: Chromfunktionalisierte L-Iminopyranosylidenkomplexe via ringöffnender Aminolyse / Mitsunobu- Recyclisierung</i>	52
<i>Abb. 2-36: Demetallierung zu L-Iminoglycalen, vielversprechenden Glycosidase-Inhibitoren</i>	53
<i>Abb. 2-37: Die stannylierten hexopyranoiden D-Glycale (D-Glucal, D-Galactal, D-Allal)</i>	53
<i>Abb. 2-38: Standardroute zur Darstellung von Pyranosyliden-Fischer-Carbenkomplexen</i>	54
<i>Abb. 2-39: Die Pentacarbonylchrom(0)pyranosylidenkomplexe</i>	54
<i>Abb. 2-40: Symmetrische Biscarbenkomplexe basierend auf dem Pyran und Furan</i>	54
<i>Abb. 2-41: Retrosynthetische Planung zur möglichen Darstellung von Dibenzofuransystemen</i>	55
<i>Abb. 3-1: Überblick über einige Naturstoffe mit C-glycosidischen Verbindungen</i>	60
<i>Abb. 3-2: Die von Jäkel in seiner Strategie eingesetzten Schutzgruppen</i> ¹⁷⁷	62
<i>Abb. 3-3: Überblick über die Syntheseroute zu Isopropyliden-TIPS-geschützten Glycalen</i> ¹⁷⁷	63

<i>Abb. 3-4: per-TIPS-Schützung der hexopyranoiden Glycale, sterische Hinderung beim Galactal und mögliche Alternativen bei der Schützung</i> ¹⁷⁷	64
<i>Abb. 3-5: per-TBDMS-Schützung der hexopyranoiden D-Glycale - eine gute Alternative</i>	64
<i>Abb. 3-6: Die Verbindungen 1 und 6-deoxy-1</i>	66
<i>Abb. 3-7: Untersuchungen von Ehlenz</i> ¹⁸⁰ <i>zur Metallierung der C-6-ständigen TBDMS-Schutzgruppe unter den Standardbedingungen nach Friesen *(in der Literatur werden je zwei „Bisstannane“ beobachtet, jedoch nicht isoliert)</i>	67
<i>Abb. 3-8: Natriumhexamethyldisilazan und Lithiumtetramethylpiperidid – zwei Beispiele sterisch gehinderter Amidobasen.</i>	67
<i>Abb. 3-9: Erste Ergebnisse zur Stannylierung von Glycalen mit Lithium-2,2',6,6'-tetramethylpiperidid</i> ¹⁷⁸	68
<i>Abb. 3-10: Metallierungsversuche am per-TIPS geschützten Glucal 1a unter Verwendung von NaHMDS</i>	69
<i>Abb. 3-11: Metallierungsversuche am per-TBDMS geschützten Glucal 1 unter Verwendung von KHMDS</i>	70
<i>Abb. 3-12: Zusammengefaßte Ergebnisse der Stannylierung von 1 und 2</i>	72
<i>Abb. 3-13: Zusammengefaßte Ergebnisse der Stannylierung von 1, 2 und 3</i>	74
<i>Abb. 3-14: Überblick über die möglichen Konformationen von Glucal, Galactal und Allal</i>	79
<i>Abb. 3-15: Anomerer Effekt (AE) im Vergleich zum vinylogenen anomeren Effekt (VAE)</i>	79
<i>Abb. 3-16: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von Stannan 7 bei unterschiedlichen Temperaturen</i>	82
<i>Abb. 3-17: Allgemeine Syntheseroute zu Pentacarbonylchromcarbenkomplexen; Do: Elektronendonator, L: labiler Ligand; E: Elektrophil</i>	85
<i>Abb. 3-18: Umgehen der Tandemreaktion und formaler 1,2-H-Shift</i>	87
<i>Abb. 3-19: 2-Desoxypyranosylidenkomplexe 10-12</i>	90
<i>Abb. 3-20: Überblick über die Symmetrietypen der CO-Streckschwingungen von Cr(CO)₆</i> ^{197b}	91
<i>Abb. 3-21: Überblick über die Symmetrietypen der CO-Streckschwingung von Cr(CO)₅L</i>	92
<i>Abb. 3-22: Ausgewählte Beispiele aus Ref.</i> ⁴⁵	95
<i>Abb. 3-23: ³C_O- und ^OC₃-Konformation</i>	96

