

Ethylendiamin–Kupfer(II)-Komplexe mit Polyolat-Ionen aus *rac-trans*-Cyclohexan-1,2-diol, Erythritol und Methyl- α -D-mannopyranosid. Herstellung und Kristallstrukturen von $[(\text{Ethylendiamin})\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[(\mu\text{-Ethylendiamin})\{\text{Cu}_2(\text{Ethylendiamin})_2(\mu'\text{-meso-Butantetraolat}(4-))\}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $[(\text{Ethylendiamin})\text{Cu}(\alpha\text{-D-Man } p\text{OMeH}_2^{[2,3]2-})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **

Norbert Habermann, Markus Klaassen und Peter Klüfers *

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe, Engesserstraße, Gebäude 30.45,
D-7500 Karlsruhe 1 (Deutschland)*

(Eingegangen am 26. Juni 1991; angenommen in revidierter Form am 30. Juni 1992)

ABSTRACT

The ethylenediamine–copper–polyolate complexes $[(\text{ethylenediamine})\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1), $[(\mu\text{-ethylenediamine})\{\text{Cu}_2(\text{ethylenediamine})_2(\mu'\text{-meso-butanetetraolate}(4-))\}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (2), and $[(\text{ethylenediamine})\text{Cu}(\text{methyl } \alpha\text{-D-mannopyranosid-2,3-ate}(2-))] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3), were formed as violet to blue crystals by the reaction of aqueous ethylenediamine, cupric hydroxide, and the polyol *rac-trans*-cyclohexane-1,2-diol, erythritol, or methyl α -D-mannopyranoside, respectively. The structures of the coordination compounds have been determined by X-ray crystallography. The number of deprotonated OH groups of the polyols is equal to the stoichiometric amount of OH^- ions present in the solution. The respective deprotonated polyols bind as chelate ligands to copper(II) ions. In all three structures, the deprotonated hydroxyl groups are acceptors of asymmetric hydrogen bonds. In 1 and 3, the coordination geometry of copper is square planar ($\text{Cu}-\text{O} \approx 193$, $\text{Cu}-\text{N} \approx 200$ pm) with additional aqua ligands at a longer distance (> 280 pm). The square pyramidal complex 2 (193, 204, and 240 pm for $\text{Cu}-\text{O}$, $\text{Cu}-\text{N}_e$, and $\text{Cu}-\text{N}_a$, respectively) crystallizes from solutions with excess ethylenediamine; the compound is a polymer due to bridging ethylenediamine and erythritol ligands. The structures of the new compounds are discussed in context to cellulose copper complexes in the cellulose solvents Cuoxam and Cuen.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Reaktion von Ethylendiamin, Kupfer(II)-hydroxid und einem der Polyole *rac-trans*-Cyclohexan-1,2-diol, Erythritol oder Methyl- α -D-mannopyranosid entstehen aus wäßriger Lösung die Ethylendiamin–Kupfer–Polyolat-Komplexe $[(\text{Ethylendiamin})\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1), $[(\mu\text{-Ethylendiamin})\{\text{Cu}_2$

* Korrespondenzautor.

** Polyol–Metall-Komplexe, 1. Mitteilung.

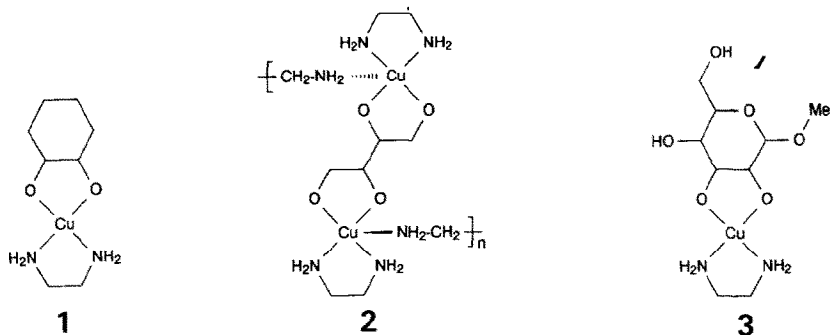
(Ethyldiamin)₂(μ'-*meso*-Butantetraol(4–))·8H₂O (**2**) und [(Ethyldiamin)Cu(methyl-α-D-mannopyranosid-2,3-at(2–))]·2H₂O (**3**) in Form violetter bis blauer Kristalle. Der Aufbau der Komplexe wurde durch Kristallstrukturbestimmung ermittelt. Die Polyole sind entsprechend der eingesetzten Menge an OH[−]-Ionen deprotoniert und binden als Chelatliganden an Kupfer(II)-Ionen. Die deprotonierten Hydroxylgruppen sind in allen drei Strukturen Akzeptoren asymmetrischer Wasserstoffbindungen. Kupfer ist in **1** und **3** quadratisch-planar koordiniert (Cu–O ≈ 193, Cu–N ≈ 200 pm), zusätzliche Aqualiganden sind weiter entfernt (> 280 pm). Das aus Lösungen mit überschüssigem Ethyldiamin kristallisierende **2** ist ein quadratisch-pyramidalen Komplex (193, 204 und 240 pm für Cu–O, Cu–Ne bzw. Cu–Na), der wegen verbrückender Ethyldiamin und Erythritol-Liganden polymer aufgebaut ist. Auf die Bedeutung der neuen Verbindungen für die Formulierung von Cellulose-Kupfer-Komplexen in den Celluloselösemitteln Cuoxam und Cuen wird eingegangen.

EINLEITUNG

Wird Kupfer(II)-hydroxid in wäßriger Lösung mit Stickstoffliganden wie Ammoniak (»Schweizers Reagens«, »Cuoxam«) oder Ethyldiamin (»Cuen«) und einem Polyol umgesetzt, so entstehen tiefblaue Lösungen von Polyol-Kupfer-Komplexen. Mit Cellulose werden die bekannten hochviskosen Celluloselösungen gebildet, die zur Herstellung von Regeneratcellulose (»Kupferseide«, heute vor allem Cellulosemembranen) und — im Fall von Cuen — zur viskosimetrischen Bestimmung des Polymerisationsgrades von Cellulose eingesetzt werden. Der Aufbau der Verbindungen, die Kupfer in alkalischer Lösung mit Polyolen bildet, ist unklar. Die in der ersten Hälfte des Jahrhunderts entworfenen Formeln stützen sich vor allem auf Elementaranalysen einiger rein hergestellter Verbindungen^{1–3} und auf polarimetrische Untersuchungen (»Äquivalenzproben«)⁴. Eine der heute gängigen Vorstellungen⁵ vom Aufbau der Verbindungen als Polyolat-Kupfer-Komplex mit an Cu²⁺ koordiniertem, doppelt deprotoniertem Polyol geht auf Reeves und Mitarb. zurück, die für Cellulose Deprotonierung der Anhydroglucose-Einheiten in 2- und 3-Stellung formuliert hatten^{6,7}. Die zweifache Deprotonierung eines Polyols in wäßriger Lösung ist erwartungsgemäß nicht ohne Widerspruch geblieben und es werden auch einfach deprotonierte und nicht deprotonierte Polyole formuliert^{8,9}. Angyal¹⁰ schließlich diskutiert mehrkernige Hydroxokupfer-Einheiten als Bausteine der Komplexe.

