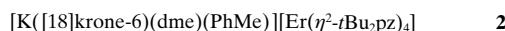
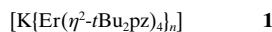


- [3] W. J. Haap, J. W. Metzger, C. Kempfer, G. Jung, *Mol. Div.* **1997**, 3, 29–41.
- [4] S. Kienle, K. H. Wiesmüller, J. Brünjes, J. W. Metzger, G. Jung, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1997**, 359, 10–14.
- [5] H. N. Weller, M. G. Young, S. J. Michalczik, G. H. Reitnauer, R. S. Cooley, P. C. Rahn, D. J. Loyd, D. Fiore, S. J. Fischman, *Mol. Div.* **1997**, 3, 61–70.
- [6] M. J. Shapiro, J. R. Wareing, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1998**, 2, 372–375.
- [7] B. Yan, H.-U. Gremlich, S. Moss, G. M. Coppola, Q. Sun, L. Liu, *J. Comb. Chem.* **1999**, 1, 46–54.
- [8] W. J. Haap, T. B. Walk, G. Jung, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3506–3509; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3311–3314.
- [9] a) M. Wigger, J. P. Nawrocki, C. H. Watson, J. R. Eyler, S. A. Benner, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1997**, 11, 1749–1752; b) A. G. Marshall, C. L. Hendrickson, G. S. Jackson, *Mass Spectrom. Rev.* **1998**, 17, 1–35.
- [10] H. Richter, T. Walk, A. Höltzel, G. Jung, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 1362–1365.
- [11] a) Q. Y. Wu, *Anal. Chem.* **1998**, 70, 865–872; b) R. P. Rodgers, F. M. White, C. L. Hendrickson, A. G. Marshall, K. V. Andersen, *Anal. Chem.* **1998**, 70, 4743–4750.
- [12] A. W. Trautwein, R. D. Süßmuth, G. Jung, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1998**, 8, 2381–2384.

## Supramolekulare Architektur und neuartige Pyrazolat-Koordination ( $\eta^3$ ) bei den ersten homoleptischen Pyrazolat-Lanthanoidkomplexen\*\*

Glen B. Deacon,\* Ewan E. Delbridge und Craig M. Forsyth

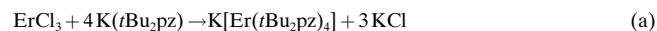
Kürzlich wurde die Herstellung der ersten homoleptischen Pyrazolat-Komplexe mit relativ kleinen Ionen,  $[\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_2\text{pz})_4]$  ( $\text{R}_2\text{pz}$ =3,5-disubstituiertes Pyrazolat)<sup>[1a,b]</sup> und  $[\text{Ta}(\eta^2\text{-Me}_2\text{pz})_3(\eta^1\text{-Me}_2\text{pz})_2]$ <sup>[1c]</sup> (Ionenradien von  $\text{Ti}^{4+}$  und  $\text{Ta}^{5+}$ : 0.74 Å),<sup>[2]</sup> beschrieben. Dagegen werden mit größeren Lanthanoid-Ionen (ca. 1.0 Å)<sup>[2]</sup> ausnahmslos Tris( $\eta^2$ -Pyrazolat)-Komplexe des Typs  $[\text{Ln}(\eta^2\text{-R}_2\text{pz})_3(\text{L})_n]$  ( $\text{L}$ =thf, Dimethoxyethan (dme) oder  $\text{Ph}_3\text{PO}$ ) und nicht die homoleptischen Spezies  $[\text{Ln}(\text{R}_2\text{pz})_3]$  erhalten.<sup>[3]</sup> Wir beschreiben hier die ersten homoleptischen Pyrazolatlanthanoid(III)-Komplexe **1** und das Salz **2**. Zusätzliche neue Aspekte sind das supramolekulare Gerüst von  $\text{K}^+/\text{[Er}(\eta^2\text{-tBu}_2\text{pz})_4]\text{-}$  und eine neue Art der Pyrazolat-Koordination ( $\eta^3$  an  $\text{K}^+$ ) in **1** sowie die  $\text{K}^+$ /Toluol-Wechselwirkung in **2**. Pyrazolat-Ionen binden üblicherweise als  $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -,  $\eta^1$ - oder  $\eta^2$ -Liganden.<sup>[4]</sup> Kürzlich wurde über  $\mu_3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^1$ - (an  $\text{K}^+$ )<sup>[5]</sup> und  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Koordinaten (an  $\text{Yb}^{2+}$ )<sup>[6]</sup> berichtet.



