

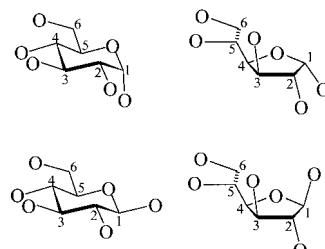
luol, 120 °C) 95 %, Cyclohexadien 50 %, *trans,trans*-1,4-Diphenylbutadien 95 %).<sup>[2b]</sup>

- [4] Aconitsäuretrimethylester wurde mit aromatischen und aliphatischen Aldehyden in 36–93 % Ausbeute zu Knoevenagel-Kondensaten umgesetzt (z. B. Benzaldehyd (Toluol, Piperidiniumacetat, Rückfluss) 56 %, *p*-Methoxybenzaldehyd 93 %, Cyclohexancarbaldehyd 60 %).<sup>[2b]</sup>
- [5] S. Kratschmer, H. J. Schäfer, R. Fröhlich, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 507, 2–10.
- [6] a) R. A. Bunce, *Tetrahedron* **1995**, 51, 13103–13159; b) L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 137–170; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 131–163; c) L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 115–136; d) L. F. Tietze, F. Haunert in *Stimulating Concepts in Chemistry* (Hrsg.: M. Shibasaki, J. F. Stoddart, F. Vögtle), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 39–64.
- [7] a) B. Bohner, M. Baumann, CH Patent 633678, **1982** [*Chem. Abstr.* **1983**, 98, 121386]; b) B. Bohner, M. Baumann, DE Patent 2735841, **1978** [*Chem. Abstr.* **1978**, 88, 152415].
- [8] G. D. James, S. Mills, G. J. Pattenden, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1993**, 2581–2584.
- [9] a) H. von Dobeneck, E. Brunner, H. Bunke, G. Metzner, R. Schmidt, E. Weil, J. Sonnenbichler, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 410–424; b) J. Barluenga, F. Palacios, S. Fuster, V. Gotor, *Synthesis* **1981**, 200–201; c) C. Cavé, A. Gassama, J. Mahuteau, J. d'Angelo, C. Riche, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 4773–4776.
- [10] H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella, Z. Janousek, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 982–997, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 917–932.
- [11] E. M. Kosower, E. J. Poziomek, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 5515–5516.
- [12] G. A. Cordell, J. E. Saxton, *Alkaloids* **1981**, 20, 10–16.
- [13] C.-L. Fang, S. Horne, N. Taylor, R. Rodrigo, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9480–9486.
- [14] Werden **1** und *N*-Benzyliden-*N*-ethylamin (**21**) bei Raumtemperatur miteinander umgesetzt, so bleibt die Reaktion bei der Zwischenstufe ( $R^1$ : Phenyl,  $R^2$ : Ethyl) stehen, die als Diastereomer in 39 % Ausbeute isoliert wird.
- [15] Für das substituierte Grundgerüst des Spiro[pyrrolidinon-3,3-dihydropyrrolinon] ist unseres Wissens bisher keine Synthese beschrieben. Für eine elegante Spiro[pyrrolidinon-3,3'-oxindol]-Synthese siehe Lit. [16a] und dort zitierte Literatur. Zu einer Spiro[succinimid-3,3'-oxindol]-Synthese siehe Lit. [16b]. Zu Spiro[pyrrolidinon-3,3'-pyrrolidinon]-Synthesen ausgehend von Malonestern siehe Lit. [16c].
- [16] a) P. B. Alper, C. Meyers, A. Lerchner, D. R. Siegel, E. M. Carreira, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3379–3381; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 3186–3189; b) H. Schäfer, *Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **1970**, 303, 183–191; c) C. G. Overberger, D. W. Wang, R. K. Hill, G. R. Krow, D. W. Ladner, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 2757–2764; d) M. A. Casadei, B. D. Rienzo, A. Inesi, F. M. Moracci, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1992**, 379–382.
- [17] a) J. Wrobel, A. Dietrich, S. A. Woolson, J. Millen, M. Caleb, *J. Med. Chem.* **1992**, 35, 4613–4627; b) T. Irikura, K. Takagi, S. Fujimori, Y. Hirata, US Patent 4593092, **1986** [*Chem. Abstr.* **1986**, 105, 114900k].
- [18] Die Kristallstrukturanalysen der Hauptdiastereoisomere von **6a** und **6b** zeigen die (*5S*<sup>\*</sup>,*6R*<sup>\*</sup>)-Konfiguration der beiden Chiralitätszentren.
- [19] Von den Verbindungen **3a**, **4e**, **5a–c**, **6a**, **6d**, **7a–c** wurden Kristallstrukturen erhalten. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-163546 (**7c**), -163547 (**5a**), -169695 (**3a**), -169696 (**4e**), -169697 (**5b**), -169698 (**5c**), -169699 (**6a**), -169700 (**6d**), -169701 (**7a**) und -169702 (**7b**)“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