Die mangelhafte Kenntnis vom Aufbau der Polyol-Kupfer-Verbindungen erstaunt nicht nur wegen der technischen Bedeutung bei der Regeneration von Cellulose; neben der in jüngerer Zeit erkannten präparativen Bedeutung von Polyol-Kupfer-Komplexen in alkalischer Lösung für die Zuckerchemie¹¹ werden zur Zeit Kupferalkoxide als mögliche Vorstufen für Kupferoxidfilme untersucht¹².

Es ist uns nun gelungen, einige Polyolat-Kupfer-Komplexe, die beim Einengen von Lösungen meist in Form von Ölen oder amorphen Pulvern anfallen¹⁰, zu kristallisieren und deren Kristallstruktur zu bestimmen. Es handelt sich um die Ethyldiamin (en)-Kupfer-Polyolat-Komplexe [(en)Cu(C₆H₁₀O₂)]·H₂O (**1**) mit *rac-trans*-Cyclohexan-1,2-diol als einfachem Polyol und [(μ-en){Cu₂(en)₂(μ-ery⁴⁻)}]·8H₂O (**2**) mit Erythritol (eryH₄) als höherem Polyol; mit [(en)Cu(α-D-



Man p OMeH $_2^{[2,3]2-}$)] $\cdot 2H_2O$ (3) haben wir eine Verbindung strukturell aufgeklärt, in der das Polyol ein Zuckerderivat ist *.

EXPERIMENTELLER TEIL

Ethylenediamin–{*rac-trans*-1,2-cyclohexandiolato(2 –)}–*kupfer(II)*–*Monohydrat*, [(*en*)Cu(C $_6$ H $_{10}$ O $_2$)] $\cdot H_2O$ (1).—Cu(OH) $_2$ (1.94 g, 20 mmol), *rac-trans*-1,2-Cyclohexandiol (2.32 g, 20 mmol), H $_2$ O (35 mL) und Ethylenediamin (1.34 mL, 20 mmol) werden 1 h gerührt. Die tiefblaue Lösung wird filtriert und unter N $_2$ als Schutzgas läßt man EtOH-Dämpfe eindiffundieren. Innerhalb einiger Tage wachsen violette, monokline Kristallplatten (Plattennormale: [010]). Ausbeute 0.51 g (11% d. Th.). Zersetzung ab 160°C zu einem dunklen Feststoff.

Bis(ethylenediamin)– μ -*ethylenediamin*– μ' -*meso*-butantetraolato(4 –)–*dikupfer(II)*–*Octahydrat*, [(μ -*en*){Cu $_2$ (*en*) $_2$ { μ' -*ery* $^{4-}$ }}] $\cdot 8H_2O$ (2).—Cu(OH) $_2$ (0.97 g, 10 mmol), Ethylenediamin (1.34 mL, 20 mmol) und Erythritol (0.61 g, 5 mmol) werden in H $_2$ O (10 mL) gelöst und im Exsiccator (P $_4$ O $_{10}$, Wasserstrahlvakuum) zur Trockne eingedampft. Aus der dunklen Masse werden blaue Kristalle isoliert, die sich an der Luft allmählich unter Schwarzfärbung zersetzen.

Ethylenediamin–{*methyl- α -D-mannopyranosid-2,3-ato(2 –)*}–*kupfer(II)*–*Dihydrat*, [(*en*)Cu(α -D-Man p OMeH $_2^{[2,3]2-}$)] $\cdot 2H_2O$ (3).—Cu(OH) $_2$ (1.94 g, 20 mmol) werden mit Methyl- α -D-mannopyranosid (3.88 g, 20 mmol) in H $_2$ O (10–15 mL) und EtOH (5–30 mL) aufgeschlämmt, mit Ethylenediamin (1.34 mL, 20 mmol) versetzt und etwa 1 h gerührt. Die tiefblaue Lösung wird filtriert und unter N $_2$ läßt man Dämpfe aus einem Gemisch aus 2:1 Et $_2$ O–EtOH eindiffundieren. Nach zwei Tagen fallen blaue Kristalle aus. Ausbeute: 7–21% d. Th.; die kleinere Ausbeute ergibt sich bei geringerem EtOH-Gehalt der Ausgangslösung. Höherer EtOH-Gehalt der Ausgangslösung führt zu größerer Ausbeute, die Kristallqualität ist

* Abkürzungen für Polyolat-Ionen: *ery* $^{4-}$ = *meso*-Butantetraolat(4 –), α -D-Man p OMeH $_2^{[2,3]2-}$ = Methyl- α -D-mannopyranosid-2,3-at(2 –); Formelbilder (1–3) ohne H $_2$ O.

TABELLE I

Kristallographische Daten für **1**, **2** und **3**

Daten	1	2	3
Formel	$C_8H_{18}CuN_2O_2 \cdot H_2O$	$C_{10}H_{30}Cu_2N_6O_4 \cdot 8H_2O$	$C_9H_{20}CuN_2O_6 \cdot 2H_2O$
Formelmasse ($g\ mol^{-1}$)	255.804	569.598	351.843
Raumgruppe	$P\ 2/n$	$P\ \bar{1}$	$P\ 2_1$
<i>a</i> (pm)	595.3(8)	667.5(3)	828.0(2)
<i>b</i> (pm)	1192.3(3)	939.5(5)	868.2(2)
<i>c</i> (pm)	757.9(2)	984.7(5)	1081.5(2)
α (°)	90	84.60(3)	90
β (°)	94.43(2)	80.10(3)	105.56(2)
γ (°)	90	87.76(3)	90
<i>V</i> ($10^6\ pm^3$)	536.4(2)	605.5(5)	748.9(3)
<i>Z</i>	2	1	2
$\rho_{\text{ber.}}$ ($g\ cm^{-3}$)	1.5838(6)	1.5621(13)	1.5603(6)
Kristall ($10^{-6}\ mm^3$)	$29 \times 25 \times 8$	$27 \times 20 \times 20$	$75 \times 50 \times 11$
$2\ \theta_{\text{min}} - 2\ \theta_{\text{max}}$	$3-54^\circ$	$4-54^\circ$	$3-54^\circ$
N_{hkl} (gemessen)	5536	2850	7730
Teil der grenz-Kugel	1	1/2	1
N_{hkl} (asym., $I > 0$)	1170	2595	3261
R_{merg}	0.022		0.014
Absorptionskorr.	Ψ -scans		Ψ -scans
μ (cm^{-1})	20.3	17.4	14.9
$Trans_{\text{min}}$	0.3393		0.4072
$Trans_{\text{max}}$	0.7270		0.6347
<i>g</i>	0.0065(2)	0.0051(4)	0.0031(2)
$N_{\text{Parameter}}$	106	228	277
<i>R</i>	0.044	0.035	0.019
R_w	0.040	0.037	0.019
$(\Delta\rho)_{\text{max}}$ ($e/10^6\ pm^3$)	1.31	0.77	0.67
$(\Delta\rho)_{\text{min}}$ ($e/10^6\ pm^3$)	-1.00	-0.53	-0.44
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0.005	0.002	0.003

dann jedoch schlechter. Zersetzung ab 80°C, bei 130°C vollständige Zers. zu einer dunklen Masse.

