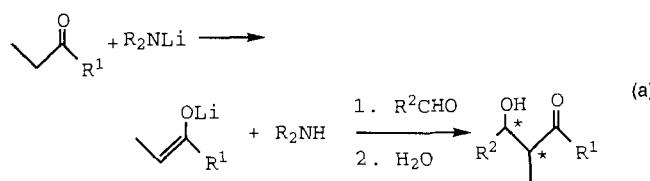


Synthese und Charakterisierung des ersten gemischten Alkalimetallenolats mit Aminliganden: eine neuartige Offene-Stapel-Struktur und ihre Bedeutung für das Verständnis der Aldoladdition**

Kenneth W. Henderson, Paul G. Williard* und Peter R. Bernstein

In den letzten zwanzig Jahren erkannte man zunehmend die Bedeutung der Aggregation bei Reaktionen von Lithiumenolaten^[1]. Dies hat seine Ursache im Interesse an der Aldolreaktion, besonders im Hinblick auf die Synthese chiraler Verbindungen aus einfachen Ketonen [Gl. (a)]^[2]. Das Synthesepotential dieser



C-C-Verknüpfung wurde in zahlreichen Naturstoffsynthesen genutzt, was zu einer Weiterentwicklung dieser Methode geführt hat. Für die Deprotonierung eines Ketons zum Lithiumenolat verwendet man als starke Basen im allgemeinen Lithiumamide wie Lithiumdiisopropylamid (LDA) und Lithiumhexamethyl-disilazanid (LHMDS), aus denen sich dabei das entsprechende Amin bildet.

Chirale Amidbasen und Amine sind als Katalysatoren für enantioselektive Aldolreaktionen intensiv untersucht worden^[1-3]. Die Rolle der chiralen Verbindung ist dabei von grundlegender Bedeutung. Allerdings steht kein direkter Nachweis für ein Lithiumenolat, das von dem bei der Protonierung gebildeten sekundären Amin gebunden wird, noch aus. Seebach et al. haben die Wechselwirkung zwischen Lithiumenolaten und dem chelatisierenden sekundären Amin *N,N,N',N'*-Trimethylenthylendiamin (triMEDA) detailliert untersucht^[4] und dabei festgestellt, daß das Enolat mit dem stickstoffgebundenen Wasserstoffatom wechselwirkt. Im allgemeinen werden jedoch externe Donorbasen wie THF oder *N,N,N',N'*-Tetramethylenthylendiamin (TMEDA) verwendet, um den Einfluß chiraler Verbindungen zu imitieren.

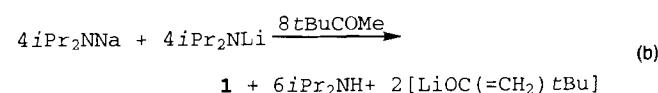
Nur wenige Strukturen von Enolaten mit schwereren Alkalimetallen wurden bestimmt, was angesichts der im Vergleich zu den entsprechenden Lithiumverbindungen unterschiedlichen Selektivitäten verwundert^[5]. Unseres Wissens wurden bislang weder präparative noch theoretische Studien an einfachen gemischten Alkalimetallenolaten durchgeführt^[6], während die Zahl der Arbeiten über entsprechende Komplexe mit mehreren unterschiedlichen Anionen stetig zunimmt^[7]. Wir berichten hier über die Charakterisierung des ersten gemischten Alkalimetallenolats, das das aus der Amidbase gebildete sekundäre Amin als Donorligand aufweist.

[*] Prof. P. G. Williard, Dr. K. W. Henderson
Department of Chemistry, Brown University
Providence, RI 02912 (USA)
Telefax: Int. + 401/863-2594

Dr. P. R. Bernstein
Zeneca Pharmaceuticals

[**] Diese Arbeit wurde von Zeneca Pharmaceuticals (Strategic Research Fund, Grant 235) gefördert. P. G. W. dankt den National Institutes of Health (Grant GM-35982).

