

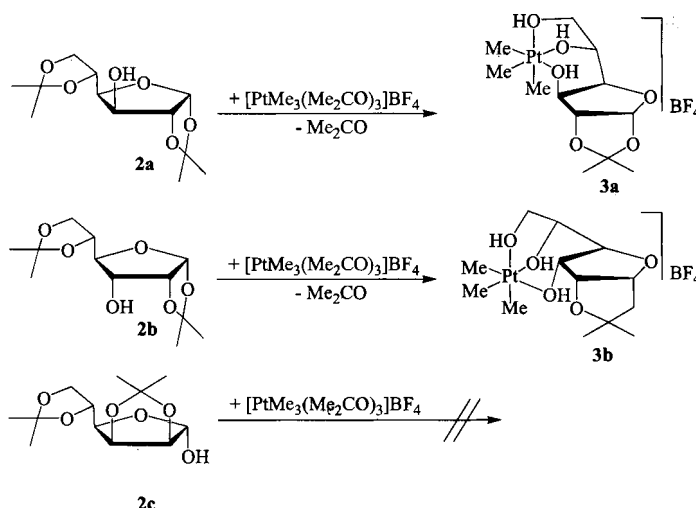
- [11] Siehe z.B. Fat-band-Analyse in [12] oder die Verwendung lokalisierter Bandorbitale mit Hilfe von Wannier-Funktionen [13].
- [12] Programm *TB-LMTO-ASA*: M. van Schilfgarde, T. A. Paxton, O. Jepsen, O. K. Andersen, G. Krier, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, 1994; U. Barth, L. Hedin, *J. Phys. Chem.* **1972**, *5*, 1629; O. Jepsen, O. K. Andersen, *Z. Phys. B* **1995**, *97*, 35.
- [13] K. A. Yee, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2321; *ibid.* **1992**, *31*, 1620; Y. Tian, T. Hughbanks, *ibid.* **1993**, *32*, 400.
- [14] Stöchiometrische Mengen Barium (0.538 g, mechanisch gereinigt) und Zinnpulver (1.512 g) werden in einer verschweißten Niobampulle mit 150 Kh⁻¹ auf 720 °C erhitzt, diese Temperatur wird 48 h beibehalten. Anschließend wird mit 50 Kh⁻¹ auf 640 °C abgekühlt und dort 16 d gehalten. BaSn₃ fällt als mikrokristallines, silbern glänzendes Pulver an. Leitfähigkeitsmessungen an Preßlingen lassen im Bereich von -200 bis 25 °C eine lineare Zunahme des Widerstands mit der Temperatur erkennen. Eine stabile Phase dieser Zusammensetzung war schon 1930 aus dem Thermogramm des Systems Ba/Sn ersichtlich gewesen [15], und die strukturelle Charakterisierung war bereits an einem Einkristall durchgeführt worden, der aus einem ternären Ansatz (Ba/Al/Sn) isoliert worden war [16]. Wir erhielten Einkristalle von BaSn₃ bei der Untersuchung des ternären Systems K/Ba/Sn.
- [15] K. W. Ray, R. G. Thompson, *Met. Alloys* **1930**, *1*, 314.
- [16] R. Kröner, Dissertation, Universität Stuttgart, 1989.
- [17] Typische Abstände für Sn-Sn-Einfachbindungen sind: 2.78 Å in (Ph₃Sn)₂; D. H. Olson, R. E. Rundle, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1310; 2.77 Å in Ph₃Sn₂; H. Preut, H.-J. Haupt, F. Huber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *396*, 81; 2.85–2.87 Å in (Ar₂Sn)₂ (Ar = 2,6-Diethylphenyl); S. Masamune, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 630; 2.98 Å in K₄Sn₄; I. F. Hewaidy, E. Busmann, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *328*, 283 für weitere Beispiele siehe: D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haarland, B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2387.
