^{31}P -KMR: $^1J_{\text{PAFA}} = 1135,0 \text{ Hz}$, $\delta_{\text{PA}} = -56,7 \text{ ppm}$,
 $^1J_{\text{PAFA}} = 1133,2 \text{ Hz}$, $\delta_{\text{PB}} = -1,4 \text{ ppm}$, $^1J_{\text{PBFB}}$
 $= 1112 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{PAPB}} = 13,5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PAH}} = 13,4$
 Hz , $^3J_{\text{PAPB}} = 3,1 \text{ Hz}$.

Massenspektrum

Molekülpeak: m/e 231 (11%); 233 (4%); weitere
 Bruchstücke: m/e 199 $\text{OPFCINCH}_3\text{PF}_2$ (8%);
 130 NCH_3PSF_2 (88%); 114 PFNPF (10%); 110
 OPCINCH_3 (14%); 101 SPF_2 (88%); 98 NCH_3PF_2

(7%); 85 PFCl (14%); 82 SPF (3%); 78 PFNCH_2
 (8%); 69 PF_2 (100%); 66 OPF (5%); 63 PS
 (5%); 61 NCH_3S (5%); 60 PNCH_3 (4%); 50 PF
 (9%); 47 PO (18%); 46 NS (8%); 45 PN (2%);
 36 HCl (7%); 35 Cl (2%); 32 S (5%); 29 NCH_3
 (6%); 28 NCH_2 (89%).

IR: 2962 s, 1461 s, 1436 s, 1330 sst, 1210 st, 1067 st,
 1043 st, 950 sst, 923 sst, 905 sst, 765 st, 751 st,
 621 sst, 575 st, 548 s, 485 s, 461 m, 445 st,
 432 sst, 378 st, 364 m (cm^{-1}).

¹ H. W. ROESKY u. L. F. GRIMM, Angew. Chem. **82**, 255 [1970].

² H. W. ROESKY u. W. GROSSE BÖWING, Chem. Ber. **103**, 2281 [1970].

³ H. W. ROESKY u. W. GROSSE BÖWING, Inorg. nucl. Chem. Letters **6**, 781 [1970].

⁴ H. W. ROESKY, W. GROSSE BÖWING u. E. NIECKE, Chem. Ber. **104**, 653 [1971].

⁵ H. W. ROESKY u. G. REMMERS, Z. Naturforsch. **26b**, 75 [1971].

⁶ H. W. ROESKY u. L. F. GRIMM, Chem. Ber. **103**, 3114 [1970].

⁷ G. GLEMSE, H. W. ROESKY u. P. R. HEINZE, Inorg. nucl. Chem. Letters **4**, 179 [1968].

⁸ T. C. CHARLTON u. R. G. CAVELL, J. chem. Soc. (A) 379 [1970].

⁹ R. KEAT, J. chem. Soc. (A) 2732 [1970].

¹⁰ H. W. ROESKY u. H. WIEZER, Chem. Ber. **104**, 2258 [1971].

¹¹ H. W. ROESKY u. W. GROSSE BÖWING, Angew. Chem. **83**, 365 [1971].

Dipeptidesterkomplexe von Platin(II) durch Peptidsynthese an *N*-koordinierten α -Aminosäuren

Dipeptide Ester Complexes of Platinum(II) from Reaction of *N*-coordinated α -Amino Acids with Amino Acid Esters

BERNHARD PURUCKER und WOLFGANG BECK *

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Z. Naturforsch. **27 b**, 1140—1145 [1972]; eingegangen am 14. Juni 1972)

Dipeptide Ester Complexes of Platinum(II), Peptide Synthesis from *N*-coordinated Amino Acids

Complexes of the type $\text{trans-X}_2\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CHR}(\text{COOH})_2)$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$; $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{CH}_2\text{OH}$) react with amino acid esters (GlyOCH_3 , GlyOC_2H_5) and *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide as coupling agent to form the corresponding dipeptide ester derivatives $\text{trans-X}_2\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CHRC}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{R}')_2$. In these reactions the metal ion acts as *N*-terminal protecting group. The infrared spectra of the new compounds are reported.