Einige Verbindungen mit mehreren Alkalimetallsorten wie Superbasen^[8], Amide^[9] und Imide^[10] haben in jüngerer Zeit an Bedeutung gewonnen, da sie andere Strukturen und Reaktivitäten aufweisen als ihre Analoga mit nur einer Metallsorte. Wir waren daran interessiert, detaillierte Informationen über die Strukturen von gemischten Alkalimetallenolaten zu erhalten. Durch Umsetzung von Natriumdiisopropylamid (NDA) und LDA mit 3,3-Dimethyl-2-butanon (Pinakolon) erhielten wir Kristalle von $[\text{Li}_2\text{Na}_4\{\text{OC}(\text{CH}_2)\text{tBu}\}_6(i\text{Pr}_2\text{NH})_2]$ **1** [Gl. (b)].



Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **1** zeigt einen aus drei Schichten sandwichartig aufgebauten Stapel aus einem (dimeren) NaONaO -Ring und zwei LiONaO -Ringen (Abb. 1)^[11].

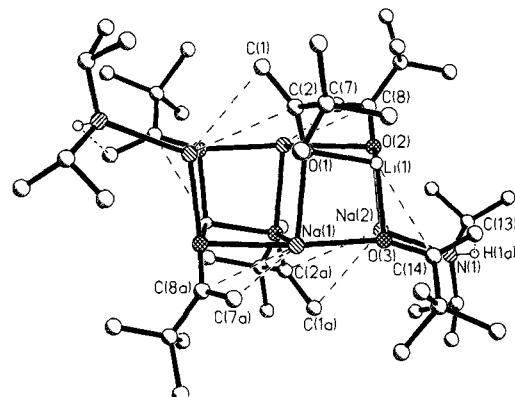
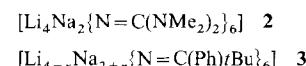


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall (Wasserstoffatome mit Ausnahme von H(1a) aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen). Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] sofern sie nicht im Text erwähnt sind: Na(1)-O(1) 2.366(7), Na(1)-O(1a) 2.418(7), Na(2)-O(2) 2.288(7), Li(1)-O(2) 1.87(2), Li(1)-O(3) 1.93(2); O(1)-Li(1)-O(2) 108.7(7), O(1)-Li(1)-O(3) 102.7(7), O(3)-Na(1)-O(1a) 95.8(2), O(1a)-Na(1)-O(2a) 80.3(2), O(2)-Na(2)-O(1a) 84.5(2), O(3)-Na(2)-O(1a) 81.6(2), Li(1)-O(1)-Na(1) 83.8(5), Li(1)-O(1)-Na(1a) 83.5(5), Li(1)-O(2)-Na(1a) 85.3(5), Na(2)-O(2)-Na(1a) 97.2(2), Li(1)-O(3)-Na(1) 88.1(5), Na(1)-O(3)-Na(2) 99.3(3).

Sowohl tetramere, cubanartige als auch hexamere, aus zwei gestapelten Trimeren bestehende Stapelstrukturen sind bei vielen Alkalimetallverbindungen gefunden worden, z.B. bei Imiden ($\text{R}_2\text{C}=\text{N}^-$), Alkiniden ($\text{RC}\equiv\text{C}^-$), aliphatischen und aromatischen Alkoholaten (RO^-) sowie bei Enolaten [$\text{RC}(\text{=CR}_2)\text{O}^-$]^[12]. Das in **1** vorkommende Strukturelement, ein Stapel aus drei Schichten, ist eher ungewöhnlich; bislang sind lediglich zwei entsprechende Strukturen beschrieben worden^[10], die der Imide **2** und **3**, die interessanterweise ebenfalls Natrium- und Lithiumatome enthalten. Höher oligomere Stapel treten bei Lithiumalkiniden^[13] und Natriumamiden^[14] auf.

