

Polyol-Metall-Komplexe.47¹⁾

Kristalline D-Mannose-Kupfer(II)-Komplexe aus Fehlingscher Lösung

Peter Klüfers* und Thomas Kunte

München, Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Dezember 2003.

Inhaltsübersicht. Blaue, zersetzliche Kristalle von $K_3[Cu_5(\beta\text{-D-Manp})_4H_{-13}] \cdot \alpha\text{-D-Manp} \cdot 16.5 H_2O$ (**1**), die einen pentanuclearen Kupfer(II)-Komplex des reduzierenden Zuckers D-Mannose in der β -Pyranoseform ($\beta\text{-D-Manp}$) enthalten, werden aus eiskalten wässrig-alkalischen Lösungen erhalten. Das homoleptische Pentacuprat enthält verbrückende Mannopyranose-Liganden, welche die La-

dung 4- und 2.5- tragen. Zusatz von Ethylendiamin (en) zu den Fehling-Lösungen führt zur Kondensation des Diamins mit Mannose zu *N,N'*-Bis($\beta\text{-D-mannopyranosyl}$)-ethylendiamin (L). Es können Kristalle von $[(en)_2Cu_7(\beta\text{-D-Manp}1,2,3,4H_{-4})_2(L2,3,4H_{-3})_2] \cdot 26.6 H_2O$ (**2**) isoliert werden, deren heptanuclearer Cu^{II} -Komplex sich vom homoleptischen Mannosekomplex strukturell ableitet.

Polyol Metal Complexes.47¹⁾

Crystalline D-Mannose-Copper Complexes from Fehling Solutions

Abstract. Blue, unstable crystals of $K_3[Cu_5(\beta\text{-D-Manp})_4H_{-13}] \cdot \alpha\text{-D-Manp} \cdot 16.5 H_2O$ (**1**), which contain a pentanuclear cupric complex of the reducing sugar D-mannose in its β -pyranose form ($\beta\text{-D-Manp}$), have been obtained from ice-cold aqueous alkaline solutions. The homoleptic pentacuprate contains bridging mannopyranose ligands, which are charged 4- and 2.5-. Addition of ethylenediamine (en) to such Fehling solutions yields *N,N'*-Bis($\beta\text{-D-man-$

nopyranosyl)-ethylenediamine (L) as a condensation product of the diamine and mannopyranose. Crystals of $[(en)_2Cu_7(\beta\text{-D-Manp}1,2,3,4H_{-4})_2(L2,3,4H_{-3})_2] \cdot 26.6 H_2O$ (**2**) could be isolated. The heptanuclear cupric complex is a structural derivative of the homoleptic mannose complex.

Keywords: Fehling reaction; D-Mannose; Cuprates(II)

Einleitung

Die Fehling-Probe gehört zu den ältesten und bekanntesten Nachweisreaktionen der Zuckerchemie [1]. Bei der Zugabe eines reduzierenden Zuckers zu einer alkalischen Kupfer(II)-Lösung kommt es zur Ausbildung wenig beständiger, dunkelblauer Komplexe, in welchen offensichtlich Kupfer(II)-Zentralatome von Kohlenhydrat-Liganden koordiniert sind. Die zum Nachweis reduzierender funktioneller Gruppen genutzte Redoxreaktion, in deren Verlauf Kupfer(I)-oxid gebildet wird, kann je nach Art des Zuckers auch in der Kälte innerhalb von Minuten ablaufen. Die Ketose Fructose ist ein Beispiel für ein besonders reaktives Monosaccharid. Fehling-Lösungen lassen sich stabilisieren, wenn Stickstoffliganden wie Ammoniak oder Ethylendiamin zugesetzt werden. Bei der Präparation solcher Lösungen fiel uns auf, dass die Aldose Lyxose und ihr Homologes Mannose besonders beständige Lösungen bildeten, so dass Kristallzucht möglich wurde, die im Fall von D-Lyxose sowohl mit Ammoniak