Von Übergangsmetallchelaten trifunktioneller Aminosäuren sind einige Reaktionen bekannt¹⁻³, die an der peripheren funktionellen Gruppe ablaufen, ohne die Koordination zu verändern. Die Bildung von Peptidbindungen in der Koordinations-sphäre eines komplexen Kobalt(III)-Ions wurde 1967 berichtet^{4, 5}. Hier wirkt das Zentralion gleichzeitig als *N*-terminale Schutzgruppe und als aktivierendes Agens. Chelatkomplexe von Platin(II) mit α -Aminosäuren vom Typ

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. BECK, Institut für Anorganische Chemie der Universität München, D-8000 München 2, Meiserstraße 1.

reagieren mit Chlorwasserstoff in Alkohol zuden Aminosäureesterverbindungen $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CHRCOOR}')_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$)¹⁰. Aus den Chelatkomplexen $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CHRCOO})_2$ sind durch Ringspaltung mit HX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) die Verbindungen $\text{X}_2\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CHRCOOH})_2$ mit Aminosäuren als Liganden in wäßrigem Medium zugänglich^{6b-9, 11}. Im Rahmen unserer Arbeiten über Reaktionen an koordinierten Liganden untersuchen wir Reaktionen, die an den freien Carboxylgruppen dieser Verbindungen ablaufen. Zunächst berichten wir über die Darstellung von Dipeptidderivaten.

In den Verbindungen $\text{MCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOR})_2$ des Platins(II) und Palladiums(II) ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$)

sind die Aminosäureester nur über die Aminogruppe koordiniert¹²; eine Bindung des Carbonylsauerstoffs an das Metall unter Erhöhung der Koordinationszahl 4 wird nicht beobachtet. Ein starker Einfluß des Metallions auf die Ester- bzw. Säureamidbindung ist daher nicht zu erwarten. Der aus K_2PtCl_4 und Glycylglycin erhaltene Komplex $Cl_2Pt(GlyGlyOH)_2$ besitzt *trans*-Konfiguration und ist in Wasser stabil. Das nur über das terminale N-Atom koordinierte Dipeptid zeigt keine Tendenz zur Chelatbildung¹³.

Setzt man die Verbindungen $trans-PtX_2(NH_2CHRCOOH)_2$ in konzentrierten DMF- oder Aceton-Lösungen bei Raumtemperatur mit *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCCI)¹⁴ und Glycinmethyl- bzw. Glycinäthylester um, so bildet sich nach kurzer Zeit, in einigen Fällen nach wenigen Sekunden, ein farbloser Niederschlag von *N,N'*-Dicyclohexylharnstoff (DCH). Aus den Mutterlaugen werden die Dipeptidesterkomplexe isoliert, die gemäß

entstehen. Das Zentralmetall wirkt hier als *N*-terminale Schutzgruppe. Die Bildungsgeschwindigkeit des

DCH gibt keinen eindeutigen Aufschluß über die Bildung der Dipeptidesterkomplexe, da die Ausgangsverbindungen mit DCCI allein ebenfalls rasch zur Ausfällung von DCH führen; die Möglichkeit einer Konkurrenz der Peptidbildung mit der Anhydridbildung¹⁵ bleibt demnach offen. In beiden Fällen ist jedoch die Endstufe der Reaktion mit Glycinester der Dipeptidesterkomplex. Die Struktur der Verbindungen ergibt sich auf Grund ihrer Darstellung, der Elementaranalyse, der Infrarotspektren und einer unabhängigen Synthese aus K_2PtCl_4 und überschüssigem, in situ hergestelltem Glycylglycinäthylester. Molgewichtsbestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen bestätigen das Vorliegen monomerer Nichtelektrolyte. Bei unseren Versuchen wurden bisher nur (DL)-Aminosäuren verwendet; die Möglichkeit einer Abspaltung der Dipeptidester vom Metall wird z. Z. untersucht.

