

Synthese und Struktur von Cobalt(III)-Komplexen mit doppelt deprotoniertem Anhydroerythrit, Methyl- α -D-mannopyranosid und Methyl- β -D-galactopyranosid

Joachim Burger und Peter Klüfers*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe,
Engesserstraße, Gebäude 30.45, D-76128 Karlsruhe, Germany

Eingegangen am 6. Juli 1994

Key Words: Cobalt(III) complexes / Dianionic polyolato ligands / Anhydroerythritol / α -D-Mannopyranoside, methyl / β -D-Galactopyranoside, methyl

Polyol Metal Complexes, XII^[1]. – Synthesis and Structure of Cobalt(III) Complexes with Doubly Deprotonated Anhydroerythritol, Methyl α -D-Mannopyranoside, and Methyl β -D-Galactopyranoside

The polyols anhydroerythritol (AnEryt), methyl α -D-mannopyranoside (Me- α -D-Manp), and methyl β -D-galactopyranoside (Me- β -D-Galp) are deprotonated twice to form the cobalt(III) complexes $[(en)_2Co(AnErytH_{-2})]I$ (1), $\Delta-[(en)_2Co(Me-\alpha-D-Manp3,4H_{-2})]ClO_4 \cdot NaClO_4 \cdot 2H_2O$ (2), and $\Delta-[(en)_2Co(Me-\beta-D-Galp2,3H_{-2})]ClO_4 \cdot H_2O$ (3), resp., in aqueous, alkaline solutions of *trans*- $[(en)_2CoCl_2]Cl$. The crystal structures of 1–3 have been determined by X-ray diffraction.

trans- $[(en)_2CoCl_2]Cl$. The crystal structures of 1–3 have been determined by X-ray diffraction.

Die Untersuchung des Aufbaus von Metall-Kohlenhydrat-Komplexen ist für die Nutzung niedermolekularer und polymerer Kohlenhydrate ebenso von Bedeutung wie für biochemische Fragestellungen. Trotzdem ist dieser Gegenstand nur unzureichend bearbeitet worden^[2]. Dies wird am Beispiel von Cobalt(III) besonders deutlich, dessen Komplexe seit den Pionierarbeiten Werners in großer Zahl synthetisiert und strukturell aufgeklärt worden sind. Trotzdem aber gibt es unseres Wissens bis heute keine einzige Einkristallstrukturanalyse eines Kohlenhydrat-Cobalt(III)-Komplexes. Über die Herstellung und die spektroskopische Charakterisierung von Co^{III} -Komplexen mit Zuckern liegen zwei Berichte vor. Bunel und Ibarra binden Ribose an ein Tetraammin-cobalt(III)-Fragment, nehmen dabei jedoch keine Deprotonierung an den Ligand-Atomen O-1 und O-2 an^[3]. Erst kürzlich berichteten Yamanari et al. über die Synthese und die spektroskopische Charakterisierung eines kationischen Cobalt(III)-Komplexes mit zwei Ethylendiamin- und einem doppelt deprotonierten Methyl- α -D-glucopyranosid-Liganden sowie mit deprotoniertem α - und β -Cyclodextrin anstelle des Glucosids^[4]. Die Autoren isolieren die Komplexe nach chromatographischer Reinigung als kristalline Perchlorate, es werden jedoch keine Angaben über eine röntgenographische Untersuchung gemacht.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Metallkomplexe mit Polyolato-Liganden haben wir die Strukturbestimmung am Glucosid-Komplex versucht, ohne jedoch zu einem befriedigenden Ergebnis zu gelangen. Mit den Polyolen Anhydroerythrit (AnEryt), Methyl- α -D-mannopyranosid (Me- α -D-Manp) und Methyl- β -D-galactopyranosid (Me- β -D-Galp) haben wir jedoch tiefrote, kristalline Komplexe herstellen können, bei denen die Strukturanalyse gelang. Die Formeln zeigen den Aufbau der komplexen Monokationen in den

neuen Verbindungen $[(en)_2Co(AnErytH_{-2})]I$ (1), $\Delta-[(en)_2Co(Me-\alpha-D-Manp3,4H_{-2})]ClO_4 \cdot NaClO_4 \cdot 2H_2O$ (2) und $\Delta-[(en)_2Co(Me-\beta-D-Galp2,3H_{-2})]ClO_4 \cdot H_2O$ (3).