Kristallographie.—Für die kristallographischen Untersuchungen (Tabelle I) wurde ein automatisiertes Vierkreisdiffraktometer Siemens-Stoe-AED 4 mit MoK_α -Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda\ 71.069\ pm$, Raumtemperatur, $\omega/2\theta$ -scans) verwendet. Die Kristallstrukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (H-Lagen aus Differenzfouriersynthesen) und mit voller Matrix verfeinert (alle Nicht-H-Atome anisotrop, H individuell isotrop, sekundäre Extinktion korrigiert). Die verwendeten Rechenprogramme waren SHELXS, SHELX 76, ORTEP und SCHAKAL. Die angegebenen *R*-Werte sind definiert durch $R = \Sigma \Delta / \Sigma |F_o|$ mit $\Delta = \|F_o\| - \|F_c\|$ und $R_w = \{\Sigma (w\Delta^2) / \Sigma (wF_o^2)\}^{1/2}$ mit $w = 1/\sigma^2(F_o)$. Die Ergebnisse der Strukturanalysen sind in den Tabellen II bis VII zusammengestellt. Die Strukturbestimmung an **2** wurde durch Baufehler der polymeren Kristalle erschwert, die zu einer scheinbaren Restelextronendichte in der Nähe der Symmetriezentren führte. Zwei dieser Dichtemaxima in der Nähe

TABELLE II

Lageparameter in [(en)Cu(C₆H₁₀O₂)]·H₂O (1) ^a

	x	y	z	U_{eq}/U_{iso}
Cu	2500	5146.4 (5)	2500	235 (2)
O-1	2339 (5)	6311 (2)	721 (3)	295 (9)
O-W	2500	5294 (4)	7500	442 (16)
N	2532 (7)	3893 (3)	706 (4)	285 (10)
C-1	2958 (7)	7325 (3)	1585 (5)	298 (14)
C-2	2208 (9)	8370 (4)	559 (6)	335 (14)
C-3	2898 (10)	9431 (4)	1576 (6)	465 (18)
C-4	3130 (7)	2846 (3)	1666 (5)	279 (11)
H-1	495 (8)	743 (4)	172 (5)	57 (15)
H-21	285 (7)	840 (3)	-62 (5)	33 (11)
H-22	75 (9)	841 (5)	41 (7)	73 (19)
H-31	245 (7)	1000 (4)	97 (5)	41 (13)
H-32	479 (8)	948 (4)	164 (6)	60 (15)
H-41	465 (7)	285 (3)	195 (5)	25 (10)
H-42	276 (6)	221 (3)	97 (5)	25 (10)
H-1N	120 (9)	405 (5)	4 (7)	75 (19)
H-2N	351 (6)	403 (3)	-3 (5)	18 (9)
H-W	261 (9)	562 (4)	836 (6)	58 (17)

^a Lageparameter $\cdot 10^4$ ($\cdot 10^3$ bei H-Atomen) und U_{eq} in pm² (U_{iso} in 10 pm² bei H-Atomen). In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle.

von O-6 wurden als H-01 und H-02 mit dem Streufaktor von H-Atomen in der Rechnung berücksichtigt. Ohne Berücksichtigung dieser Restmaxima konvergierten die Lageparameter zweier an O-5 und O-6 gebundener H-Atome zu den Werten dieser Restmaxima. Mit H-01 und H-02 ergab sich R zu 0.033 und R_w zu 0.032. Die in Tabelle I angegebenen R -Werte beziehen sich auf eine Berechnung von F_o/F_c ohne Verfeinerung, bei der H-01 und H-02 weggelassen wurden.

TABELLE III

Abstände (pm), Bindungswinkel und Torsionswinkel (Grad) in [(en)Cu(C₆H₁₀O₂)]·H₂O (1) ^a

Cu–O-1	193.3 (2)	Cu–N	202.2 (3)
O-1–C-1	141.0 (4)	Cu–O-W	302.3 (1)
N–C-4	147.5 (5)	C-1–C-2	151.8 (6)
C-1–C-1a	152.9 (5)	C-2–C-3	152.1 (7)
C-3–C-3a	151.3 (7)	C-4–C-4a	151.9 (6)
O-1–Cu–N	93.7 (1)	O-1–Cu–O-1a	88.1 (1)
O-1–Cu–Na	176.2 (1)	N–Cu–Na	84.7 (1)
Cu–O-1–C-1	107.2 (2)	Cu–N–C-4	108.0 (2)
O-1–C-1–C-2	114.2 (3)	O-1–C-1–C-1a	108.8 (3)
C-2–C-1–C-1a	110.7 (3)	C-1–C-2–C-3	111.5 (4)
C-2–C-3–C-3a	112.2 (4)	N–C-4–C-4a	107.1 (3)
O-1–C-1–C-1a–O-1a	50.2 (4)		
N–C-4–C-4a–Na	-55.3 (4)		

^a In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. a: Atom in 1/2–x, y, 1/2–z.

TABELLE IV

Lageparameter in $[(\mu\text{-en})\{\text{Cu}_2(\text{en})_2(\mu'\text{-ery}^{4-})\}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (2) ^a