- [18] Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden mit einem SQUID-Magnetometer (MPMS 5, Quantum Design) durchgeführt. Die Proben wurden ohne äußeres Magnetfeld abgekühlt. Nach Anlegen des Meßfeldes von 10 G wurde die Magnetisierung bestimmt, während die Probe erwärmt (shielding) und im Feld wieder gekühlt (Meißner) wurde. Als Probenhalter diente ein Suprasilröhrchen von 5 mm Durchmesser. Die Schulter in der Kurve in Abb. 3 bei 3.7 K deutet darauf hin, daß die Probe noch einen sehr geringen Anteil an Zinn enthält. Da die für Zinn charakteristischen Linien im Pulverdiagramm fehlen, kann von einer Verunreinigung durch Zinn von weniger als 5 % ausgegangen werden.
- [19] Die Berechnungen wurden mit dem Programm *TB-LMTO-ASA* [12] ohne zusätzliche Leerkugeln mit s-, p- und (zurückgefalteten) d-Partialwellen für Ba und Sn ausgeführt.
- [20] Auswertungen mit dem Programm *MEHMACC* (U. Häußermann, S. Wengert, R. Nesper, T. F. Fässler, ETH Zürich, 1993); Darstellungen mit den Programmen *COLTURE* (P. Hofmann, R. Nesper, ETH Zürich, 1993) für die Isoflächen und *GRAPA* (J. Flad, F.-X. Frasnio, B. Miehlich, Institut für Theoretische Chemie der Universität, Stuttgart, 1989) für die Schnitte. *MEHMACC* basiert auf dem *QCPE-Extended-Hückel-Programm EHMACC* [21].
- [21] Programm *EHMACC*: M.-H. Whangbo, M. Evian, T. Hughbanks, M. Kertes, S. Wijeyesekera, C. Wilker, C. Zheng, R. Hoffmann, 1990; verwendete Parameter (H_i , ξ): Sn 5s -16.16 eV, 2.12, 6p -8.32 eV, 1.82; Ba 6s -4.76 eV, 1.263, 6p -2.64, 1.263.
- [22] Im Falle der Extended-Hückel-Bandstruktur tritt für den Bandausschnitt 1 zwischen M und Γ keine Überkreuzung mit dem nächsthöheren Band auf.
- [23] R. Hoffmann, *Solids and Surfaces. A Chemist's View of Bonding on Extended Surfaces*, VCH, Weinheim, 1988.
- [24] Die Möglichkeit der Beteiligung nichtbindender Elektronenpaare bei der paarweisen Lokalisierung von Elektronen in Supraleitern wird auch in Lit. [4a] erwähnt.
- [25] A. Currao, S. Wengert, R. Nesper, J. Curda, H. Hillebrecht, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 501.
- [26] Y. Grin, U. Wedig, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1318; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1204.
- [27] N. E. Alekseevskii, G. S. Zhando, N. N. Zhuravlev, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **1955**, *28*, 237.
- [28] H. Kawaji, H. Horie, S. Yamanaka, M. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *8*, 1427.
- [29] J. S. Kaspar, P. Hagenmüller, M. Pouchard, C. Cros, *Science* **1965**, *171*, 13; J. Gallmeier, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **1967**, *22*, 1080.
- [30] H. G. von Schnering, *Nova Acta Leopold.* **1985**, *59*, 168, T. F. Fässler, C. Kronseder, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck; T. F. Fässler, *ibid.*, im Druck.