Von den Ausgangskomplexen des Typs $X_2Pt(NH_2CHRCOOH)_2$ wurden stets die leicht zugänglichen *trans*-Isomeren eingesetzt. Die IR-Spektren der Glycinverbindungen wurden von NAKAMOTO et al.¹¹ ausführlich diskutiert. Auch die *trans*-Chlorokomplexe mit anderen Aminosäureliganden zeigen im IR nur eine $\nu Pt-Cl$ -Absorption (Tab. I). Die entsprechenden Bromo- und Jodokomplexe unterscheiden sich durch das Fehlen dieser Bande.

In Tab. II sind einige charakteristische IR-Absorptionen der Dipeptidesterkomplexe aufgeführt. Die starken Banden um 1730 cm^{-1} ($\nu C=O$ -Ester) und 1660 cm^{-1} ($\nu C=O$ -Amid) sind gegen GlyGly-

Tab. I. Charakteristische IR-Absorptionen der Aminosäurekomplexe (cm^{-1}).

Verbindung	νOH^*	νNH_2	$\nu C=O$	δNH_2	$\nu Pt-Cl$
<i>trans</i> - $PtCl_2(GlyOH)_2$	—	3284 m	3232 m	3132 w	1708 s
<i>trans</i> - $PtBr_2(GlyOH)_2$	—	3288 m	3234 m	3139 w	1714 s
					1702 s
<i>trans</i> - $PtJ_2(GlyOH)_2$	—	3271 m	3213 m	3146 w	1720 s
					1701 s
<i>trans</i> - $PtCl_2(AlaOH)_2$	—	3253 m	3203 m	3133 w	1713 s
<i>trans</i> - $PtBr_2(AlaOH)_2$	—	3270 m	3196 m	3122 w	1705 s
					1576 s
					1586 sh
<i>trans</i> - $PtJ_2(AlaOH)_2$	—	3260 m	3195 m	3124 w	1703 s
<i>trans</i> - $PtCl_2(ValOH)_2$	—	3271 m	3203 m	3128 w	1720 s
<i>trans</i> - $PtBr_2(ValOH)_2$	—	3261 m	3196 m	3100 w	1714 s
<i>trans</i> - $PtJ_2(ValOH)_2$	—	3260 m	3207 m	3108 w	1702 s
<i>trans</i> - $PtCl_2(SerOH)_2$	3461 s	3263 w	3235 w	3221 w	1757 s
		3196 w	3130 w		1720 s
<i>trans</i> - $PtBr_2(SerOH)_2$	3440 s	3257 w	3233 w	3212 w	1751 s
		3189 w	3122 w		1723 s
<i>trans</i> - $PtJ_2(SerOH)_2$	3405 s	3260 w	3219 w	3139 w	1731 s
					1720 s
					1578 m
					1561 m

* Alle Verbindungen zeigen breite OH-Banden im Bereich von $2500-3300\text{ cm}^{-1}$.

Tab. II. Charakteristische IR-Absorptionen der Dipeptidesterkomplexe (cm^{-1}).