[\*] Prof. Dr. G. B. Deacon, E. E. Delbridge, Dr. C. M. Forsyth  
Chemistry Department  
Monash University  
Clayton 3168 (Australien)  
Fax: (+613) 9905-4597  
E-mail: G.Deacon@sci.monash.edu.au

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Australian Research Council und durch einen Australian Postgraduate Award an E.E.D. gefördert.

Der Komplex **1** wurde durch Reaktion von wasserfreiem Erbiumchlorid mit Kalium-3,5-di-*tert*-butylpyrazolat in 1,2,4,5-Tetramethylbenzol bei 200 °C im Vakuum hergestellt [Gl. (a)] und durch Kristallisation aus Toluol in guter Ausbeute erhalten. Durch Kristallisation von **1** aus dme/PhMe in Gegenwart von [18]Krone-6 wurde **2** isoliert. Dies sind nicht nur die ersten homoleptischen Pyrazolatlanthanoid-Komplexe, sondern auch die ersten einkernigen anionischen Lanthanoidpyrazolate. Die Käfige  $[\text{Ln}_3(\text{Me}_2\text{pz})_6(\mu_3\text{-O})\text{Na}_2\text{L}_2]$  ( $\text{L}$ =thf,  $\text{Me}_2\text{pzH}$ ) können als mehrkernige „at“-Spezies angesehen werden.<sup>[7]</sup>



Die analytischen sowie die IR- und Vis/Nah-IR-Daten von **1** und **2** sind in Einklang mit den postulierten Zusammensetzungen. Leitfähigkeitsmessungen im wenig polaren Lösungsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  deuten auf eine stärkere Ionenseparierung in **2** hin, obwohl dessen Leitfähigkeit kleiner ist als die eines typischen 1:1-Elektrolyten in diesem Lösungsmittel.<sup>[8]</sup> Die Kristallstruktur<sup>[9]</sup> von **1** zeigt eine lineare supramolekulare Anordnung von  $[\text{Er}(\eta^2\text{-tBu}_2\text{pz})_4]^-$  und  $\text{K}^+$ -Ionen. Diese sind sandwichartig zwischen zwei Pyrazolat-Liganden ( $\eta^3$ ) gebunden. Die Ketten sind über intermolekulare K-C-Wechselwirkungen miteinander verknüpft (Abbildung 1). In **2** liegen diskrete  $[\text{Er}(\eta^2\text{-tBu}_2\text{pz})_4]^-$  und  $[\text{K}([\text{18}]\text{kronen-6})(\text{dme})(\text{PhMe})]^-$ -Ionen vor (Abbildung 2).