Struktur des Anhydroerythrit-Komplexes

$[(en)_2Co(AnErytH_{-2})]I$ (1) mit doppelt deprotoniertem Anhydroerythrit als Chelatligand entsteht bei der Umsetzung von Anhydroerythrit mit *trans*- $[(en)_2CoCl_2]Cl$ in alkalisch-wässriger Lösung und anschließender gelchromatographischer Reinigung mit Natriumiodidlösung als Elutionsmittel. Langsame Fällung mit Ethanol ergibt intensiv rote, solvensfreie Kristalle von 1. Die Strukturanalyse der zentrosymmetrischen Kristalle zeigt gleiche Anteile $\Delta-(\lambda\lambda\delta)$ -konfigurierter Komplexkationen (Abb. 1) und der spiegelbildlichen $\Lambda-(\delta\delta\lambda)$ -Form (Angabe der Konformation in der Reihenfolge Diolat-en-en, auch im folgenden; die in dieser Arbeit verwendeten Stereodeskriptoren werden in Lit.^[5] erläutert). Aufgrund der *cis*-Stellung der Hydroxylgruppen in Anhydroerythrit ist der Chelatfünfring flach; die Faltungsamplitude^[6] beträgt lediglich 14.1 pm [vergleiche mit den Chelatringen: $Q_2 = 44.2(5)$ und $43.8(5)$ pm]. Zwischen den Liganden liegt keine van-der-Waals-Abstoßung vor; zur Konformation des Komplexes trägt vielmehr eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung bei. Abb. 1 zeigt ein O-1-Atom, das hierzu einem en-Liganden zugeneigt ist (Konformation des Oxolanringes ${}^C-4T_{O-1}$, verzerrt in Richtung E_{O-1}). Die im Mittel 187.8 pm langen Co–O-Abstände sind im Einklang mit diesen sterischen Gegebenheiten die kürzesten bei den hier beschriebenen Verbindungen.

Wasserstoffbrücken-Bindungssysteme mit ausgedehnten homodromen Sequenzen bestimmen bei Polyolatokomplexen mit Cu^{II} oder Pd^{II} den Aufbau der stets wasserhaltigen Kristalle^[7]. Die Bindung an ein dreiwertiges Zentralatom

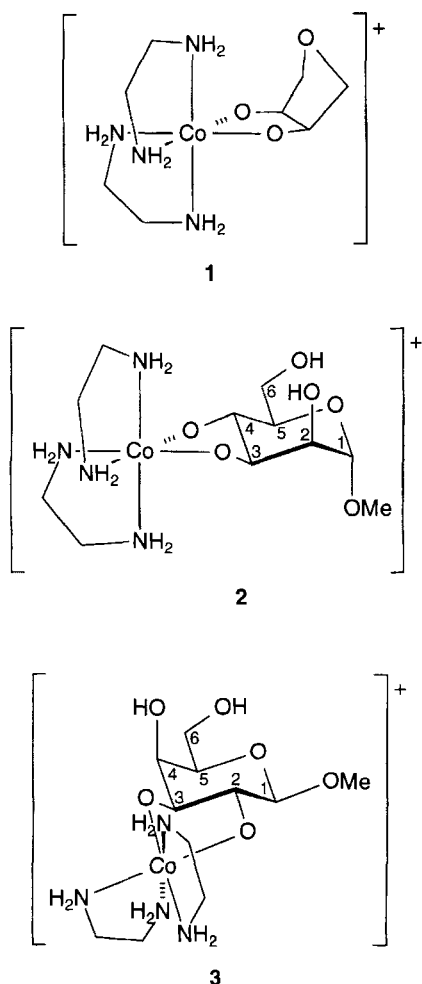
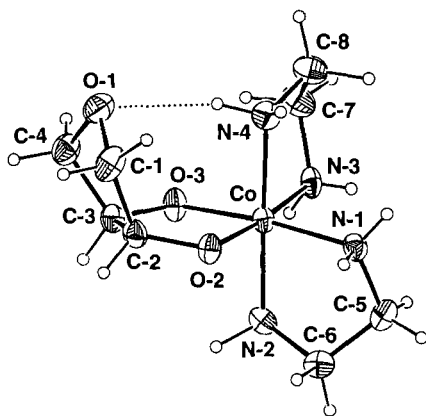


Abb. 1. Struktur des $[(en)_2Co(AnErytH_{-2})]^+$ -Ions in 1; gepunktet: intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung N-4-H^N-41...O-1. Abstände in pm: Co-O-2 188.4(3), Co-O-3 187.2(3), O-1-C-1 143.8(6), O-1-C-4 144.1(6), O-2-C-2 141.6(6), O-3-C-3 141.9(5); Winkel in Grad: O-3-Co-O-2 88.05(12), N-2-Co-N-1 84.8(2), N-3-Co-N-4 84.9(2); H-Brücke: N...O 312.7(5), N-H 93(5), H...O 225(5), O...H-N 158(4)



scheint jedoch die Akzeptorstärke der Alkoxidfunktionen spürbar zu verringern. **1** kristallisiert wasserfrei, so daß nur H-Brücken vom Typ N-H...O⁻ auftreten (O-2 ist Akzeptor zweier intermolekularer H-Brücken mit N-2 und N-3 als Donoratomen, O-3 bildet eine H-Brücke zu N-1 aus);

auch bildet sich kein kooperatives System aus. Durch die Wasserstoffbrückenbindungen werden die Komplexkationen zu Strängen entlang [010] verbunden.