<i>Abb. 3-24: Idealisierte Darstellung der bevorzugten Konformationen von 10-12.....</i>	97
<i>Abb. 3-25: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von 11 bei unterschiedlichen Temperaturen.....</i>	98
<i>Abb. 3-26: Konformation des Zuckergrundgerüsts von 10 in fester Phase.....</i>	100
<i>Abb. 3-27: Verbindung 10.....</i>	101
<i>Abb. 3-28: Die vier unterschiedlichen Spezies im Einkristall von 10.....</i>	101
<i>Abb. 3-29: Endocyclisch α,β-ungesättigte Pyranosylidenkomplexe.....</i>	103
<i>Abb. 3-30: Grenzstrukturen der Vinylchromate.....</i>	104
<i>Abb. 3-31: Ergebnisse der Darstellung der 2,3-Didesoxy-2-enopyranosylidenkomplexe 15 und 16.....</i>	105
<i>Abb. 3-32: ⁵H- und H₅-Konformation bei 2,3-Didesoxy-2-enopyranosylidenkomplexen am Beispiel von 15 (die rot hervorgehobenen Atome und Bindungen spannen die Ebene auf).....</i>	107
<i>Abb. 3-33: Erste Ergebnisse zur Darstellung exocyclisch α,β-ungesättigter Carbenkomplexe.....</i>	109
<i>Abb. 3-34: Darstellung von 17 und 18 ausgehend von 10 und 11.....</i>	111
<i>Abb. 3-35: Mögliche Konfigurationen der Produkte der C-2 Funktionalisierung von 10.....</i>	114
<i>Abb. 3-36: Darstellung von 21a und 21b ausgehend von 10.....</i>	115
<i>Abb. 3-37: Sequenz: Ringöffnende Aminolyse / Mitsunobu-Recyclisierung.....</i>	120
<i>Abb. 3-38: Gomes^{27a} Reaktionssequenz zu organometallischen Nucleosidanaloga.....</i>	121
<i>Abb. 3-39: Angestrebte Ziele der Umsetzung von 10, 11 und 14 mit Adenin und nachfolgender Recyclisierung unter Mitsunobu-Bedingungen.....</i>	122
<i>Abb. 3-40: Mögliche Zersetzungsreaktion des 2-Desoxy-pyranosylidenkomplex 10 in Gegenwart von DMF.....</i>	124
<i>Abb. 3-41: Symmetrische Biscarbenkomplexe basierend auf dem Pyran bzw. Furan.....</i>	126
<i>Abb. 3-42: Mögliche attraktive Fernziele ausgehend von den Biscarbenkomplexen.....</i>	126
<i>Abb. 3-43: Die von uns gewählte Route zur Bisstannylierung - alles andere als mild^{210b}.....</i>	127
<i>Abb. 3-44: Darstellung von 30.....</i>	127
<i>Abb. 3-45: Ergebnisse der Umsetzung des Bisanions mit 20.....</i>	128

