

# Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, L [1] Palladium(II)-, Platin(II)- und Kupfer(II)-Komplexe von $\alpha$ -Aminosäure-N-Glykosiden und von Fructose-Aminosäuren (Amadori-Verbindungen)

Metal Complexes of Biologically Important Ligands, L [1]

Palladium(II), Platinum(II) and Copper(II) Complexes of  
 $\alpha$ -Amino Acid-N-Glycosides and of Fructose-Amino Acids (Amadori-Compounds)

Jingtang Chen, Thomas Pill und Wolfgang Beck\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstraße 1, D-8000 München 2  
Z. Naturforsch. **44b**, 459–464 (1989); eingegangen am 24. November 1988

Amino Acid-N-Glycosides, N-(1-Deoxy-D-fructos-1-yl)-amino Acids, Palladium(II),  
Platinum(II), Copper(II) Complexes

Various N-glycosides derived from glucose and  $\alpha$ -amino acids and the isomeric Amadori compounds form bis(chelate) complexes of copper(II), palladium(II) and platinum(II). The IR spectra indicate that the ligands are coordinated through the amino group and a carboxylate oxygen atom.

## Einleitung

Im Zuge der biologisch wichtigen Maillard-Reaktion [2] reagieren Peptide mit Zuckern zu N-Glykosiden, die sich Säure-katalysiert zu den Amadori-Verbindungen umlagern [3]. G. Weitzel und Mitarbeiter [4] berichteten erstmals über die Darstellung der Salze von Aminosäure-N-glykosiden und konnten Komplexe von Co(II), Zn(II), Cu(II) und Fe(III) durch Elementaranalysen charakterisieren. In neuerer Zeit wurden von S. Yano und S. Yoshikawa *et al.* eine Reihe von N-Glykosid-Komplexen durch Umsetzung von Diamin- sowie  $\beta$ -Alaninato-nickel(II)-Komplexen mit Monosacchariden erhalten und durch Röntgenstrukturanalyse gesichert [5]. In Fortführung unserer Arbeiten über Metallkomplexe mit Monosaccharidderivaten [6] werden im folgenden Cu(II)-, Pd(II)- und Pt(II)-Verbindungen von Aminosäure-N-glykosiden und Fructoseamino-säuren vorgestellt.

## Ergebnisse und Diskussion

### 1. Liganden

Nach Weitzel *et al.* [4] wurden die Na-Salze der N-Glykoside von Glycin, Alanin und Glutaminsäure sowie weiterhin die von Serin, Threonin, Asparagin,

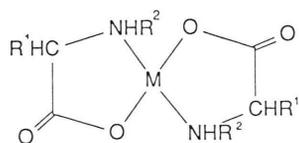
Glutamin, Prolin, Histidin und  $\beta$ -Alanin erhalten und durch Analyse und ihre IR-Spektren charakterisiert. In Anlehnung an verschiedene Literaturvorschriften [7] wurden die Amadoriverbindungen aus den Aminosäuren Glycin,  $\beta$ -Alanin und *p*-Toluidin mit D(+)-Glucose dargestellt.

### 2. Metallkomplexe

Durch Umsetzung der genannten Liganden mit  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{MCl}_4^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) wurden in homogener oder heterogener Reaktion (vgl. Experimenteller Teil) die folgenden Komplexe **1–6** erhalten.

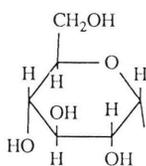
Die koordinierten N-Glykoside sind gegen Hydrolyse stabiler als die freien Liganden, wie auch schon Weitzel *et al.* feststellten. Die Bildung der N-Glykoside durch Umsetzung von Glucose mit den Chelatkomplexen  $\text{M}(\text{glyO})_2$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) gelang nicht. Sie wurde jedoch bei Nickelkomplexen festgestellt [5]. Für die Darstellung von **1m, n, 5c, d, 6a, b** sind tiefere Temperaturen (0–5 °C) notwendig, um die Reduktionswirkung der Fructoseamino-säuren zurückzudrängen. Es wurde auch versucht, die Amadori-Umlagerung an einem koordinierten N-Glykosid durchzuführen. Der eingesetzte Ni(II)-Komplex  $\text{Ni}(\text{D-Glc-}\beta\text{-ala})_2$  [5] zeigte sich jedoch inert gegenüber den verwendeten sauren Katalysatoren (Essigsäure,  $\beta$ -Ala). Es stellte sich sogar heraus, daß diese die N-Glykosidbildung am Komplex begünstigen. So läßt sich die Ausbeute an  $\text{Ni}(\text{D-Glc-}\beta\text{-ala})_2$  wesentlich verbessern.

\* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. W. Beck.

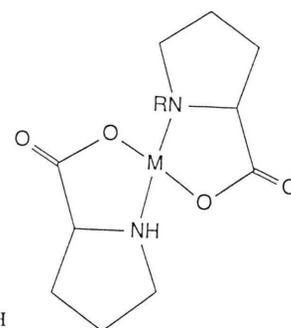


1

|    | M  | R <sub>1</sub>                                     | R <sub>2</sub> |
|----|----|--|----------------|
| 1a | Cu | H  |                |
| 1b | Cu | Me   |                |
| 1c | Cu | CH <sub>2</sub> OH                                 |                |
| 1d | Cu | CH(OH)Me   |                |
| 1e | Cu | CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>                  |                |
| 1f | Pd | H  |                |
| 1g | Pd | Me   |                |
| 1h | Pd | CH <sub>2</sub> OH                                 |                |
| 1i | Pd | CH(OH)Me   |                |
| 1j | Pd | CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>                  |                |
| 1k | Pd | (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na |                |
| 1l | Pt | Me   |                |

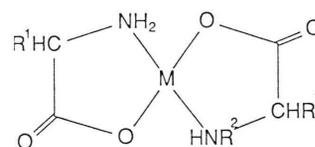
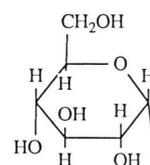


3



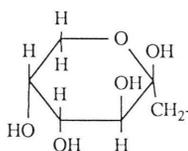
3

3



4

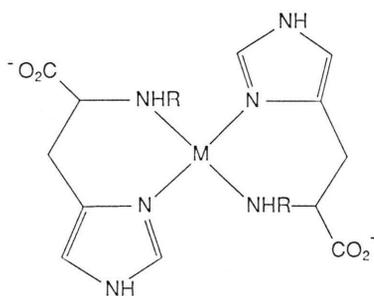
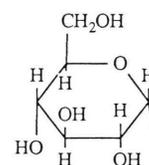
|    |    |   |  |
|----|----|---|--|
| 1m | Pd | H |  |
| 1n | Pt | H |  |



4a

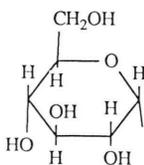
4b

|    | M  | R <sub>1</sub>                                     | R <sub>2</sub> |
|----|----|--|----------------|
| 4a | Cu | CH <sub>2</sub> OH                                 |                |
| 4b | Cu | (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na |                |



2

|    | M  | R                  |
|----|----|--------------------|
| 2a | Cu | CH <sub>2</sub> OH |
| 2b | Pd |                    |
| 2c | Pt |                    |

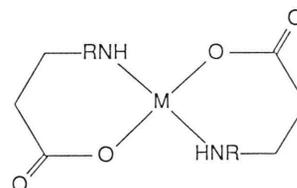


5a

5b

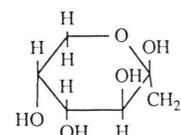
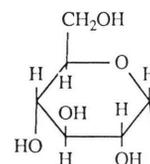
5c

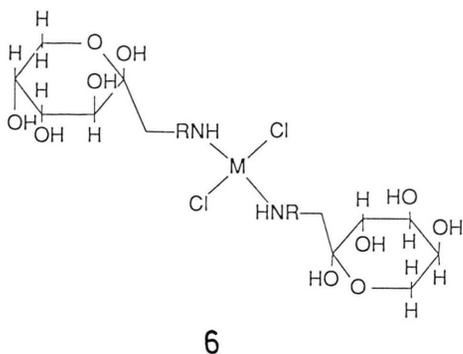
5d



5

|    | M  | R                  |
|----|----|--------------------|
| 5a | Cu | CH <sub>2</sub> OH |
| 5b | Pd |                    |
| 5c | Pd |                    |
| 5d | Pt |                    |





|           | M  | R                                  |
|-----------|----|------------------------------------|
| <b>6a</b> | Pd | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me-p |
| <b>6b</b> | Pt | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me-p |