Verbindung	νOH	νNH		$\nu\text{C=O}$ Ester	$\nu\text{C=O}$ Amid I	δNH + Amid II	$\nu_{\text{as}}\text{Pt}-\text{Cl}$	$\nu_{\text{s}}\text{Pt}-\text{X}$
GlyGlyOEt · HCl				1742 s	1684 s	1563 s		
PtCl ₂ (GlyGlyOMe) ₂	—	3327 w	3298 m	1745 s	1670 s	1547 sh	345 w	
		3250 w	3209 sh	1733 s	1651 s	1577 m		
		3134 w				1560 m		
PtCl ₂ (GlyGlyOEt) ₂	—	3318 m	3292 sh	1732 s	1674 sh	1531 m	340 w	
		3245 m	3200 sh		1650 s	1577 m		
		3130 w				1561 m		
PtBr ₂ (GlyGlyOEt) ₂	—	3330 m	3288 w	1735 s	1670 sh	1535 m	—	
		3241 m	3213 sh		1656 s	1580 m		
		3133 w				1545 m (b)		
PtJ ₂ (GlyGlyOEt) ₂	—	3320 m	3279 w	1734 s	1669 sh	1577 m	—	
		3234 m	3129 w		1655 s	1570 m	—	
						1542 m (b)		
PtCl ₂ (AlaGlyOMe) ₂	—	3321 m	3287 w	1722 s	1655 s	1580 m	337 w	
		3228 m	3132 w			1549 m		
		3072 w						
PtCl ₂ (AlaGlyOEt) ₂	—	3300 m	3244 w	1732 sh	1655 s	1578 w	335 w	
		3144 w	3088 w	1724 s		1559 m		
PtBr ₂ (AlaGlyOEt) ₂	—	3320 m	3284 w	1741 sh	1651 s	1570 m	—	
		3237 m	3131 w	1717 s		1547 m		
		3072 w						
PtCl ₂ (ValGlyOMe) ₂	—	3301 m	3214 w	1746 s	1650 s	1562 sh	340 w	
		3094 w				1546 s		
PtCl ₂ (ValGlyOEt) ₂	—	3285 m	3209 w	1726 s	1652 s	1559 m	336 w	
		3094 w				1543 m		
PtBr ₂ (ValGlyOEt) ₂	—	3289 m	3206 w	1752 s	1654 s	1563 s	—	
		3100 w		1726 s		1543 s		
PtCl ₂ (SerGlyOMe) ₂	3501 m	3309 m	3288 w	1730 s	1649 s	1560 m	329 w	
		3214 m	3110 w					
		3087 sh						
PtCl ₂ (SerGlyOEt) ₂	3503 m	3290 m	3218 m	1739 s	1660 s (b)	1564 s (b)	332 w	322 m
		3111 sh	3092 w	1732 s				
PtBr ₂ (SerGlyOEt) ₂	3500 m	3294 m	3278 sh	1740 s	1657 s	1562 s (b)	—	206 s
		3213 m	3110 w	1732 s				
		3094 w						

s = stark, m = mittel, w = schwach, (b) = breit, sh = Schulter.

OEt · HCl nur geringfügig verschoben. Es findet sich somit kein Hinweis für eine zusätzliche Bindung eines der Carbonylsauerstoffatome an das Metall. In Übereinstimmung mit *trans*-Struktur wird im IR- und Raman-Spektrum jeweils nur eine Pt—Cl-

Valenzschwingung gefunden (ν_{as} bzw. $\nu_{\text{s}}\text{Pt}-\text{Cl}$). Während der Reaktion findet demnach keine *trans-cis*-Isomerisierung statt. Abb. 1 zeigt als Beispiel das IR-Spektrum von $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{GlyGlyOEt})_2$ und das der deuterierten Verbindung.

Abb. 1. IR-Spektrum von *trans*- $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{GlyGlyOEt})_2$ (fest in KBr) —; deuterierte Verbindung — —.

Experimentelles

Die verwendeten Glycinerster wurden aus den Hydrochloriden nach den Verfahren von E. FISCHER¹⁶ und M. VISCONTINI¹⁷ dargestellt.

1. Aminosäurekomplexe $Pt(NH_2CHRCOO)_2$

Die Chelatkomplexe $Pt(NH_2CHRCOO)_2$ ($R = H, CH_3, CH(CH_3)_2, CH_2OH$) werden in Anlehnung an die Methode von LEY und FICKEN^{6a} durch Umsetzung wäßriger Lösungen von K_2PtCl_4 und der jeweiligen Aminosäure im Molverhältnis 1:10 bei 90° dargestellt. Im Falle von $Pt(ValO)_2$ und $Pt(SerO)_2$ werden die erhaltenen Isomerengemische^{8,9} ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt.