Über Hydroxygruppen an Platin(IV) koordinierte Kohlenhydrate – eine neue Klasse von Platin(IV)-Komplexen mit bioaktiven Liganden**

Dirk Steinborn,* Henrik Junicke und Clemens Bruhn

Die Entdeckung der cancerostatischen Wirkung von *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] durch Rosenberg et al.^[1] und Untersuchungen zum Wirkungsmechanismus von Platinverbindungen in der Chemotherapie^[2] haben die Entwicklung der Koordinationschemie von Platin(II) mit biologisch wichtigen Liganden^[3–5] maßgeblich vorangetrieben. Geringere Nebenwirkungen und die Möglichkeit zur oralen Verabreichung einiger cancerostatisch wirksamer Platin(IV)-Verbindungen sowie der Nachweis, daß sie vor der Koordination an die DNA nicht unbedingt zu Platin(II)-Verbindungen reduziert werden,^[6] haben die Aufmerksamkeit zunehmend auf Platin(IV)-Komplexe mit bioaktiven Liganden gelenkt.^[3,7] Sie wurden weit weniger untersucht als solche von Platin(II). Obgleich Bindungen von Metallionen an Kohlenhydrate für zahlreiche biologische Prozesse essentiell sind,^[8] wurden Platin(IV)-Komplexe von Kohlenhydraten – sicherlich wegen ihrer ausgeprägten Reduktionswirkung – noch gar nicht beschrieben. Wir berichten hier über die Koordination von 1,2-*O*-Isopropyliden-geschützter α -D-Gluc- und α -D-Allofuranose an das Trimethylplatin-Kation unter Bildung der ersten Kohlenhydrat-Platin(IV)-Komplexe.

[(PtMe₃I)₄]^[9] setzt sich in Aceton mit AgBF₄ zu fac-[PtMe₃(Me₂CO)₃]BF₄ **1**^[10] um, das im festen Zustand monomer und stark hydrolyseempfindlich ist. Lösungen von **1** in Aceton reagieren mit äquimolaren Mengen an 1,2:5,6-Di-*O*-isopropyliden- α -D-glucifuranose **2a** und - α -D-allofuranose **2b** innerhalb von einigen Stunden zu einem Trimethylplatin(IV)-*O*-isopropyliden- α -D-glucifuranose-Komplex **3a** bzw. - α -D-allofuranose-Komplex **3b** (Umsatz 60–65 %, Ausbeute ca. 40 %; Schema 1). Bei der Umsetzung wird eine Isopropyliden-



Schema 1. Synthese der Komplexe **3a** und **3b**.

[*] Prof. Dr. D. Steinborn, Dipl.-Chem. H. Junicke, Dr. C. Bruhn
Institut für Anorganische Chemie der Universität Halle-Wittenberg
Kurt-Mothes-Straße 2, D-06120 Halle (Saale)
Telefax: Int + 345/55-27028
E-mail: steinborn@chemie.uni-halle.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert sowie durch Chemikalien-spenden der Firmen Degussa und Merck unterstützt.

den-Schutzgruppe durch Wasserspuren abgespalten. Beim Arbeiten mit einem Überschuß an **2** ($n(1):n(2) = 1:2$) wird nur beim umgesetzten Zucker die Schutzgruppe abgespalten, auch, wenn dem Reaktionsgemisch 3–10 Äquivalente Wasser zugesetzt werden. Damit ist belegt, daß die Schutzgruppenabspaltung platinvermittelt ist, wobei die erhöhte (Brønsted-) Acidität eines Aquaplatin-Komplexes (gebildet durch $\text{H}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{CO}$ -Austausch in **1**) und/oder die Koordination eines Ketsauerstoffatoms an Platin ausschlaggebend sein kann.

2,3,5,6-Di-*O*-isopropyliden- α -D-mannofuranose **2c** reagiert mit **1** weder nach Schema 1 unter Bildung eines Platinkomplexes, noch wird eine Schutzgruppe abgespalten. Es liegt nahe, daß der erste Schritt der Bildung von **3a** und **3b** die Koordination der nicht geschützten Hydroxygruppe (C3–OH) an Platin ist, dem die Chelatkomplexbildung unter (platinvermittelter) Abspaltung der Isopropylidengruppe folgt. Der Komplex **3a** bildet sich auch, wenn man gemäß Schema 1 verfährt, aber statt des zweifach Isopropylidengeschützten Zuckers **2a** den nur einfach geschützten Zucker 1,2-*O*-Isopropyliden- α -D-glucufuranose **2a'** einsetzt (Umsatz: 95%). Allerdings findet bereits bei einem geringen Überschuß an **2a'** ($n(1):n(2a') = 1:1.1$) Zersetzung statt.