Struktur der Zuckerkomplexe

Die beiden Monosaccharid-Derivate Me- α -D-Manp und Me- β -D-Galp haben einen größeren Platzbedarf als das furanoide *cis*-Diol Anhydroerythrit. Sie treten – im Einklang mit Betrachtungen an Molekülmodellen – regiospezifisch mit einer diäquatorialen Diolfunktion in die Ligandsphäre des Cobalts ein. Bei dem Galactosid in $\Delta-[(en)_2Co(Me-\beta-D-Galp2,3H_{-2})]ClO_4 \cdot H_2O$ (**3**) ist dies die Diolfgruppe mit O-2 und O-3, beim Mannosid in $\Delta-[(en)_2Co(Me-\alpha-D-Manp3,4H_{-2})]ClO_4 \cdot NaClO_4 \cdot 2H_2O$ (**2**) hingegen bilden O-3 und O-4 den Chelatring, so daß die acideste OH-Gruppe mit O-2 ihr Proton behält (Abb. 2 und 3). Anders verhält sich hier ein (en)Cu-Fragment, das für den neu eintretenden Liganden nicht die sterischen Einschränkungen der (en)₂Co-Gruppe aufweist: in Kristallen von $[(en)Cu(Me-\alpha-D-Manp2,3H_{-2})] \cdot 2H_2O$ liegt im Einklang mit der Abstufung der Aciditäten ein an O-2 und O-3 deprotoniertes Mannosid vor^[8].

Abb. 2. Struktur des $[(en)_2Co(Me-\alpha-D-Manp3,4H_{-2})]^+$ -Ions in 2. Abstände in pm: Co-O-3 189.0(5), Co-O-4 191.4(5), Co-N-1 193.6(6), Co-N-3 196.2(6), Co-N-2 197.5(7), Co-N-4 198.3(6), O-2-C-2 143.0(8), O-3-C-3 141.4(7), O-4-C-4 142.9(8); Winkel in Grad: O-3-Co-O-4 89.1(2), N-1-Co-N-2 85.0(3), N-3-Co-N-4 84.7(3)

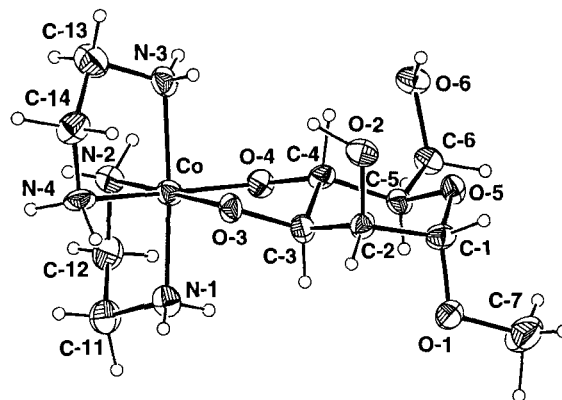
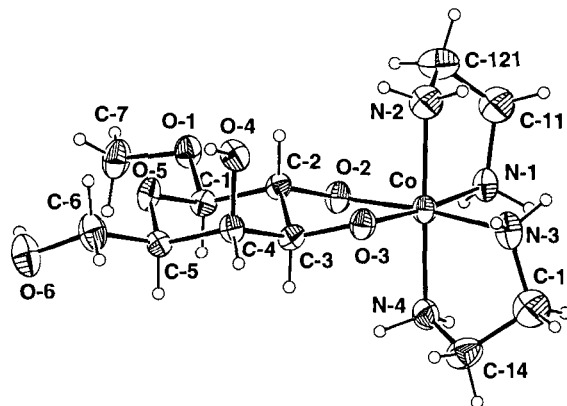


Abb. 3. Struktur des $[(en)_2Co(Me-\beta-D-Galp2,3H_{-2})]^+$ -Ions in 3. Abstände in pm: Co-O-2 191.0(4), Co-O-3 191.0(4), Co-N-4 193.8(5), Co-N-2 196.2(5), Co-N-3 197.8(5), Co-N-1 198.3(4), O-2-C-2 141.4(5), O-3-C-3 139.8(5), O-4-C-4 142.0(5); Winkel in Grad: O-2-Co-O-3 87.4(2), N-4-Co-N-3 85.0(2), N-2-Co-N-1 84.8(2)



Die regioselektive Bindung des Saccharid-Anions läßt sich auch an den ^{13}C -NMR-Spektren wiederaufgelöster Kristalle ablesen. Bei **2** sind die Signallagen von C-3 und C-4 um etwa 10 ppm gegenüber dem freien Zuckerderivat zu tiefem Feld verschoben, während die übrigen Signale eine Verschiebung von lediglich 1–3 ppm zu tiefem Feld hin erfahren. Bei **3** liegen ähnliche Verhältnisse vor, die Ligatortome können also spektroskopisch erkannt werden.