als auch mit Ethylendiamin als zusätzlichen Liganden zum Erfolg führte [2]. Wir haben diese Beobachtung zum Anlass genommen, mit diesen Zuckern die Kristallisation auch an den aminfreien Fehling-Lösungen selbst zu versuchen, um zu der Frage nach der Natur der hier vorliegenden Komplexe beizutragen. Es zeigte sich, dass die wässrig-alkalischen Lösungen bei 4 °C bis zu einer Woche beständig sind. Mit D-Mannose gelang es, aus Lösungen mit einem molaren 3:2:6-Verhältnis von Monosaccharid, Metall und Hydroxid durch Eindiffusion von Acetondämpfen Kristalle zwar mäßiger Qualität zu erhalten, die jedoch den Aufbau der Komplexe zu erkennen erlauben.

Ergebnisse und Diskussion

Blaue – sich bei Raumtemperatur durch Kupfer(I)-oxid-Bildung schnell rot färbende – tetragonale Kristallplättchen von $K_3[Cu_5(\beta\text{-D-Manp})_4H_{-13}] \cdot \alpha\text{-D-Manp} \cdot 16.5 H_2O$ (**1**; Manp = Mannopyranose) enthalten als markanten Baustein das in Abbildung 1 dargestellte Pentacuprat(II)-Ion. Das Anion ist ein homoleptischer Komplex, in dem die fünf quadratisch-planar koordinierten Kupfer(II)-Atome ausschließlich von deprotonierten $\beta\text{-D-Mannopyranose}$ -Liganden in ⁴C₁-Konformation koordiniert sind. Die erhöhte Redox-Beständigkeit geht dabei nicht mit einer räumlichen Trennung der oxidierenden Kupfer(II)-Ionen und der Halbacetalfunktion des Monosaccharids einher. Vielmehr

* Prof. Dr. Peter Klüfers
Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5–13
D-81377 München, Germany
E-mail: kluef@cup.uni-muenchen.de

¹⁾ Teil 46 siehe: M. Barth, X. Kästle, P. Klüfers, bei *Eur. J. Inorg. Chem.*, im Druck.

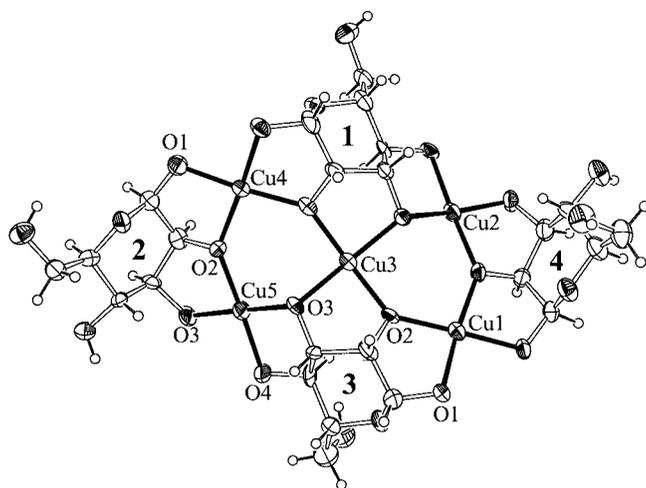
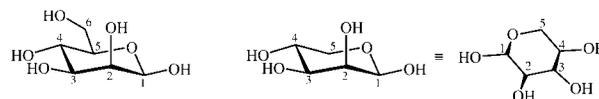


Abb. 1 Die Struktur des näherungsweise C_2 -symmetrischen Pentacuprat-Ions in **1**; ORTEP-Darstellung mit 40-%-Ellipsoiden. Cu1, Cu3 und Cu5 liegen annähernd collinear und in der Papierebene, Cu2 und Cu5 liegen unterhalb der Zeichenebene. Die Atome der β -D-Mannopyranose-Liganden sind dem Standard entsprechend nummeriert (vgl. Schema 1). Abstände/Å (die Atomnummern ergeben sich aus den bezeichneten O-Atomen, Schema 1 und der pseudo- C_2 -Symmetrie des Komplex-Anions; die fettgedruckte Ziffer in den Pyranoseringen ist die zweite Ziffer bei der Atombezeichnung):