2. Halogeno-Aminosäure-Komplexe

Die Chlorokomplexe sind in der Literatur^{6b-9} beschrieben. Die Bromo- und Jodo-Verbindungen mit DL-Alanin, DL-Valin und DL-Serin werden analog wie die entsprechenden Glycin-Komplexe¹¹ erhalten.

Dibromokomplexe

1,00 mMol $Pt(NH_2CHRCOO)_2$ werden fein pulverisiert und mit 3 ccm 47-proz. HBr versetzt. Nach 15 Min. Erwärmen auf dem Dampfbad erhält man die Verbindung als gelben Niederschlag; die überstehende Lösung ist orangerot gefärbt. Nach dem Abkühlen wird abgfiltriert und mit einigen ccm kaltem Wasser gewaschen.

Trocknen über KOH im Vakuum. Die Verbindungen können aus Aceton umkristallisiert werden.

Dijodokomplexe

Die beige bis gelbfarbenen Dijodoverbindungen werden in analoger Weise erhalten unter Verwendung einer 20-proz. HJ-Lösung.

Die Halogenokomplexe zeigen in Aceton keine Leitfähigkeit. Analysenwerte siehe Tab. III.

3. Dipeptidesterkomplexe

Eine möglichst konzentrierte Lösung des Aminosäurekomplexes $X_2Pt(NH_2CHRCOOH)_2$ in DMF oder Aceton wird mit einer Lösung des entsprechenden Aminosäureesters und DCCI im gleichen Lösungsmittel (Molverhältnis 1:2:2) versetzt. Die Abscheidung des DCH erfolgt in den meisten Fällen nach wenigen Minuten; bei der Reaktion ist darauf zu achten, daß sich die Lösung nicht zu stark erwärmt. Nach 1–3 Stdn. wird der gebildete Niederschlag abgesaugt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Öl wird in wenig Aceton aufgenommen, etwaiger schwerlöslicher DCH abfiltriert und verworfen. Nach Abziehen des Acetons oder nach Fällen mit Äther erhält man in den meisten Fällen reine Produkte. Die Verbindungen werden aus Alkohol oder Alkohol/Wasser umkristallisiert. In einigen Fällen läßt sich das Harnstoffderivat nur schwer restlos abtrennen, daher schwanken die Ausbeuten der reinen Produkte stark. Es wurde nicht versucht, die Ausbeuten (Tab. IV) zu optimieren.

Tab. III. Analysenwerte und Zersetzungspunkte der dargestellten Aminosäureverbindungen.

Verbindung	Zers.P. * °C	C ber. gef.	H ber. gef.	N ber. gef.	Mol- Gew.	Lit.
<i>trans</i> - $PtCl_2(GlyOH)_2$	221	11,55 12,04	2,42 2,53	673 623	416,1 —	6
<i>trans</i> - $PtCl_2(AlaOH)_2$	196	16,23 16,54	3,18 3,20	631 620	444,2 —	7
<i>trans</i> - $PtCl_2(ValOH)_2$	200–201	24,01 24,27	4,43 4,58	5,60 5,46	500,3 —	8
<i>trans</i> - $PtCl_2(SerOH)_2$	202–203	15,13 15,22	2,96 2,93	5,88 5,87	476,2 —	9
<i>trans</i> - $PtBr_2(GlyOH)_2$	215–216	9,51 9,76	2,00 2,09	5,55 5,43	505,0 —	11
<i>trans</i> - $PtBr_2(AlaOH)_2$	196–197	13,52 13,07	2,65 2,65	5,26 5,15	533,1 —	
<i>trans</i> - $PtBr_2(ValOH)_2$	187–189	20,39 20,31	3,76 3,64	4,76 5,08	589,2 584**	
<i>trans</i> - $PtBr_2(SerOH)_2$	197	12,75 12,74	2,50 2,33	4,96 4,77	565,1 —	
<i>trans</i> - $PtJ_2(GlyOH)_2$	187–189	8,02 8,71	1,68 1,90	4,68 4,58	599,0 —	11
<i>trans</i> - $PtJ_2(AlaOH)_2$	180	11,49 11,73	2,25 2,20	4,47 4,19	627,1 —	
<i>trans</i> - $PtJ_2(ValOH)_2$	171	17,58 18,35	3,25 3,16	4,10 4,02	683,2 659**	
<i>trans</i> - $PtJ_2(SerOH)_2$	153–154	10,93 10,50	2,14 2,36	4,25 4,13	659,1 —	

