

- [4] Zirkoniumhydride auf Trägern sind bereits bekannt, siehe beispielsweise a) V. A. Zakharov, V. K. Dudchenko, E. A. Paukshtis, L. G. Karakchiev, Y. I. Yermakov, *J. Mol. Catal.* 2 (1977) 421–435; b) D. G. H. Ballard, *Adv. Catal.* 23 (1974) 263–325; c) J. Schwartz, M. D. Ward, *J. Mol. Catal.* 8 (1980) 465–469; d) S. A. Vasnetsov, A. V. Nosov, V. M. Mastikhin, V. A. Zakharov, *ibid.* 53 (1989) 37–41.
- [5] $\nu(\text{Zr-H})$: 1635 cm^{-1} . **2** reagiert mit Wasser unter Freisetzung von gasförmigem Wasserstoff. Mit CH_4 entsteht Methan. Vollständigere Charakterisierung des Zirkoniumhydrids: F. Quignard, A. Choplin, C. Lecuyer, J. Corker, J. Evans, J. M. Basset, unveröffentlicht.
- [6] H. Rabaa, J. Y. Saillard, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4327–4333.
- [7] P. L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6491–6493.
- [8] F. Quignard, A. Choplin, J. M. Basset, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.
- [9] A. Choplin, J. M. Basset, *J. Mol. Catal.* 21 (1983) 95–108.
- [10] W. Pfohl, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 629 (1960) 207.
- [11] P. L. Watson, D. C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6471–6473.
- [12] B. J. Burger, M. E. Thompson, W. D. Cotter, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1566–1577.
- [13] P. J. Davidson, M. F. Luppert, R. Pearce, *J. Organomet. Chem.* 57 (1973) 269.

Ein neues chromogenes β -Galactosidase-Substrat: 7- β -D-Galactopyranosyloxy-9,9-dimethyl-9H-acridin-2-on**

Von Paul F. Corey*, Robert W. Trimmer und William G. Biddlecom

Professor Karl Heinz Büchel zum 60. Geburtstag gewidmet

Das Enzym β -Galactosidase (EC 3.2.1.23) hat weite Verbreitung als Indikator-Enzym für Immunoassays gefunden^[1], weil es relativ stabil und konjugationstolerant gegenüber Antikörpern, anderen Proteinen und festen Trägern ist und dabei seine Aktivität weitgehend behält. Die Derivatisierung eines Phenolchromogens oder -fluorogens mit Zuckern wie β -Galactose ist seit der Einführung von *p*-Nitrophenyl- β -D-Galactopyranosid durch Aizawa^[2] im Jahre 1939 die Grundlage für die Herstellung von Glycosidase-Indikatorsubstraten. Im Laufe der Zeit wurden Substratderivate von Fluorescein, Indoxyl und Methylumbelliferon synthetisiert, die jedoch den Nachteil haben, daß man bei ihrer Verwendung mit einer komplexen Kinetik und schlechter Löslichkeit zurechtkommen muß und teure Instrumente benötigt.

Die Entwicklung hochempfindlicher Enzym-Immunoassays, die entweder visuell oder mit einfachen Instrumenten auszuwerten sind, erfordert ein chromogenes Substrat, das sich durch gute Wasserlöslichkeit, schnelle enzymatische Hydrolyse, eine niedrige Michaelis-Konstante und eine große Differenz zwischen den Absorptionsmaxima des Substrats und seines Hydrolysats auszeichnet. Außerdem muß das Hydrolysat (Chromogen) einen pK_a -Wert unterhalb des pH-Optimums des Enzyms, ein Absorptionsmaximum im langwelligeren Bereich, um eine möglichst geringe Interferenz durch farbige Bestandteile der untersuchten Probe (in der Regel Blutserum oder Urin) zu gewährleisten, sowie einen großen Extinktionskoeffizienten aufweisen.