Über die regioselektive Polyolatbindung hinaus ist in **2** die denkbar günstigste Anordnung des Mannosids zu den en-Liganden realisiert. Das Komplexkation ist einheitlich Δ -($\lambda\lambda\lambda$)-konfiguriert, so daß sich der größtmögliche Abstand zwischen den einander am nächsten liegenden H-Atomen der Liganden ergibt – in Abb. 2 ist dies das H-Atom an C-3 (3-H) und das dem Betrachter zugewandte H-Atom an N-1 sowie 4-H und das nach hinten weisende H-Atom an N-3. Der Mannosid-Ligand selbst behält die auch im freien Zucker stabile $^4\text{C}_1$ -Konformation bei [Faltungsparmeter: $Q = 58.2(7)$ pm, $\theta = 10.0(7)^\circ$, $\varphi = 285(4)^\circ$].

In den kinetisch inerten Cobalt(III)-Komplexen ist offensichtlich die Möglichkeit eingeschränkt, nach einer Anbindung des Diolatoliganden noch die Konfiguration zu verändern. Bei der chromatographischen Aufarbeitung eines Reaktionsgemisches an einem Dextran-Gel wird eine breite rote Bande eluiert, die sich in einzelne Fraktionen mit unterschiedlicher Kristallisationsbereitschaft zerteilen läßt. Wahrscheinlich liegen hier auch die verschiedenen sterisch ungünstigeren Isomere vor. In diesem Sinne ist das Ergebnis der Strukturanalyse an **3** zu verstehen. Auch Abb. 3 zeigt einen über die äquatorialen O-Atome koordinierenden Saccharidliganden, jetzt aber ist die Konfiguration an Cobalt Δ , obwohl die günstigste Anordnung nun Λ - $\delta\delta\delta$ lautet. Im Kalottenmodell ergibt sich Durchdringung von 3-H mit dem in Abb. 3 links von N-4 wegweisenden H-Atom sowie zwischen 2-H und dem ebenfalls links von N-2 liegenden H-Atom. Diese in Abb. 3 dargestellte Δ -($\delta\delta\delta$)-Konformation ist die Hauptform im untersuchten Kristall, der außerdem im Sinne einer Fehlordnung zu $\approx 1/3$ Anteil das Konformer mit λ -ständigem N-1,2-en-Ligand enthielt. Im Einklang mit den sterischen Gegebenheiten wächst der mittlere Co–O-Abstand in der Reihenfolge **1** < **2** < **3**. Die Konformation des Galactopyranose-Ringes ist dieselbe wie im freien Zucker [$^4\text{C}_1$, Faltungsparmeter: $Q = 59.0(4)$ pm, $\theta = 1.4(5)^\circ$].

Die für **2** und **3** beschriebenen sterischen Rahmenbedingungen erlauben ein Verständnis der Schwierigkeiten bei der Strukturanalyse des Glucose-Analogons. Wird hier wegen der äquatorialen Lage aller sekundären OH-Gruppen die Bildung eines Isomerengemisches mit Glucosid- O^2 , O^3 - und Glucosid- O^3 , O^4 -Liganden angenommen, so verdoppelt sich die Zahl der möglichen Isomeren. Bei den roten, pseudo-hexagonalen Kristallen des Glucosidkomplexes (mit Perchlorat als Gegenion) führte die Strukturanalyse zu einer vielfachen Fehlordnung unterschiedlicher Formen. Mit der Kristallisation gelingt unter den bisher versuchten Bedingungen also nicht die selektive Abtrennung einer Form.

Ebenfalls im Sinne des sterischen Anspruchs der Saccharidliganden läßt sich die Bildung von Wasserstoffbrücken-

bindungen deuten. Es fehlen N–H \cdots O-Brücken, die einen nahen Kontakt der Komplexkationen voraussetzen, auch kommt es in **2** nicht zu einem Na–Alkoxid-Kontakt, sondern stattdessen enthalten die Kristalle von **2** und **3** Wasser, das als H-Brückenbindungsdonor fungiert. Außerdem dienen Hydroxylgruppen der Zuckerderivate als Donorgruppen, so daß sich nun ausschließlich H-Brücken des Typs O–H \cdots O $^-$ ausbilden. Die verminderte Akzeptorstärke der an Cobalt(III) gebundenen Alkoxidfunktionen zeigt sich in der Zahl der Wasserstoffbrückenbindungen: in **2** nähert sich jedem Alkoxid-Akzeptoratom nur eine Donorgruppe (6-OH des Zuckers und Wasser), in **3** ebenfalls (4-OH des Zuckers und Wasser). Die Komplexkationen werden durch diese H-Brücken zu Strängen verknüpft, es bilden sich wie in **1** aber auch hier keine kooperativen Systeme aus.