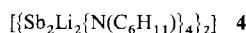


Ein deutlicher Unterschied zwischen **1** und den Imiden **2** und **3** besteht in dem Verhältnis der Metallatome: Sowohl **2** als auch **3** sind lithiumreich ($\text{Li:Na} = 4:2$), während bei **1** Natrium überwiegt ($\text{Li:Na} = 2:4$). Die Stöchiometrie der Metallatome in **1** weicht von dem Verhältnis der entsprechenden Ausgangsverbin-

dungen (1:1) ab. Ähnliche Befunde werden allgemein bei Verbindungen mit mehreren unterschiedlichen Alkalimetallsorten erhalten, wo die Stabilität die Isolierbarkeit der Produkte bestimmt^[15]. Selbst wenn im Gemisch der Ausgangsverbindungen Lithium überwog (LDA:NDA = 2:1), wurde nur **1** isoliert. Dies bedeutet, daß eine gut lösliche Lithiumenolatspezies in der Reaktionsmischung vorliegt; die gute Löslichkeit von Lithiumpinakolat in Kohlenwasserstoffen ist hinlänglich bekannt^[16].

Einzigartig ist auch die Struktur von **1**, in der zwei Kanten der flächenverknüpften Würfel „fehlen“. Die Abstände Na(2)-O(1a) und Na(2a)-O(1) an den offenen Kanten betragen jeweils 2.875 Å. Die geschlossenen Kanten Na(1)-O(3) und Na(1)-O(2a) sind mit 2.242 bzw. 2.420 Å (sowie Li(1)-O(1) mit 1.96 Å) deutlich kürzer. Erstaunlich kurze Abstände treten zwischen den H₂C=C-Einheiten am zentralen NaONaO-Ring und den terminalen Natriumatomen auf (Na(2)-C(1a) 2.778, Na(2)-C(2a) 2.873 Å). Noch kürzere Abstände finden sich zwischen den zentralen Natriumatomen und den Enolateinheiten an den Enden (Na(1)-C(8a) 2.702, Na(1)-C(7a) 2.716 Å). Die Li(1)-C(14)-Bindung ist ähnlich kurz (2.74 Å), die Li(1)-C(13)-Bindung allerdings wesentlich länger (> 3 Å). Der mittlere Ring weist mit Bindungswinkeln von 93.7 (O(1)-Na(1)-O(1a)) und 86.3° (Na(1)-O(1)-Na(1a)) keine Besonderheiten auf, aber bei den äußeren Ringen weichen die Winkel mit 106.8 (O(2)-Li(1)-O(3)), 81.4 (O(2)-Na(2)-O(3)), 88.0 (Li(1)-O(2)-Na(2)) und 83.8° (Li(1)-O(3)-Na(2)) stark vom rechten Winkel ab. Jede geschlossene Seite des Stapels weist eine nahezu gerade Kante auf (O(3)-Na(1)-O(2a) 174.6°), die Seiten mit einer offenen Kante sind etwas geknickt (Li(1)-O(1)-Na(2a) 162.6°).

Mehrere Faktoren dürften sich auf die Struktur des Gerüstes von **1** auswirken. Aufgrund des Größenunterschieds zwischen Lithium- und Natriumatomen ist die Struktur deutlich verzerrt^[9, 10]. Wechselwirkungen zwischen den π-Bindungen der Enolate und den Metallatomen verstärken diese Verzerrung, was zu den offenen Kanten des Stapels führt. Eine derartige Anordnung in Form offener Stapel ist bei Alkalimetallkomplexen im Festkörper bislang noch nicht festgestellt worden; allerdings wurden solche Strukturen von Jackman et al. für die von Zwischenstufen in Umesterungsreaktionen vorgeschlagen^[17]. Erwähnenswert ist auch das Imid **4** mit unterschiedlichen Kat-



ionensorten, dessen Struktur als gestörter Würfel aufgefaßt werden kann^[18]. Es gibt zahlreiche Vorschläge bezüglich offener Dimere als Aggregate in Lösung sowie als wichtige Zwischenstufen^[19]. Strukturen wie die von **1** sind mit denen solcher offener Dimere verwandt.