### Spektroskopische Daten

Im *IR-Spektrum* (Tab. I) der Chelatkomplexe **1**, **3**–**5** treten die charakteristischen Absorptionen  $\nu_{as}$ - und  $\nu_s$ CO<sub>2</sub> bei 1610–1630 bzw. 1380–1390 cm<sup>-1</sup> auf. **2** zeigt die  $\nu_{as}$ CO<sub>2</sub>-Bande bei tieferen Wellenzahlen, d. h. die Carboxylatgruppe ist hier wie in Pt(histidinat)<sub>2</sub> [8] nicht koordiniert. Erwartungsge-

mäß werden für **1k** und **4b** weitere  $\nu$ CO<sub>2</sub>-Banden für eine nicht koordinierte Carboxylatgruppe beobachtet. Die  $\nu$ C–O-Banden der C–OH-Gruppen liegen für alle Komplexe bei 1070–1080 cm<sup>-1</sup>. Nach Micheel und Mitarbeiter [9] ist eine IR-Bande bei 3570 cm<sup>-1</sup> charakteristisch für Amadoriverbindungen mit pyranoider Ringform und einem sekundären N-Atom. Die offenkettige Amadoriform ist durch eine Carbonylbande bei 1720 cm<sup>-1</sup> zu erkennen [9].

In den Komplexen **1m**, **n**, **5c**, **d** und **6** mit Isoglucosaminen zeigt eine wenig intensive Absorption bei 1700–1720 cm<sup>-1</sup>, daß der Zuckerrest z. T. in der offenkettigen Form vorliegt. Die Ringform überwiegt jedoch in diesen Komplexen, wie charakteristische „fingerprint“-Banden bei 770–830 cm<sup>-1</sup> sowie die Amadoribande (3550 cm<sup>-1</sup>) von **1m** zeigen [9]. Entsprechend *trans*-Struktur wird für **6** nur eine  $\nu$ Pt–Cl-Bande gefunden.

<sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen wäßriger Lösungen von Amadoriverbindungen haben gezeigt [10], daß im Gleichgewicht folgende isomere Formen vorliegen: 61%  $\beta$ -Pyranose, 16%  $\alpha$ -Furanose, 15%  $\beta$ -Furanose, 6%  $\alpha$ -Pyranose und 2% Ketoform. Die Zuordnung aller <sup>1</sup>H-NMR-Signale für den Hauptanteil der  $\beta$ -Pyranoseform gelang durch hochauflösende <sup>1</sup>H-(220, 360 und 400 MHz)-NMR-Spektroskopie [10]. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren dieser Verbindungen

| Verb.     | $\nu_{as}$ (CO) | $\nu_s$ (CO) | $\nu$ (C–OH) | sonst. Absorpt.                       |
|-----------|-----------------|--------------|--------------|---------------------------------------|
| <b>1a</b> | 1620            | 1375         | 1075         |                                       |
| <b>b</b>  | 1620            | 1380         | 1075         |                                       |
| <b>c</b>  | 1620            | 1380         | 1075         |                                       |
| <b>d</b>  | 1620            | 1380         | 1080         |                                       |
| <b>e</b>  | 1615            | 1400         | 1070         | 1665 (CO)                             |
| <b>f</b>  | 1625            | 1360         | 1075         |                                       |
| <b>g</b>  | 1625            | 1375         | 1070         |                                       |
| <b>h</b>  | 1625            | 1350         | 1070         |                                       |
| <b>i</b>  | 1635            | 1330         | 1080         |                                       |
| <b>j</b>  | 1615            | 1400         | 1070         | 1665 (CO)                             |
| <b>k</b>  | 1630            | 1390         | 1070         | 1570 (–CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) |
| <b>l</b>  | 1610            | 1400         | 1075         |                                       |
| <b>m</b>  | 1615            | 1385         | 1075         | 3490, 1720, 820, 775                  |
| <b>n</b>  | 1620            | 1390         | 1075         | 1700, 830, 775                        |
| <b>2a</b> | 1590            | 1390         | 1075         |                                       |
| <b>b</b>  | 1600            | 1390         | 1075         |                                       |
| <b>c</b>  | 1585            | 1390         | 1070         |                                       |
| <b>3</b>  | 1615            | 1370         | 1070         |                                       |
| <b>4a</b> | 1630            | 1380         | 1070         |                                       |
| <b>b</b>  | 1615            | 1400         | 1075         | 1570 (–CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) |
| <b>5a</b> | 1570            | 1400         | 1075         |                                       |
| <b>b</b>  | 1580            | 1400         | 1075         |                                       |
| <b>c</b>  | 1580            | 1400         | 1085         | 1710, 825, 775                        |
| <b>d</b>  | 1580            | 1395         | 1080         | 1700, 825, 775                        |