<i>Abb. 3-46: Ergebnisse der Umsetzung des Bisanions mit aktiviertem Benzaldehyd</i>	128
<i>Abb. 3-47: Vorbereitung der in situ-Messung des Bisanions</i>	129
<i>Abb. 3-48: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum von 30</i>	130
<i>Abb. 3-49: Ausschnitt aus dem ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung 30</i>	131
<i>Abb. 3-50: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum von Cr(CO)₅(cis-Cycloocten) in THF-D₈</i>	132
<i>Abb. 3-51: Ausschnitt aus dem ¹³C-NMR-Spektrum von Cr(CO)₅(cis-Cycloocten) in THF-D₈</i>	133
<i>Abb. 3-52: Stabilisierende Effekte in 30a</i>	135
<i>Abb. 3-53 Mögliche Gleichgewichtslage im Säure/Base-System 30/30a</i>	136
<i>Abb. 3-54: C-4-substituierte 4H-Pyrane als mögliche Alternativen</i>	136
<i>Abb. 4-1: per-TBDMS Schützung der hexopyranosiden Glycale</i>	138
<i>Abb. 4-2: Stannylierung von 1, 2, und 3 mit 4 eq. LiTMP/TMEDA</i>	139
<i>Abb. 4-3: Überblick über die möglichen Konformationen von Glucal, Galactal und Allal</i>	139
<i>Abb. 4-4: 2-Desoxypyranosylidenkomplexe 10-12</i>	140
<i>Abb. 4-5: Idealierte Darstellung der bevorzugten Konformationen von 10, 11 und 12</i>	141
<i>Abb. 4-6: Konformation des Zuckergerüsts von 10 in fester Phase</i>	141
<i>Abb. 4-7: Untersuchungen zur Synthese von 15 und 16</i>	142
<i>Abb. 4-8: Untersuchungen zur Synthese von 17 und 18</i>	142
<i>Abb. 4-9: ⁵H- und H₅- Konformationen</i>	143
<i>Abb. 4-10: Stabilisierende Effekte in 30a</i>	144
<i>Abb. 4-11: C-4-substituierte 4H-Pyrane als vielversprechende Alternativen</i>	144
<i>Abb. 6-1: 1,5-Anhydro-3,4,6-tri-O-(tert.-butyl-dimethylsilyl)-2-desoxy-d-arabino-hex-1-enitol (1)</i>	158
<i>Abb. 6-2: 1,5-Anhydro-3,4,6-tri-O-(tri-isopropylsilyl)-2-desoxy-d-arabino-hex-1-enitol (1a)</i>	158
<i>Abb. 6-3: 1,5-Anhydro-3,4,6-tri-O-(tert.-butyl-dimethylsilyl)-2-desoxy-d-lyxo-hex-1-enitol (2)</i>	159
<i>Abb. 6-4: 1,5-Anhydro-3,4,6-tri-O-(tert.-butyl-dimethylsilyl)-2-desoxy-d-ribo-hex-1-enitol (3)</i>	159

<i>Abb. 6-5: 1,5-Anhydro-3,4,6-tri-O-(tert.-butyl-dimethylsilyl)-2-desoxy-d-xylo-hex-1-enitol (4)</i>	159
<i>Abb. 6-6: 2,5-Bis(tri-n-Butylstannyl)furan (29)</i>	160
<i>Abb. 6-7: Pentacarbonyl(2-oxacyclohexyliden)chrom(0) (14)¹⁷⁸</i>	160
<i>Abb. 6-8: Verbindung (6a)</i>	161
<i>Abb. 6-9: Verbindung (10b)</i>	162
<i>Abb. 6-10: Verbindung (6)</i>	163
<i>Abb. 6-11: Verbindung (6)</i>	165
<i>Abb. 6-12: Verbindung (7)</i>	167
<i>Abb. 6-13: Verbindung (8)</i>	170
<i>Abb. 6-14: Verbindung (10)</i>	173
<i>Abb. 6-15: Verbindung (11)</i>	175
<i>Abb. 6-16: Verbindung (12)</i>	178
<i>Abb. 6-17: Verbindung (15)</i>	180
<i>Abb. 6-18: Verbindung (10a)</i>	182
<i>Abb. 6-19: Verbindung (16)</i>	182
<i>Abb. 6-20: Verbindung (11a)</i>	183
<i>Abb. 6-21: Verbindung (17)</i>	184
<i>Abb. 6-22: Verbindung (18)</i>	186
<i>Abb. 6-23: Verbindung (21a)</i>	188
<i>Abb. 6-24: Verbindung (21b)</i>	188
<i>Abb. 6-25: Verbindung (21)</i>	192
<i>Abb. 6-26: Verbindung (22)</i>	193
<i>Abb. 6-27: Verbindung (23)</i>	194
<i>Abb. 6-28: Verbindung (30)</i>	195
<i>Abb. 6-29: Verbindung (30a)</i>	196
<i>Abb. 6-30: Verbindung (32)</i>	197
<i>Abb. 6-31: Verbindung (34)</i>	198
<i>Abb. 7-1: Verbindung (6), NMR-Spektren</i>	215
<i>Abb. 7-2: Verbindung (7), NMR-Spektren</i>	217
<i>Abb. 7-3: Verbindung (8), NMR-Spektren</i>	219
<i>Abb. 7-4: Verbindung (10), NMR-Spektren</i>	221
<i>Abb. 7-5: Verbindung (11), NMR-Spektren</i>	223
<i>Abb. 7-6: Verbindung (12), NMR-Spektren</i>	225