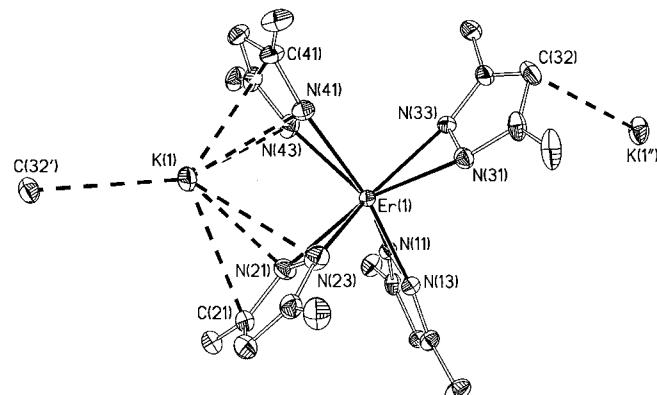


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung von **1** (thermische Ellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome und Methylgruppen wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Er-N(11) 2.342(6), Er-N(13) 2.292(6), Er-N(21) 2.346(6), Er-N(23) 2.416(6), Er-N(31) 2.350(6), Er-N(33) 2.324(6), Er-N(41) 2.361(6), Er-N(43) 2.385(6), K-N(21) 2.811(7), K-N(23) 3.077(7), K-C(21) 3.187(7), K-N(41) 2.842(6), K-N(43) 3.130(6), K-C(41) 3.093(8), K-C(32') 3.162(7), K-C(31') 3.665(7), K-C(33') 3.577(7); zen(1)-Er-zen(2) 98.1, zen(1)-Er-zen(3) 102.2, zen(1)-Er-zen(4) 137.2, zen(2)-Er-zen(3) 136.7, zen(2)-Er-zen(4) 91.5, zen(3)-Er-zen(4) 98.7 (zen(x)=Zentrum der N(x1)-N(x3)-Bindung).

Die Erbiumzentren von **1** und **2** werden von acht Stickstoffatomen der vier  $\eta^2\text{-tBu}_2\text{pz}$ -Liganden koordiniert, und die mittleren Er-N-Bindungslängen (**1**: 2.35; **2**: 2.36 Å) ähneln denen in den Komplexen  $[\text{Er}(\eta^2\text{-tBu}_2\text{pz})_3(\text{thf})_2]$ <sup>[3a]</sup> und  $[\text{Er}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{pz})_3(\text{Ph}_3\text{PO})_2]$ <sup>[3c]</sup> (gemittelt 2.34 Å) mit achtfach koordiniertem Erbium. Die Geometrie am Erbiumatom, definiert durch die Zentren der  $\text{N}(x1)\text{-N}(x3)$ -Bindungen (zen(x),  $x=$

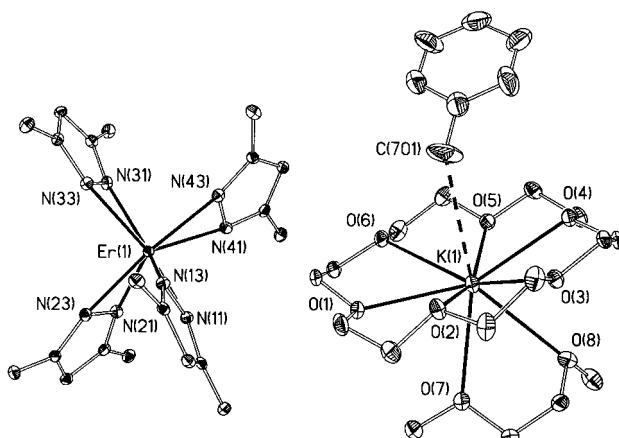


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung von **2** (thermische Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome und die Methylgruppen der *t*Bu-Substituenten wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Er-N(11) 2.332(3), Er-N(13) 2.368(3), Er-N(21) 2.359(3), Er-N(23) 2.348(3), Er-N(31) 2.332(3), Er-N(33) 2.378(3), Er-N(41) 2.396(3), Er-N(43) 2.336(6), K-O(1) 2.885(3), K-O(2) 2.868(3), K-O(3) 2.863(3), K-O(4) 2.841(3), K-O(5) 2.782(3), K-O(6) 2.900(3), K-O(7) 2.823(3), K-O(8) 3.075(3), K-C(701) 3.423(4); zen(1)-Er-zen(2) 94.7, zen(1)-Er-zen(3) 135.8, zen(1)-Er-zen(4) 99.6, zen(2)-Er-zen(3) 100.9, zen(2)-Er-zen(4) 136.7, zen(3)-Er-zen(4) 96.7 (zen( $x$ ) = Zentrum der N( $x$ 1)-N( $x$ 3)-Bindung).

1–4), weicht stark von der Tetraedergeometrie ab (zen-Er-zen 91.5–136.7° (**1**), 94.7–136.7° (**2**)). Höchstwahrscheinlich wird durch diese Abweichungen die sterische Abstoßung zwischen den sperrigen *t*Bu-Gruppen minimiert, denn im weniger beenengten  $[\text{Ti}(\eta^2\text{-}t\text{Bu}_2\text{pz})_2\text{Cl}_2]$ <sup>[1b]</sup> ist der Bereich der Pseudotetraederwinkel deutlich kleiner (100.5–113.3°). Die Ähnlichkeit der Geometrien der Anionen  $[\text{Er}(\eta^2\text{-}t\text{Bu}_2\text{pz})_4]^-$  in **1** und **2** steht im Einklang mit der supramolekularen Natur der *t*Bu<sub>2</sub>pz…K…*t*Bu<sub>2</sub>pz-Wechselwirkungen in **1**.