Erst in jüngerer Zeit sind langwellige β -Galactosidase-Substrate beschrieben worden, die diese Kriterien im Ansatz erfüllen. Resorufin- β -Galactosid^[3] zeigt eine Farbverschiebung um 102 nm (470 \rightarrow 572 nm) bei der Hydrolyse, eine Michaelis-Konstante (K_m) von 0.38 mM und einen schnellen Stoffumsatz; seine Löslichkeit in 50 mM Phosphatpuffer (pH 8.0) beträgt jedoch nach unseren Messungen nur 0.25–

0.50 mM. Chlorphenolrot- β -Galactosid^[4] weist eine Farbverschiebung um 160 nm (414 \rightarrow 574 nm) und eine sehr gute Wasserlöslichkeit auf, jedoch stellten wir fest, daß sein K_m -Wert mehr als doppelt so hoch ist wie der für das Resorufin-Substrat.

Unsere Suche nach einem verbesserten langwelligeren β -Galactosidase-Substrat führte zur Synthese der im Titel genannten Verbindung **10**, einem Substrat mit einer Löslichkeit von 20–25 mM in 50 mM Phosphatpuffer (pH 8.0) und einer Farbverschiebung um 196 nm (438 \rightarrow 634 nm) (siehe Abb. 1). β -Galactosidase spaltet das Substrat (k_{cat}) in einem

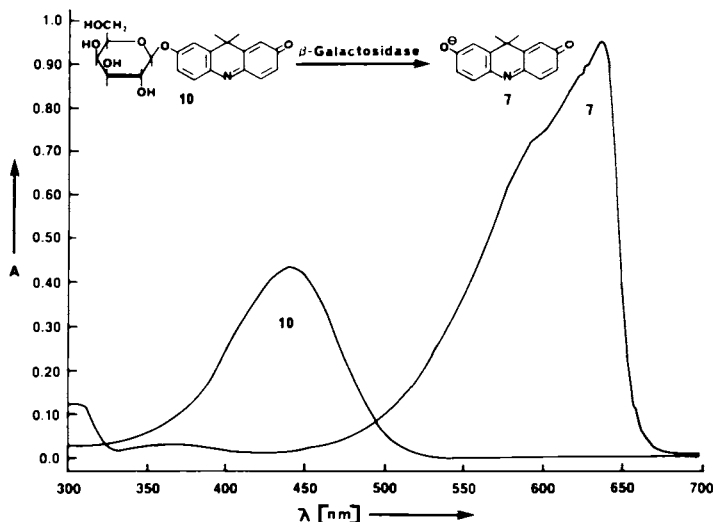


Abb. 1. Die Absorptionsspektren von Lösungen von **10** und **7** in Natriumborat-Puffer (0.1 M, pH 10). A = Absorption in willkürlichen Einheiten.