<i>Abb. 7-7: Verbindung (15), NMR-Spektren</i>	227
<i>Abb. 7-8: Verbindung (17), NMR-Spektren</i>	229
<i>Abb. 7-9: Verbindung (21), NMR-Spektren</i>	231
<i>Scheme 5-1: per-TBDMS protection of the hexopyranoside glycols</i>	146
<i>Scheme 5-2: Stannylation of 1, 2 and 3 with 4 eq. LiTMP/TMEDA</i>	147
<i>Scheme 5-3: Overview over the possible conformations of the glycols</i>	147
<i>Scheme 5-4: 2-Deoxypyranosylidene complexes 10-12</i>	148
<i>Scheme 5-5: The conformation of 10, 11 and 12</i>	149
<i>Scheme 5-6: Crystal structure of 10</i>	149
<i>Scheme 5-7: Experiments toward the synthesis of 15 and 16</i>	150
<i>Scheme 5-8: Experiments toward the synthesis of 17 and 18</i>	150
<i>Scheme 5-9: ⁵H- and H₅-conformation</i>	151
<i>Scheme 5-10: Stabilizing effect in 30a</i>	152
<i>Scheme 5-11: C-4 substituted pyrans as promising alternative</i>	152

7.8 Tabellenverzeichnis

<i>Tab. 3-1: Friesens Versuchsreihe zur Metallierung von (1) mit t-BuLi^{176c}</i>	66
<i>Tab. 3-2: Friesens Versuche zur Stannylierung von (1) mit t-BuLi^{176c} # (in der Literatur werden zwei „Bisstannane“ beobachtet, jedoch nicht isoliert)</i>	67
<i>Tab. 3-3: Ausbeutenvergleich beim Einsatz von 1.2 bzw. 4 eq. Bu₃SnCl</i>	74
<i>Tab. 3-4: Zusammenfassung der Ergebnisse der Stannylierung von 1, 2 und 3</i>	75
<i>Tab. 3-5: Chemische Verschiebungen von H-2 und Werte für die ³J_{H,Sn}-Kopplungen der Stannane 6, 7 und 8</i>	76
<i>Tab. 3-6: Chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome C-1 der Glycale 1, 2 und 3 sowie der resultierenden Stannane 6, 7 und 8</i>	77
<i>Tab. 3-7: Chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome C-2 der Glycale 1, 2 und 3 sowie der resultierenden Stannane 6, 7 und 8</i>	77
<i>Tab. 3-8: Zusammenfassung der ¹³C-¹¹⁹Sn-Kopplungen der Stannane 6, 7, und 8</i> .	77
<i>Tab. 3-9: ¹³C-¹¹⁹Sn-Kopplung der vinyllischen Kohlenstoffatome der Stannane 6-7</i> .	78