Von Cu1 zu: O23 1.927(8), O21 1.928(8), O33 1.953(8), O31 1.985(8); von Cu2 zu: O41 1.922(8), O24 1.925(8), O31 1.927(8), O34 1.952(8); von Cu3 zu: O24 1.927(8), O23 1.941(8), O13 1.941(9), O14 1.930(8); von Cu4 zu: O22 1.919(8), O11 1.921(8), O12 1.922(9), O21 1.930(8); von Cu5 zu: O32 1.909(9), O22 1.924(8), O43 1.946(9), O33 1.949(8). Bindungswinkel°: Cu1–O21–Cu4 141.1(4), Cu1–O31–Cu2 128.8(4), Cu4–O22–Cu5 139.6(4), Cu1–O23–Cu3 140.2(4), Cu5–O33–Cu1 124.1(4), Cu2–O24–Cu3 137.5(4); Torsionswinkel°: *cis*-Diolato-Liganden: O11–C11–C21–O21 47.2(12), O21–C21–C31–O31 –46.0(12), O12–C12–C22–O22 44.4(13), O22–C22–C32–O32 –43.2(12), O13–C13–C23–O23 43.1(14), O23–C23–C33–O33 –49.4(13), O14–C14–C24–O24 45.0(12), O24–C24–C34–O34 –44.4(13); *trans*-Diolato-Liganden: O31–C31–C41–O41 –58.5(10), O33–C33–C43–O43 –55.1(13).

sind – wie schon in den heteroleptischen Lyxose-Komplexen in Ref. [2] – die O-Atome an den anomeren C-Atomen (O1) in die Koordination des Kupfers einbezogen. Im Unterschied zu den anderen Aldosen liegen die Kupfer(II)-Atome bei Lyxose und Mannose in einer besonders günstigen Umgebung vor. Kupfer(II) ist zwar groß genug, um auch mit pyranoiden *trans*-Diol-Funktionen stabile Komplexe zu bilden – die komplexierende 3,4-Diolfunktion zeigt dies unmittelbar –, die etwas flacheren Chelat-Fünfringe, die mit pyranoiden *cis*-Diol-Liganden gebildet werden, sind für Kupfer(II) jedoch günstiger (in Abbildung 1 sind zur Erläuterung Diol-Torsionswinkel angeführt). Die *cis,cis*-Anordnung der Triolfunktion mit O1, O2 und O3 lässt daher eine erhöhte Komplexstabilität in der Umgebung des anomeren Zentrums erwarten und damit eine verringerte Neigung zur Reduktion des Kupfers.

Da bei Mannose die Pyranoseebene und die Ebene des koordinierenden Triolat- bzw. Tetraolat-Fragments nicht coplanar sind, ist auch das Komplexanion nicht planar. So