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
Cu	4732.3 (4)	2088.7 (3)	3209.5 (3)	215 (1)
O-1	2195 (2)	3006.7 (18)	3950.2 (18)	264 (5)
O-2	6078 (2)	3462.5 (17)	4063.7 (18)	235 (5)
O-W1	8751 (3)	1945 (2)	5490 (2)	373 (7)
O-W2	9658 (3)	4114 (2)	2316 (2)	351 (7)
O-W3	845 (4)	7000 (3)	1859 (3)	509 (8)
O-W4	656 (4)	2000 (3)	567 (3)	587 (10)
N-1	3332 (3)	401 (3)	2624 (3)	209 (7)
N-2	7240 (3)	758 (3)	2989 (3)	307 (7)
N-3	5192 (4)	3099 (3)	853 (3)	343 (8)
C-1	2584 (4)	4067 (3)	4788 (4)	417 (10)
C-2	4675 (4)	4561 (3)	4510 (4)	425 (10)
C-3	4926 (5)	− 609 (3)	2040 (3)	399 (10)
C-4	6575 (5)	− 704 (3)	2914 (3)	404 (10)
C-5	5106 (5)	4666 (3)	713 (3)	333 (9)
H-11	299	368	574	113 (18)
H-12	170	488	464	54 (10)
H-21	467	527	375	240 (30)
H-31	560 (4)	− 27 (3)	104 (3)	58 (10)
H-32	437 (4)	− 149 (3)	203 (3)	41 (8)
H-41	771 (4)	− 140 (3)	253 (3)	29 (7)
H-42	617 (5)	− 121 (3)	393 (3)	60 (10)
H-51	640 (5)	501 (3)	97 (3)	65 (11)
H-52	406 (4)	493 (3)	139 (3)	49 (9)
H-1N1	255 (4)	− 10 (3)	334 (3)	46 (9)
H-2N1	263 (4)	64 (3)	207 (3)	35 (9)
H-1N2	790 (5)	81 (3)	371 (3)	53 (10)
H-2N2	804 (4)	97 (3)	224 (3)	41 (9)
H-1N3	622 (4)	281 (3)	33 (3)	39 (9)
H-2N3	414 (4)	287 (3)	58 (3)	45 (10)
H-1W1	802 (4)	240 (3)	520 (3)	28 (9)
H-2W1	985 (5)	212 (3)	508 (3)	54 (11)
H-1W2	1048 (5)	379 (4)	286 (4)	58 (11)
H-2W2	857 (5)	405 (3)	280 (3)	51 (11)
H-1W3	35 (6)	600 (5)	207 (5)	114 (17)
H-2W3	99 (6)	733 (4)	277 (5)	105 (16)
H-1W4	20 (8)	310 (6)	118 (7)	180 (20)
H-2W4	32 (8)	209 (6)	− 40 (7)	170 (30)
H-01	49 (5)	70 (3)	42 (3)	61 (10)
H-02	4 (7)	658 (5)	43 (5)	129 (18)

^a Lageparameter $\cdot 10^4$ ($\cdot 10^3$ bei H-Atomen) und U_{eq} in pm^2 (U_{iso} in 10 pm^2 bei H-Atomen). In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle; keine Angabe der Abweichung: H-Atom in berechneter Lage. H-01 und H-02 siehe Text.

Eine ähnliche Störung liegt in der Nähe des Symmetriezentrums bei C-2 vor; als dessen Folge konnten die Wasserstoffatome H-11, H-12 und H-21 des Erythritol-Liganden nicht lokalisiert werden und die Anisotropie der Temperaturparameter

TABELLE V

Atomabstände (pm), Bindungswinkel und Torsionswinkel (Grad) in $[(\mu\text{-en})(\text{Cu}_2(\text{en})_2(\mu'\text{-ery}^{4-}))]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (2)^a

Cu–O-1	192.97 (18)	Cu–O-2	193.26 (19)
Cu–N-1	204.8 (3)	Cu–N-2	204.3 (3)
Cu–N-3	239.6 (3)	O-1–C-1	141.0 (4)
O-2–C-2	141.5 (3)	N-1–C-3	147.5 (4)
N-2–C-4	147.2 (4)	N-3–C-5	146.5 (4)
C-1–C-2	146.1 (4)	C-2–C-2b	145.7 (5)
C-3–C-4	150.5 (5)	C-5–C-5a	151.0 (4)
O-1–Cu–O-2	87.31 (7)	O-1–Cu–N-1	93.43 (9)
O-1–Cu–N-2	162.62 (10)	O-1–Cu–N-3	100.66 (9)
O-2–Cu–N-1	169.69 (10)	O-2–Cu–N-2	92.45 (9)
O-2–Cu–N-3	101.50 (9)	N-1–Cu–N-2	83.77 (10)
N-1–Cu–N-3	88.49 (11)	N-2–Cu–N-3	96.42 (11)
Cu–O-1–C-1	109.12 (14)	Cu–O-2–C-2	109.59 (15)
Cu–N-1–C-3	108.02 (17)	Cu–N-2–C-4	108.49 (18)
Cu–N-3–C-5	113.44 (19)	O-1–C-1–C-2	114.5 (3)
O-2–C-2–C-1	111.8 (2)	O-2–C-2–C-2b	114.7 (2)
C-1–C-2–C-2b	118.3 (3)	N-1–C-3–C-4	108.2 (2)
N-2–C-4–C-3	107.8 (2)	N-3–C-5–C-5a	114.9 (2)
O-1–C-1–C-2–O-2	–31.6 (4)		
N-1–C-3–C-4–N-2	–54.1 (3)		

^a In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. *a*: Atom in 1–*x*, 1–*y*, –*z*; *b*: Atom in 1–*x*, 1–*y*, 1–*z*.

ist für C-1 und C-2 unter allen Atomen am größten; die Schwingungsamplitude ist dabei senkrecht zum C₂O₂Cu-Fünfring ungefähr dreimal so groß wie in der Ringebene. Als Folge fallen in **2** eine Reihe von im weiteren nicht diskutierten Parametern aus dem Rahmen, zu deren Wert C-1 und C-2 beitragen: Der kleine Torsionswinkel O-1–C-1–C-2–O-2 von nur –31.6(4)°, der große Bindungswinkel C-1–C-2–C-2b von 118.3(3)°, die großen Winkel C–C–O von mehr als 114° und die kleinen C–C-Abstände von 145.6(5) und 146.0(4) pm.

Weitere Daten zu den Kristallstrukturbestimmungen (anisotrope Temperaturfaktoren, weitere Abstände und Winkel, F_o/F_c -Listen) können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, Deutschland, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD57101, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In den aus wäßrigen Lösungen erhaltenen Verbindungen **1**, **2** und **3** sind die Polyole entsprechend der eingesetzten Menge an OH[–]-Ionen deprotoniert und binden als Chelatliganden an Kupfer(II)-Ionen. Selbst Erythritol wird in wäßriger Lösung durch die doppeltnolare Menge Cu(OH)₂ zu einem Tetraolat(4–)-