Tab. I. Charakteristische IR-Daten (cm<sup>-1</sup>) der Verbindungen **1**–**5** (in Nujol/Hostaflon).

| Verb.     | $\nu(\text{CO})$ | $\delta(\text{NH})$ | $\nu(\text{C}=\text{C})$ | „fingerprint“ | (M–Cl) |
|-----------|------------------|---------------------|--------------------------|---------------|--------|
| <b>6a</b> | 1720             | 1610                | 1510                     | 830,775       | 325    |
| <b>b</b>  | 1723             | 1612                | 1510                     | 820,775       | 340    |

Tab. II. Charakteristische IR-Daten ( $\text{cm}^{-1}$ ) der Verbindungen **6a, b** (in Nujol/Hostafon).

| Verb.     | Summenformel  | M. G. | Analysen ber./gef. |      |       | Schmp.<br>(Zers.) [ $^{\circ}\text{C}$ ] |
|-----------|---|-------|--------------------|------|-------|--|
|           |   |       | C                  | H    | N     |  |
| <b>1a</b> | $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$                                     | 554,2 | 34,67              | 5,45 | 5,05  | 162                                      |
| <b>b</b>  | $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{Cu} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$                                   | 672,1 | 34,89              | 5,56 | 5,11  | 114                                      |
|           |   |       | 32,05              | 5,91 | 3,84  |  |
| <b>c</b>  | $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{16}\text{Cu} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$          | 646,1 | 35,32              | 5,92 | 4,34  | 115                                      |
|           |   |       | 35,60              | 6,27 | 4,88  |  |
| <b>d</b>  | $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_{16}\text{Cu} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$                                   | 660,1 | 36,39              | 6,10 | 4,24  | 142                                      |
|           |   |       | 36,16              | 5,73 | 4,05  |  |
| <b>e</b>  | $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Cu} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$                                   | 704,1 | 34,10              | 5,72 | 7,96  | 112                                      |
|           |   |       | 34,35              | 5,77 | 8,28  |  |
| <b>f</b>  | $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{Pd} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$                                   | 632,8 | 30,36              | 5,41 | 4,43  | 168                                      |
|           |   |       | 30,07              | 5,55 | 4,51  |  |
| <b>g</b>  | $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{Pd} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$                                   | 696,9 | 31,02              | 6,07 | 4,02  | 135                                      |
|           |   |       | 30,72              | 5,44 | 3,55  |  |
| <b>h</b>  | $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{16}\text{Pd} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$                                   | 674,9 | 32,03              | 5,37 | 4,15  | 141                                      |
|           |   |       | 31,78              | 5,40 | 4,58  |  |
| <b>i</b>  | $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_{16}\text{Pd} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$        | 735,0 | 34,32              | 6,03 | 3,81  | 105                                      |
|           |   |       | 34,50              | 6,29 | 3,27  |  |
| <b>j</b>  | $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Pd} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$                                   | 765,0 | 31,40              | 5,53 | 7,32  | 150                                      |
|           |   |       | 30,96              | 5,36 | 7,51  |  |
| <b>k</b>  | $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_{18}\text{Na}_2\text{Pd} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$                        | 820,9 | 32,18              | 5,02 | 3,41  | 148                                      |
|           |   |       | 31,96              | 5,09 | 3,63  |  |
| <b>l</b>  | $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{Pt} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$                                   | 749,6 | 28,84              | 5,11 | 3,73  | 155                                      |
|           |   |       | 29,00              | 4,93 | 3,59  |  |
| <b>m</b>  | $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{Pd}$  | 578,8 | 33,20              | 4,87 | 4,84  | 132                                      |
|           |   |       | 33,08              | 4,67 | 4,58  |  |