## Ein Übergangsmetallkomplex von *D*-Glucose\*\*

Peter Klüfers\* und Thomas Kunte

In der Entwicklung einer ressourcenschonenden („nachhaltigen“) Chemie gilt den Kohlenhydraten als den mengenmäßig bedeutendsten biogenen Rohstoffen besondere Aufmerksamkeit. Um der „Überfunktionalisierung“ der Kohlenhydrate, die nicht einfach nur viele, sondern viele sehr ähnliche Funktionalitäten aufweisen, Herr zu werden, sind in der klassischen Zuckerchemie oft vielstufige Reaktionsfolgen notwendig. Wegen der damit verbundenen Hilfsstoffe und Nebenprodukte ist Kohlenhydratchemie in der Gesamtbilanz daher trotz des Einsatzes eines nachwachsenden Rohstoffes oft alles andere als „grün“.<sup>[1]</sup> Ein Ansatz zur Lösung dieses Problems ist die Reaktionssteuerung durch Metallkatalyse. Um diese rational planen zu können, sollte Basisinformation vorliegen, darunter vor allem eine Vorstellung, in welcher Weise das Substrat mit einem Metall in der gewünschten Oxidationsstufe reagiert.<sup>[2]</sup> In welchem Ausmaß es auf diesem Gebiet an Grundlagenwissen mangelt, wird durch die Feststellung illustriert, dass bislang von *D*-Glucose als dem bedeutendsten Monosaccharid nach unserer Kenntnis nicht ein einziger Übergangsmetallkomplex strukturell charakterisiert werden konnte. Eine der Ursachen hierfür ist wohl die hohe Reaktivität reduzierender Zucker. Nicht nur dass ihre leichte Oxidierbarkeit und ihre Unbeständigkeit in alkalischer Lösung zu beachten ist, auch die unveränderten Monosaccharide selbst sind in Lösung Substanzgemische. Wird ein Metallfragment zur Komplexbildung angeboten, so ist z. B. bei *D*-Glucose ungewiss, ob der Zucker als  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Furanose, als  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Pyranose oder in weniger stabilen Formen reagieren wird (Schema 1; es sind weder die offenkettigen noch Septanoseformen berücksichtigt). So konnte für die epimere *D*-Mannose gezeigt werden, dass die Metallkomplexbildung mit  $\beta$ -*D*-Mannofuranose ein Isomer zur Hauptform machen kann, das unter normalen Bedingungen im Lösungsgleichgewicht ohne Bedeutung ist.<sup>[3]</sup>



Schema 1. O-Atommuster der geläufigeren  $\alpha$ - (oben) und  $\beta$ -*D*-Glucose-isomere (unten): Pyranosen mit  $^4C_1$ -Konformation (links) und Furanosen (rechts).

[\*] Prof. Dr. P. Klüfers, Dipl.-Chem. T. Kunte

Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München

Butenandtstraße 5–13, 81377 München (Deutschland)

Fax: (+49) 89-2180-7407

E-mail: kluef@cup.uni-muenchen.de

[\*\*] Polyol-Metallkomplexe, 37. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt (KI-624/5). Wir danken der Degussa AG für eine Palladiumspende. – 36. Mitteilung: K. Benner, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* **2000**, 327, 287–292.