* Alle Verbindungen verfärben sich vor Erreichen des Zersetzungspunktes unter Sintern nach braun bzw. schwarz. ** Osmometrisch in Aceton.

Tab. IV. Analysenwerte und Zersetzungspunkte der dargestellten Dipeptidesterverbindungen.

Verbindung	Zers.P. [°C]	C ber. gef.	H ber. gef.	N ber. gef.	Mol.- Gew.	Darst. Meth.	Ausb. [%]
<i>trans</i> -PtCl ₂ (GlyGlyOMe) ₂	201–202	21,51 21,71	3,61 3,67	10,04 9,49	558,3 —	A	63
<i>trans</i> -PtCl ₂ (AlaGlyOMe) ₂	186,5–187	24,58 24,98	4,13 4,27	9,56 9,17	586,3 —	A	61
<i>trans</i> -PtCl ₂ (ValGlyOMe) ₂	205–206	29,91 30,33	5,02 5,11	8,72 8,25	642,5 —	A	35
<i>trans</i> -PtCl ₂ (SerGlyOMe) ₂	183–184	23,31 23,43	3,91 4,13	9,06 9,04	618,3 —	A	25
<i>trans</i> -PtCl ₂ (GlyGlyOEt) ₂	187,5–188	24,58 24,42 24,26	4,13 4,07 3,87	9,56 9,50* 9,56**	586,3 — —	A C	60
<i>trans</i> -PtCl ₂ (AlaGlyOEt) ₂	195	27,37 28,39	4,59 5,04	9,12 8,94	614,4 —	AB	40
<i>trans</i> -PtCl ₂ (ValGlyOEt) ₂	188–188,5	32,35 32,69	5,41 5,61	8,36 8,30	670,5 —	A	44
<i>trans</i> -PtCl ₂ (SerGlyOEt) ₂	186–187	26,02 26,40	4,37 4,56	8,67 8,54	646,4 —	A	50
<i>trans</i> -PtBr ₂ (GlyGlyOEt) ₂	202	21,35 21,02	3,58 3,83	8,30 8,17	675,3 679***	AB	56
<i>trans</i> -PtBr ₂ (AlaGlyOEt) ₂	193	23,91 24,86	4,01 4,17	7,97 7,48	703,3 —	A	57
<i>trans</i> -PtBr ₂ (ValGlyOEt) ₂	195,5	28,47 28,79	4,78 4,91	7,38 7,24	759,4 742***	B	46
<i>trans</i> -PtBr ₂ (SerGlyOEt) ₂	183,5–184	22,87 23,51	3,84 4,01	7,62 7,19	735,3 —	A	52

* Ber. Pt 33,27 Cl 12,09 O 16,37,
Gef. Pt 33,32 Cl 11,82 O 16,18.

** Durch unabhängige Synthese (C) dargestellt, *** osmometrisch in Aceton.

Beispiel (A)

450 mg (1,0 mMol) *trans*-Dichlorobis(glycin)platin(II) werden in 3 ccm DMF gelöst. Bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 410 mg (2,0 mMol) DCCI und 205 mg (2,0 mMol) frisch dest. Glycinäthylester zugesetzt. Die Lösung beginnt sich nach einigen Minuten zu trüben und es scheiden sich farblose Kristalle von DCH aus. Nach 3 Stdn. wird abgesaugt und mit einigen Tropfen DMF ausgewaschen. Einengen des klaren Filtrates im Wasserstrahlvakuum bei ca. 80° führt zu einem gelben, öligen Rückstand, der in 2 ccm Aceton aufgenommen wird. Abfiltrieren vom Ungelösten und Abziehen des Acetons führt zum Rohprodukt, das aus siedendem Äthanol umkristallisiert wird. Blaßgelbe verfilzte Nadeln.