| <b>n</b>  | $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{Pt} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$                                   | 703,5 | 27,32              | 4,58 | 3,98  | 147                                      |
|           |   |       | 27,15              | 4,50 | 3,70  |  |
| <b>2a</b> | $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_{14}\text{Cu} \cdot 3 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$                       | 759,2 | 37,96              | 5,71 | 11,07 | 128                                      |
|           |   |       | 38,32              | 6,25 | 10,62 |  |
| <b>b</b>  | $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_{14}\text{Pd} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$                                   | 883,1 | 32,64              | 5,93 | 9,51  | 160                                      |
|           |   |       | 32,98              | 5,76 | 9,33  |  |
| <b>c</b>  | $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_{14}\text{Pt} \cdot 4 \text{CH}_3\text{OH}$                                 | 731,3 | 37,69              | 5,44 | 8,79  | 160                                      |
|           |   |       | 37,12              | 5,31 | 8,31  |  |
| <b>3</b>  | $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_9\text{Cu} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ | 495,0 | 41,25              | 6,31 | 5,65  | 192                                      |
|           |   |       | 41,17              | 5,85 | 5,52  |  |
| <b>4a</b> | $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_{11}\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$                                     | 451,9 | 31,89              | 5,35 | 6,19  | 170                                      |
|           |   |       | 32,25              | 5,77 | 6,08  |  |
| <b>b</b>  | $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{13}\text{Na}_2\text{Cu} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$                        | 597,9 | 32,14              | 4,72 | 4,68  | 128                                      |
|           |   |       | 32,05              | 4,70 | 4,27  |  |
| <b>5a</b> | $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{Cu} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$                                   | 654,1 | 33,05              | 6,47 | 4,28  | 118                                      |
|           |   |       | 33,33              | 5,94 | 4,04  |  |
| <b>b</b>  | $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{Pd} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$                                   | 678,9 | 31,84              | 5,93 | 4,12  | 117                                      |
|           |   |       | 32,08              | 5,41 | 4,27  |  |
| <b>c</b>  | $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{Pd}$  | 606,9 | 35,63              | 5,32 | 4,62  | 128                                      |
|           |   |       | 35,70              | 5,50 | 4,86  |  |
| <b>d</b>  | $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{Pt} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$                                   | 731,6 | 29,55              | 4,96 | 3,83  | 130                                      |
|           |   |       | 29,52              | 4,70 | 3,39  |  |
| <b>6a</b> | $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Pd}$   | 715,9 | 43,62              | 5,35 | 3,91  | 114                                      |
|           |   |       | 43,66              | 5,60 | 3,64  |  |
| <b>b</b>  | $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Pt}$   | 804,6 | 38,81              | 4,76 | 3,48  | 120                                      |
|           |   |       | 35,46              | 4,61 | 3,15  |  |

Tab. III. Analytische Daten der Verbindungen **1–6**.

sind sehr komplex; die Signale für die Ringprotonen der verschiedenen Strukturen erscheinen innerhalb eines engen Bereiches von etwa 0,3 ppm. In den 90-MHz-Spektren der freien Liganden und der Komplexe ist nur das Subspektrum des Aminosäurerestes bzw. bei **6** das des Aromaten eindeutig zu erkennen und von den Gerüstprotonen des Zuckers zu unterscheiden. Die Koordination der N-Glykoside und der Amadoriverbindungen an die verschiedenen Metalle bewirkt keine charakteristischen Veränderungen.

## Experimenteller Teil

### Darstellung der Verbindungen **1a, c, e, 2a, 4b**

170 mg (1 mmol)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 2 mmol N-Glykosidnatriumsalz [4] werden in 20–30 ml Methanol 30 min bei R.T. gerührt. Der dabei ausfallende blaue Niederschlag wird abgefrittet, dreimal mit je 2 ml Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. – Ausbeute: 30–60%.