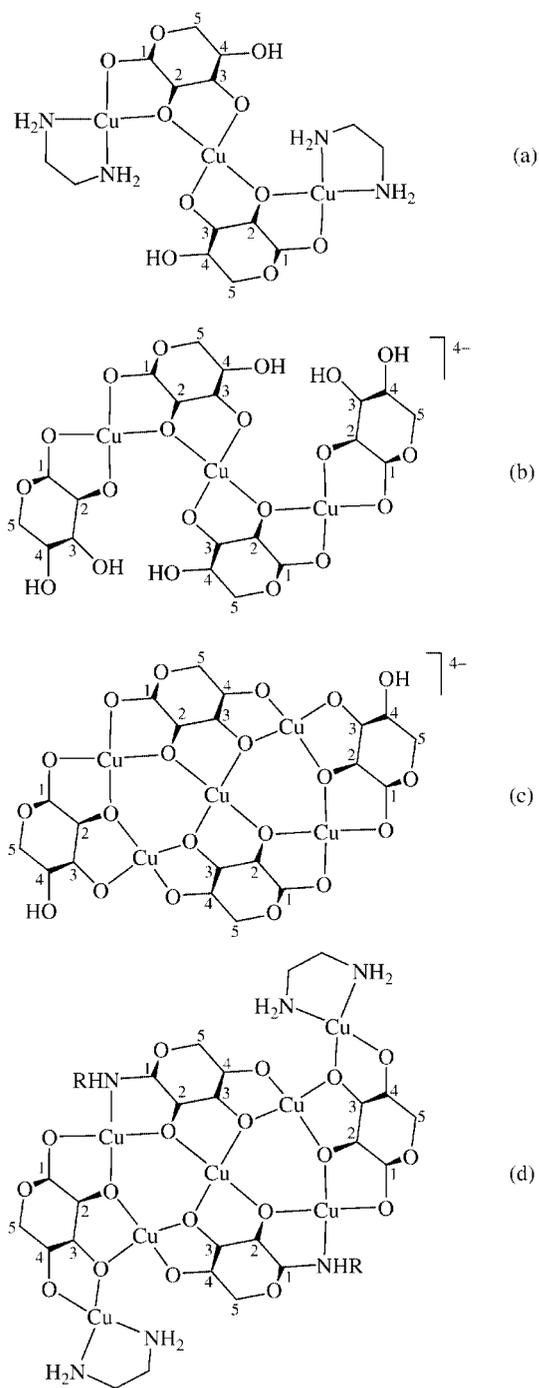


Schema 1 β -D-Mannopyranose (links) und deren leichtes Homologes β -D-Lyxopyranose (Mitte und rechts).

befinden sich in Abbildung 1 Cu1, Cu3 und Cu4 in der Zeichenebene, während Cu2 und Cu5 darunter liegen. Um die sauerste Hydroxylfunktion – diejenige am anomeren C-Atom – nach Deprotonierung als Ligand einbinden zu können, ist die β -Konfiguration notwendig. **1** enthält jedoch neben den deprotonierten β -D-Mannopyranose-Liganden pro Formeleinheit ein nicht-deprotoniertes α -D-Mannopyranose-Molekül im Kristallverband. Der Deprotonierungsgrad der Mannoseliganden ergibt sich aufgrund der mäßigen Kristallqualität nicht unmittelbar aus der Zahl lokalisierter Wasserstoffatome. Der Erfahrung mit Polyolatocupraten entsprechend scheinen die beiden dreizähligen Liganden dreifach und die beiden vierzähligen Liganden vierfach deprotoniert zu sein. Dies stimmt jedoch nicht mit den intermolekularen Abständen überein. Entlang [001] sind die komplexen Anionen zu helicalen Strängen angeordnet, wobei ein auffallend kurzer Abstand von nur 2.434 Å zwischen zwei O3-Atomen der dreizähligen Liganden auftritt. Ein solch kurzer Abstand zwischen Alkoxid-O-Atomen belegt eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen den betreffenden Mannose-Liganden (Laufnummern 2 und 4 in Abbildung 1). Der mittlere Deprotonierungsgrad der dreizähligen Liganden beträgt wegen des zusätzlichen Protons daher nur 2.5 anstatt 3. Da alle Strukturdaten mit einer vollständigen Deprotonierung der vierzähligen Tetraolat-Fragmente im Einklang sind, ergibt sich die Gesamtladung des Anions zu –13.