TABELLE VI

Lageparameter in [(en)Cu(α -D-ManpOMeH₂^{[2,3]2-})]·2H₂O (**3**)^a

	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
Cu	3815.6 (3)	5000	5237.4 (2)	242 (1)
O-1	1758 (2)	4691 (2)	456 (1)	362 (6)
O-2	3031 (2)	6192 (2)	3687 (1)	257 (5)
O-3	2880 (2)	3215 (2)	4263 (1)	259 (5)
O-4	–775 (2)	2780 (2)	3295 (2)	331 (5)
O-5	28 (2)	6091 (2)	1446 (1)	288 (5)
O-6	–2569 (2)	6478 (2)	2680 (2)	411 (6)
O-W1	2904 (2)	358 (2)	5077 (2)	390 (6)
O-W2	618 (3)	7995 (2)	4079 (2)	405 (6)
N-1	4293 (3)	6821 (2)	6418 (2)	271 (6)
N-2	4934 (3)	3775 (3)	6792 (2)	274 (6)
C-1	1693 (3)	5776 (3)	1410 (2)	292 (7)
C-2	2748 (2)	5128 (3)	2666 (2)	243 (6)
C-3	1915 (3)	3693 (2)	3045 (2)	221 (6)
C-4	118 (2)	4106 (2)	3053 (2)	233 (6)
C-5	–838 (2)	4774 (3)	1766 (2)	256 (6)
C-6	–2578 (3)	5345 (3)	1720 (3)	374 (9)
C-7	911 (4)	5143 (7)	–813 (3)	546 (10)
C-8	5899 (3)	4835 (4)	7781 (2)	334 (7)
C-9	4890 (3)	6280 (3)	7767 (2)	343 (8)
H-1	203 (3)	667 (3)	119 (2)	30 (6)
H-2	376 (2)	476 (3)	249 (2)	25 (5)
H-3	183 (2)	285 (2)	247 (2)	8 (5)
H-4	16 (2)	482 (3)	371 (2)	12 (5)
H-5	–91 (2)	403 (3)	115 (2)	22 (6)
H-61	–323 (3)	449 (3)	177 (2)	34 (8)
H-62	–316 (3)	589 (3)	79 (2)	54 (8)
H-71	110 (4)	610 (5)	–111 (3)	67 (11)
H-72	118 (5)	440 (4)	–130 (4)	94 (15)
H-73	–26 (3)	552 (3)	–92 (2)	59 (9)
H-81	622 (3)	431 (3)	864 (2)	40 (7)
H-82	706 (2)	514 (4)	760 (2)	45 (6)
H-91	567 (3)	719 (3)	840 (2)	30 (6)
H-92	399 (3)	603 (3)	807 (2)	42 (7)
H-O4	–48 (3)	260 (3)	406 (2)	35 (7)
H-O6	–274 (3)	606 (4)	326 (3)	57 (10)
H-1W1	207 (3)	–15 (3)	466 (2)	37 (7)
H-2W1	279 (3)	119 (3)	472 (2)	43 (8)
H-1W2	–18 (3)	780 (3)	357 (2)	18 (7)
H-2W2	143 (4)	727 (4)	390 (3)	81 (11)
H-1N1	354 (3)	744 (3)	636 (2)	45 (8)
H-2N1	505 (3)	735 (3)	619 (2)	32 (7)
H-1N2	560 (3)	301 (4)	668 (3)	59 (9)
H-2N2	436 (3)	341 (3)	705 (2)	13 (7)

^a Lageparameter ·10⁴ (·10³ bei H-Atomen) und U_{eq} in pm² (U_{iso} in 10 pm² bei H-Atomen). In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle.

TABELLE VII

Abstände (pm), Bindungswinkel und Torsionswinkel (Grad) in $[(en)Cu(\alpha\text{-D-ManpOMeH}_2^{2,3P-})]\cdot 2H_2O$ (3)^a

Cu–O-2	192.9 (2)	Cu–O-3	191.7 (2)
Cu–N-1	200.4 (2)	Cu–N-2	199.5 (2)
Cu–O-W1	284.3 (2)	O-1–C-1	140.9 (3)
O-1–C-7	141.9 (4)	O-2–C-2	141.0 (3)
O-3–C-3	140.7 (3)	O-4–C-4	143.0 (2)
O-5–C-1	141.6 (3)	O-5–C-5	144.0 (3)
O-6–C-6	142.9 (3)	N-1–C-9	148.5 (3)
N-2–C-8	147.3 (4)	C-1–C-2	151.3 (3)
C-2–C-3	153.2 (3)	C-3–C-4	153.3 (3)
C-4–C-5	151.9 (3)	C-5–C-6	151.2 (3)
C-8–C-9	150.5 (4)		
O-2–Cu–O-3	87.91 (7)	O-2–Cu–N-1	95.36 (7)
O-2–Cu–N-2	172.15 (9)	O-3–Cu–N-1	165.89 (9)
O-3–Cu–N-2	93.45 (9)	N-1–Cu–N-2	85.18 (9)
C-1–O-1–C-7	114.7 (3)	Cu–O-2–C-2	106.0 (1)
Cu–O-3–C-3	108.7 (1)	C-1–O-5–C-5	113.8 (2)
Cu–N-1–C-9	109.5 (1)	Cu–N-2–C-8	108.5 (2)
O-1–C-1–O-5	112.2 (2)	O-1–C-1–C-2	106.4 (2)
O-5–C-1–C-2	112.3 (2)	O-2–C-2–C-1	113.2 (2)
O-2–C-2–C-3	108.4 (2)	C-1–C-2–C-3	110.5 (2)
O-3–C-3–C-2	107.9 (2)	O-3–C-3–C-4	111.8 (2)
C-2–C-3–C-4	108.6 (2)	O-4–C-4–C-3	111.3 (2)
O-4–C-4–C-5	107.9 (2)	C-3–C-4–C-5	110.6 (2)
O-5–C-5–C-4	110.6 (2)	O-5–C-5–C-6	105.2 (2)
C-4–C-5–C-6	114.4 (2)	O-6–C-6–C-5	112.5 (2)
N-2–C-8–C-9	108.8 (2)	N-1–C-9–C-8	108.1 (2)
C-4–O-4–H-O4	108 (2)	C-6–O-6–H-O6	108 (3)
H-1W1–O-W1–H-2W1	104 (2)	H-1W2–O-W2–H-2W2	103 (3)
O-1–C-1–C-2–O-2	170.36 (16)	O-2–C-2–C-3–O-3	–50.9 (2)
O-3–C-3–C-4–O-4	–66.0 (2)	O-4–C-4–C-5–C-6	63.1 (2)
O-5–C-1–C-2–C-3	55.3 (3)	C-1–C-2–C-3–C-4	–54.1 (2)
C-2–C-3–C-4–C-5	55.2 (2)	C-3–C-4–C-5–O-5	–56.3 (2)
C-4–C-5–O-5–C-1	57.3 (3)	C-2–C-1–O-5–C-5	–57.2 (2)
N-2–C-8–C-9–N-1	–49.2 (3)		

^a In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle.