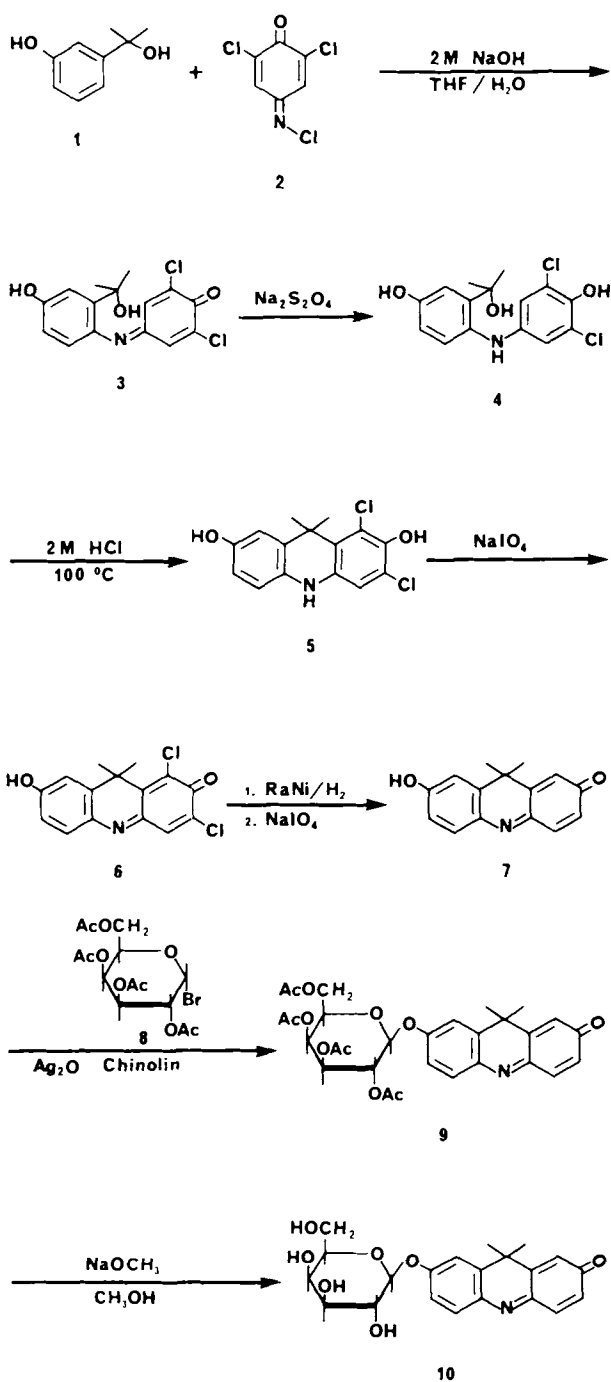
50 mM Phosphatpuffer (pH 7.4) mit 5 mM MgCl_2 mit einer Geschwindigkeit von $1.32 \times 10^4 \text{ mol min}^{-1}$ pro Mol des aktiven Zentrums des Enzyms und hat einen K_m -Wert von 0.17 mM. Die Absorption des deprotonierten Hydrolysats bei 634 nm ($\epsilon = 56000$) ist gut von der der störenden farbigen Probenbestandteile abgesetzt; in Verbindung mit der guten Löslichkeit, dem niedrigen K_m -Wert, dem schnellen Stoffumsatz und der deutlichen Farbverschiebung prädestiniert dies **10** besonders für Immunoassays mit biologischen Flüssigkeiten. Dieses Substrat wird zur Zeit als Indikator in einem enzymmarkierten immunometrischen Versuch zur Messung der Serum- oder Plasmakonzentration des Herzglycosids Digoxin eingesetzt. Bei diesem Versuch^[5] wird Digoxin in der Probe durch einen Überschuß eines Monokonjugats von β -Galactosidase mit einem Fab'-Fragment eines monoklonalen Antidigoxin-Antikörpers der Maus gebunden. Das nicht an Digoxin gebundene Konjugat wird dann entfernt, und die β -Galactosidase-Aktivität der Versuchslösung wird mit einem trockenen Teststreifen, der **10** enthält, bestimmt. Der Test dauert knapp 15 min und kann Digoxinkonzentrationen bis herab zu $0.20 \mu\text{g L}^{-1}$ messen.

7-Hydroxy-9H-acridin-2-on **7** wurde erstmals 1928 von Goldstein und Kopp^[6] und 1970 von Hill et al.^[7] synthetisiert. Die schlechten Ausbeuten beider Verfahren veranlaßten uns, eine verbesserte Synthese (Schema 1) auszuarbeiten. Durch Einsatz von handelsüblichem 2,6-Dichlorchinon-4-chlorimid **2** anstelle des von Hill et al. verwendeten *p*-Benzochinons konnte das hochkristalline **6** in einer Gesamtausbeute von 82% gewonnen werden, wobei nicht alle Zwischenstufen isoliert werden mußten. Die Dehalogenierung von **6** mit Raney-Nickel mit anschließender in-situ-Oxidation ergibt **7** in einer Ausbeute von 89%. Die Cyclisierung der Dichlorver-

[*] Dr. P. F. Corey, Dr. R. W. Trimmer, W. G. Biddlecom Miles Inc., Diagnostics Division P.O. Box 70, Elkhart, IN 46515 (USA)

[**] Wir danken Dr. H. Arndt für seine Hilfe bei der Zuordnung der NMR-Signale und Dr. R. Carrico für die Bestimmung der Enzymkinetik von **10**.

bindung **4** ist leichter als die der entsprechenden unchlorierten Verbindung und ist weitgehend für die verbesserte Ausbeute von **7** bei diesem Verfahren verantwortlich.