In **1** koordiniert jeweils ein Diisopropylaminmolekül die beiden äußeren Natriumatome (Na(2)-N(1) 2.558 Å). In früheren Arbeiten sind tertiäre oder sekundäre Amine als Cosolventien für Alkalimetallenolate verwendet worden, um die Wechselwirkung zwischen der freien Base und dem Salz zu untersuchen^[1-4]. Die Verbindung **1** repräsentiert eine neue und wichtige Stufe nach der vollständigen Enolisierung, und zwar die der spontanen Solvatisierung des Enolats durch freies Amin. Obwohl Amide als chirale Hilfsstoffe in Aldolreaktionen häufig verwendet wurden, ist die Rolle der Base bislang nicht vollständig geklärt. Wir haben nun einen direkten Beweis dafür, daß die freie Base einen Koordinationskomplex mit dem Metallenolat bilden kann. Dies bedeutet, daß nicht nur das metallierte Amid, sondern auch das Amin bei der Bildung chiraler Verbindungen die Selektivität des Angriffs eines Reagens beeinflußt. Dieser Vorschlag wird durch präparative Ergebnisse gestützt, nach denen ein Zusammenhang zwischen der Enantioselektivität und

der Menge an zugesetztem chiralem Amin besteht^[3]. Die beiden stickstoffgebundenen Wasserstoffatome in **1** weisen jeweils in Richtung auf das terminale Kohlenstoffatom eines Enolats (C(13)-H(1a) 3.006 Å), liegen aber nicht auf der zugehörigen N-C-Achse (N(1)-C(13) 3.646 Å). Dies erinnert an die Anordnung der Reaktionspartner bei der Enolisierung^[4].

Wir haben hier über die Synthese und die Struktur des ersten gemischten Alkalimetallenolats berichtet. Im Kristall weist es eine einzigartige Offene-Stapel-Struktur auf und enthält bei der Protonierung gebildetes sekundäres Amin als Ligand. Das charakteristische Strukturelement, ein Stapel aus drei Schichten, ist bei Alkalimetallenolaten bislang ohne Beispiel. Solche Strukturen sollten bei zukünftigen theoretischen und NMR-Untersuchungen der Aldolreaktion berücksichtigt werden.

Experimentelles

1: Eine Mischung aus *n*-Butyllithium (1 mmol), *n*-Butylnatrium (1 mmol) und 2 mL Pentan wurde unter starkem Rühren in einer Stickstoffatmosphäre bei 0 °C mit Diisopropylamin (2.2 mmol) versetzt. Nach Erwärmen auf 20 °C wurde die Mischung 5 min in ein Ultraschallbad gehalten. Anschließend wurde die homogene Suspension auf 0 °C abgekühlt und Pinakolon (2.2 mmol) in 5 min zugefügt. Die nun nahezu klare Lösung wurde durch eine Glasfritte filtriert und das klare, farblose Filtrat bei 0 °C aufbewahrt. Innerhalb von 12 h bildeten sich farblose, kubische Kristalle von **1** in für die Kristallstrukturanalyse geeigneter Qualität. Ausbeute an Kristallen aus der ersten Fällung (bezogen auf *n*BuNa): 22%; Schmp. 207–210 °C; ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]Benzol, 300 K): δ = 0.25 (br. s, 2H; NH), 0.94 (d, 24H; (CH₃)₂CH), 1.20 (s, 54 H; (CH₃)₃C), 2.74 (oct, 4H; (CH₃)₂CH), 3.43 (br. s, 6H; C=CH₂), 3.77 (br. s, 6H; C=CH₂).

