

Platin(II)-Komplexe mit aktivierten Aminosäureestern und Reaktionen am *N*-geschützten Liganden

Wolfgang Beck*, Bernhard Purucker und Ewald Strissel

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, D-8000 München 2, Meiserstr. 1
Eingegangen am 26. Februar 1973

Die Verbindungen $\text{trans-X}_2\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) setzen sich mit substituierten Phenolen und Dicyclohexylcarbodiimid als Kupplungsreagens zu Komplexen **1** und **2** mit aktivierten Aminosäureestern um. Durch Reaktion an diesen *N*-koordinierten Liganden mit Nucleophilen, wie NH_3 , Aminen, Glycineestern, wird eine Reihe von Derivaten erhalten. Bei diesen Reaktionen wirkt Platin(II) als *N*-terminale Schutzgruppe.

Platinum(II) Complexes with Activated Amino Acid Esters and Reactions of the *N*-Protected Ligands

The compounds $\text{trans-X}_2\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) yield with substituted phenols and dicyclohexylcarbodiimide as coupling agent complexes **1** and **2** with activated amino acid ester ligands. Reaction of these *N*-coordinated ligands with nucleophiles, e. g. NH_3 , amines, glycine esters, leads to a number of derivatives. In these reaction platinum(II) acts as *N*-terminal protecting group.

Vor kurzem berichteten wir über Dipeptidesterkomplexe vom Platin(II), die durch Peptidsynthese an *N*-koordinierten Aminosäuren mit Platin als Schutzgruppe erhalten wurden¹⁾. In Fortführung unserer Arbeiten über Reaktionen an koordinierten Aminosäuren untersuchten wir die Darstellung und die Reaktivität von Platin(II)-Komplexen mit aktivierten Aminosäureestern als Liganden. Aktivierte Ester finden in der Peptidsynthese Verwendung.

Die Reaktion von $\text{trans-Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2$ mit Chlorwasserstoff in Methanol bzw. Äthanol führt zu den entsprechenden Aminosäureesterkomplexen $\text{trans-Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R})_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ät}$)²⁾. Bei der Darstellung einer Reihe von Halogeno(aminosäure)-Komplexen des Platins(II) fanden wir, daß die Verbindungen $\text{X}_2\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CHR}'\text{CO}_2\text{H})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$; $\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{CH}_2\text{OH}$) in Anwesenheit von Mineralsäure HX leicht mit Alkoholen verestert werden.

A. Darstellung von Komplexen mit aktivierten Aminosäureestern

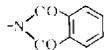
Komplexe des Typs **1** mit aktivierten Aminosäureesterliganden sind durch Umsetzung von *trans*-Dibromobis(glycin)platin(II), $\text{Br}_2\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ ³⁾, in DMF bei 20°C mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCCD) und dem substituierten Phenol oder *N*-Hydroxyphthalimid zugänglich.

¹⁾ B. Purucker und W. Beck, Z. Naturforsch. 27B, 1140 (1972).

²⁾ G. Wallin, Öfvers. Akad. Stockholm 49, 21 (1892).

³⁾ J. A. Kieft und K. Nakamoto, J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2561 (1967).



	R
1a	$C_6H_3(NO_2)_2 - (2, 4)$
b	$C_6H_4NO_2 - (4)$
c	$C_6H_4NO_2 - (2)$
d	C_6F_5
e	C_6Cl_5
f	$C_6H_2Br_3 - (2, 4, 6)$
g	



	R
2a	$C_6H_3(NO_2)_2 - (2, 4)$
b	$C_6H_4NO_2 - (4)$
c	$C_6H_4Cl - (2)$
d	$C_6H_4Cl - (4)$
e	$C_6H_4Br - (2)$
f	$C_6H_4CN - (3)$
g	$C_6H_4CN - (4)$

Durch heterogene Umsetzung in trockenem $CHCl_3$ lassen sich die aktivierten Esterkomplexe **2** darstellen. 2,4-Dinitrophenol erfordert deutlich längere Reaktionszeiten, 2-Nitrophenol reagiert hier praktisch nicht. In beiden Fällen kann die Desaktivierung in $CHCl_3$ auf intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Nitro- und Hydroxygruppe zurückgeführt werden⁴⁾. Mit Salicylsäure-methylester, der ebenfalls innere Wasserstoffbrücken bildet, konnte keine Veresterung beobachtet werden; Pikrinsäure reagiert in DMF bereits mit DCCD allein unter Abscheidung von DCH.

