Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden XXVI [1]:

Reaktionen von Bis(α -aminoacidato)platin(II)-Komplexen mit Nitrosylsalzen:

Nitrosylplatin-Komplexe $\{(\text{ON})\text{Pt}[\text{NH}_2\text{CR}(\text{R}')\text{C}(\text{O})\text{O}]_2\}^+\text{X}^-$

(X = BF_4 , PF_6 , SbF_6)

Metal Complexes with Biologically Important Ligands XXXVI [1]:

Reaction of Bis(α -aminoacidato) Platinum(II) Complexes with Nitrosyl Salts:

Nitrosyl Platinum Complexes $\{(\text{ON})\text{Pt}[\text{NH}_2\text{CR}(\text{R}')\text{C}(\text{O})\text{O}]_2\}^+\text{X}^-$ (X = BF_4 , PF_6 , SbF_6)

Eberhard Ambach und Wolfgang Beck*

Lehrstuhl für Anorganische und Analytische Chemie der Universität,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Z. Naturforsch. **40b**, 288–291 (1985); eingegangen am 5. Oktober 1984

Nitrosyl α -Aminoacidato Platinum Complexes

The reactions of the glycinate, alaninate, or cyclo-leucinato chelate platinum complexes $\text{trans-Pt}[\text{NH}_2\text{CR}(\text{R}')\text{CO}_2]_2$ with nitrosyl salts NO^+X^- (X = BF_4 , PF_6 , SbF_6) in acetonitrile at -20°C give the blue nitrosyl compounds $\{(\text{ON})\text{Pt}[\text{NH}_2\text{CR}(\text{R}')\text{CO}_2]_2\}^+\text{X}^- \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$. Nitrosation at the amino group is not observed. The spectroscopic data of the nitrosyl complexes (IR, XPE) are reported. $\{(\text{ON})\text{Pt}[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2]_2\}^+\text{PF}_6^-$ reacts with lithium halides or halogens in DMF to give the platinum (IV) complexes $\text{X}_2\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2$ (X = Cl, Br, I).

Im Rahmen unserer Arbeiten über Platin-Komplexe von α -Aminosäuren [2] interessierte uns das Verhalten dieser Verbindungen gegenüber Nitrosylsalzen, insbesondere ob Nitrosierung am N-Atom der Aminogruppe erfolgt. Eine – möglicherweise biologisch relevante – Nitrosierung am N-Atom von Aminliganden wurde vor kurzem bei der Reaktion von $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{en})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ mit Nitrit unter Bildung von $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{ONNCH}_2\text{CH}_2\text{NNO})(\text{Cl})(\text{NO}_2)]$ gefunden [3]. Die Bis(chelat)platin(II)-Komplexe mit den Anionen von Glycin, Alanin [4] und Cyclo-Leucin [2] setzen sich in Acetonitril bei tiefen Temperaturen zu den Nitrosyl-Komplexen **1** um:

	R	R'	X	$n \cdot \text{CH}_3\text{CN}$
1a	H	H	BF_4	0
b	H	H	PF_6	1
c	H	CH_3	BF_4	0,5
d	H	CH_3	PF_6	1
e	H	CH_3	SbF_6	0,5
f	$(\text{CH}_2)_4$		PF_6	0,25

Aus der kurzzeitig klaren, tiefblauen Lösung fallen die Verbindungen **1** als hellblaue Pulver aus.

Auch bei der heterogenen Reaktion in Methylchlorid werden die hellblauen Verbindungen **1** erhalten. Die Komplexe **1** zersetzen sich rasch in Wasser, Methanol, DMF, langsam in CH_3CN bei Raumtemperatur sowie beim trockenen Erhitzen unter NO-Entwicklung und Rückbildung der Bis(chelat)-Komplexe $\text{trans-Pt}[\text{NH}_2\text{CR}(\text{R}')\text{CO}_2]_2$. Im IR-Spektrum (Tab. I) von **1** tritt bei 1760 cm^{-1} die Absorption des koordinierten NO-Liganden auf (Tab. I); Acetonitril ist im IR-Spektrum durch zwei scharfe $\nu(\text{CN})$ -Banden zu erkennen. Ferner ist dem IR-Spektrum eindeutig zu entnehmen, daß in **1** die Anionen BF_4^- , PF_6^- bzw. SbF_6^- nicht an das Platinatom koordiniert sind [5].