Eingegangen am 22. Dezember 1994 [Z 7569]

Stichworte: Alkalimetallverbindungen · Aldolreaktionen · Enolate

- [1] D. Seebach, R. Amstutz, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 2622; E. M. Arnett, F. J. Fisher, M. A. Nichols, A. A. Ribeiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 801; *ibid.* **1989**, *111*, 748; L. M. Jackman, N. M. Szeverenyi, *ibid.* **1977**, *99*, 4954; P. G. Williard in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 1 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, New York, **1991**, Kap. 1.
- [2] C. H. Heathcock in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, New York, **1984**; S. Masamune, W. Choy, J. S. Peterson, L. R. Sita, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1; I. Paterson, J. M. Goodman, M. A. Lister, R. C. Schumann, C. K. McClure, R. D. Norcross, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 4663; für eine umfassende Liste mit Übersichtsartikeln siehe W. R. Roush, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4151.
- [3] E. Juaristi, A. K. Beck, J. Hansen, T. Matt, T. Mukhopadhyay, M. Simson, D. Seebach, *Synthesis* **1993**, 1271, zit. Lit.
- [4] T. Laube, J. D. Dunitz, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1373.
- [5] C. A. Maryanoff, K. L. Sorgi, A. M. Zientek, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 237; R. T. Jacobs, P. R. Bernstein, L. A. Cronk, E. P. Vacek, L. F. Newcomb, D. Aharony, C. K. Buckner, E. J. Kusner, *J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 1282.
- [6] Ein Aggregat aus Li⁺, K⁺, *tert*-Butylalkoholat und Pinakolat wurde beschrieben: P. G. Williard, G. J. MacEwan, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7671.
- [7] F. E. Romesberg, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9187, 9198; P. G. Williard, M. J. Hintz, *ibid.* **1990**, *112*, 8602; *ibid.* **1987**, *109*, 5539; Y. Hasegawa, H. Kawasaki, K. Koga, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1963.
- [8] M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 9; W. Bauer, L. Lochmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7482; S. Harder, A. Streitwieser, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1066.
- [9] D. R. Baker, W. Clegg, L. Horsburgh, R. E. Mulvey, *Organometallics* **1994**, *13*, 4170.
- [10] N. D. R. Barnett, R. E. Mulvey, W. Clegg, P. A. O'Neil, *Polyhedron* **1992**, *11*, 2809; D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 57.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **1**: C₂₄H₄₈LiNa₂NO₃, monoklin, Raumgruppe C2/c, *a* = 19.730(5), *b* = 12.664(3), *c* = 23.960(7) Å, *β* = 99.76(2)°, *V* = 5900(3) Å³, *Z* = 8, *ρ*_{ber.} = 1.017 g cm⁻³, Mo_{Kα}-Strahlung, *λ* = 0.71073 Å, 2θ_{max} = 45°, 0-2θ-Scan, *T* = 253 K, 4659 gemessene Reflexe, davon 3815 unabhängig, 3811 Reflexe für die Verfeinerung verwendet, keine σ-Grenzen, keine Absorptionskorrekturen, Lorentz-Polarisations-Korrekturen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXTL) und alle Nichtwasserstoffatome anisotrop (280 Parameter), alle Wasserstoffatome in idealisierten Positionen verfeinert. *R* = 8.91, *wR* = 18.26, Methode der kleinsten Fehlerquadrate für *F*² (SHELXL-93), maximale/minimale Restelektronendichte 0.363/−0.252 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können

beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- Röderl werden.

[12] Übersichtsartikel: E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1501; K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 47; R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 167.

[13] N. P. Lorenzen, J. Kopf, F. Olbrich, U. Schünemann, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1481; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1441.

[14] M. Geissler, J. Kopf, B. Schubert, E. Weiss, W. Neugebauer, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 587.