Tab. 3-10: Konformationsanalyse mittels der relevanten 3J -Kopplungen der Stannan 6-8.....	80
Tab. 3-11: Isotope des Elements Zinn ⁴⁵	84
Tab. 3-12: Zusammenfassung der hochaufgelösten Massenspektren von 6, 7, und 8	84
Tab. 3-13: Zusammenfassung der methodenabhängigen Ausbeuten der dargestellten 2-Desoxy-pyranosylidenkomplexe 10-12;.....	89
Tab. 3-14: $T_{1\rho}$ -Bande von $\text{Cr}(\text{CO})_6$, gemessen in unterschiedlichen Lösungsmitteln	91
Tab. 3-15: Ergebnisse der IR-spektroskopische Untersuchung der Komplexe 10-12	93
Tab. 3-16: Ergebnisse der IR-spektroskopischen Untersuchung der Vinylchromate 10a und 11a.....	93
Tab. 3-17: Überblick über charakteristische Signale von 10-12 im ^{13}C -NMR-Spektrum	94
Tab. 3-18: $^2J_{\text{H-2/H-2}}$ -Kopplungskonstanten für 10-11.....	95
Tab. 3-19: 2J - & 3J -Kopplungskonstanten der Wasserstoffatome von 10-12 (die identifizierten ax./ax.-Kopplungen sind farblich markiert).....	96
Tab. 3-20: Zusammenfassung der hochauflösenden Massenspektrometrie von 10, 11, und 12.....	99
Tab. 3-21: Ermittelte Torsionswinkel der vier Spezies (A-D) im Einkristall von 10..	100
Tab. 3-22: Ausgewählte Bindungsabstände der vier unterschiedlichen Spezies (A-D) im Einkristall von 10.....	101
Tab. 3-23: Ergebnis der IR-spektroskopischen Untersuchung von 15.....	106
Tab. 3-24: Überblick über charakteristische Signale von 15 im ^{13}C -NMR-Spektrum	107
Tab. 3-25: Bevorzugte Konformation von 15.....	107
Tab. 3-26: Ergebnis des hochaufgelösten Massenspektrums von 15.....	108
Tab. 3-27: Ergebnisse zur Darstellung exocyclisch α,β -ungesättigten Carbenkomplexe	111
Tab. 3-28: Ergebnis der IR-spektroskopischen Untersuchung von 17.....	112
Tab. 3-29: Überblick über charakteristische Signale von 17 im ^{13}C -NMR-Spektrum	112
Tab. 3-30: Bevorzugte Konformation von 17.....	113
Tab. 3-31: Ergebnis des hochaufgelösten Massenspektrums von 17.....	113

<i>Tab. 3-32: Ergebnisse der IR-spektroskopischen Untersuchung von 21a und 21b</i>	116
<i>Tab. 3-33: Überblick über charakteristische Signale von 21a und 21b im ¹³C-NMR-Spektrum</i>	117
<i>Tab. 3-34: Übersicht über chemische Verschiebungen und Kopplungen der Allylreste von 21a und 21b</i>	117
<i>Tab. 3-35: Übersicht über die Kopplungen der Ringwasserstoffatome von 21a und 21b</i>	118
<i>Tab. 3-36: Ergebnisse der hochaufgelösten Massenspektren von 21a und 21b</i>	119
<i>Tab. 3-37: Zusammenfassung der Ergebnisse zur versuchten Aminolyse mit Adenin</i>	124
<i>Tab. 3-38: Zusammenfassung der IR-spektroskopischen Untersuchung von 30 und 30a</i>	129
<i>Tab. 3-39: Zusammengefaßte Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchung von Cr(CO)₅(cis-Cycloocten)</i>	133
<i>Tab. 3-40: Zusammengefaßte Ergebnisse für 30 und 30a</i>	134
<i>Tab. 7-1: Liste der verwendeten Abkürzungen</i>	238

Ich versichere, die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt zu haben. Es wurden keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet, sowie alle Zitate kenntlich gemacht.

Bonn, 14.04.2006

Martin Werner