Enge Verwandtschaft der Komplexe **1** besteht offenbar mit zahlreichen, lange bekannten, blau- bis grünfarbenen, Amin-haltigen Nitrosyl-Platinverbindungen des Typs $[(\text{ON})\text{Pt}(\text{Amin})_2\text{X}_2]\text{Y}$ [6–11] (Amin = NH_3 , MeNH_2 , Me_2NH ; X = Cl, NO_2 , $1/2\text{ SO}_4$, Y = Cl, NO_2 , $1/2\text{ SO}_4$, HSO_4 , NO_3), die nach verschiedenen Methoden erhalten wurden und wie **1** NO-Absorptionen bis $1700\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ zeigen. Der Komplex $[(\text{ON})\text{Pt}(\text{Me}_2\text{NH})_2\text{Cl}_2]\text{ClO}_4$ [10] mit nicht koordiniertem Perchlorat entspricht genau den Verbindungen **1**.

Für die Verbindungen **1** erscheinen verschiedene Strukturen möglich. Zwischen einem monomeren, dimeren oder mehrkernigen Bau mit NO- oder Aminosäureanion-Brücken läßt sich aus den spek-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Beck.
0340–5087/85/0200–0288/\$ 01.00/0

Tab. 1. Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) von **1** und **2** in Nujol/Hostaflon-Verreibung.

	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{NO})$	$\nu(\text{CO})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{X}^-)$
1a	3270 sh, 3230 s	1751 ss	1685 ss	1574 m	(BF_4^-): 1050 ss (breit)
1b	3309 ss, 3292 ss, 3225 ss	1770 ss	1706 ss, 1679 ss	1587 m	(PF_6^-): 850 ss
1c	3250 ss, 3209 ss	1757 ss	1695 sh, 1681 ss	1595 m	(BF_4^-): 1045 ss (breit)
1d	3292 ss, 3210 ss	1763 ss	1688 sh, 1671 ss	1587 m	(PF_6^-): 845 ss
1e	3260 ss, 3215 ss	1759 ss, 1744 s	1684 ss, 1670 sh	1577 m	(SbF_6^-): 660 ss
1f	3270 s, 3185 m	1744 s	1650 ss	1594 m	(PF_6^-): 852 ss

	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{CO})_{\text{DMF}}$	$\nu(\text{CO})_{\text{Gly}}$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{PtHal})$
2a	3230 m, 3144 s	1660 ss	1611 ss	1575 sh	356 s
2b	3226 m, 3100 sh	1700 ss	1640 ss	1584 sh	223 s
2c	3220 sh, 3171 m, 3100 s	1701 ss, 1686 ss	1636 ss	1580 sh	< 200

troskopischen Daten allein keine Unterscheidung treffen. So sind die NO-verbrückten Komplexe $[\text{Cl}_4\text{Pt}(\mu_2\text{-NO})_2\text{PtCl}_4]^{2-}$ [12] und $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\mu_2\text{-Cl})(\mu_2\text{-NO})\text{PtCl}_4]^{2-}$ [13] sowie die NO- und Acetat-verbrückte Verbindung $\text{Pt}_4(\text{acetat})_6(\text{NO})_2$ [14] bekannt. Eine dimere Struktur mit Pt–Pt-Bindungen [15] kann ausgeschlossen werden, da in diesem Fall die Verbindungen paramagnetisch sein sollten; **1a** erwies sich nach Messungen mit der magnetischen Waage als diamagnetisch. Plausibel erscheint für **1** eine NO-verbrückte Struktur entspr. $\{[\text{NH}_2\text{CR}(\text{R}')\text{CO}_2]_2\text{Pt}(\mu_2\text{-NO})_2\text{Pt}[\text{NH}_2\text{CR}(\text{R}')\text{CO}_2]_2\}^{2+}$; hierfür spricht auch die leichte Rückbildung der Bis(chelat)-Komplexe $\text{Pt}[\text{NH}_2\text{CR}(\text{R}')\text{CO}_2]_2$.

Aminosäurebis(chelat)komplexe von Platin(IV) sowie von Palladium(II) reagierten nicht mit Nitrosylsalzen.

Vergleicht man die Pt 4f_{5/2} und 4f_{7/2} Bindungsenergien von **1b** und **1d** mit denen von $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{glyO})_2$, $\text{Br}_2\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{glyO})_2$ (Tab. II) und Literaturdaten [16], so zeigt sich, daß die Oxidationsstufe des Platins in den blauen Verbindungen **1** zwischen +II und +IV liegt.