Kristallstrukturen

In **1** sind die durch N–H \cdots O-Brücken verbundenen Kationstränge zu Schichten senkrecht [100] angeordnet, die sich mit Iodidschichten abwechseln. In **2** ist eine komplexere Struktur realisiert, indem aus dem Eluens der chromatographischen Trennung NaClO_4 mit in die Kristallstruktur eingebaut wird. Die Natrium-Ionen sind wie üblich sechsfach koordiniert, und zwar binden die nicht deprotonierten Hydroxylgruppen mit O-2 und O-6 an Natrium, weiterhin sind beide Wassermoleküle Liganden am Alkali-Ion. Zwei weiter entfernte O-Atome der beiden Perchlorat-Ionen vervollständigen die verzerrt oktaedrische Umgebung der Natrium-Atome. Die oben genannten Stränge aus Komplexkationen verlaufen entlang [010]; sie sind in (10 $\bar{1}$) zu Schichten aufgereiht, die von Perchlorat-Ionen und Wasser eingehüllt und durch Natrium-Ionen miteinander verbunden sind. Die Kristallstruktur von **3** ist nach ähnlichen Prinzipien aufgebaut. Die durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpften Stränge verlaufen entlang [100] und bauen eine durch Perchlorat-Ionen verbundene Packung aus Kationstäben auf.

Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Förderkennzeichen 0310078A), der Akzo AG, Wuppertal, und der Fa. Cerestar, Vilvoorde (Chemikalienspende), gefördert. Wir danken Herrn K. Benner für seine Mithilfe bei der Synthese von **1** im Rahmen eines Praktikums.

Experimenteller Teil

Bis(ethylendiamin)[meso-oxolan-3,4-diolato(2-)]cobalt(III)iodid (**1**): 0.73 g (7.00 mmol) Anhydroerythrit, 0.56 g (14.0 mmol) NaOH, 2.00 g (7.00 mmol) *trans*-[(en) $_2$ CoCl $_2$]Cl $^{[9]}$ und 0.7 g Aktivkohle werden unter Rühren 2 h auf 80 °C erhitzt. Die erkaltete und filtrierte Lösung wird mit NaI (0.05 mol l $^{-1}$) von SP Sephadex C-25 (Na-Form, 3.2 \times 23-cm-Säule) eluiert. Das Eluat des hinteren Teils der intensiv roten Bande wird bis fast zur Trockne eingengt, mit Ethanol aufgenommen, filtriert und nicht ganz bis zur beginnenden Trübung mit Ether versetzt. Nach Eindiffusion von Etherdampf fällt **1** in Form roter Nadeln aus, die gut wasserlöslich sind, Schmp. 132 °C (Zers.). – C $_8$ H $_{22}$ CoIN $_4$ O $_3$ (408.1): ber. C 23.54, H 5.43, Co 14.44, I 31.09, N 13.73; gef. C 23.60, H 5.44, Co 14.37, I 31.18, N 13.70.

Δ -Bis(ethylendiamin)[methyl- α -D-mannopyranosid-3,4-ato(2-)]cobalt(III)-perchlorat-Natriumperchlorat-Dihydrat (**2**): Her-

Tab. 1. Angaben zu den Strukturbestimmungen von $C_8H_{22}CoIN_4O_3$ (**1**), $C_{11}H_{28}ClCoN_4O_{10} \cdot NaClO_4 \cdot 2H_2O$ (**2**) und $C_{11}H_{28}ClCoN_4O_{10} \cdot H_2O$ (**3**)

	1	2	3
M_r (g mol ⁻¹)	408.126	629.221	488.766
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$	$P 2_1$	$P 1$
a (pm)	875.12(10)	1094.8(6)	681.9(5)
b (pm)	949.04(12)	1034.4(4)	822.5(6)
c (pm)	1718.2(5)	1149.2(10)	976.9(10)
α (°)	90	90	97.28(7)
β (°)	93.19(3)	112.36(5)	101.45(7)
γ (°)	90	90	110.14(5)
V (10 ⁶ pm ³)	1424.8(5)	1203.6(13)	492.7(7)
Z	4	2	1
ρ (g cm ⁻³)	1.9025(7)	1.7362(19)	1.647(2)
Kristall (10 ⁻⁶ mm ³)	30 × 9 × 5	22 × 15 × 5	25 × 25 × 20
T (K)	238	200	200
N_{hkl} (Metrik)	45	685	427
μ (mm ⁻¹)	3.375	1.035	1.062
$2\theta_{min-max}$ (Int.)	3–48°	4–52°	11–50°
N_{hkl} (ges., $I > 0$)	4787	6426	3430
N_{hkl} (asym., $I > 0$)	2229	4234	2627
N_{hkl} (asym., $I \geq 2 \sigma(I)$)	1595	3710	2585
R_{int}	0.0253	0.0385	0.0400
$N_{parameter}$	242	444	303
$R(F)_{obs}$	0.027	0.051	0.035
$wR(F^2)$	0.060	0.123	0.106
S	1.015	1.117	1.245
x nach Flack ^[a]	—	–0.01(3)	–0.02(2)
Δ/σ_{max}	0.003	0.611 ^[b]	0.002
H-Atome	^[c]	^[c]	^[d]
$ \Delta\rho _{max}$ (10 ⁻⁶ e pm ⁻³)	0.82	0.63	0.29
x (Wichtung)	0.0270	0	0.0601
y (Wichtung)	0	6.5012	0.2898

[a] H. D. Flack, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1983**, 39, 876–881. –

[b] Mittelwert: 0.003, der Maximalwert betrifft 1H-Atom mit $U < 0$, dessen wegen die bei ^[c] angegebene Verfeinerungsprozedur jedoch nicht geändert wurde. – [c] xyz frei verfeinert, individuelle U_{iso} . – [d] H an C und N in berechneten Lagen, ein gemeinsames U .