Beispiel (B)

200 mg (0,34 mMol) *trans*-Dibromobis(valin)platin(II) werden in 2 ccm Aceton gelöst. Man versetzt bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 145 mg (0,68 mMol) DCCI und 72 mg (0,68 mMol) Glycinäthylester in 2 ccm Aceton. Es bildet sich eine klare, gelbe Lösung, aus der nach einigen Sekunden ein farbloser kristalliner Niederschlag ausfällt. Da sich das Reaktionsgemisch merklich erwärmt, ist es erforderlich, mit Eiswasser zu kühlen. Nach 1 Stde. bei Raumtemperatur wird der DCH abgefrittet, die gelbe Mutterlauge im Vakuum eingengt, bis sich die gelbe Verbindung abscheidet. Nach Kühlen auf 0° wird abgesaugt und mit Äther

gewaschen. Nach Umkristallisieren aus Äthanol gelbe Kristalle.

Unabhängige Synthese (C)

Eine Lösung von 980 mg (5,0 mMol) Glycylglycinäthylesterhydrochlorid und 210 mg (0,5 mMol) K₂PtCl₄ in 20 ccm 0,1 N NaOH wird 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt, wobei Veränderung der Farbe von orangerot nach gelb erfolgt. Nach einigen Tagen scheiden sich bei unverschlossenem Gefäß sternförmig verwachsene, blaßgelbe Kriställchen ab, die auf Grund ihres IR-Spektrums und der Elementaranalyse identisch mit *trans*-PtCl₂(GlyGlyOEt)₂ sind. Nach Absaugen, Waschen mit Wasser, Äthanol und Äther und Trocknen über P₄O₁₀ im Vakuum zeigt die Substanz einen Zers.-P. von 190°.

Die deuterierten Komplexe werden durch Umkristallisieren aus CH₃OD/D₂O (3 : 1) erhalten.

Die IR-Spektren der Verbindungen wurden in Form von KBr-Preßlingen mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 325 aufgenommen. Die Raman-Spektren wurden mit einem Laser-Raman-Gerät der Firma Coderg Modell PH 1 registriert.

Herrn Dr. BAYERLEIN, Fa. Diamalt A.G., München, danken wir für die Überlassung von Aminosäuren, Herrn Dipl.-Chem. C. OETKER für die Aufnahme der Raman-Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung unserer Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