Zwei der K-N-Bindungslängen von **1** (K(1)-N(21) und K(1)-N(41)) ähneln den  $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ - und  $\eta^2\text{-K-N}$ -Bindungslängen von  $[\{\text{K}(\text{t}\text{Bu}_2\text{pz})(\text{thf})\}_6]$ .<sup>[5]</sup> Zusätzlich sind die benachbarten Stickstoff- und Kohlenstoffatome beider Pyrazolat-Liganden – also N(23) und C(21) für N(21) – nur etwa 0.3 Å weiter vom Kaliumatom entfernt. Diese etwas größeren Bindungslängen entsprechen den K-N- und K-C-Abständen (3.122(5)–3.255(5) Å) einer  $\pi$ -gebundenen  $\text{K}(\eta^5\text{-pyrrolyl})$ -Einheit<sup>[10]</sup> und deuten auf signifikante Wechselwirkungen hin. Damit liegt insgesamt eine  $\eta^3$ -Koordination vor. Die zentralen K-N(21)- und K-N(41)-Bindungen der  $\eta^3$ -Pyrazolat-Liganden stehen nahezu senkrecht (94.2, 92.5°) zu den Ringebenen, was auf eine  $\pi$ -Donor-Bindung zum Kaliumzentrum hinweist. Bemerkenswerterweise liegt das Kaliumatom innerhalb des kleinsten der zen-Er-zen-Winkel (zen(2)-Er-zen(4) 91.5°), was ebenfalls auf eine Bindung schließen lässt. Die K-C-Bindungslängen der verbliebenen beiden Kohlenstoffatome des Pyrazolattrings jedes Liganden sind etwa 0.4 Å länger. Daher ist es unwahrscheinlich, daß hier signifikante Wechselwirkungen vorliegen, besonders angesichts der Lage von  $\text{K}^+$  (siehe oben). Gleichwohl liegen sie innerhalb des Bereichs einer Kalium-( $\eta^6$ -Aren)-Bindung (K-C<sub>max</sub> 3.72(1) Å, im Mittel 3.37 Å).<sup>[11, 12]</sup> Die siebenfache Koordination des Kaliumatoms in **1** wird vervollständigt durch eine K-C(C32')-Wechselwirkung (3.162(7) Å) zu einem benachbarten  $[\text{Er}(\eta^2\text{-}t\text{Bu}_2\text{pz})_4]^-$

Ion (siehe Lit. [13] für eine ähnliche Ag-C(Me<sub>2</sub>pz)-Wechselwirkung). Die nächsten Kohlenstoffatome (siehe Legende zu Abbildung 1) sind deutlich weiter entfernt (um  $\geq 0.4$  Å) und werden als nichtbindend angesehen.

Das Kalium-Kation in **2** befindet sich im Hohlraum eines [18]Krone-6-Moleküls, und ein chelatisierender dme-Ligand ist an eine Seite der K([18]krone-6)-Einheit gebunden. Ein Toluolmolekül, dessen Methylgruppe in Richtung des Kalium-Ions weist, besetzt die gegenüberliegende Seite. Die Bildung dieser supramolekularen K([18]krone-6)/Toluol-„Schlüssel-Schloß“-Wechselwirkung (K-C(Me) 3.423(7) Å) ist bemerkenswert angesichts des Überschusses an potentiellem Donor dme in der Kristallisationslösung.