Auf eine magnetische Untersuchung der zersetzlichen Kristalle wurde verzichtet, da das hier vorliegende Cu_5 -Strukturmotiv in einer geometrischen Situation vorliegt, die magnetisch gut definiert ist: Das auf die vier Liganden ausgerichtete spintragende Orbital des d^9 -Zentralmetalls ist in Superaustauschpfade eingebunden, die zur Spinkopplung über die verbrückenden O-Atome führen. Der Betrag der Kopplungskonstante ist umso größer, je größer der betreffende Cu–O–Cu-Winkel ist. Die sechs maßgeblichen Winkel zerfallen in zwei Gruppen. Zwei weniger stumpfen Winkeln an den O3-Atomen der beiden vierzähligen Liganden von ca. 124 und 129° stehen vier Winkel von ca. 140° gegenüber. Dieselbe Situation wurde bei einem 16-kernigen Cuprat mit Sorbit-Liganden eingehend analysiert mit dem Ergebnis, dass durch die verknüpften Cu_3O_3 -Ringe nur scheinbar Spinfustration herbeigeführt wird. Die vier Kopplungskonstanten mit großem Betrag definieren vielmehr ein Z-förmiges, quasi-lineares Bauelement mit einem Grundzustand vom Gesamtspin $1/2$ [3].

Die Struktur von **1** steht in einem einfachen Zusammenhang mit der Struktur der eingangs erwähnten Lyxosekomplexe. Schema 2 zeigt diesen Zusammenhang anhand der Formeln a–c.

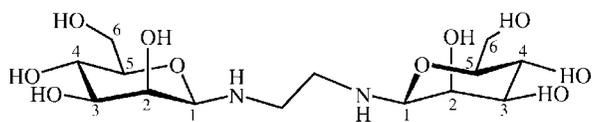


Schema 2 Ableitung der hier beschriebenen D-Mannose-Kupfer(II)-Komplexe aus der einfachen, mit D-Lyxose gefundenen prototypischen Struktur des heteroleptischen Dreikernkomplexes $[(en)_2Cu_3(\beta\text{-D-Lyxp}1,2,3H_{-3})_2]$ [2]. Aus dessen in (a) gezeigter Struktur wird in (b) ein hypothetisches Tetraanion, wenn die en-Liganden durch $\beta\text{-D-Lyxp}1,2H_{-2}$ -Liganden ersetzt sind – man beachte die beiden hierdurch entstehenden Bis-Diol-Kupferbindungsstellen in dem nun homoleptischen Komplex, in die bei (c) zwei weitere Kupfer(II)-Zentralatome unter Deprotonierung weiterer Hydroxylfunktionen eingebunden sind. Die hier mit Lyxose formulierte Struktur entspricht völlig dem Mannosekomplex in 1. Das Pentacuprat weist noch zwei weitere Diolfunktionen auf, die in (d) durch Ethylendiaminkupfer(II)-Fragmente komplexiert sind; es entsteht das Grundgerüst des siebenkernigen Alkoxoclusters in 2 – der auch ohne die Bildung der beiden beobachteten N-Glycosid-Funktionen denkbar ist ($R = N\text{-}(\beta\text{-D-Mannopyranosyl})\text{-aminoethyl}$).

Enthalten alkalische Lösungen von Kupfer(II) und D-Mannose Ethylendiamin, so nimmt deren Beständigkeit zu, die mit Lyxose beobachtete Kristallisationsneigung solcher Komplexe fehlt bei Mannose jedoch. Erst nach einer wochenlangen Prozedur gelang die Kristallisation auch aus aminhaltigen Lösungen. Auch hier waren die sehr wasserhaltigen, hauchdünnen Kristallplättchen für die Strukturanalyse nur eingeschränkt geeignet, so dass wieder nur das komplexe Cuprat-Ion betrachtet werden soll. Die Kristallwasserumgebung des Cuprats konnte nur unzureichend

analysiert werden, indem ein Fehlordnungsmodell verwendet wurde.