Tab. 2. Lageparameter und U_{eq} in 10⁴ pm² von **1** (ohne H-Atome)

	x	y	z	U_{eq}
Co	0.57317(6)	0.30251(6)	0.21095(3)	0.01940(14)
O-1	0.3642(4)	0.3650(3)	0.0139(2)	0.0331(8)
O-2	0.4203(3)	0.4419(3)	0.1997(2)	0.0232(7)
O-3	0.4429(3)	0.1820(3)	0.1520(2)	0.0257(7)
C-1	0.3113(6)	0.4726(5)	0.0648(3)	0.0329(11)
C-2	0.3000(5)	0.4040(5)	0.1452(3)	0.0244(10)
C-3	0.3015(5)	0.2439(5)	0.1260(3)	0.0226(10)
C-4	0.2832(6)	0.2416(5)	0.0378(3)	0.0294(11)
N-1	0.6981(4)	0.4241(4)	0.2827(2)	0.0241(8)
N-2	0.4832(4)	0.2350(4)	0.3053(2)	0.0235(9)
N-3	0.7255(5)	0.1510(4)	0.2121(2)	0.0243(9)
N-4	0.6710(5)	0.3673(5)	0.1164(2)	0.0267(9)
C-5	0.6941(5)	0.3672(5)	0.3628(3)	0.0263(10)
C-6	0.5307(5)	0.3250(5)	0.3725(3)	0.0267(10)
C-7	0.7851(6)	0.1389(5)	0.1332(3)	0.0338(12)
C-8	0.8132(6)	0.2868(5)	0.1051(3)	0.0340(12)
I	0.08037(3)	0.19158(4)	0.32983(2)	0.03765(12)

Tab. 3. Lageparameter und U_{eq} in 10⁴ pm² von **2** (ohne an C und N gebundene H-Atome)

	x	y	z	U_{eq}
Co	0.69987(8)	0.66633(8)	0.72815(8)	0.0214(2)
Cl-1	0.7273(2)	0.8926(2)	0.2907(2)	0.0305(4)
Cl-2	0.1270(2)	0.5548(2)	0.0350(2)	0.0341(4)
Na	0.4876(3)	0.6255(3)	0.1680(3)	0.0354(7)
O-1	0.1823(5)	0.6073(5)	0.3996(5)	0.0312(11)
O-2	0.4429(5)	0.7500(4)	0.3278(5)	0.0270(10)
H ² -2	0.539(14)	0.765(12)	0.365(12)	0.09(4)
O-3	0.6059(4)	0.6316(4)	0.5555(4)	0.0225(10)
O-4	0.5516(5)	0.7634(4)	0.7294(4)	0.0232(10)
O-5	0.2517(4)	0.8224(4)	0.4440(4)	0.0233(10)
O-6	0.3668(5)	1.0310(4)	0.6472(4)	0.0275(11)
H ² -6	0.376(12)	1.041(12)	0.565(11)	0.08(4)
O-7	0.8652(6)	0.8913(9)	0.3272(8)	0.074(2)
O-8	0.6644(9)	0.8054(6)	0.1892(6)	0.069(2)
O-9	0.6803(7)	1.0206(6)	0.2523(6)	0.054(2)
O-10	0.6929(6)	0.8572(6)	0.3963(5)	0.047(2)
O-11	0.0328(7)	0.4865(8)	0.0683(10)	0.090(3)
O-12	0.1310(11)	0.5063(13)	–0.0768(8)	0.132(5)
O-13	0.2541(5)	0.5354(6)	0.1319(5)	0.0466(15)
O-14	0.0928(7)	0.6864(6)	0.0219(9)	0.091(3)
O ^w -1	0.4785(5)	0.4075(5)	0.0909(5)	0.0324(11)
H ^w -11	0.610(13)	0.893(13)	0.007(13)	0.10(4)
H ^w -12	0.442(23)	0.338(21)	0.167(23)	0.22(9)
O ^w -2	0.3951(7)	0.6948(6)	–0.0346(5)	0.050(2)
H ^w -21	0.314(18)	0.625(18)	–0.129(18)	0.18(7)
H ^w -22	0.436(8)	0.766(8)	–0.068(7)	0.03(2)
N-1	0.6283(6)	0.5160(6)	0.7804(6)	0.0255(13)
N-2	0.7883(7)	0.7016(6)	0.9100(6)	0.0287(14)
N-3	0.7834(6)	0.8154(6)	0.6828(7)	0.0251(13)
N-4	0.8474(6)	0.5664(6)	0.7125(6)	0.0268(13)
C-1	0.2500(7)	0.7101(6)	0.3724(7)	0.0255(14)
C-2	0.3880(6)	0.6638(8)	0.3923(5)	0.0222(12)
C-3	0.4720(6)	0.6577(7)	0.5328(5)	0.0230(13)
C-4	0.4654(6)	0.7809(6)	0.6010(6)	0.0211(13)
C-5	0.3203(7)	0.8059(7)	0.5795(6)	0.0223(13)
C-6	0.2895(7)	0.9209(6)	0.6430(7)	0.0233(14)
C-7	0.0455(9)	0.6353(10)	0.3737(13)	0.053(3)
C-11	0.7060(9)	0.4856(8)	0.9148(7)	0.036(2)
C-12	0.7358(8)	0.6120(8)	0.9812(7)	0.033(2)
C-13	0.9183(8)	0.7825(8)	0.6902(8)	0.037(2)
C-14	0.9120(7)	0.6462(7)	0.6453(7)	0.032(2)