### Experimentelles

**1:** Kalium-3,5-di-*tert*-butylpyrazolat (1.20 g, 5.5 mmol) wurde aus KH und *t*Bu<sub>2</sub>pH in PhMe hergestellt und mit  $\text{ErCl}_3$  (0.38 g, 1.4 mmol) in 1,2,4,5-Tetramethylbenzol (1.00 g) in einer evakuierten, zugeschmolzenen Carius-Röhre 24 h auf 200 °C (10<sup>-3</sup> Torr) erhitzt. Die Extraktion des rosaarbenen Rückstands mit Petrolether (um  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}_4$  zu entfernen) und nachfolgend mit PhMe und anschließendes Einengen lieferten **1** in Form großer, rosaarbener Kristalle (2.58 g, 77%). IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1568 m, 1310 w, 1285 w, 1250 m, 1226 m, 1205 m, 1129 w, 1016 m, 993 s, 798 vs, 782 s, 728 v, 628 w  $\text{cm}^{-1}$ ; Vis/Nah-IR (PhMe):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\varepsilon$ ) = 379 (60), 490 (9), 522 (20), 595 (5), 654 (5), 980 nm (8);  $A_m$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 0.22  $\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $2.60 \times 10^{-3}$  M); Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{44}\text{H}_{76}\text{N}_8\text{ErK}$ : C 57.23, H 8.30, N 12.13, Er 18.11; gef.: C 56.30, H 8.93, N 11.86, Er 18.35.

**2:** Verbindung **1** (0.10 g, 0.11 mmol) und [18]Krone-6 (0.50 g, 1.9 mmol) wurden in PhMe (20 mL) und dme (5 mL) gelöst. Beim Abkühlen der Lösung entstanden nadelförmige, rosaarbene Kristalle von **2**. IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1606 w, 1515 m, 1486 m, 1411 m, 1319 s, 1303 m, 1285 m, 1251 m, 1225 m, 1206 m, 1191 m, 1114 br. s, 1019 m, 997 s, 986 m, 960 s, 851 s, 840 s, 781 s, 776 s, 727 vs, 694 vs, 628 w  $\text{cm}^{-1}$ ;  $A_m$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 9.7  $\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$  ( $1.31 \times 10^{-3}$  M); Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{67}\text{H}_{118}\text{N}_8\text{O}_8\text{ErK}$ : C 58.74, H 8.68, N 8.18; gef.: C 58.08, H 7.88, N 8.35.

Eingegangen am 30. Dezember 1998,  
veränderte Fassung am 15. Februar 1999 [Z 12855]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1766–1767

**Stichwörter:** Erbium • Kalium • Kronenverbindungen • Lanthanoide • N-Liganden

- [1] a) I. A. Guzei, G. P. A. Yap, A. H. Rheingold, H. B. Schlegel, C. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3387–3388; b) I. A. Guzei, G. P. A. Yap, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1738–1739; c) I. A. Guzei, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4415–4420.
- [2] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.
- [3] Z. B.: a) J. E. Cosgriff, G. B. Deacon, B. M. Gatehouse, H. Hemling, H. Schumann, *Aust. J. Chem.* **1994**, *47*, 1223–1235; b) J. E. Cosgriff, G. B. Deacon, G. D. Fallon, B. M. Gatehouse, H. Schumann, R. Weimann, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 953–958; c) J. E. Cosgriff, G. B. Deacon, B. M. Gatehouse, *Aust. J. Chem.* **1993**, *46*, 1881–1896.
- [4] a) S. Trofimenco, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 497–509; b) S. Trofimenco, *Prog. Inorg. Chem.* **1986**, *34*, 115–210; c) A. P. Sadimenko, S. S. Basson, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *147*, 247–297; d) G. La Monica, G. A. Ardizzoia, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *46*, 151–238; e) J. E. Cosgriff, G. B. Deacon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 286–287; f) D. Pfeiffer, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2674–2676; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2517–2519; g) G. B. Deacon, E. E. Delbridge, B. W. Skelton, A. H. White, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 543–545.
- [5] C. Yélamos, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3892–3894.
- [6] G. B. Deacon, E. E. Delbridge, B. W. Skelton, A. H. White, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2372–2373; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2251–2252.