Wir berichten nun über die Charakterisierung eines Übergangsmetallkomplexes von D-Glucose in Lösung und im Feststoff. Das Metall ist das gute Oxidationsmittel Palladium(II), bei dem aber die Oxidation der Aldose so weit unterbunden werden konnte, dass selbst die Kristallisation möglich wurde. Ausgangspunkt der Versuche war das unerwartete Verhalten von „Pd-en“, einer wässrigen Lösung von  $[(en)Pd(OH)_2]$  (en = Ethylendiamin), gegenüber Cellulose. Pd-en gehört zur Klasse der koordinierenden Celluloselösungsmitte, in denen das Polysaccharid unter Komplexbildung molekulardispers gelöst wird.<sup>[4]</sup> Bei Versuchen mit sehr weitgehend hydrolysiert Cellulose (Polymerisationsgrad ca. 30, vgl. ca. 3000 bei nativer Cellulose) fiel auf, dass selbst bei kurzkettigen und damit endgruppenreichen Cellulosen keine vermehrte Abscheidung von Palladium(0) durch Oxidation der reduzierenden Endgruppe zu beobachten war. Pd-en wurde daraufhin mit Monosacchariden umgesetzt, und es zeigte sich, dass bereits Kühlung auf ca. 5 °C ausreicht, um gegen Palladiumabscheidung beständige Lösungen zu erhalten (erwartungsgemäß gibt es bei dieser niedrigen Temperatur auch keine Hinweise auf die Bildung von N-Glycosiden durch Reaktion des en-Liganden mit dem Monosaccharid<sup>[5]</sup>). Da Palladium(II)-Komplexe mit  $N_2O_2$ -Ligandmuster kinetisch hinreichend inert und diamagnetisch sind, lässt sich das Isomerengemisch in Lösung NMR-spektroskopisch charakterisieren. Abbildung 1 zeigt das Ergebnis für eine Lösung, in der dem Zucker die dreifache molare Palladiummenge angeboten wurde. Die angegebene Zuordnung der Signale gelang durch  $^1H/^{13}C$ -korrelierte Spektren. Es liegt ein An-

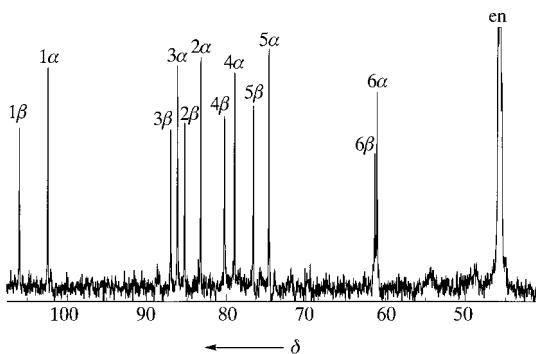


Abbildung 1.  $^{13}C$ -NMR-Spektrum einer Lösung von D-Glucose in Pd-en (siehe auch Tabelle 1). Die Nummerierung der Atome entspricht Schema 1 links.  $\alpha$  und  $\beta$  beziehen sich auf das jeweilige Anomer der Pyranoseform.

Tabelle 1. Signallagen im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum einer 0.35 M Lösung von D-Glucose in 1 M Pd-en. Außer der chemischen Verschiebung ist der „Coordination Induced Shift“ (CIS, definiert als  $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{Referenz}}$ ) angegeben. Referenz ist eine ca. 0.6 M D-Glucoselösung in Wasser.<sup>[8]</sup> Die CIS-Werte, die auf eine Anbindung von Palladium hinweisen, sind fett gedruckt. Das Mengenverhältnis der Anomere wurde  $^1H$ -NMR-spektroskopisch zu 2:1 zugunsten der  $\alpha$ -Form bestimmt.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
$\alpha$ -D-Glucopyranose in Pd-en:						
δ	102.6	83.4	86.3	79.1	74.8	61.2
CIS	<b>9.0</b>	<b>10.4</b>	<b>12.1</b>	<b>8.0</b>	1.9	-0.9
$\beta$ -D-Glucopyranose in Pd-en:						
δ	106.2	85.4	87.2	80.4	76.8	61.5
CIS	<b>8.8</b>	<b>9.8</b>	<b>10.0</b>	<b>9.3</b>	-0.6	-0.8