Als Ergebnis der Strukturanalyse ergab sich nicht wie bei den Lyxose-Versuchen ein heteroleptischer Aldose-Amin-Komplex, sondern ein Reaktionsprodukt. Die blauen Kristalle von $[(en)_2Cu_7(\beta\text{-D-Manp}1,2,3,4H_{-4})_2(L2,3,4H_{-3})_2] \cdot 26.6 H_2O$ (2) enthalten mit $L = N,N'\text{-Bis}(\beta\text{-D-mannopyranosyl})\text{-ethylendiamin}$ ein Derivat des Ethylendiamins, in dem es zur Kondensation des Diamins mit der doppelmolaren Menge der Aldose gekommen ist (Schema 3). Die Bil-



Schema 3 *N,N'*-Bis(β -D-mannopyranosyl)-ethyldiamin, einer der Liganden in **2**.

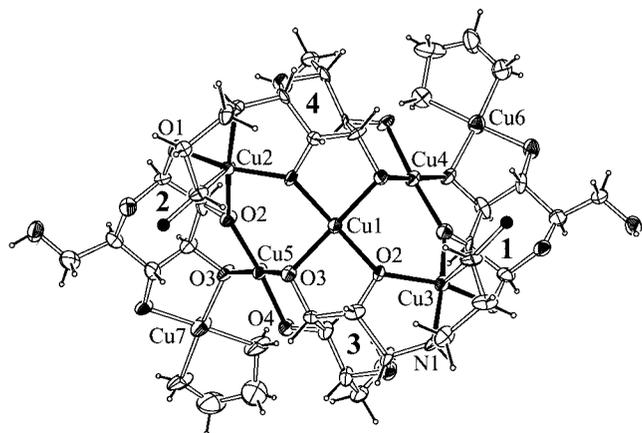


Abb. 2 Die Struktur des näherungsweise C_2 -symmetrischen Siebenkernkomplexes in **2**; ORTEP-Darstellung mit 30-%-Ellipsoiden. Die Gemeinsamkeiten von **1** und **2** sind in Schema 2 hervorgehoben, zwei nicht an Kupfer koordinierende *N*-glycosidisch gebundene Mannopyranosyl-Reste sind weggelassen (ausgefüllte Kreise an zwei N-Atomen). Abstände/Å (die Atomnummern ergeben sich aus den bezeichneten O-Atomen, Schema 1 und der pseudo- C_2 -Symmetrie des Komplex-Anions; die fettgedruckte Ziffer in den Pyranoseringen ist die zweite Ziffer bei der Atombezeichnung):

Von Cu1 zu: O24 1.921(11), O23 1.927(10), O34 1.964(11), O33 1.969(11), Cu2 zu: O24 1.943(10), O22 1.949(11), O12 1.952(10), N14 2.054(12), N15 2.326(15), Cu3 zu: O11 1.906(12), O23 1.961(10), O21 1.980(13), N13 2.032(15), N16 2.340(13), Cu4 zu: O21 1.917(12), O44 1.930(11), O34 1.973(11), O31 1.987(13), Cu5 zu: O22 1.904(11), O43 1.925(12), O32 1.945(11), O33 1.979(11), Cu6 zu: O41 1.957(13), N1 1.976(18), O31 1.987(13), N2 1.992(19), O924 2.38(3), Cu7 zu: N3 1.96(2), O32 1.976(12), O42 1.992(13), N4 2.021(17). Bindungswinkel/°: Cu1–O24–Cu2 135.4(6), Cu2–O22–Cu5 141.5(6), Cu1–O33–Cu5 110.8(6), Cu1–O34–Cu4 113.2(5), Cu3–O21–Cu4 138.9(6), Cu1–O23–Cu3 134.3(6), Cu4–O31–Cu6 124.3(6), Cu5–O32–Cu7 122.2(7).