### Darstellung der Verbindungen **1b, d, 3, 4a, 5a**

170 mg (1 mmol)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  werden mit der doppelt molaren Menge N-Glykosidnatriumsalz in 10 ml Methanol gelöst und 1 h bei R.T. gerührt. Mit Ether wird aus der klaren Lösung ein blauer Niederschlag gefällt, der abgefrittet, zuerst mit wenig Methanol, anschließend mit Ether gewaschen und schließlich im Vakuum getrocknet wird.

Die Komplexe **3** und **4a** werden aus wäßrigem Ethanol umkristallisiert. – Ausbeute: 30–50%.

### Darstellung der Verbindungen **1f–k, 2b, 5b**

294 mg (1 mmol)  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  und 2 mmol N-Glykosidnatriumsalz werden in 20–30 ml Methanol 30 min bei R.T. gerührt. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wird abgefrittet, dreimal mit je 2 ml Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. – Ausbeute: 40–80%.

### Darstellung der Verbindungen **1l, 2c**

415 mg (1 mmol)  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  werden in 30 ml Methanol suspendiert, mit 2 mmol N-Glykosidnatriumsalz versetzt und 3–5 d refluxiert. Die erhaltene braune Suspension wird abgefrittet, das Filtrat auf etwa 10 ml eingeeengt und der dabei anfallende gelbe Niederschlag isoliert. Das Produkt wird zuerst mit wenig Methanol, dann mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. – Ausbeute: 30%.

### Darstellung der Verbindung **6a**

147 mg (0,5 mmol)  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  und 269 mg (1,0 mmol) 1-Deoxy-1-*p*-toluidino-D-fructose werden mit 5 ml abs. Methanol versetzt und 1/2 h bei R.T. gerührt.

Von der entstehenden dunkelroten Lösung wird das gesamte Methanol im Vakuum abgezogen und der zurückbleibende, orangerote Feststoff in 10 ml abs. THF gelöst. Vom ungelösten Rückstand ( $\text{NaCl}$ ) wird abzentrifugiert, die klare, orangerote Lösung mit 10 ml *n*-Hexan versetzt, der dabei anfallende orangegelbe Niederschlag isoliert und im Vakuum getrocknet. – Ausbeute: 95%.

### Darstellung der Verbindung **6b**

135 mg (0,5 mmol) 1-Deoxy-1-*p*-toluidino-D-fructose werden in 5 ml Methanol gelöst; es werden 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und anschließend 104 mg (0,25 mmol)  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  zugegeben.

Die entstehende klare, orangefarbene Lösung wird 2 d bei R.T. stehengelassen, dann das gesamte Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der zurückbleibende, orangebraune Feststoff mit 10 ml THF verrührt. Vom ungelösten Rückstand wird abzentrifugiert, die klare, dunkelgelbe Lösung mit 10 ml *n*-Hexan versetzt, der dabei entstehende hellgelbe Niederschlag wird isoliert und schließlich im Vakuum bei etwa 30–40 °C getrocknet. – Ausbeute: 80%.

### Darstellung der Verbindungen **1m, 5c**

1 mmol der entsprechenden 1-(N-Aminosäure)-1-deoxy-D-fructose wird mit 10 ml einer 0,1 N Lösung von NaOH in Methanol versetzt, wobei eine klare, farblose Lösung entsteht.

Unter Eisbad-Kühlung werden nun 147 mg (0,5 mmol)  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  zugegeben und etwa 1/2 h bei 0–5 °C gerührt (Reaktionszeit bei **5c**: 2 h). Dabei fällt sofort ein hellgelber Niederschlag aus, der nach beendeter Reaktionszeit abzentrifugiert, einmal mit 5 ml kaltem Methanol gewaschen, schließlich im Hochvakuum bei etwa 50 °C getrocknet wird. – Ausbeute: 80–90%.

### Darstellung der Verbindungen **1n, 5d**

104 mg (0,25 mmol)  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  und 0,6 mmol der entsprechenden 1-(N-Aminosäure)-1-deoxy-D-fructose werden zusammen in 2 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, mit 0,6 ml 1 N NaOH versetzt und die klare, tiefrote Lösung 7 d bei 0–5 °C stehengelassen.