Schema 1. Synthese von 7-β-D-Galactopyranosyloxy-9,9-dimethyl-9H-acridin-2-on **10**.

Die Kupplung von **7** mit dem α-D-Galactosylbromid **8** ergibt das hellgelbe Tetraacetat **9** (80% Ausbeute); Schutzgruppenabspaltung führt dann schließlich zu der orangefarbenen Verbindung **10** (88% Ausbeute).

Experimentelles

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden in (CD₃)₂SO bei 25 °C bei 300.12 MHz bzw. bei 75.47 MHz aufgezeichnet.

6: Ein Gemisch aus **1** [**8**] (1.52 g, 10.0 mmol) und **2** (2.10 g, 10.0 mmol) in THF (5 mL) wurde mit H₂O (5 mL) verdünnt, in Eis gekühlt und 10 min tropfenwei-

se mit wässriger 2 M NaOH (10.5 mL, 21 mmol) versetzt. Das tiefblaue Reaktionsgemisch wurde 1.5 h bei 0 °C gehalten, dann in EtOAc (300 mL) eingerührt und zweimal mit gesättigtem wässrigem NH₄Cl (350 mL) extrahiert. Die EtOAc-Lösung von **3** wurde zweimal mit einer Lösung von Na₂S₂O₄ (25 g) in H₂O (250 mL) und einmal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und bis zur Trockne konzentriert, um **4** in Rohform zu erhalten. Eine Lösung von **4** in MeOH (10 mL) wurde bei Raumtemperatur langsam in intensiv gerührte, von Sauerstoff befreite wässrige 2 M HCl (250 mL) eingerührt. Die entstandene Suspension wurde in einem 100 °C heißen Bad unter Ar-Atmosphäre 1.25 h erhitzt; dabei schied sich eine klebrige Masse ab. Das Gemisch wurde abgekühlt, zweimal mit EtOAc (200 mL) extrahiert, und die beiden Extrakte zusammen mit Kochsalzlösung (50 mL) gewaschen. Die entstandene Lösung von **5** wurde mit einer Lösung von NaIO₄ (3 g) in H₂O (100 mL) versetzt und 15 min kräftig gerührt; die Phasen wurden getrennt und die organische Phase mit Kochsalzlösung (100 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde in heißem EtOAc (500 mL) aufgenommen und durch Kochen auf ca. 150 mL eingengt. Beim Abkühlen kristallisierte **6** in Form schwarzer Nadeln aus; aus zwei Kristallisationen wurden 2.5 g (82%) **6** erhalten (kein Fp < 250 °C). ¹H-NMR: δ = 7.76 (s, 1H; C4-H), 7.50 (d, J = 8.5 Hz, 1H; C5-H), 7.06 (d, J = 2.4 Hz, 1H; C8-H), 6.84 (dd, J = 8.5, 2.4 Hz, 1H; C6-H), 3.32 (s, 1H; OH), 1.74 (s, 6H; 2CH₃). ¹³C-NMR (Zuordnung durch ¹H-¹³C-Korrelation): δ = 172.1 (C2), 162.7 (C7), 145.8 (C4a), 141.2 (C8a), 140.9 (C9a), 139.3 (C4), 134.9 (C1), 134.7 (C10a), 134.3 (C5), 132.6 (C3), 116.0 (C6), 114.2 (C8), 38.8 (C9), 26.3 (CH₃). UV/VIS (0.01 M NaOH): λ_{max} [nm] (ε) = 646 (42000). Korrekte C,H,N-Analysen.