Diese Aussage wird durch die IR-Spektren bekräftigt. Die Carbonylbande der Aminosäurechelate ist bei Pt(IV) gegenüber Pt(II) um etwa 20 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben. Auch hier nehmen die blauen Verbindungen **1** eine Mittelstellung ein. Die Carbonylfrequenzen liegen zwischen denen von Pt(II)- und Pt(IV)-Bischelaten.

Bei der Umsetzung von **1a** mit Lithiumhalogeniden LiX oder Halogenen X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in DMF wurden die bekannten [17] Platin(IV)-Komplexe $\text{X}_2\text{Pt}(\text{glycinat})_2$ als DMF-Addukte **2** isoliert. Diese Verbindungen **2** wurden auch direkt aus *trans*-Pt(glycinat)₂ und Halogen in DMF dargestellt.

2a: Hal = Cl, n = 2

2b: Hal = Br, n = 2

2c: Hal = I, n = 1,5

Tab. II. Pt 4f-Bindungsenergie shifts (eV) von **1b**, **1d** und $\text{Br}_2\text{Pt}(\text{glyO})_2$ bezogen auf den Platin(II)-Komplex $\text{Pt}(\text{glyO})_2^a$.

	Pt 4f 7/2	Pt 4f 5/2
$\text{Pt}(\text{glyO})_2$	0	0
1b	1,3	1,0
1d	1,5	1,2
$\text{Br}_2\text{Pt}(\text{glyO})_2$	2,1	2,0

^a Aufgenommen mit einem ESCA-3-Gerät, Vacuum Generators.

Bei den DMF-Addukten von quadratisch planaren Pt(II)-Peptidesterkomplexen wurde die Besetzung einer fünften Koordinationsstelle am Platin durch ein DMF-Molekül diskutiert [18]. Dies ist bei den vorliegenden Pt(IV)-Komplexen, bei denen die Koordinationssphäre durch zwei Halogenatome zum Oktoeder ergänzt wird, nicht möglich. Die DMF-Moleküle sind als Lösungsmittel im Kristallverband

eingebaut. Ein DMF-Addukt wurde auch mit „Cisplatin“ $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DMF}$ isoliert. Über dieses Addukt kann *cis*- $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2$ in sehr reiner Form erhalten werden [19]. Wie in den IR-Spektren (Tab. I) an der veränderten Form der $\nu(\text{NH}_2)$ -Banden erkennbar ist, tritt DMF über Wasserstoffbrückenbindungen in Wechselwirkung mit der Aminogruppe. Es ist nur sehr lose gebunden und wird bereits durch geringe Wasserspuren im KBr-Preßling verdrängt. Die DMF-Addukte **2a–c** besitzen gegenüber den Verbindungen ohne DMF den Vorzug erhöhter Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Dadurch werden die Pt(IV)-Aminosäurebischelatkomplexe der NMR-Spektroskopie leicht zugänglich. In den ^1H -, ^{13}C - und ^{195}Pt -Spektren (Tab. III) können alle Signale zugeordnet werden. Das Auftreten von zwei Signalen in den ^{195}Pt -Spektren ist auf den teilweisen Ersatz von Halogen durch das Lösungsmittel DMSO [20] zurückzuführen:

Die Geschwindigkeit des Ligandenaustausches nimmt in umgekehrter Reihenfolge wie die Stabilität der Platin-Halogen-Bindung zu. Beim Chloro-Komplex **2a** sind nach 10 h bei 40 °C erst Spuren des DMSO-haltigen Komplexes im Spektrum zu sehen, während sich die Iodverbindung **2c** unter gleichen Bedingungen rasch zersetzt.

Tab. III. ^1H -, ^{13}C - und ^{195}Pt -NMR-Daten (ppm) der Verbindungen **2** (In d_6 -DMSO; ^1H - und ^{13}C -Spektren: TMS als interner Standard; Pt-Signale bezogen auf Pt = 19,175228 MHz).

Verbindung	Kern	NH_2	$\alpha\text{-CH}_2$	C=O
2a	^1H	7,83 (breit)	3,43 t	
2b	^1H	7,79 (breit)	3,44 t	
2c	^1H	7,64 (breit)	3,43 t	
2a	^{13}C		44,8	180,9
2b	^{13}C		45,1	180,9
2c	^{13}C		45,6	181,2
2a	^{195}Pt	5270; 5222 ^a		
2b	^{195}Pt	4736; 4701 ^a		

^a DMSO-Komplex aus **2**.