dung von *N*-Glycosiden aus Aldose und Ethyldiamin oder Ethyldiaminderivaten ist aus Versuchen mit Nickel(II) bekannt, bei denen allerdings eine um ca. 60° höhere Reaktionstemperatur angegeben ist [4]. In **2** ist nur einer der beiden Mannose-Reste des Bis(mannosyl)-diamins an Kupfer gebunden, wodurch ein dem Pentacuprat in **1** sehr ähnlicher Komplex entsteht. Abbildung 2 zeigt Einzelheiten des Aufbaus: Die Mannosemoleküle mit den Laufnummern 1 und 2 liegen als tetraanionische Brückenliganden vor, während die Mannosereste mit den Laufnummern 3 und 4 jeweils eines der glycosylierten Stickstoffatome zur Koordination von Kupfer(II) heranziehen. Der jeweils zweite *N*-glycosidische Mannoserest ist nicht mit seinen Sauerstoffatomen an der Koordination von Metall-Ionen beteiligt, lediglich das zweite Stickstoffatom des Bis(mannosyl)-ethyldiamins er-

weitert die in **1** ausschließlich vorliegende Vierfachkoordination zweier Cu-Atome zur tetragonalen Pyramide. Die Gesamtzahl an Kupferatomen von sieben ergibt sich aus dem Pentacuprat **1**, indem zwei noch freie Diolfunktionen durch zwei (en)Cu(II)-Fragmente komplexiert werden (Schema 2), die in den Reaktionslösungen von **1** fehlen (in kupferreichen Fehling-Lösungen ist hier eine Vernetzung von Pentacuprat-Bausteinen zu hochkernigen Aggregaten denkbar, indem anstelle der terminierenden (en)Cu(II)(diolato)-Fragmente Bis(diolato)-cuprat-Verknüpfungspunkte entstehen).

Fazit

Obwohl sie reduzierende Zucker sind, bilden Lyxose und deren schweres Homologes Mannose unter den Bedingungen der Fehlingschen Probe etwas beständigere Lösungen als andere Aldosen. Dies führt dazu, dass nicht nur aminhaltige Lösungen unter Eiskühlung über einen längeren Zeitraum unzersetzt bleiben, auch aminfreie Lösungen – Fehling-Lösungen im engeren Sinne –, können ca. 1 Woche lang für die Kristallzucht verwendet werden. Während aminfreie lyxosehaltige Lösungen bei solchen Versuchen bislang keine Neigung zur Kristallisation zeigten – Kristalle wurden dagegen aus aminhaltigen Lösungen erhalten [2] – gelang mit Mannose die Zucht von Kristallen eines homoleptischen Komplexes. Obwohl die Struktur des im Kristall vorliegenden Pentacuprats recht komplex ist, ist sie eine plausible Lösungsspezies, deren Aufbau aus demjenigen einfacher Vorstufen in übersichtlicher Weise abgeleitet werden kann (Schema 2). Enthalten die Lösungen Amin, so ist die literaturbekannte *N*-Glycosidbildung neben der Oxidation eine weitere Reaktion der Aldose.

Experimentelles

1: 480 mg (3.00 mmol) *D*-Mannose und 195 mg (2.00 mmol) Kupfer(II)-hydroxid werden für 15 min in 7 mL Wasser bei 0 °C suspendiert. Anschließend wird zu der gut gekühlten Lösung portionsweise 112 mg (2.03 mmol) Kaliumhydroxid zugegeben und weitere 2 Stunden bei 0 °C gerührt. Die Suspension wird bei 0 °C zentrifugiert. Eindiffusion von Acetondämpfen in die Lösung bei 4 °C führt im Verlauf einer Woche zur Bildung hellblauer Kristallaggregate, die unter Kühlung an der Luft stabil sind, sich bei Raumtemperatur aber schnell rot verfärben. Versuche an mannosereicheren Lösungen ergeben, dass diese eine deutlich geringere Redoxstabilität aufweisen als solche mit dem angegebenen höheren Cu:Mannose-Verhältnis, aus denen **1** gewonnen werden kann.