Liganden deprotoniert und liegt im Feststoff neben Kristallwasser als vierfach negativ geladener Alkoholatligand vor. In **3** ist die 2,3-Diol-Gruppe deprotoniert, die mit OH-2 die acideste Hydroxylgruppe des Zuckerderivats enthält. Der Mannosidligand liegt in ${}^4C_1(D)$ -Konformation vor, wie sie auch in nicht-komplexiertem Methyl- α -D-mannopyranosid gefunden wird; die Ringtorsionswinkel ändern sich durch Deprotonierung und Komplexierung nur wenig ($< 3^\circ$)¹³. Auch die Faltungsparameter nach Cremer und Pople¹⁴ zeigen die nur geringe Abweichung von der ${}^4C_1(D)$ -Konformation auf ($\theta = 2.7^\circ$); das Ausmaß der Faltung [Q 56.0(2) pm] entspricht dem üblichen Wert für Hexopyranosen (vgl. den Mittelwert von 56.1 pm für Glucopyranosederivate¹⁵).

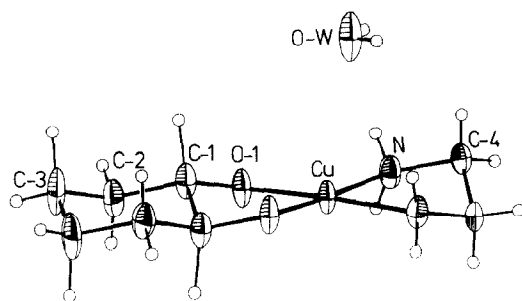
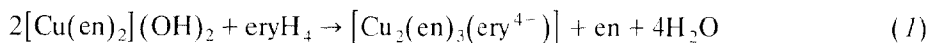


Abb. 1. $[(en)Cu(C_6H_{10}O_5)] \cdot H_2O$ (**1**). ORTEP-Darstellung, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Bindungen zwischen den Diolat-O-Atomen und dem Zentralmetall sind mit ≈ 193 pm um ≈ 7 pm kürzer als in Polyol-Komplexen mit nicht-deprotonierten Polyolen. Zum Vergleich stehen hier die Strukturen von Kupfer(II)-Komplexen mit *trans*-1,2-Cyclohexandiol zur Verfügung: In $CuCl_2 \cdot 2$ *trans*-Cyclohexan-1,2-diol ist Cu–O 200.9 pm (O–C–C–O 53.2°)¹⁶, in $CuCl_2 \cdot 1,5$ *trans*-Cyclohexan-1,2-diol $\cdot 0.5$ Oxolan ist Cu–O 199.6 pm (O–C–C–O 50.9°)¹⁷. In der letzten Verbindung ist ein nicht-kordiniertes Cyclohexandiol-Molekül in die Kristallstruktur eingebaut, der Torsionswinkel O–C–C–O beträgt hier 57.7° . In **1** und **3** sind die Beträge der entsprechenden Torsionswinkel $50.2(4)$ und $50.9(2)^\circ$. Sie unterscheiden sich damit nicht wesentlich von den Torsionswinkeln in den Cyclohexandiol–Kupfer-Komplexen.

Verbindungen **1** und **3**, die aus Ansätzen der Zusammensetzung $en-Cu(OH)_2-Polyol = 1:1:1$ erhalten wurden, zeigen dieses Molverhältnis von Liganden zu Kupfer auch in den untersuchten Kristallen der Komplexe, in denen jeweils zwei O- und zwei N-Atome der beiden Chelatliganden quadratisch-planar um das Zentralmetall angeordnet sind (Abb. 1 und 2). Verbindung **2** wurde dagegen gemäß erhalten.



Gleichung (1) zeigt, daß Polyolat-Ionen starke Liganden sind, die selbst *en* vom Zentralmetall verdrängen. In den blauen Kristallen von **2** führt das höhere Ligand-Angebot zu quadratisch-pyramidalen Fünffachkoordination an Kupfer. Das Ligatoratom in der apikalen Position — ein N-Atom eines μ -*en*-Liganden — ist um ≈ 35 pm weiter vom Zentralmetall entfernt als die beiden N-Atome eines *en*-Liganden in der Basis der Pyramide, die außerdem den Diolatliganden enthält. Durch die paarweise Verbrückung von Cu-Atomen durch μ -*en*- und μ' - ery^{4-} -Liganden ergibt sich für **2** polymerer Aufbau (Abb. 3).

Eine Erhöhung der Koordinationszahl des Kupfers über die quadratisch-planare Anordnung hinaus ist auch in den blauen Kristallen von **3** gegeben. Ein Cu–O–W1-Kontakt von 284.3(2) pm ergänzt hier die Umgebung von Kupfer ebenfalls zu einer quadratischen Pyramide, deren Basis auch hier aus einem Polyolatligand und

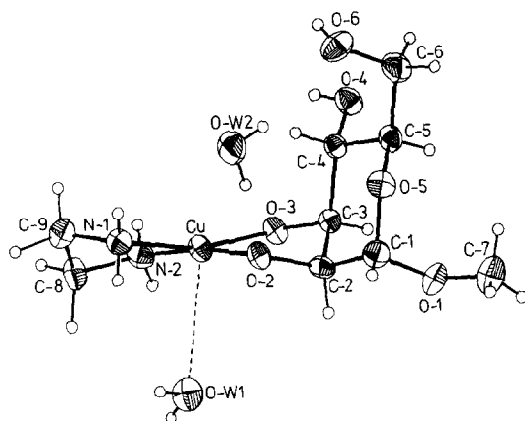


Abb. 2. $[(en)Cu(\alpha\text{-D-ManpOMeHl}_2^{2,3})] \cdot 2H_2O$ (3). ORTEP-Darstellung, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Nummerierung im D-Mannosegerüst der Konvention entsprechend.

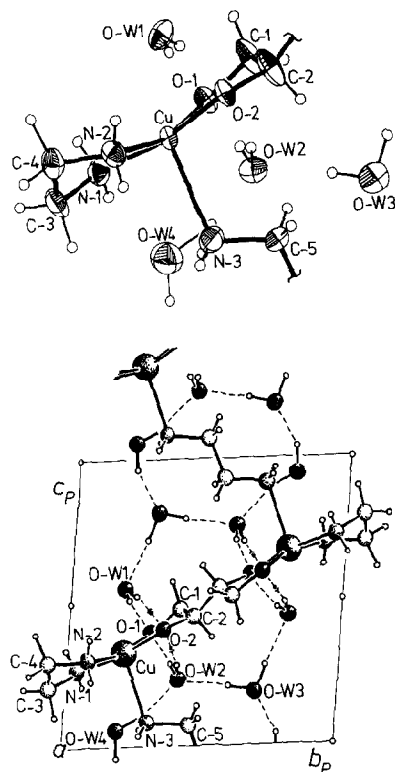


Abb. 3. $[(\mu\text{-en})(Cu_2(en)_2(\mu\text{-ery}^{4-}))] \cdot 8H_2O$ (2). Oben: ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit (gleiche Orientierung wie bei der Darstellung der Elementarzelle), Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Unten: Elementarzelle, Projektion entlang $[100]$. Große Kreise: Cu; kleine Kreise: C (licht), N (mittel), O (dunkel); O-H...O-Bindungen sind gestrichelt eingezeichnet, H-Bindungen zu Atomen der darüber- oder darunterliegenden Zelle sind durch das Zeichen \bullet unterbrochen. Die Symmetrieelemente der Raumgruppe sind den gängigen Konventionen folgend eingezeichnet.