- [7] H. Schumann, P. R. Lee, J. Loebel, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1073–1074; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1033–1035.  
 [8] a) W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *7*, 81–122; b) G. B. Deacon, T. Feng, P. C. Junk, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1181–1186.  
 [9] Kristallstrukturdaten von **1**: rosafarbene Kristalle,  $0.25 \times 0.15 \times 0.15$  mm, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 20.7775(10)$ ,  $b = 12.3035(6)$ ,  $c = 18.8274(6)$  Å,  $\beta = 90.527(1)$ °,  $V = 4812.8(17)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.275$  g cm<sup>-3</sup>,  $2\theta_{\text{max.}} = 56.5$ °,  $N = 11516$  ( $R_{\text{int.}} = 0.072$ ),  $N_o = 7754$ ,  $R = 0.063$ ,  $R_w = 0.132$  (alle Daten:  $R = 0.112$ ,  $R_w = 0.147$ ). Kristallstrukturdaten von **2**: rosafarbene Kristalle,  $0.25 \times 0.13 \times 0.13$  mm, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 13.6803(2)$ ,  $b = 21.6001(2)$ ,  $c = 25.4376(4)$  Å,  $\beta = 99.445(1)$ °,  $V = 7414.8(3)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.227$  g cm<sup>-3</sup>,  $2\theta_{\text{max.}} = 60.1$ °,  $N = 20450$  ( $R_{\text{int.}} = 0.055$ ),  $N_o = 14904$ ,  $R = 0.051$ ,  $R_w = 0.108$  (alle Daten:  $R = 0.088$ ,  $R_w = 0.129$ ). Insgesamt wurden  $N$  unabhängige Reflexe ( $N_o$  mit  $(I) > 2\sigma(I)$  beobachtet) gesammelt (Enraf-Nonius-CCD, monochromatisierte MoK $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T \approx 123$  K) und in der Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung (anisotropes  $U$  für Nichtwasserstoffatome, Wasserstoffatome mit Constraints ( $x, y, z, U_{\text{iso}}$ ) einbezogen) nach Lösung der Struktur und Erweiterung durch Patterson- und Fourier-Techniken verwendet. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-112942 (**1**) und -112941 (**2**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).  
 [10] G. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1997**, *16*, 508–510.  
 [11] D. L. Clark, J. C. Gordon, J. C. Huffman, R. L. Vincent-Hollis, J. G. Watkin, B. D. Zwick, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5903–5911.  
 [12] C. Schade, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 169–278.  
 [13] L. R. Falvello, J. Forniés, A. Martín, R. Navarro, V. Sicilia, P. Villarroya, *Chem. Commun.* **1998**, 2429–2430.

## Ein kohlenhydratgebundenes Cisplatin-Analogon mit Antitumorwirkung\*\*

Yongsheng Chen, Mary J. Heeg, Paul G. Braunschweiger, Wenhua Xie und Peng G. Wang\*

Seit der Entdeckung der Antitumorwirkung von Cisplatin von Rosenberg et al.<sup>[1]</sup> wurden viele Anstrengungen darauf verwandt, die Wechselwirkung zwischen Platinverbindungen und ihren zellulären Targets (vor allem DNA)<sup>[2]</sup> aufzuklären und wirksamere Cisplatin-Derivate mit verbesserten pharmakologischen Eigenschaften zu entwickeln.<sup>[3]</sup> Von besonderem Interesse ist wegen der geringeren Toxizität die Synthese von Platin(II)-Komplexen mit biologisch relevanten Liganden.<sup>[4]</sup>

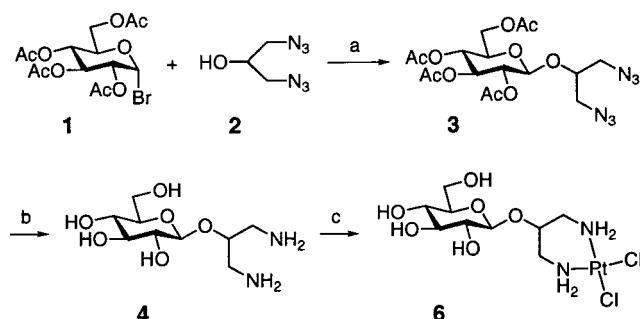
[\*] Prof. Dr. P. G. Wang, Y. Chen, Dr. M. J. Heeg, Dr. W. Xie  
 Department of Chemistry  
 Wayne State University  
 Detroit, MI 48202 (USA)  
 Fax: (+1) 313-577-5831  
 E-mail: pwang@chem.wayne.edu  
 Prof. Dr. P. G. Braunschweiger

Department of Radiation Oncology, University of Miami  
 Miami, FL 33136 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Herman Frasch Foundation und der Hercules Incorporation unterstützt.