Beide Komplexe, **3a** und **3b**, wurden vollständig ^1H -, ^{13}C - und ^{195}Pt -NMR-spektroskopisch charakterisiert.^[11] Die Zuordnungen in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind durch HETCOR-Experimente gesichert. In $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ treten Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der C-Atome der freien Liganden und der Komplexe auf, die bis zu $\Delta\delta = 3.0$ (**3a**) und 11.0 (**3b**) betragen. Gegenüber den Signalen der Ausgangsverbindung **1** sind die ^1H -NMR-Signale der Methylgruppen in **3a** und **3b** um $\Delta\delta = 0.11$ zu höherem Feld verschoben und die ^{195}Pt -NMR-Signale um 346 bzw. 176. Diese Befunde belegen zweifelsfrei eine Komplexbildung in Aceton. Dies wird in $[\text{D}_4]\text{Methanol}$ nicht beobachtet, so daß von einer weitgehenden Dissoziation der Komplexe in diesem Lösungsmittel ausgegangen werden muß.

Die durch Röntgenkristallstrukturanalyse ermittelte Molekülstruktur von **3a**^[12] ist in Abbildung 1 gezeigt. 1,2-*O*-Isopropyliden- α -D-glucufuranose liegt als neutraler, nur über drei OH-Gruppen koordinierter, dreizähliger Ligand vor

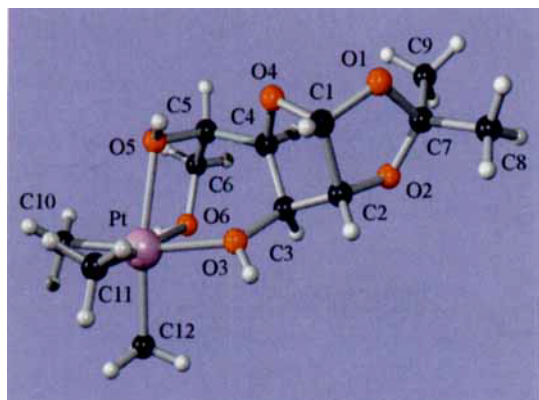


Abb. 1. Struktur des Kations von **3a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Pt–C10 202(1), Pt–C11 202(2), Pt–C12 207(2), Pt–O3 222.7(7), Pt–O5 224(1), Pt–O6 223(1), O3–C3 147(2), O5–C5 147(3), O6–C6 145(2), C3–C4 147(2), C4–C5 153(2), C5–C6 149(3); C10–Pt–C11 91(1), C10–Pt–C12 90.5(9), C11–Pt–C12 89.3(7), O3–Pt–O5 78.6(4), O3–Pt–O6 87.5(6), O5–Pt–O6 75.7(6), C10–Pt–O3 172.5(8), C10–Pt–O5 93.9(7), C10–Pt–O6 91.2(8), C11–Pt–O3 90.0(8), C11–Pt–O5 99.1(6), C11–Pt–O6 174.6(7), C12–Pt–O3 97.0(7), C12–Pt–O5 170.4(6), C12–Pt–O6 95.7(7), Pt–O3–C3 123.5(8), Pt–O5–C5 107(1), Pt–O6–C6 113.0(9), O3–C3–C4 110(1), O5–C5–C6 108(1), O5–C5–C4 113(1), O6–C6–C5 110(1), C3–C4–C5 123.4(9), C4–C5–C6 115(2).

($\kappa^3\text{O}^{3,5,6}$ -Koordination). Der fünfgliedrige 1,3,2-Dioxaplatinar- ring liegt in einer Envelope-Konformation vor, die entsprechenden sechs- und siebengliedrigen Platinringe in einer verzerrten Sessel- bzw. Twist-Boot-Konformation. Das cyclische System ist nicht spannungsfrei, wie besonders an den O–Pt–O-Winkeln deutlich wird, von denen zwei wesentlich kleiner als 90° sind (O5–Pt–O6 75.7(6), O3–Pt–O5 78.6(4)°). Die drei Pt–O-Bindungen sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich lang (223 pm). Sie gehören zu den längsten Pt–O-Bindungen^[13] überhaupt, was auf den hohen *trans*-Einfluß der Methylgruppen^[14] zurückgeführt werden kann.