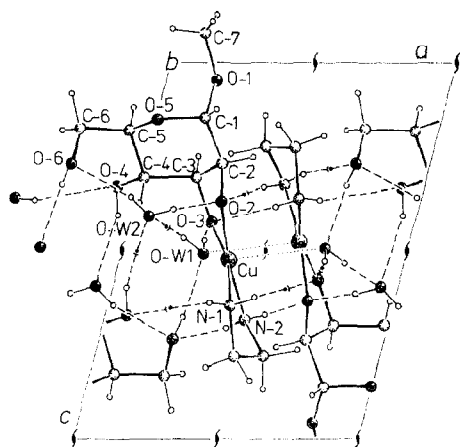


Abb. 4. $[(en)Cu(\alpha\text{-D-Man}p\text{OMeH}_{2.3}P_{2-})]\cdot 2H_2O$ (3). Elementarzelle, Projektion entlang $[0\bar{1}0]$. Weitere Erläuterungen siehe Abb. 3.

einem en-Molekül besteht. Das Wassermolekül wird trotz der Entfernung zum Metall zu dessen Ligandensphäre gerechnet, da eines der freien Elektronenpaare von O-W1 auf das Kupferatom hin ausgerichtet ist (Abb. 4, gepunktete Linie). In den violetten Kristallen von **1** wird ein noch längerer Kupfer–Wasser-Kontakt beobachtet. Der Abstand zwischen Kupfer und zwei symmetrisch äquivalenten O-Atomen zweier Wassermoleküle ist hier mit 302,3(1) pm größer als üblicherweise für eine bindende Wechselwirkung akzeptiert wird¹⁸, aber auch hier sind freie Elektronenpaare des O-Atoms auf das Zentralmetall hin ausgerichtet (Abb. 5). Es ergibt sich so für **1** quadratisch-planare Koordination (kristallographische C_2 -Symmetrie) von Kupfer durch zwei O-Atome des Polyolatliganden und durch die N-Atome von en, die — je nach Sichtweise — von zwei Aqualiganden zu einem sehr gestreckten Oktaeder ergänzt ist.

Die deprotonierten Hydroxylgruppen der Polyolatliganden sind in allen drei Strukturen Akzeptoren zweier asymmetrischer H-Bindungen (Tabelle VIII). Alle

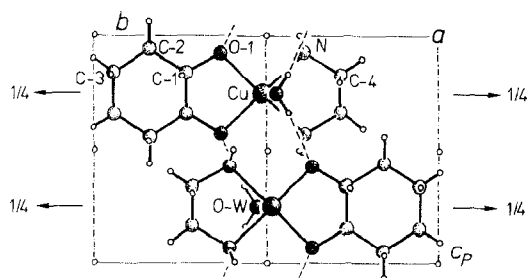


Abb. 5. $[(en)Cu(C_6H_{10}O_2)]\cdot H_2O$ (1). Elementarzelle, Projektion entlang $[100]$. Weitere Erläuterungen siehe Abb. 3.

TABELLE VIII

H-Brücken in 1, 2 und 3 ^a

D-H···A	D···A	D-H	H···A	D-H···A	Sym(A)
1					
O-W-H-W···O-1*	273.4 (3)	76 (5)	199 (5)	168 (5)	$x, y, 1 + z$
N-H-1N···O-1*	302.5 (5)	93 (5)	218 (5)	151 (5)	$-x, -y, z$
2					
O-W1-H-1W1···O-2*	273.4 (3)	71 (3)	203 (3)	169 (3)	x, y, z
O-W1-H-2W1···O-1*	269.7 (3)	79 (3)	193 (3)	165 (3)	$1 + x, y, z$
O-W2-H-1W2···O-1*	265.0 (3)	86 (4)	179 (4)	176 (4)	$1 + x, y, z$
O-W2-H-2W2···O-2*	274.7 (3)	80 (3)	196 (3)	168 (3)	x, y, z
O-W3-H-1W3···O-W2	282.8 (4)	100 (5)	183 (5)	174 (4)	$x - 1, y, z$
O-W3-H-2W3···O-W1	293.6 (4)	100 (5)	194 (5)	178 (3)	$1 - x, 1 - y, 1 - z$
O-W4-H-1W4···O-W2	273.9 (4)	125 (6)	152 (6)	162 (5)	$x - 1, y, z$
O-W4-H-2W4···O-W3	281.4 (4)	101 (7)	187 (6)	154 (5)	$-x, 1 - y, -z$
N-1-H-1N1···O-W1	297.0 (4)	91 (3)	212 (3)	156 (3)	$1 - x, -y, 1 - z$
N-1-H-2N1···O-W4	316.4 (4)	79 (3)	240 (3)	164 (3)	x, y, z
N-2-H-2N2···O-W4	317.2 (4)	85 (3)	235 (3)	163 (3)	$1 + x, y, z$
3					
O-4-H-O4···O-W2	281.4 (3)	81 (2)	208 (2)	151 (2)	$-x, y - 1/2, -z$
O-6-H-O6···O-W1	269.6 (3)	77 (3)	194 (3)	168 (3)	$-x, 1/2 + y, 1 - z$
O-W1-H-1W1···O-W2	280.3 (3)	84 (2)	201 (3)	158 (2)	$x, y - 1, z$
O-W1-H-2W1···O-3*	263.0 (2)	81 (3)	183 (3)	167 (2)	x, y, z
O-W2-H-1W2···O-6	297.4 (3)	76 (2)	227 (3)	156 (2)	x, y, z
O-W2-H-2W2···O-2*	266.0 (3)	98 (3)	169 (3)	172 (3)	x, y, z
N-1-H-1N1···O-4	312.4 (3)	81 (3)	243 (3)	143 (2)	$-x, 1/2 + y, 1 - z$
N-1-H-2N1···O-3*	290.0 (3)	86 (3)	205 (3)	169 (2)	$1 - x, 1/2 + y, 1 - z$
N-2-H-1N2···O-2*	293.3 (3)	89 (3)	204 (3)	175 (3)	$1 - x, y - 1/2, 1 - z$
N-2-H-2N2···O-6	295.6 (3)	69 (3)	231 (3)	157 (3)	$-x, y - 1/2, 1 - z$

^a Abstände in pm, Winkel in Grad. D = Donor, A = Akzeptor, Sym(A) = Symmetrieeoperation des Akzeptoratoms; Polyolat-O-Atome sind mit einem * markiert.