Die Verbindungen **1** und **2**, denen auf Grund ihrer Darstellungsweise sowie des Auftretens von jeweils nur einer $Pt-X$ -Valenzschwingung im IR- $(\nu_{as}Pt-X)$ bzw. Raman-Spektrum (ν_sPt-X) (Tab. 1) *trans*-Konfiguration (Punktgruppe D_{2h}) zugeschrieben werden kann, zeigen in Aceton keine Leitfähigkeit. Elementaranalyse und Molekülmasse-Bestimmung bestätigen die angegebene Zusammensetzung (Tab. 3). Die charakteristischen IR-Daten sind in Tab. 1 aufgeführt. Die Phthalimid-CO-Absorptionen von **1g** lassen sich durch Vergleich mit anderen Phthalimidverbindungen von der $\nu C=O$ -Schwingung der Estergruppen eindeutig unterscheiden.

B. Reaktionen an den *N*-geschützten Aminosäureesterliganden mit Nucleophilen

Wie in den Komplexen des Platins(II) mit Glycin-methylester⁵⁾ sind auch die aktivierten Aminosäureester auf Grund der hohen Lage der $C=O$ -Valenzschwingung nur über die Aminogruppe an das Metall koordiniert. Die Positivierung des Carbonyl-C-Atoms mit zunehmendem Elektronenzug im Phenolrest ist am Ansteigen der $C=O$ -Frequenz zu erkennen (vgl. Tab. 1); damit wird der Angriff eines Nucleophils erleichtert.

Nitrophenylester⁶⁾, Cyanphenylester⁷⁾, Pentachlorphenylester⁸⁾ und *N*-Hydroxyphthalimidester⁹⁾ zeigen eine ausgeprägte Neigung zur Reaktion mit Stickstoff-

⁴⁾ W. Lüttke und R. Mecke, Z. Physik. Chem. (Leipzig) **196**, 56 (1950).

⁵⁾ M. P. Springer und C. Curran, Inorg. Chem. **2**, 1270 (1963).

⁶⁾ M. Bodanszky, Nature (London) **175**, 685 (1955); M. Bodanszky, M. Szelke, E. Tömörkeny und E. Weisz, Chem. Ind. (London) **1955**, 1517.

⁷⁾ Vgl. J. P. Greenstein und M. Winitz, Chemistry of the Amino Acids, Bd. 2, S. 1027, John Wiley and Sons, Inc., New York 1961.

⁸⁾ J. Kovacs, R. Gianotti und A. Kapoor, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2282 (1966).

⁹⁾ G. H. L. Nefkens und G. I. Tesser, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1263 (1961); G. H. L. Nefkens, G. I. Tesser und R. J. F. Nivard, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **81**, 683 (1962).

Tab. 1. Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Aminosäureesterkomplexe **1** und **2** (KBr-Preßlinge)