7: Eine Lösung von **6** (2.0 g, 6.49 mmol) in 1 M NaOH (60 mL) und EtOAc (40 mL) wurde mit Raney-Nickel 2800 (ca. 6 mL) versetzt und 5 h bei 2.72 atm H₂ bei ca. 70 °C hydriert. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch durch Celite filtriert, mit H₂O (500 mL) verdünnt und mit EtOAc extrahiert. Die vereinigten EtOAc-Phasen wurden mit einer Lösung von NaIO₄ (4 g) in H₂O (300 mL) 10 min bei Raumtemperatur kräftig gerührt und dann mit 1 M HCl (100 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase wurde mit Kochsalzlösung (50 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und bis zur Trockne konzentriert; Ausbeute an **7**: 1.38 g (89%). Die Kristallisation aus EtOAc/Hexan (1:1 v/v) ergab **7** in Form rubinroter Nadeln, die mit den nach der Methode von Hill et al. [7] dargestellten identisch waren. UV/VIS (0.01 M NaOH): λ_{max} [nm] (ε) = 634 (56000).

9: Ein Gemisch aus **7** (1.57 g, 6.56 mmol), **8** (3.24 g, 7.87 mmol), Ag₂O (1.83 g, 7.87 mmol) und CaSO₄ (2.63 g) in EtOAc (31.65 mL) mit wasserfreiem Chinolin (15.8 mL) wurde 19 h bei Raumtemperatur in einem verschlossenen, lichtgeschützten Kolben gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit EtOAc (75 mL) verdünnt, durch Celite filtriert, zweimal mit wässriger 1.25 M HCl (75 mL) extrahiert, zweimal mit Kochsalzlösung (35 mL) gewaschen, dreimal mit 5proz. wässrigem NaHCO₃ extrahiert, erneut mit Kochsalzlösung (75 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde in EtOAc/Hexan (3:2 v/v; 55 mL) aufgenommen, mit Darco G-60 (4.78 g) versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt, durch Celite filtriert und bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde in kochendem EtOAc aufgenommen, mit Hexan (9 mL) verdünnt und kräftig angerieben; beim Abkühlen schied sich **9** mit einer Ausbeute von 3.0 g (80%) in zwei Kristallisationen aus. Umkristallisation aus EtOAc/Hexan (2:1 v/v) ergab Rosetten feiner gelber Nadeln (Fp = 156.5–158.0 °C). ¹H-NMR: δ = 7.65 (d, J = 8.7 Hz, 1H; C5-H), 7.44 (d, J = 9.8 Hz, 1H; C4-H), 7.29 (d, J = 2.6 Hz, 1H; C8-H), 7.04 (dd, J = 8.7, 2.6 Hz, 1H; C6-H), 6.82 (d, J = 2.0 Hz, 1H; C1-H), 6.63 (dd, J = 9.8, 2.0 Hz, 1H; C3-H), 5.75 (d, J = 7.3 Hz, 1H; C1'-H), 5.39 (d, J = 2.1 Hz, 1H; C4'-H), 5.32 (m, 1H; C3'-H), 5.29 (m, 1H; C2'-H), 4.54 (dd, J = 7.0, 5.2 Hz, 1H; C5'-H), 4.09 (m, 2H; C6'-H), 2.15 (s, 3H; COCH₃), 2.05 (s, 3H; COCH₃), 2.00 (s, 3H; COCH₃), 1.96 (s, 3H; COCH₃), 1.53 (s, 6H; CH₃). ¹³C-NMR (Zuordnung durch ¹H-¹³C-Korrelation): δ = 186.4 (C2, C=O), 169.9 (OC=O), 169.5 (OC=O), 169.2 (OC=O), 158.1 (C7), 151.0 (C4a), 147.3 (C9a), 141.5 (C4), 139.6 (C8a), 137.3 (C10a), 133.1 (C5), 131.3 (C3), 127.5 (C1), 115.5 (C6), 113.8 (C8), 96.7 (C1'), 70.7 (C5'), 70.2 (C3'), 68.2 (C2'), 67.5 (C4'), 61.8 (C6'), 36.9 (C9), 32.3 (CH₃), 31.8 (CH₃), 20.6 (COCH₃), 20.5 (COCH₃), 20.4 (COCH₃); [α]_D + 37.3 (c = 0.5, CHCl₃). Korrekte C,H,N-Analysen.