Experimenteller Teil

trans-Bis(aminoacidato)nitrosylplatin-Komplexe (**1a–f**)

Eine Suspension von 1,0 mmol der *trans*-Aminosäurebischelatplatin(II)-Komplexe (**1a**, **1b**: 0,34 g $\text{Pt}(\text{glyO})_2$ [4]; **1c–1e**: 0,37 g $\text{Pt}(\text{alaO})_2$ [4]; **1f**: 0,45 g $\text{Pt}(\text{c-leuO})_2$ [2] in 10 ml CH_3CN wird auf -20°C gekühlt und mit 1,5 mmol NO^+X^- (**1a**, **1c**: 0,18 g NOBF_4 ; **1b**, **1d**, **1f**: 0,27 g NOPF_6 ; **1g**: 0,40 g NOSbF_6) versetzt. Es entstehen sofort klare, tiefblaue Lösungen, aus denen nach etwa 10 min die hellblauen Produkte ausfallen. Man rührt weitere 20 min bei -20°C , zentrifugiert die Niederschläge in

Verbindung	Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N
1a	80	$\text{C}_4\text{H}_8\text{BF}_4\text{N}_3\text{O}_5\text{Pt}$ (460,0)	Ber. 10,44 1,75 9,13 Gef. 9,93 2,07 9,18
1b	68	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_5\text{PPt}$ (559,2)	Ber. 12,89 1,98 10,02 Gef. 13,69 2,23 9,86
1c	89	$\text{C}_7\text{H}_{13,5}\text{BF}_4\text{N}_{3,5}\text{O}_5\text{Pt}$ (508,6)	Ber. 16,53 2,68 9,64 Gef. 16,59 2,57 9,83
1d	73	$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_5\text{PPt}$ (587,3)	Ber. 16,36 2,57 9,54 ^a Gef. 16,24 2,84 9,30
1e	59	$\text{C}_7\text{H}_{13,5}\text{F}_6\text{N}_{3,5}\text{O}_5\text{SbPt}$ (657,5)	Ber. 12,79 2,07 7,46 Gef. 13,50 2,24 7,53
1f	88	$\text{C}_{12,5}\text{H}_{20,75}\text{F}_6\text{N}_{3,25}\text{O}_5\text{PPt}$ (636,6)	Ber. 23,58 3,29 7,15 Gef. 23,65 3,67 7,07
2a (hellgelb)	88	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{Pt}$ (560,3)	Ber. 21,44 3,96 10,00 Gef. 21,30 3,98 10,00
2b (intensiv gelb)	90	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{Pt}$ (649,2)	Ber. 18,50 3,42 8,63 Gef. 18,67 3,49 8,54
2c (braun)	76	$\text{C}_{8,5}\text{H}_{18,5}\text{I}_2\text{N}_{3,5}\text{O}_{5,5}\text{Pt}$ (706,7)	Ber. 14,45 2,64 6,94 Gef. 15,21 2,66 6,99

Tab. IV. Analysendaten von **1** und **2**.

^a Ber. F 19,4 O 13,6 P 5,27 Pt 33,2, Gef. F 20,4 O 15,1 P 5,55 Pt 33,3.

der Kälte ab, wäscht sie 2-mal mit je 5 ml CH_3CN (-20°C) und trocknet sie bei derselben Temperatur im Vakuum.

trans- $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{glyO})_2 \cdot 2 \text{ DMF}$ (**2a**),
trans- $\text{Br}_2\text{Pt}(\text{glyO})_2 \cdot 2 \text{ DMF}$ (**2b**) und
trans- $\text{I}_2\text{Pt}(\text{glyO})_2 \cdot 1,5 \text{ DMF}$ (**2c**)

Methode A

0,17 g (0,3 mmol) **1b** werden bei -20°C in 3 ml DMF gelöst und sofort mit 1 mmol LiHal (**2a**: 0,04 g LiCl ; **2b**: 0,09 g LiBr ; **2c**: 0,13 g LiI) versetzt. Man entfernt das Kühlbad und rührt 1 h bei Raumtemperatur. Beim Einengen der Lösung im Vakuum fällt das Addukt aus. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, 3-mal mit je 2 ml Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Methode B