2: 360 mg (2.00 mmol) *D*-Mannose und 195 mg (2.00 mmol) Kupfer(II)-hydroxid werden für 5 min in 5 mL Wasser bei 0 °C suspendiert. Nach Zufügen von 240 mg (3.99 mmol) Ethyldiamin wird 1 h bei 4 °C weitergerührt. Anschließend wird die Lösung bei 0 °C mit Aceton gesättigt. Durch Eindiffusion von überschichtetem Aceton bei 4 °C entsteht innerhalb zwei Wochen ein dunkelblaues Öl, von dem dekantiert wird. Wiederholtes Eindiffundieren von Acetondämpfen und Dekantieren von ausgeschiedenem Sirup führt schließlich im Verlauf weiterer 4 Wochen zur Bildung dunkelblauer Kristalle von **2** aus der zuletzt nur noch hellblauen Lösung. Die Kristalle sind an der Luft beständig, färben sich jedoch bei Raum-

temperatur im Verlauf einiger Stunden durch ausgeschiedenes Kupfer(II)-oxid rot.

Kristallstrukturbestimmungen. **1:** $C_{30}H_{80}Cu_5K_3O_{46.5}$, $M_r = 1619.953 \text{ g mol}^{-1}$, tetragonales Kristallplättchen ($0.36 \times 0.18 \times 0.06 \text{ mm}$), $P4_32_12$, $a = 16.7882(2)$, $c = 45.9659(6) \text{ \AA}$, $V = 12955.2(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho = 1.66113(4) \text{ g cm}^{-3}$, $T = 200(2) \text{ K}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.804 \text{ mm}^{-1}$, numerische Absorptionskorrektur, Stoe-IPDS, θ -Bereich = $3.43\text{--}28.72$, 53144 Refl., 15816 unabhängig, 7558 mit $I \geq 2\sigma(I)$, $R_{\text{int}} = 0.1546$, Mittelwert $\sigma(I)/I = 0.1995$, 771 Parameter, $R(F_{\text{obs}}) = 0.0979$, $R_w(F^2) = 0.2782$, $S = 1.025$, max./min. Restdichte: $1.555\text{--}0.667 \text{ e \AA}^{-3}$, $\text{shift/error}_{\text{max}} = 0.001$. **2:** $C_{44}H_{135.2}Cu_7N_8O_{58.6}$, $M_r = 2159.185 \text{ g mol}^{-1}$, orthorhombischer Kristall ($0.16 \times 0.10 \times 0.01 \text{ mm}$), $P2_12_12$, $a = 25.6550(4)$, $b = 27.4859(5)$, $c = 15.0289(2) \text{ \AA}$, $V = 10597.6(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho = 1.35331(4) \text{ g cm}^{-3}$, $T = 200(2) \text{ K}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.471 \text{ mm}^{-1}$, numerische Absorptionskorrektur, Stoe-IPDS, θ -Bereich = $3.45\text{--}21.50$, 70111 Refl., 12140 unabhängig, 9149 mit $I = 2\sigma(I)$, $R_{\text{int}} = 0.1474$, Mittelwert $\sigma(I)/I = 0.0860$, 998 Parameter, $R(F_{\text{obs}}) = 0.0955$, $R_w(F^2) = 0.2739$, $S = 1.035$, max./min. Restdichte: $1.511\text{--}0.597 \text{ e \AA}^{-3}$, $\text{shift/error}_{\text{max}} = 0.001$. Für die Röntgenstrukturanalyse

wurde ein Nonius-KappaCCD mit Drehanode verwendet (MoK α , Graphitmonochromator, Aufnahmeleistung: 4.125 kW). Für die Strukturlösung und Verfeinerung wurden SHELXS und SHELXL eingesetzt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (UK) unter Angabe der Hinterlegungsnummern CCDC-226883 (**1**) und 226884 (**2**) angefordert werden.

Diese Arbeit wurde vom Fond der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur

- [1] P. Collins, R. Ferrier, *Monosaccharides*, Wiley, Chichester **1995**, S. 126.
- [2] P. Klüfers, T. Kunte, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *6*, 1285–1289.
- [3] P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2290–2292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2119–2121.
- [4] T. Tanase, K. Kurihara, S. Yano, K. Kobayashi, T. Sakurai, S. Yoshikawa, M. Hidai, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3134–3139.