10: Eine Lösung von **9** (5.3 g, 9.3 mmol) in warmem MeOH (HPLC-Qualität, 250 mL) wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit NaOMe (0.106 g, 1.96 mmol) versetzt. Die Hydrolyse wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt (Silicagel; MeOH/CHCl₃ (15:85 v/v)); sie war nach 1.33 h abgeschlossen; die Reaktion wurde mit HOAc (0.112 mL) gestoppt, und es wurde zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde in heißem EtOH (75 mL) aufgelöst, 10 min mit Darco G-60 gerührt, durch Celite filtriert und im Vakuum konzentriert, bis sich das Produkt abzuscheiden begann. Die Lösung wurde dann durch Kochen weiter auf ein Volumen von ca. 50 mL eingengt, woraus sich beim Abkühlen 3.3 g (88%) **10** in zwei Kristallisationen abschieden. Umkristallisation aus EtOH mit anschließender Vakuumtrocknung (1 h, 0.1 Torr) bei 132 °C ergab die Analysenprobe, die bei ca. 140 °C sintert und bei 184–186 °C unter Zersetzung schmilzt. ¹H-NMR: δ = 7.59 (d, J = 8.7 Hz, 1H; C5-H), 7.43 (d, J = 9.8 Hz, 1H; C4-H), 7.31 (d, J = 2.6 Hz, 1H; C6-H), 7.06 (dd, J = 8.7, 2.6 Hz, 1H; C6-H), 6.80 (d, J = 2.1 Hz, 1H; C1-H), 6.60 (dd, J = 9.8, 2.1 Hz, 1H; C3-H), 5.21 (d, J = 5.1 Hz, 1H; C2'-OH), 5.00 (d, J = 7.7 Hz, 1H; C1'-H), 4.91 (d, J = 5.7 Hz, 1H; C3'-OH), 4.68 (t, J = 5.4 Hz, 1H; C6'-OH), 4.54 (d, J = 4.5 Hz, 1H; C4'-OH), 3.38–3.73 (m, 6H; C2' → 6'-H), 1.50 (s, 6H; CH₃). ¹³C-NMR (Zuordnung durch ¹H-¹³C-Korrelation): δ = 186.4 (C2, C=O), 159.6 (C7), 150.3 (C4a), 147.5 (C9a), 141.5 (C4), 139.5 (C8a), 136.7 (C10a),

133.0 (C5), 131.0 (C3), 127.3 (C1), 115.4 (C6), 114.1 (C8), 100.4 (C1'), 75.8 (C5'), 73.4 (C3'), 70.2 (C2'), 68.2 (C4'), 60.5 (C6'), 37.1 (C9), 32.3 (CH₃), 31.9 (CH₃); UV/VIS (0.05 M Phosphat pH 7.4): λ_{\max} [nm] (ϵ) 438 (24700); $[\alpha]_D^{25} = -68.8$ ($c = 1.3$, EtOH). Korrekte C,H,N-Analysen.

Eingegangen am 27. Mai 1991 [Z 4654]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

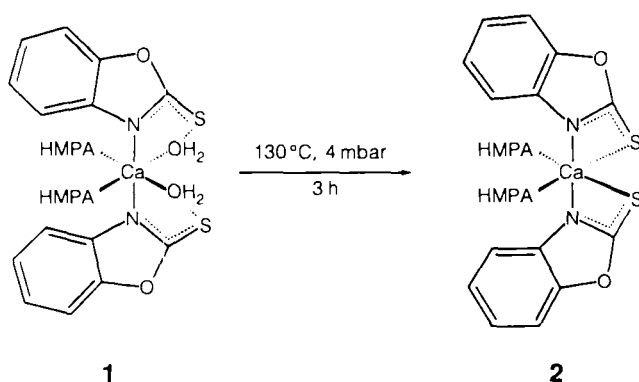
1, 7765-97-1; 2, 101-38-2; 3, 137041-53-3; 4, 118290-03-2; 5, 118290-04-3; 6, 118290-05-4; 7, 118290-06-5; 8, 3068-32-4; 9, 118290-07-6; 10, 118290-08-7.