Wassermoleküle sind Donoren zweier unverzweigter H-Bindungen und meist Akzeptor zweier H-Bindungen; das Donorvermögen der N-H-Gruppen wird nicht immer genutzt: Das Zahlenverhältnis von Donor- zu Akzeptor-Stellen * beträgt in 1 6:6; trotzdem bilden zwei der H-N-Atome keine H-Bindungen aus. Dementsprechend werden zwei Akzeptorstellen an Wasser nicht betätigt, statt dessen sind die freien Elektronenpaare des O-Atoms auf Kupfer ausgerichtet (siehe oben). Im dreidimensionalen H-Bindungssystem von 2 stehen 28 Donorstellen 24 Akzeptorstellen gegenüber, es bilden jedoch sechs H-N-Atome keine H-Bindungen aus. Auf der anderen Seite ist O-W3 nur Akzeptor einer H-Bindung (pyramidale Geometrie an O-W3), die zweite Akzeptorstelle bleibt ohne Kontakt zu anderen Atomen. In 3 herrscht dagegen Akzeptorüberschuß (10 Donor- und 16

* Die Zahl der Donorstellen pro Formeleinheit ist die Zahl der an O oder N gebundenen H-Atome, die Zahl der Akzeptorstellen wird in naiver Zählweise der Anzahl der freien Elektronenpaare der Akzeptoratome gleichgesetzt.

Akzeptorstellen) und alle H–O- und H–N-Donoren bilden H-Bindungen aus, es kommt jedoch trotz des Donormangels nicht zur Ausbildung von verzweigten H-Bindungen. O-4 ist vielmehr nur einmal Akzeptor (pyramidale Geometrie), O-W1 benutzt eine Akzeptorstelle für eine Wechselwirkung mit Kupfer, und die beiden Acetal-O-Atome nehmen nicht am H-Bindungssystem teil, sondern sie befinden sich in einem hydrophoben Bereich, der weitere unpolare Gruppen enthält und frei von H-Bindungen ist.

Kristalle von **3** werden daher nur in zwei Raumrichtungen ([100] und [010]) von einem H-Bindungssystem durchzogen. In [001] wechseln solche hydrophilen Baublöcke mit hydrophoben Baublöcken ab (Abb. 4). In **2** sind Bänder von H-verbrückten Wassermolekülen entlang [001] ausgebreitet und schließen dabei die polymeren Stränge des Komplexes ein (Abb. 3). Da in **2** keine größeren hydrophoben Baugruppen enthalten sind, kommt es nicht zur Ausbildung von Kristallen mit makroskopischem Schichtcharakter. Anders ist dies in den mechanisch empfindlichen Kristallen von **1**. Hier wechseln entlang [010] polare Blöcke mit Bereichen ab, in den denen nur van-der-Waals-Kräfte zwischen C–H-Gruppen wirksam sind (Abb. 5). Die Kristalle sind daher senkrecht zur b-Achse leicht spaltbar.

Die in dieser Arbeit aufgeklärten Strukturen unterstützen solche Vorschläge für den Aufbau von Cellulose–Kupfer-Komplexen, in denen nach Art der von Reeves und Bragg⁷ vorgeschlagenen Formel ein durch zweifache Deprotonierung an O-2 und O-3 gebildeter Diolatligand an Kupfer koordiniert. Auf die Bildung von Hydroxokupfer-Komplexen¹⁰ gibt die vorliegende Arbeit keinen Hinweis. Die schon früh geforderte vollständige »Verkupferung« der Cellulose (1 mol Cu auf 1 mol Anhydroglucose) hingegen erscheint komplexchemisch sinnvoll, da es sich bei der Diolat-Gruppe um einen starken Liganden handelt, wie die Verdrängung von en bei der Bildung von **2** zeigt.

DANK

Diese Arbeit wurde vom Bundesminister für Forschung und Technologie finanziert (Schwerpunkt *Nachwachsende Rohstoffe*, Vorhaben 0319368A). Für die Unterstützung vorbereitender Arbeiten danken wir der Akzo AG, Geschäftsbereich Membrana, Wuppertal.

LITERATUR

- 1 F. Bullnheimer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 31 (1898) 1453–1457.
- 2 W. Traube, G. Glaubitt und V. Schenck, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 63 (1930) 2083–2093.
- 3 P. Pfeiffer, H. Simons und E. Schmitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 256 (1948) 318–342.
- 4 K. Hess, W. Weltzien und E. Messmer, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 435 (1924) 1–144; E. Messmer, *Z. Phys. Chem.*, 126 (1927) 369–416.
- 5 D.C. Johnson, in T.P. Nevell und S.H. Zeronian (Hrsg.), *Cellulose Chemistry and its Applications*, Ellis Horwood, Chichester, 1985, S. 183.

- 6 R.E. Reeves, *Adv. Carbohydr. Chem.*, 6 (1951) 107–134.
- 7 R.E. Reeves und P. Bragg, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2491–2495.
- 8 K.F. Gadd, *Polymer*, 23 (1982) 1867–1869; *Polym. Commun.*, 25 (1984) 88–92; *Educ. Chem.*, 21 (1984) 15–17; *ibid.*, 58–61.
- 9 L.J. Jolley, zitiert in W.D. Nicoll, N.L. Cox und R.F. Conaway, in E. Ott, H.M. Spurlin und M.W. Grafflin (Hrsg.), *Cellulose and Cellulose Derivatives*, Part II, Interscience, New York, 1954, SS. 874–879.
- 10 S.J. Angyal, *Carbohydr. Res.*, 200 (1990) 181–188.
- 11 J. Staněk, Jr., in J. Thiem (Hrsg.), *Carbohydrate Chemistry*, Springer, Heidelberg, 1990, SS. 209–256 (S. 224, S. 233).
- 12 S.C. Goel, K.S. Kramer, M.Y. Chiang und W.E. Buhro, *Polyhedron*, 9 (1990) 611–613, cit. lit.; N.N. Sauer, E. Garcia, K.V. Salazar, R.R. Ryan und J.A. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 1524–1528, cit. lit.
- 13 G.A. Jeffrey, R.K. McMullan und S. Takagi, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 33 (1977) 728–737; B.M. Gatehouse und B.J. Poppleton, *ibid.*, 26 (1970) 1761–1765.
- 14 D. Cremer und J.A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1354–1358.
- 15 A.D. French, R.S. Rowland und N.L. Allinger, *ACS Symp. Ser.*, 430 (1990) 120–140.
- 16 L. Hiltunen, M. Leskelä, L. Niinistö und R. Sillanpää, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, 38 (1984) 201–209.
- 17 R. Sillanpää und L. Hiltunen, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, 37 (1983) 703–707.
- 18 B.J. Hathaway, in G. Wilkinson (Hrsg.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 5, Pergamon, Oxford, 1987, S. 605.