Die Komplexe **3a** und **3b** gehören zu den wenig untersuchten Übergangsmetallkomplexen mit „reinen“ (d.h. ausschließlich über Hydroxygruppen koordinierenden) Polyalkoholliganden.^[15] Sie sind nicht nur die ersten Kohlenhydratkomplexe von Platin(IV), sondern auch die einzigen Platinkomplexe mit neutralen Kohlenhydratliganden ohne Ankergruppen. Da diese Liganden unter physiologischen Bedingungen eine besondere Rolle spielen, eröffnen **3a** und **3b** einen Zugang zu einer neuen Klasse von Platin(IV)-Komplexen mit bioaktiven Liganden, die nicht nur aus koordinationschemischer Sicht bedeutungsvoll ist, sondern auch von pharmakologischem Interesse sein könnte.

Experimentelles

3a, b: Zu einer Lösung von AgBF_4 (100 mg, 0.51 mmol) in 20 mL Aceton (über Borsäureanhydrid) wird unter Rühren und Lichtausschluß $[(\text{PtMe}_2\text{I})_2][9]$ (230 mg, 0.14 mmol) zugefügt. Nach 30 min wird entstandenes AgI abfiltriert und die farblose Lösung von **1** mit einer Lösung von **2a** oder **2b** (141 mg, 0.54 mmol) in Aceton (5 mL) versetzt und 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der farblose Rückstand in Chloroform (2 mL) aufgenommen. Die filtrierte Lösung wird im Vakuum zur Trockene eingedunstet, wobei **3a** und **3b** als farblose Pulver zurückbleiben. Einkristalle von **3a** wurden durch Kristallisation aus Methanol bei Raumtemperatur erhalten.

3a: Farbloses Pulver, Ausbeute: 116 mg (39%), Schmp. 60°C, Zersetzung ab 145°C. CH-Analyse (%): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{BF}_4\text{O}_6\text{Pt}$: C 26.34, H 4.61; gef.: C 26.11, H 4.93. **3b:** Farbloses Pulver, Ausbeute: 128 mg (42%), Schmp. 85°C, Zersetzung ab 155°C. CH-Analyse (%): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{BF}_4\text{O}_6\text{Pt}$: C 26.34, H 4.61; gef.: C 26.52, H 4.43.

Eingegangen am 14. Juli 1997 [Z10680]

Stichwörter: Bioanorganische Chemie • Kohlenhydrate • O-Liganden • Platin

- [1] B. Rosenberg, L. VanCamp, J. E. Trosko, V. H. Mansour, *Nature (London)* **1969**, 222, 385–386.
- [2] a) *Metal Complexes in Cancer Chemotherapy* (Hrsg.: B. K. Keppler), VCH, Weinheim, 1993; b) K. M. Comess, S. J. Lippard in *Molecular Aspects of Anticancer Drug-DNA Interactions, Vol. 1* (Hrsg.: S. Neidle, M. Waring), Macmillan, Basingstoke, 1993, S. 134–168; d) M. J. McKeage, L. R. Kelland in *Molecular Aspects of Anticancer Drug-DNA Interactions, Vol. 1* (Hrsg.: S. Neidle, M. Waring), Macmillan, Basingstoke, 1993, S. 169–212.
- [3] a) J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 198–200, 873–881, zit. Lit.; b) A. Iakovidis, N. Hadjiladis, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 135/136, 17–63, zit. Lit.; c) K. F. Morris, L. E. Erickson, B. V. Panajotova, D. W. Jiang, F. Ding, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 601–607.
- [4] Platin(II)-Komplexe von funktionalisierten Kohlenhydraten (Koordination über die funktionelle Gruppe): a) Y. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch. B* **1985**, 40, 1181–1187; b) T. Tsubomura, S. Yano, K. Kobayashi, T. Sakurai, S. Yoshikawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 459–460; c) T. Pill, W. Beck, *Z. Naturforsch. B* **1993**, 48, 1461–1469; d) Y. Zhou, B. Wagner, K. Polborn, K. Sünkel, W. Beck, *ibid.* **1994**, 49, 1193–1202; e) J. Kuduk-Jaworska, *Transition Met. Chem. (London)* **1994**, 19, 296–298; f) T. V. RajanBabu, T. A. Ayers, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 4295–4298.
- [5] Platin(II)-Komplexe von nichtfunktionalisierten Kohlenhydraten: a) Kohlenhydratcarbanionen als Liganden: siehe Lit.[4a]; b) Kohlenhydratdianionen (Diolate) als Liganden: A. Appelt, A. C. Willis, S. B. Wild, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 938–940; M. A. Andrews, G. L. Gould, *Organometallics* **1991**, 10, 387–389; M. A. Andrews, E. J. Voss, G. L. Gould, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5730–5740.