- [1] M. J. O'Sullivan, J. W. Bridges, V. Marks, *Ann. Clin. Biochem.* 16 (1979) 221.
[2] K. Aizawa, *Enzymologia* 6 (1939) 321.
[3] J. Hofmann, M. Sernetz, *Anal. Chim. Acta* 163 (1984) 67.
[4] M. Kuhr, H. Batz, R. Herrmann, W. Kleeman, H. Buschek, US 4668622 (1987) Boehringer; *Chem. Abstr.* 104 (1986) 51076c.
[5] R. G. Sommer, T. L. Belchak, M. L. Bloczynski, S. J. Boguslawski, D. L. Clay, P. F. Corey, M. M. Foltz, R. A. Fredrickson, B. L. Halmo, R. D. Johnson, K. L. Marfurt, H.-V. Runzheimer, D. L. Morris, *Clin. Chem.* 36 (1990) 201.
[6] H. Goldstein, W. Kopp, *Helv. Chim. Acta* 11 (1928) 478.
[7] R. Hill, G. R. Bedford, B. R. Webster, *J. Chem. Soc. C* 1970, 2462.
[8] J. M. Bruce, P. Knowles, *J. Chem. Soc. C* 1966, 1627.

Die Reaktion von PtCl₂ mit einem N,S,O-koordinierten Calciumkomplex: Synthese und Struktur eines Ca-Pt-Komplexanions**

Von Matthew G. Davidson, Paul R. Raithby, Ronald Snaith, Dietmar Stalke und Dominic S. Wright*

Vor kurzem berichteten wir über Aquakomplexe von metallierten organischen Verbindungen^[1]. In diesem Zusammenhang ist [Ox₂Ca(HPMA)₂(H₂O)₂] **1** besonders interessant, das durch Reaktion von 2-Benzoxazolthion (OxH, 2 Äquiv.) mit Ca(OH)₂ (1 Äquiv.) und Hexamethylphosphorsäuretriämid (HPMA, 2 Äquiv.) dargestellt wurde. **1** kann sehr leicht zu [Ox₂Ca(HPMA)₂] **2** dehydratisiert werden^[1a]. Die Strukturmerkmale von **1** und **2** sind bemerkens-



wert: Während im wasserfreien Komplex **2** die Thioxo-Seitenarme an Ca²⁺ koordiniert sind, werden sie in **1** durch die Insertion von H₂O aus der Koordinationssphäre des Metalls

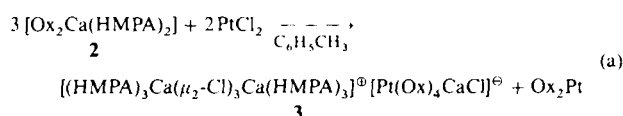
[*] Dr. D. S. Wright, M. G. Davidson, Dr. P. R. Raithby, Dr. R. Snaith, Dr. D. Stalke
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde durch das Gonville and Caius College, Cambridge, (Stipendium für D. S. W.) und durch den U.K. Science and Engineering Research Council sowie die Associated Oetel (CASE-Stipendium für M. G. D.) gefördert. Wir danken Prof. G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, für finanzielle Unterstützung für D. S. (DAAD/NATO-Stipendium). Die in dieser Arbeit beschriebenen Synthesen wurden von Associated Oetel patentrechtlich geschützt.

verdrängt und stabilisieren den resultierenden H₂O-Komplex durch S^{δ-}...H₂O-Wasserstoffbrückenbindungen.

Aufgrund dieser Befunde schien es uns denkbar, daß Komplexe wie **2** als neuartige Donorliganden für Metallsalze MZ_n fungieren könnten. Die offensichtlich schwachen Ca-S-Kontakte in **2** könnten dann gelöst und durch stärkere M-S-Bindungen ersetzt werden (unter Erhaltung der Ca-N-Koordination), wobei das Ca²⁺-Zentrum von **2** die Anionen Z⁻ binden würde. Das hart/weich-Konzept ließ uns PtCl₂ als geeigneten Kandidaten für MZ_n erscheinen, da sowohl die Koordination von Pt²⁺ an S^{δ-} als auch die von Ca²⁺ an Cl⁻ günstig ist. In der Tat erhält man durch Reaktion von **2** (3 Äquiv.) in Toluol mit festem PtCl₂ (2 Äquiv.) unter Erwärmen eine leuchtend gelbe Lösung und einen gelben Niederschlag (Ox₂Pt) [Gl. (a)]. Abkühlen des Filtrats liefert **3** in Form goldgelber Kristalle in guter Ausbeute.