Man löst die nach Wallin [17] dargestellten Komplexe *trans*- $\text{Hal}_2\text{Pt}(\text{glyO})_2$ bei 100°C in der eben erforderlichen Menge DMF, läßt abkühlen und entfernt weitgehend das Lösungsmittel im Vakuum. Die ausgefallenen DMF-Addukte **2a–2c** werden abzentrifugiert, 3-mal mit Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa A.G. Hanau, die diese Arbeit durch Sachmittel und ein Doktorandenstipendium des Fonds an E. A. förderten, gilt unser herzlicher Dank. Herrn Professor G. Ertl und Herrn Dr. D. Prigge, Institut für Physikalische Chemie der Universität München, danken wir für ESCA-Spektren.

- [1] XXXV. Mittell.: E. Ambach und W. Beck, Chem. Ber., im Druck.
- [2] W. Beck, H. Bissinger, M. Girnth-Weller, B. Purucker, G. Thiel, H. Zippel, H. Seidenberger, B. Wappes und H. Schönenberger, Chem. Ber. **115**, 2256 (1982) und dort zit. Lit.
- [3] W. A. Freeman, J. Am. Chem. Soc. **105**, 2725 (1983).
- [4] F. W. Pinkard, E. Sharrat, W. Wardlaw und E. G. Cox, J. Chem. Soc. (London) **1934**, 1012.
- [5] Vgl. z.B. W. Beck und K. Schloter, Z. Naturforsch. **33b**, 1214 (1978).
- [6] R. Levitus und J. Raskovan, J. Inorg. Nucl. Chem. **25**, 1534 (1963) und dort zit. Lit.
- [7] L. A. Nazarova, I. I. Chernyaev und A. N. Kolesnikova, Russ. J. Inorg. Chem. **10**, 1533 (1965); **12**, 142 (1967).
- [8] I. I. Chernyaev, G. S. Muraveiskaya und L. S. Korablina, Russ. J. Inorg. Chem. **10**, 158, 1064 (1965); **11**, 728 (1966); G. S. Muraveiskaya und V. S. Orlova, Russ. J. Inorg. Chem. **14**, 893 (1969).
- [9] A. I. Stetsenko, N. V. Ivannikova und V. M. Kiseleva, Russ. J. Inorg. Chem. **16**, 865 (1971).
- [10] A. I. Stetsenko, N. A. Sukhanova und L. S. Tikhonova, Russ. J. Inorg. Chem. **18**, 85 (1973).
- [11] G. S. Muraveiskaya, V. S. Orlova und O. N. Evstaf'eva, Russ. J. Inorg. Chem. **22**, 717 (1977).
- [12] T. S. Khodashova, V. S. Sergienko, A. I. Stetsenko, M. A. Porai-Koshits und L. A. Butmann, Zh. Strukt. Khim. **15**, 471 (1974); C. A. **81**, 112348 (1974).
- [13] J. M. Epstein, A. H. White, S. B. Wild und A. C. Willis, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1974**, 436.
- [14] P. de Meester, A. C. Skapski und J. P. Heffer, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1972**, 1039.
- [15] Vgl. z.B. B. Lippert, H. Schöllhorn und U. Thewalt, Z. Naturforsch. **38b**, 1441 (1983); D. M. L. Goodgame, R. W. Rollins und A. C. Skapski, Inorg. Chim. Acta **83**, L 11 (1984) und dort zit. Lit.
- [16] Vgl. z.B. W. E. Moddeman, J. R. Blackburn, G. Kumar, K. A. Morgan, R. G. Albridge und M. M. Jones, Inorg. Chem. **11**, 1715 (1972); W. Beck und F. Holsboer, Z. Naturforsch. **28b**, 511 (1973).
- [17] G. Wallin, Öfvers. Akad. Stockholm **49**, 21 (1892); L. M. Volshtein, Sov. J. Coord. Chem. **1**, 483 (1975) und dort zit. Lit.
- [18] W. Beck, B. Purucker, M. Girnth, H. Schönenberger, H. Seidenberger und G. Ruckdeschel, Z. Naturforsch. **31b**, 832 (1976).
- [19] G. Raudaschl, B. Lippert und J. D. Hoeschele, Inorg. Chim. Acta **78**, L 43 (1983).
- [20] Yu. N. Kakushkin und G. P. Gur'yanova, Russ. J. Inorg. Chem. **15**, 1435 (1970); S. J. S. Kerrison und P. J. Sadler, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 861.