

- beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert 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. Schumann, 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.

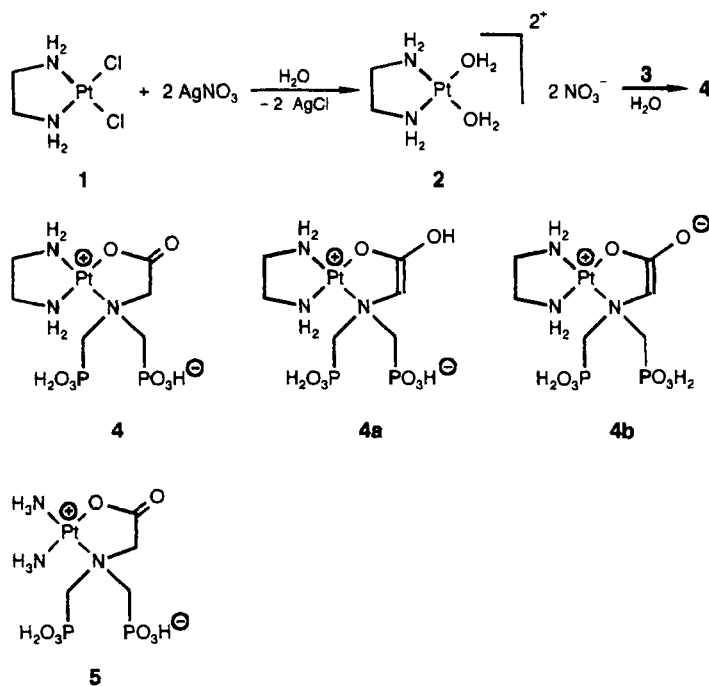
Erstmalige Isolierung des Enols einer Carbonsäure durch Komplexierung an eine (Ethan-1,2-diamin)platin(II)-Einheit**

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 Endiols erfolgte ausnahmslos durch Hydratisierung der entsprechenden Ketene. Dilithium- und Organomagnesium-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*-Diammindichloroplatin(II), Cisplatin^[8], eines der erfolgreichsten tumorhemmenden Medikamente bei der Behandlung maligner Tumoren, wurde neben Ethan-1,2-diamin-[(bis(phosphonomethyl)amino)acetato(2-)-O¹, N¹]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(phosphonome-



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 (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(phosphonomethyl)amino)acetato(2-)-O¹, N¹]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**

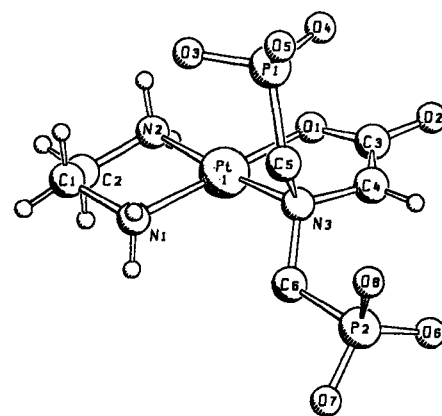


Abb. 1. Molekülstruktur von **4a** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Pt1-N1 203.1(12), Pt1-N2 205.0(13), Pt1-N3 205.9(12), Pt1-O1 198.9(10), O1-C3 129.9(19), O2-C3 127.8(20), C3-C4 138.6(22), P1-O3 154.0(10), P1-O4 146.8(12), P1-O5 152.1(12), P2-O6 150.1(12), P2-O7 150.1(13), P2-O8 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.