Nach einer Röntgenstrukturanalyse^[2] besteht **3** aus einem durch Cl⁻ und HMPA komplexierten Ca₂-Komplekxkation und einem heteronuclearen Komplexanion. Zwei Toluolmoleküle besetzen freie Gitterplätze und zeigen weder mit



dem Kation noch mit dem Anion nennenswerte Wechselwirkungen. Das Kation (Abb. 1 oben) besteht aus zwei pseudo-oktaedrisch umgebenen Ca²⁺-Ionen; diese werden durch drei Cl⁻-Ionen verbrückt (durchschnittlicher Ca-Cl-Abstand 2.80(1) Å) und sind weiterhin von je drei HMPA-Liganden umgeben (durchschnittlicher Ca-O-Abstand 2.27(2) Å). Dieses Kation ist anscheinend recht stabil, da es auch in [CaCl₂(HMPA)₃] gefunden wurde, welches als [(HMPA)₃Ca(μ₂-Cl)₃Ca(HMPA)₃]⁺Cl⁻ vorliegt^[3]. Weitere kationische Ca₂-Komplexe sind nicht bekannt. Allerdings gibt es in [Mg₂Cl₃(THF)₆]⁺[MoOCl₄(THF)]⁻ ein Analogon unter den Magnesiumkomplexen^[4].

Die Struktur des Anions von **3** (Abb. 1 unten) bestätigt unsere anfänglichen Erwägungen: Das Pt²⁺-Zentrum ist quadratisch-planar von den vier Thioxo-Seitenarmen der vier Ox⁻-Ionen umgeben (durchschnittlicher Pt-S-Abstand 2.32(2) Å; Pt liegt 0.1 Å außerhalb der S₄-Ebene) und zeigt die für Pt^{II}-Komplexe typische Koordinationsgeometrie^[5a]. Die N-Zentren der Ox⁻-Ionen sind dagegen wieder an ein Ca²⁺ gebunden (durchschnittlicher Ca-N-Abstand 2.46(2) Å; vgl. 2.545(6) Å in **1**), welches sich direkt „über“ Pt befindet. Der Ca-Pt-Abstand (2.960(5) Å) schließt eine bindende Wechselwirkung zwischen den Metallen aus, da die Summe der Ionenradien von Ca²⁺ und Pt²⁺ nur ca. 1.8 Å beträgt^[5b]. Ein Cl⁻-Ion komplettiert die – unseres Wissens neuartige – quadratisch-pyramidale Koordination des Ca²⁺-Ions^[6]. Das Anion von **3** kann also als vierzähliger [Ox₄CaCl]³⁻-Ligand betrachtet werden, der an ein Pt²⁺-Ion koordiniert ist. Während das Pt²⁺- und ein Cl⁻-Ion in das Komplexanion eingebaut wurden, wurde das zweite Cl⁻-Ion von PtCl₂ in das Komplekxkation inkorporiert.

Die Ergebnisse demonstrieren, daß Komplexe wie **2** als Liganden für andere Metalle fungieren können. Eine Lösung von **2** (und auch des entsprechenden Barium-Analogons [Ox₂Ba(HPMA)₂]) reagiert in der Tat auch mit anderen Metallsalzen mit weichen Metall-Ionen, beispielsweise mit PdCl₂, CoCl₂, NiCl₂ und SnCl₂ zu kristallinen Produkten. Die Liganden-Vorstufe OxH kann allgemein als Y-R-XH (Y = S, X = N) beschrieben werden. Diesem Verbindungstyp gehören zahllose organische Säuren an, so daß man unter Anwendung des hart/weich-Konzeptes Liganden Y-R-XH (mit X, Y = O,