Von der nun orangefarbenen Lösung wird das Wasser im Vakuum vollständig abgezogen und der glasartige, braungelbe Feststoff mit 30 ml Methanol verrührt. Der ungelöste Rückstand wird abzentrifu-

giert und die klare, schwach gelbliche Lösung mit 15 ml Ethanol versetzt. Der dabei entstehende weiße Niederschlag wird abzentrifugiert, mit etwas Ethanol gewaschen, anschließend im Vakuum bei 30–40 °C getrocknet. – Ausbeute: 40–50%.

Dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für großzügige Förderung. Herrn Professor Dr. T. Severin danken wir für wertvolle Hinweise.

- 
- [1] XLIX. Mitteilung: I. Zahn, K. Polborn und W. Beck, *Chem. Ber.* **122**, 253 (1989).
- [2] D. Rewicki und M. Angrick, *Chem. Unserer Zeit* **14**, 149 (1980).
- [3] H. Paulsen und K.-W. Pflughaupt, *The Carbohydrates Chemistry and Biochemistry*, Vol. IB, S. 881, Academic Press, New York (1980).
- [4] G. Weitzel, H. U. Geyer und A.-M. Fretzdorff, *Chem. Ber.* **90**, 1153 (1957); G. Weitzel, J. Engelmann und A.-M. Fretzdorff, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **315**, 236 (1959).
- [5] S. Takizawa, H. Sugita, S. Yano und S. Yoshikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7969 (1980); T. Tsubomura, S. Yano, K. Toriumi, K. Ito und S. Yoshikawa, *Polyhedron* **2**, 123 (1983); H. Shioi, S. Yano, K. Toriumi, T. Ito und S. Yoshikawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 201; T. Tsubomura, S. Yano, K. Toriumi, T. Ito, H. Ito und S. Yoshikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 1833 (1984); S. Yano, Y. Sakai, K. Toriumi, T. Ito, H. Ito und S. Yoshikawa, *Inorg. Chem.* **24**, 498 (1985); T. Tsubomura, S. Yano, K. Toriumi und S. Yoshikawa, *Inorg. Chem.* **24**, 3218 (1985); T. Tanase, K. Kurihara, S. Yano, K. Kobayashi, T. Sakurai und S. Yoshikawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1562; T. Tsubomura, S. Yano und S. Yoshikawa, *Inorg. Chem.* **25**, 392 (1986); K. Ishida, S. Yano, S. Yoshikawa, *Inorg. Chem.* **25**, 3552 (1986); S. Yano, T. Takahashi, Y. Sato, K. Ishida, T. Tanase, M. Hidai, K. Kobayashi und T. Sakurai, *Chem. Lett.* **1987**, 2153; T. Tanase, K. Kurihara, S. Yano, K. Kobayashi, T. Sakurai, S. Yoshikawa und M. Hidai, *Inorg. Chem.* **26**, 3134 (1987); K. Ishida, M. Yashiro, S. Yano, M. Hidai und S. Yoshikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 2015 (1988). Review: S. Yano, *Coord. Chem. Rev.* **92**, 113 (1988).
- [6] G. Thiel und W. Beck, *Z. Naturforsch.* **38b**, 1081 (1983); Y. Nagel und W. Beck, *Z. Naturforsch.* **40b**, 1181 (1985); **41b**, 1447 (1986).
- [7] F. Weygand, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **73**, 1259 (1940); J. E. Hodge und B. E. Fischer, *Methods Carbohydr. Chem.* **2**, 99 (1963); A. Abrams, P. H. Lowy und H. Borsook, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 4794 (1955); E. L. F. J. Anet, *Aust. J. Chem.* **10**, 193 (1957); K. Heyns und H. Paulsen, *Liebigs Ann. Chem.* **622**, 160 (1964).
- [8] U. Balice und T. Theophanides, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 1237 (1970).
- [9] F. Micheel und B. Schleppehoff, *Chem. Ber.* **89**, 1702 (1956); F. Micheel und U. Hühne, *Chem. Ber.* **93**, 2383 (1960).
- [10] J. H. Altena, G. A. M. van den Ouweland, C. J. Teunis und S. B. Tjan, *Carbohydr. Res.* **92**, 37 (1981); H. Röper, S. Röper und K. Heyns, *Carbohydr. Res.* **116**, 183 (1983).