- [6] a) O. Nováková, O. Vrána, V. I. Kiseleva, V. Brabec, *Eur. J. Biochem.* **1995**, 228, 616–624; b) R. M. Roat, J. Reedijk, *J. Inorg. Biochem.* **1993**, 52, 263–274; c) L. T. Ellis, H. M. Er, T. W. Hambley, *Aust. J. Chem.* **1995**, 48, 793–806.
- [7] a) H. Bissinger, W. Beck, *Z. Naturforsch. B* **1985**, 40, 507–511; b) H. O. Davies, D. A. Brown, A. I. Yanovsky, K. B. Nolan, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 237, 71–77; c) T. G. Appleton, J. R. Hall, T. G. Jones, J. A. Sinkinson, *Polyhedron* **1995**, 14, 2613–2622; d) B. Kayser, H. Nöth, M. Schmidt, W. Steglich, W. Beck, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1617–1620; e) D. Steinborn, H. Junicke, F. W. Heinemann, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 256, 87–92.
- [8] a) S. Yano, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 92, 113–156; b) S. J. Angyal, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1989**, 47, 1–43; c) D. M. Whitfield, S. Stojkovski, B. Sarkar, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 122, 171–225.
- [9] J. C. Baldwin, W. C. Kaska, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, 14, 2020.
- [10] 1: ^1H -NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}/\text{CD}_3\text{OD}$): $\delta = 1.37/1.06$ (std, $^1J(\text{Pt},\text{H}) = 79.5/77.7$ Hz, 9H; PtCH_3), 2.09/2.15 (s, 18H; CCH_3); ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -11.1$ (std, $^1J(\text{Pt},\text{C}) = 804$ Hz; PtCH_3), 31.1 (s; CCH_3), 219.1 (s, CO); ^{195}Pt -NMR: $\delta = 2672$ (CD_2Cl_2), 2614 (CD_3OD), 2696 ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$). Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{BF}_4\text{O}_3\text{Pt}$: C 28.76, H 5.43; gef.: C 28.41, H 5.08. Röntgenkristallstrukturanalyse: orthorhombisch, $Pcab$, $Z = 8$, $a = 15.599(3)$, $b = 15.685(3)$, $c = 15.763(3)$ Å.
- [11] 3a: ^1H -NMR (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 1.25$ (s, 3H; CCH_3), 1.26 (br. s, 9H; PtCH_3), 1.40 (s, 3H; CCH_3), 3.88 (dd, 1H; H6), 4.04 (m, 2H; H5/H6'), 4.15 (m, 1H; H4), 4.31 (dd, 1H; H3), 4.49 (d, 1H; H2), 5.84 (d, 1H; H1); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz; $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -11.58$ (PtCH_3), 26.4 (CCH_3), 27.2 (CCH_3), 67.6 (C6), 73.7 (C5), 75.2 (C3), 82.5 (C4), 86.6 (C2), 106.2 (C1), 112.7 (OCO); $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR [107 MHz; $\delta(^{195}\text{Pt})$ relativ zu $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ ($\delta = 4521$)]: $\delta = 2350$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$); 2608 (CD_3OD). – 3b: ^1H -NMR (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 1.26$ (br. s, 9H; PtCH_3), 1.38 (s, 3H; CCH_3), 1.43 (s, 3H; CCH_3), 3.81 (dd, 1H; H6), 3.91 (dd, 2H; H5/H6'), 4.02 (dd, 1H; H4), 4.12 (m, 1H; H3), 4.55 (d, 1H; H2), 5.26 (d, 1H; H1); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz; $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -11.40$ (std, $^1J(\text{Pt},\text{C}) = 814$ Hz, PtCH_3), 26.6 (CCH_3), 26.9 (CCH_3), 67.8 (C6), 76.8 (C3), 83.2 (C5), 87.2 (C2), 88.5 (C4), 103.7 (C1), 110.9 (OCO); $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR (107 MHz): $\delta = 2520$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$); 2607 (CD_3OD).