merengemisch aus zwei Teilen  $\alpha$ - und einem Teil  $\beta$ -Pyranose vor (vgl. das 1:2-Gleichgewichtsverhältnis in einer wässrigen Glucoselösung). Die Bindungsstellen für Palladium ergeben sich aus dem charakteristischen „Coordination Induced Shift“ (CIS), einer Tieffeldverschiebung von ca. 10 ppm für diejenigen C-Atome, die an metallkoordinierende O-Atome gebunden sind. Es zeigt sich, dass bei beiden Anomeren die vier O-Atome 1–4 (Nummerierung siehe Schema 1 oben links) an Palladium gebunden sind, dass also auch die reduzierenden Hemiacetalfunktionen in die Koordination an Palladium eingebunden sind. Da mit dem (en)Pd-Fragment eine *cis*-Koordinationsstelle zur Bindung eines Diolatliganden zur Verfügung gestellt wird, sollte bei beiden Anomeren ein Zweikernkomplex vorliegen. Wird das molare Pd:D-Glucose-Verhältnis auf 2:1 abgesenkt, ändern sich die Spektren nicht. Wird ein 1:1-Verhältnis eingestellt, so deuten die NMR-Spektren auf Gemische aus monometallierten Glucosen, unter denen die beiden 1,2-metallierten Spezies besonderes Gewicht haben, was im Einklang mit der höheren Acidität der Hydroxygruppe an C1 im Vergleich zu den übrigen OH-Gruppen steht.

Kristallisierungsversuche führten nicht zu Kristallen zufrieden stellender Größe. Aus Lösungen mit einem molaren Pd:D-Glucose-Verhältnis von 3:1 konnte aber immerhin ein kleiner Kristall erhalten werden, der sich als Komplex der Hauptspezies der Lösung, des  $\alpha$ -Anomers, erwies. Die Strukturanalyse<sup>[6]</sup> zeigte die vollständige Deprotonierung der spektroskopisch ermittelten Metallbindungsstellen gemäß der Zusammensetzung  $[(en)_2Pd_2(\alpha\text{-D-Glc}p1,2,3,4H_4)\cdot 7H_2O$  **1** (GlcP = Glucopyranose). Abbildung 2 zeigt das an

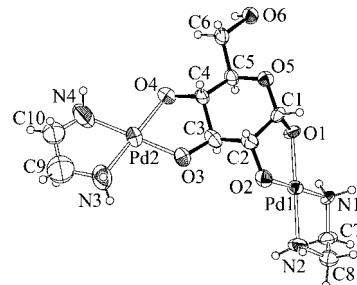


Abbildung 2. Die Molekülstruktur von **1** im Kristall. Schwingungsellipsoide mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit (C9 und C10 isotrop verfeinert). Abstände [pm]: Pd1-O1 199.5(11), Pd1-O2 199.9(12), Pd1-N1 202.4(13), Pd1-N2 204.0(14), Pd2-O3 197.6(13), Pd2-N3 200.9(18), Pd2-N4 203(2), Pd2-O4 204.0(13); Bindungswinkel [°]: O1-Pd1-O2 83.5(5), O3-Pd2-O4 84.2(5); Torsionswinkel [°]: O1-C1-C2-O2 43(2), O2-C2-C3-O3 68(2), O3-C3-C4-O4 –50(2).

O1 bis O4 deprotonierte  $\alpha$ -D-Glucopyranosetetraanion, das als Bis(chelat)-Ligand zwei Palladium(II)-Zentren koordiniert. Die Lagen der Wasser-H-Atome konnten aufgrund des streuschwachen Kristalls nicht bestimmt werden, aus den O-O- und O-N-Abständen geht jedoch hervor, dass alle Alkoxo-O-Atome Acceptoren in jeweils zwei Wasserstoffbrückenbindungen sind, die von O-H-Donorfunktionen ausgehen. Über kooperative Ketten sind die N-H-Funktionen in das H-Brückenbindungsgerüst einbezogen. Der Glucosekomplex fügt sich mit diesen Struktureinzelheiten in die Reihe der Polyolkomplexe mit dem (en)Pd<sup>II</sup>-Fragment ein.<sup>[4]</sup>