Obwohl Kohlenhydrate in verschiedenen biologischen Prozessen eine Schlüsselrolle spielen,<sup>[5]</sup> ist ihr Einsatz in der Krebschemotherapie mit Platinverbindungen weitgehend unbearbeitet geblieben. Dies gilt vor allem für Komplexe, in denen ein vollständiger Kohlenhydratrest über einen geeigneten Linker an Platin gebunden ist.<sup>[6]</sup> Wir berichten hier über die Synthese, die Charakterisierung und die Cytotoxizität des neuen Kohlenhydrat-modifizierten Cisplatin-Analogons *cis*-Dichlor[(2-β-D-glucopyranosidyl)propan-1,3-diamin]platin **6**.

Die durch HgO/HgBr<sub>2</sub> katalysierte Glycosylierung von 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-α-D-glucopyranosylbromid **1** mit 1,3-Diazidopropan-2-ol **2**<sup>[7]</sup> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> lieferte das Glycosid **3** (Schema 1). Durch Desacetylierung von **3** und anschließende



Schema 1. Synthese von **6**. a) **1** (1.0 Äquiv.), **2** (1.5 Äquiv.), HgBr<sub>2</sub> (0.2 Äquiv.), HgO (1.0 Äquiv.), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, 2 d im Dunkeln, 63 % an **3**; b) NaOMe (kat.), MeOH, RT, 6 h, dann Pd/C (12 Gew.-%), H<sub>2</sub> (1810 Torr), RT, 8 h, 96 % an **4**; c) K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] **5** (1.0 Äquiv.), H<sub>2</sub>O, RT, 2 d, 75 % an **6**.

Hydrierung entstand der Diaminoligand **4** mit einem ungeschützten Glucoserest. Verbindung **4** wurde mit einer stöchiometrischen Menge K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] **5** in Wasser umgesetzt, wobei innerhalb von zwei Tagen **6** entstand. Nach Ende der Koordinierungsreaktion blieb das kohlenhydratgebundene Cisplatin-Analogon allerdings zusammen mit dem entstandenen KCl in Lösung. Die Isolierung gelang durch Gelfiltration der Mischung an Biogel-P2-Harz (75 % Ausbeute). Farblose Einkristalle ließen sich aus Lösungen des gereinigten Komplexes **6** in D<sub>2</sub>O bei Raumtemperatur züchten.

Der Komplex wurde <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch charakterisiert<sup>[8]</sup> und so die Komplexbildung in Wasser bestätigt. In den NMR-Spektren von **6** traten gegenüber denen des nichtkoordinierten Liganden **4** neue Signale bei  $\delta = 4.23, 2.86$  und  $2.68$  (<sup>1</sup>H-NMR) sowie bei  $\delta = 46.2$  und  $45.1$  (<sup>13</sup>C-NMR) auf.

Die Röntgenstrukturanalyse von **6**<sup>[9]</sup> (Abbildung 1) ergab, daß es im Kristall zwei unabhängige Molekültypen gibt. In beiden ist der intakte und ungeschützte β-D-Glucopyranoserest über den 2-Propan-1,3-diamin-Linker, welcher als neutraler, zweizähniger, über die beiden Aminogruppen koordinierender Ligand fungiert, an das Platinzentrum gebunden. Die Liganden um das Platinzentrum sind, wie zu erwarten war, nahezu quadratisch-planar angeordnet, und der sechsgliedrige Chelatring liegt wie der Glucopyranosering in Sesselkonformation vor. Die mittleren Pt-Cl- und Pt-N-Abstände (231 bzw. 202 pm) stimmen mit denen überein, die man in PtCl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Systemen findet.<sup>[10]</sup> Die Cl-Pt-Cl- und N-Pt-N-Winkel (92.7° bzw. 93.3°) unterscheiden sich jedoch deutlich von den