- ¹ A. C. KURTZ, J. biol. Chemistry **122**, 477 [1937-38].
- ² A. C. KURTZ, J. biol. Chemistry **180**, 1253 [1949].
- ³ L. M. VOLSHTEIN u. L. S. ANOKHOVA, Russ. J. Inorg. **4**, 142, 781 [1959].
- ⁴ D. A. BUCKINGHAM, L. G. MARZILLI u. A. M. SARGESON, J. Amer. chem. Soc. **89**, 2772 [1967].
- ⁵ J. P. COLLMAN u. E. KIMURA, J. Amer. chem. Soc. **89**, 6096 [1967].
- ⁶ a) H. LEY u. K. FICKEN, Chem. Ber. **45**, 377 [1912]; b) A. A. GRINBERG u. B. V. PTITSYN, J. prakt. Chem. [2] **136**, 143 [1933]; c) F. W. PINKARD, E. SHARRATT, W. WARD-LAW u. E. G. COX, J. chem. Soc. [London] **1934**, 1012.
- ⁷ A. A. GRINBERG u. L. M. VOLSHTEIN, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. **4**, 885 [1937].
- ⁸ L. M. VOLSHTEIN u. G. D. ZEGZHDA, Russ. J. Inorg. Chem. **7**, 5 [1962].
- ⁹ L. M. VOLSHTEIN u. T. R. LASTUSHKINA, Russ. J. Inorg. Chem. **14**, 246 [1969].
- ¹⁰ G. WALLIN, Öfvers. Akad. Stockholm **49**, 21 [1892].
- ¹¹ J. A. KIEFT u. K. NAKAMOTO, J. inorg. nucl. Chem. **29**, 2561 [1967].
- ¹² M. P. SPRINGER u. C. CURRAN, Inorg. Chem. **2**, 1270 [1963].
- ¹³ L. M. VOLSHTEIN u. G. G. MOTYAGINA, Russ. J. Inorg. Chem. **10**, 721 [1965].
- ¹⁴ a) J. C. SHEEHAN u. G. P. HESS, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1067 [1955]; b) J. C. SHEEHAN, M. GOODMAN u. G. P. HESS, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1367 [1956].
- ¹⁵ vgl. H. G. KHORANA, Chem. and Ind. **1955**, 1087.
- ¹⁶ E. FISCHER, Chem. Ber. **34**, 444 [1901].
- ¹⁷ M. VISCONTINI, C. R. Séances Acad. Sci. **221**, 445 [1945].

Coordination Polymers of Some Trivalent and Tetravalent Metals

U. B. SAXENA, A. K. RAI, and R. C. MEHROTRA

Chemical Laboratories, Rajasthan University, Jaipur (India)

(Z. Naturforsch. **27 b**, 1145—1148 [1972]; received April 4/May 17, 1972)

The reactions of ethoxides and isopropoxides of aluminium and titanium with bis(acetoacetates) in various molar ratios have been carried out. In all the cases, the treatment in the molar ratio 1 : 0.5 and 1 : 1.0 liberated one and two moles of alcohol respectively. The isopropoxy groups could be fully replaced only in the case of aluminium, when the reactions were carried out in higher molar ratio (1 : 1.5). However, even with excess of the ligand, the replacement of the fourth molecule of alcohol in case of titanium could not be accomplished.

In the reactions of titanium alkoxides with bis(acetoacetates) ¹ in molar ratio 1 : 0.5, only one mole of alcohol is liberated in each case and the product corresponded in analyses to $Ti_2(OR)_6$ bis(acetoacetate). In view of the interesting results obtained in this investigation, it was considered of interest to extend the study of the reactions of bis(acetoacetates) with the alkoxides of aluminium and titanium.

The present communication deals with the reactions of alkoxides of aluminium and titanium with bis(acetoacetates) in various molar ratios. These bis(acetoacetates) can be represented by the following structure:

(where $n = 2, 4$ and 5).

Requests for reprints should be sent to Dr. R. C. MEHROTRA, Department of Chemistry, University of Rajasthan, Jaipur-4 (India).

Reactions of ethoxides and isopropoxides of aluminium and titanium with bis(acetoacetates) were carried out in benzene in molar ratios 1 : 0.5, 1 : 1, 1 : 1.5 and 1 : 2 under refluxing conditions. The progress of the reaction was followed by estimating the amount of ethanol or isopropanol fractionated out azeotropically with benzene. Products were isolated after removing volatile fractions under reduced pressure. The reactions in the molar ratio 1 : 0.5 liberate one mole of alcohol per mole of alkoxide taken in all the cases:

(Where $M = \text{Al}$ or Ti ; $AH_2 = \text{bis(acetoacetates)}$,
 $R = \text{C}_2\text{H}_5$ or C_3H_7 and $n = 3$ or 4 .)

In the case of aluminium, a cream coloured precipitate separates out during the reaction; this is found to be insoluble in common organic solvents and decomposes at about 200°C when heated under reduced pressure with the elimination of corresponding alkoxides. The insolubility of these derivatives may be ascribed to the presence of active functional groups at the end which increases the probability of further polymerisation.