Die Sauerstoffatommuster von Kohlenhydraten können sich passgenau mit dem Muster der freien Koordinationsstellen von Metallen zusammenfinden, um stabile Aggregate zu bilden. Unter den reduzierenden Zuckern zeigte die erste Strukturanalyse an einem Übergangsmetallkomplex eine  $O_4$ -Raute bei einem Molybdat(vi)-Komplex mit dem  $\beta$ -Lyxofuranoseligand,<sup>[7]</sup> später erwies sich das in  $\beta$ -Mannofuranose fixierte  $O_5$ -Muster als idealer Baustein zweikerniger Metallate(III) mit kantenverknüpften  $M_2O_{10}$ -Doppeloktaedern.<sup>[3]</sup> Das wichtigste Monosaccharid, Glucose, dagegen weist in allen seinen Hemiacetalformen kein O-Atommuster auf, das über eine einfache Diolfunktion hinausgeht (eine Folge hiervon ist die Epimerisierung von Glucose zu  $\beta$ -Mannofuranose in Gegenwart dreiwertiger Metallionen<sup>[3a]</sup>). In dieser Arbeit wird diesen Einschränkungen Rechnung getragen, indem mit dem (en)Pd<sup>II</sup>-Baustein ein Fragment angeboten wird, das nur für die Komplexierung von Diolfunktionen geeignet ist. Trotz der geringen Haptizität ist die Stabilität der Komplexe jedoch so groß, dass in den NMR-Spektren stöchiometrisch zusammengesetzter Lösungen keine Signale ins Auge fallen, die nicht doppelt metallierten Spezies zuzuordnen wären. Die durch Komplexierung veränderte Reaktivität des reduzierenden Zuckers zu nutzen, ist Gegenstand laufender Arbeiten.

Eingegangen am 6. April 2001 [Z16918]

- [1] *Green Chemistry* (Hrsg.: P. Tundo, P. Anastas), Oxford University Press, Oxford, **2000**.
- [2] Überblick über Kohlenhydrat-Metall-Wechselwirkungen mit Hinweisen auf weitere Übersichtsartikel: J.-F. Verchère, S. Chapelle, F. Xin, D. C. Crans, *Prog. Inorg. Chem.* **1998**, *47*, 837–945.
- [3] a) J. Burger, C. Gack, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2950–2951; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2647–2649; b) A. Geißelmann, P. Klüfers, B. Pilawa, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1181–1184; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1119–1121.
- [4] R. Ahlrichs, M. Ballauff, K. Eichkorn, O. Hanemann, G. Kettenbach, P. Klüfers, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 835–844.
- [5] T. Tanase, K. Kurihara, S. Yano, K. Kobayashi, T. Sakurai, S. Yoshikawa, M. Hidai, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3134–3139; S. Yano, M. Nakagoshi, A. Teratani, M. Kato, T. Onaka, M. Iida, T. Tanase, Y. Yamamoto, H. Uekusa, Y. Ohashi, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4187–4194.
- [6]  $C_{10}H_{24}N_4O_6Pd_2 \cdot 7H_2O$ ,  $M_r = 635.27$ , gelbes Stäbchen,  $0.09 \times 0.05 \times 0.02$  mm, monoklin, Raumgruppe  $P2_1$ ,  $a = 8.3451(4)$ ,  $b = 8.8020(5)$ ,  $c = 15.2168(9)$  Å,  $\beta = 93.937(3)$ °,  $V = 1115.09(11)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho = 1.8920(2)$  g cm<sup>-3</sup>,  $2\theta_{\max} = 55$ °,  $Mo_K\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å, Stoe-IPDS,  $T = 200$  K, 8220 Reflexe, 4283 Reflexe unabhängig und berücksichtigt, Direkte Methoden (SHELXS), Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung gegen  $F^2$  (SHELXL), 256 Parameter,  $H$  in berechneter Lage,  $R(F) = 0.180$ ,  $R_w(F^2) = 0.200$ , max. Restelektronendichte 1.6 e Å<sup>-3</sup>, Flack-Parameter -0.01(11). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-159804“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [7] G. E. Taylor, J. M. Waters, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1277–1278.
- [8] M. J. King-Morris, A. S. Serianni, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3501–3508.