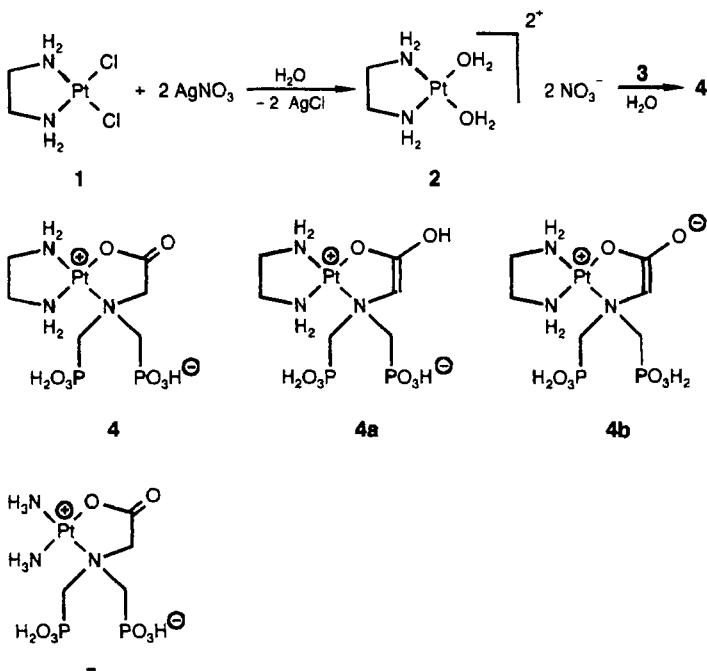
[15] W. Clegg, K. W. Henderson, R. E. Mulvey, P. A. O'Neil, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 769.

[16] P. G. Williard, G. B. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 462.

[17] L. M. Jackman, M. M. Petrei, B. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3451.

[18] R. A. Alton, D. Barr, A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, M. A. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1481.

[19] L. A. Paquette, W. Bauer, M. R. Sivik, M. Bühl, M. Freigel, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8776; L. M. Jackman, E. F. Rakiewicz, *ibid.* **1991**, *113*, 1202; F. E. Romesberg, J. H. Gilchrist, A. T. Harrison, D. J. Fuller, D. B. Collum, *ibid.* **1991**, *113*, 5751; N. A. Petasis, K. A. Teets, *ibid.* **1992**, *114*, 10328; P. G. Williard, Q.-Y. Lui, *ibid.* **1993**, *115*, 3380.



Erstmalige Isolierung des Enols einer Carbonsäure durch Komplexierung an eine (Ethan-1,2-diamin)platin(II)-Einheit**

Markus Galanski, Bernhard Klaus Keppler* und
Bernhard Nuber

Enol-Isomere einfacher Aldehyde und Ketone sind schon lange bekannt^[1], über die Enole anderer Carbonylverbindungen wie Carbonsäuren und Carbonsäureester weiß man jedoch nur sehr wenig. Aufgrund der hohen thermodynamischen Instabilität bezüglich des Carbonsäure-Isomers gelang es bislang nicht, ein geminales Endiol oder dessen Metall-Derivat zu isolieren. Uns sind nur wenige Enole von Carbonsäuren in Lösung bekannt, und zwar die zwei sterisch gehinderten Derivate der enolisierten Essigsäure^[2], 2,2-Bis(pentamethylphenyl)ethan-1,1-diol und 2,2-Bis(mesityl)ethan-1,1-diol, das Enol der Mandelsäure^[3], Fulven-6,6-diol^[4], das Enol der α -Cyano- α -phenylsigsäure^[5] sowie Enole von Indencarbonsäuren^[6]. Die Synthese der geminalen Endiole erfolgte ausnahmslos durch Hydratisierung der entsprechenden Ketene. Dilithium- und Organo-magnesium-Derivate von 1,1-Endiolen sind bisher nur in Lösung als reaktive Zwischenstufen erzeugt und in situ weiter umgesetzt worden.

Mit der Synthese osteotroper (knochenaffiner) Analoga^[7] von *cis*-Diammin dichloroplatin(II), Cisplatin^[8], eines der erfolgreichsten tumorhemmenden Medikamente bei der Behandlung maligner Tumoren, wurde neben Ethan-1,2-diamin-[(bis-(phosphonatomethyl)amino)acetato(2-) - O^1, N^1]platin(II) **4** (Schema 1) das Enol-Tautomer **4a** erhalten (siehe Abb. 1)^[9]. Somit konnte erstmals ein geminales Endiol-Derivat einer Carbonsäure in Festsubstanz isoliert werden.