stellung wie bei **1** beschrieben mit 1.36 g (7.00 mmol) Methyl- β -D-mannopyranosid. Die Kristallzucht gelang aus dem vorderen Teil der roten Bande. Bei **2** fiel stets ein Gemisch roter Kristalle des Produkts und $NaClO_4$ an, es wurde daher keine Elementaranalyse durchgeführt; rote Nadeln, die gut wasserlöslich sind und sich ab 152 °C ohne zu schmelzen zersetzen. – ¹³C-NMR (D_2O): δ = 57.3 (OCH₃), 64.3 (C-6), 74.2 (C-2), 76.0 (C-5), 78.5 (C-4), 81.9 (C-3), 103.8 (C-1).

A-Bis(ethylendiamin)[methyl- β -D-galactopyranosid-2,3-ato-(2-)]cobalt(III)]-perchlorat-Hydrat (**3**): Herstellung wie bei **2** beschrieben mit Methyl- β -D-galactopyranosid. Die Kristallzucht gelang aus dem hinteren Teil der roten Bande. Auch bei **3** fällt stets ein Gemisch roter Kristalle des Produkts und $NaClO_4$ an, es wurde daher keine Elementaranalyse durchgeführt; Zersetzung ab 125 °C ohne vorher zu schmelzen. – ¹³C-NMR (D_2O): δ = 59.4 (OCH₃), 63.7 (C-6), 72.9 (C-4), 78.7 (C-5), 79.1 (C-2), 84.1 (C-3), 107.9 (C-1).

Strukturbestimmung (Tabellen 1–4): Für die kristallographischen Untersuchungen wurde ein Siemens-Stoe-AED 4 (**1**) ($\omega/2\theta$ -Abtastung) und ein Stoe-IPDS-Flächendetektor (**2** und **3**) eingesetzt (Mo- K_α -Strahlung, λ = 71.069 pm). Die Metrik von **1** wurde mit Reflexen im 2θ -Bereich 20–25° bestimmt, bei **2** wurde je Aufnahme 6 min belichtet, der Abstand Kristall-Platte betrug 60 mm,

Tab. 4. Lageparameter und U_{eq} in 10^4 pm^2 von **3** (ohne an C und N gebundene H-Atome). ^a Punktlage zu 0.67(2) besetzt, ^{-a} zu 0.33(2), ^b zu 0.53(4), ^{-b} zu 0.47(4)