- [12] Kristallstrukturanalyse (STOE-IPDS Diffraktometer) von 3a: $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{BF}_4\text{O}_3\text{Pt}$, $M_r = 547.22$, Kristallgröße $0.2 \times 0.1 \times 0.05$ mm³, $T = 220$ K, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $a = 1020.1(2)$, $b = 916.9(2)$, $c = 1085.5(2)$ pm, $\beta = 108.95(2)^\circ$, $Z = 2$, $V = 0.9603(3)$ nm³, $\rho_{\text{ber}} = 1.893$ g cm⁻³, MoK_α -Strahlung ($\lambda_0 = 0.71073$), $\mu = 7.365$ mm⁻¹, $2\theta = 5 - 50^\circ$, Gesamtzahl der Reflexe 7763, symmetrieunabhängige Reflexe 3361 ($R(\text{int}) = 0.0767$), beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$) 2700, verfeinerte Parameter 226, Absorptionskorrektur numerisch ($T_{\text{min}} 0.35/T_{\text{max}} 0.41$), GOF auf Basis von F^2 0.968, $R1 = 0.0394$ (für beobachtete Reflexe auf Basis von F), $wR2 = 0.0889$ (für alle Reflexe auf Basis von F^2), absoluter Strukturparameter 0.01(2), min./max. Restelektronendichte $-0.654/0.859$ e Å⁻³. Lösung und Verfeinerung mit den Programmen SHELXS-86 und SHELXL-93. Die H-Atome wurden geometrisch positioniert (riding model). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als supplementary publication no. CCDC-100521 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [13] Bekannte Pt-O-Bindungslängen zum Vergleich: Ligand $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$: 202–218 pm (Wertebereich $n = 14$); $\text{L} = \text{ROR}'$: 214–223 pm ($n = 9$); $\text{L} = \text{ROH}$: 211 pm ($n = 2$); $\text{L} = \text{RO}^-$: 197–215 pm ($n = 25$). Cambridge Structural Database (CSD), Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Cambridge (England).
- [14] a) M. M. Gofman, V. I. Nefedov, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 28, 1–17; b) D. Steinborn, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 392–412; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 401–421.
- [15] Inosit-Komplexe: K. Hegetschweiler, T. Kradolfer, V. Gramlich, R. D. Hancock, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 74–88; K. Hegetschweiler, M. Ghisletta, L. Hausherr-Primo, T. Kradolfer, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 234, 1950–1953; K. Hegetschweiler, T. Raber, G. J. Reiß, W. Frank, M. Wörle, A. Currao, R. Nesper, T. Kradolfer, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2052–2054; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1964–1966; Cyclotetrachromotropylen-Komplexe: B. L. Poh, L. H. Seah, C. S. Lim, *Tetrahedron* **1990**, 46, 4379–4386; Kamamycin-Komplexe: A. Mashaly, *Polyhedron* **1993**, 12, 745–748.