Die Synthese von **4** erfolgt ausgehend vom Dichlorokomplex **1** über die Aktivierung mit Silbernitrat zum Aquakomplex **2**, der anschließend *in situ* mit *N,N*-Bis(phosphonomethyl)-

Schema 1. Synthese von 4 sowie Enol- und Keto-Isomere der komplexierten α -Aminocarbonsäure und die möglichen Zwitterionen **4a** und **4b** des Enol-Isomers.

thyl)aminoessigsäure (BPMAA) **3** umgesetzt wird (Schema 1). Komplex **4** wird mit Aceton als weißer Feststoff gefällt. Beim Umkristallisieren aus Wasser ($\text{pH} = 1$) wurde der Lösung nach vier Wochen ein farbloser, klarer Kristall entnommen. Zusätzlich zur Kristallstrukturanalyse wurde von einem Bruchstück des Kristalls ein IR-Spektrum aufgenommen. Mit *cis*-Diammin-[(bis(phosphonatomethyl)amino)acetato(2 $-$)-O $^1,N^1$]platin(II) **5** wurde vor einiger Zeit in unserer Arbeitsgruppe die Struktur des Keto-Isomers im Kristall erhalten^[7, 10] (siehe Abb. 2). Die Komplexierung von **3** an die *cis*-Diam(m)inplatin(II)-Einheiten ermöglicht somit einen direkten Strukturvergleich beider Isomere des Keto-Enol-Gleichgewichts einer Carbonsäure.

Die Liganden umgeben die Platinzentren erwartungsgemäß quadratisch-planar mit einer Winkelsumme von 360.1° bei **4a**

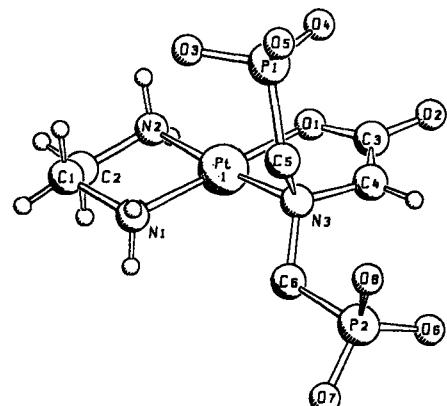


Abb. 1. Molekülstruktur von **4a** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^{\circ}$]: Pt1-N1 203.1(12), Pt1-N2 205.0(13), Pt1-N3 205.9(12), Pt1-O1 198.9(10), O1-C3 129.9(19), O2-C3 127.8(20), C3-C4 138.6(22), P1-O3 154.0(10), P1-O4 146.8(12), P1-O5 152.1(12), P2-O6 150.1(12), P2-O7 150.1(13), P2-O8 151.6(12), N1-Pt1-N2 84.0(5), N1-Pt1-N3 98.2(5), N2-Pt1-O1 93.7(5), N3-Pt1-O1 84.2(4), O3-P1-O4 114.4(6), O3-P1-O5 105.3(6), O4-P1-O5 113.3(6), O6-P2-O7 113.8(7), O6-P2-O8 110.5(6), O7-P2-O8 112.4(7); O1-C3-C4-N3 8.54, Pt1-O1-C3-C4 0.24.

[*] Doz. Dr. Dr. B. K. Keppler, Dipl.-Chem. M. Galanski, Dr. B. Nuber
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/56-4955

[**] Diese Arbeit wurde von der Europäischen Gemeinschaft im Rahmen der HCM- und COST-Programme (COST Action D1, Project D1-92-002), der Deutschen Krebshilfe, Dr. Mildred-Scheel-Stiftung für Krebsforschung, Bonn, und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.