	x	y	z	U_{eq}
Co	0.75847(3)	0.70004(3)	0.45807(3)	0.0230(2)
O-1	0.6349(5)	0.2632(4)	0.7426(3)	0.0288(6)
O-2	0.7775(5)	0.5413(5)	0.5823(3)	0.0257(7)
O-3	0.5350(5)	0.7296(5)	0.5370(3)	0.0271(7)
O-4	0.1548(4)	0.5092(4)	0.6054(3)	0.0301(6)
H ^O -4	0.022(10)	0.505(8)	0.617(6)	0.038(3)
O-5	0.4193(5)	0.3958(5)	0.8175(3)	0.0275(7)
O-6	0.2211(6)	0.4540(6)	1.0436(3)	0.0440(9)
H ^O -6	0.260(10)	0.370(5)	1.0348(15)	0.038(3)
C-1	0.6124(6)	0.4256(6)	0.7714(4)	0.0224(8)
C-2	0.5908(6)	0.4961(6)	0.6344(4)	0.0217(8)
C-3	0.5412(6)	0.6632(6)	0.6620(4)	0.0237(8)
C-4	0.3375(6)	0.6284(6)	0.7145(4)	0.0236(8)
C-5	0.3741(6)	0.5534(6)	0.8485(4)	0.0239(8)
C-6	0.1802(7)	0.5021(7)	0.9112(5)	0.0356(10)
C-7	0.6485(8)	0.1813(7)	0.8637(5)	0.0381(10)
N-1	0.9735(7)	0.6488(6)	0.3686(4)	0.0280(9)
N-2	0.5442(7)	0.5007(6)	0.3088(4)	0.0333(10)
C-11	0.8649(9)	0.4957(9)	0.2496(7)	0.059(2)
C-121	0.6499(13)	0.3813(12)	0.2635(10)	0.045(3) ^a
C-122	0.6619(19)	0.4608(20)	0.1937(15)	0.030(4) ^{-a}
N-3	0.7389(7)	0.8819(7)	0.3474(5)	0.0340(10)
N-4	0.9808(7)	0.8971(6)	0.6003(4)	0.0301(9)
C-13	0.9145(9)	1.0552(7)	0.4212(6)	0.0470(12)
C-14	0.9559(8)	1.0634(7)	0.5804(5)	0.0407(11)
O ^W -1	0.3820(6)	-0.0222(6)	0.5054(4)	0.0437(8)
H ^W -11	0.433(9)	-0.104(9)	0.529(6)	0.038(3)
H ^W -12	0.444(11)	0.062(10)	0.556(7)	0.038(3)
Cl	0.1011(3)	0.9642(2)	1.0680(2)	0.0634(6)
O-111	0.0842(32)	0.9918(39)	0.9271(19)	0.086(7) ^b
O-112	0.1057(48)	0.9143(46)	0.9237(21)	0.101(8) ^{-b}
O-121	-0.0488(46)	0.8294(18)	1.0987(24)	0.091(9) ^b
O-122	-0.1408(42)	0.8798(60)	1.0577(19)	0.142(14) ^{-b}
O-13	0.1480(15)	1.1327(8)	1.1475(10)	0.120(3)
O-141	0.3247(28)	0.9406(26)	1.1071(33)	0.114(8) ^b
O-142	0.2118(49)	0.8845(33)	1.1517(14)	0.102(9) ^{-b}

der Kristall wurde bei der Aufnahme um jeweils 1.8° weitergedreht, der gesamte Bereich war $0-200^\circ$ (**3**: 24 min, 70 mm Abstand, 2.4° -Schritte, $0-180^\circ$). Die Strukturbestimmung gelang mit Routinemethoden, bei **3** wurde eine Fehlordnung in einem der beiden en-Liganden sowie beim Perchlorat-Ion mit einem Split-Modell beschrieben. Es wurde keine Korrektur der sekundären Extinktion vorgenommen; bei **1** wurde eine empirische Absorptionskorrektur angewendet (Ψ -Abtastung, Transmissionsfaktoren von 0.6306–0.7100). Die verwendeten Rechenprogramme waren SHELXS, SHELXL, PLATON und ORTEP. Die angegebenen R -Werte sind definiert durch $R(F) = \Sigma \Delta_i / \Sigma |F_o|$ mit $\Delta_i = |F_o| - |F_c|$ und $wR(F^2) = \{\Sigma(w\Delta_i^2) / \Sigma w(F_o^2)^2\}^{1/2}$ mit $\Delta_i = |F_o^2 - F_c^2|$ und $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP$; $3 P = \max(F_o^2; 0) + 2 F_c^2$. Goodness of fit $S = \{\Sigma(w\Delta_i^2) / (N_{hkl} - N_{\text{Parameter}})\}^{1/2}$. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe mit $I > 0$ eingesetzt, $R(F)_{\text{obs}}$ ist nur zum Vergleich angegeben. Da es sich bei den hier beschriebenen Strukturanalysen um die ersten an Kohlenhydrat-Cobalt-Komplexen handelt, sind auch die Lageparameter tabelliert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-401077 (**1**), CSD-401078 (**2**) und CSD-401079 (**3**) angefordert werden.

[1] 11. Mitteilung: P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1925–1927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1863–1865.

[2] [2a] K. Burger, L. Nagy in *Biocoordination Chemistry* (Hrsg.: K. Burger), Ellis Horwood, Chichester, **1990**, S. 236–283, 236. – [2b] D. M. Whitfield, S. Stojkovski, B. Sarkar, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 122, 171–225, 178.

[3] S. Bunel, C. Ibarra, *Polyhedron* **1985**, 4, 1537–1542.

[4] K. Yamanari, M. Nakamichi, Y. Shimura, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 248–252.

[5] W. Liebscher, *Nomenklatur der Anorganischen Chemie*, VCH, Weinheim, **1994**, S. 224–227.

[6] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1354–1358.

[7] M. Klaassen, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1631–1634 und zit. Lit.

[8] N. Habermann, M. Klaassen, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* **1993**, 241, 9–23.

[9] B. Heyn, B. Hippler, G. Kreisel, *Anorganische Synthesechemie*, 2. Aufl., Springer, Berlin, **1990**, S. 101.

[258/94]