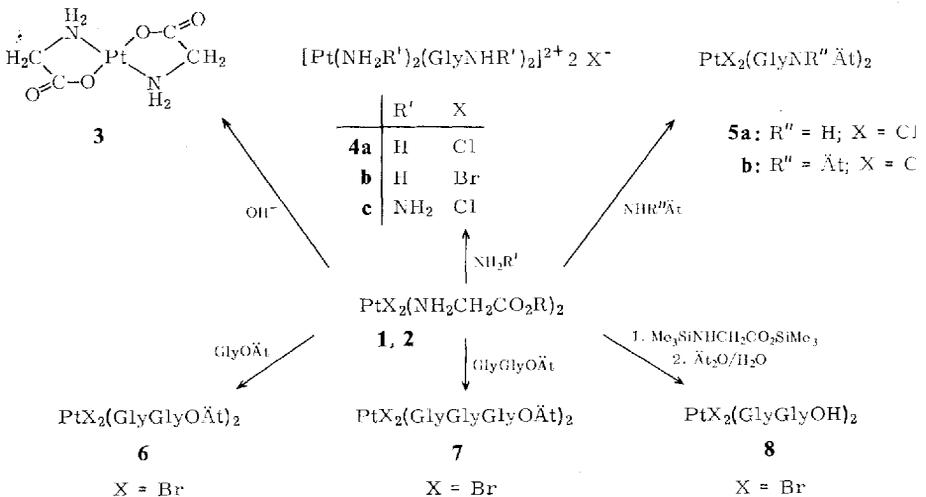
Ver- bindung	νNH_2	$\nu\text{C}=\text{O}$ Ester	δNH_2	$\nu\text{C}-\text{O}$	$\nu\text{Pt}-\text{X}$		
1a	3266 m	1770 s	1573 m	1214 s		$\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$	1542 s
	3223 m			1067 m		$\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$	1345 s
	3107 w						
1b	3237 m	1758 s	1576 m	1190 s	210 (Ra)	$\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$	1527 s
	3196 m			1050 m		$\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$	1344 s
	3110 w						
1c	3275 m	1760 s	1572 m	1206 s		$\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$	1521 s
	3224 m			1046 m		$\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$	1347 s
	3125 w						
1d	3315 w	1782 s	1572 m	1210 s	214 (Ra)	$\nu\text{C}-\text{F}$	1004 s
	3235 m			1052 s		$\nu\text{C}-\text{F}$	984 s
	3199 m						
	3120 w						
1e	3238 w	1777 s	1579 m	1207 s	211 (Ra)	$\nu\text{C}-\text{Cl}$	718 m
	3201 m			1054 s			
	3128 w						
1f	3271 w	1771 s	1584 m	1216 s			
	3247 w	1765 sh		1065 m			
	3180 m						
	3121 m						
1g	3321 w	1781 s	1583 s	1206 s(b)		$\nu_{\text{s}}\text{CO}$	1813 m
	3260 m			1054 s		$\nu_{\text{as}}\text{CO}$	1740 s
	3210 m						
	3137 w						
2a	3298 m	1775 s	1577 m	1209 s	342 (IR)w	$\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$	1536 s
	3224 m			1068 m		$\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$	1344 s
	3136 w						
2b	3255 m	1760 s	1579 m	1205 s(b)	341 (IR)w	$\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$	1528 s
	3217 m			1064 m		$\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$	1351 s
	3116 w						
2c	3276 m	1764 s	1575 m	1210 s(b)	342 (IR)w		
	3220 m			1060 m			
	3130 w						
2d	3247 m	1756 s	1576 m	1206 s	344 (IR)w		
	3213 m			1064 m			
	3123 w						
2e	3274 m	1764 s	1576 m	1218 s(b)	341 (IR)w		
	3225 m			1054 m		335 (Ra)	
	3134 w						
2f	3254 m	1760 s	1579 m	1225 s	341 (IR)w	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	2237 w
	3218 m			1061 m			
	3129 w						
2g	3249 m	1759 s	1577 m	1206 s	344 (IR)w	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	2235 w
	3213 m			1064 m			
	3120 w						

s = stark, m = mittelstark, w = schwach, sh = Schulter, b = breit, Ra = Raman-Spektren in Substanz

Nucleophilen. Bei der Reaktion von **1** oder **2** mit Nucleophilen besteht zusätzlich die Möglichkeit von Ligandensubstitutionsreaktionen. Daher wurden nur die Komplexe mit sehr reaktiven Aminosäureestern verwendet.

Reaktion mit Wasser, Äthanol, Hydroxid-Ionen

Alle Verbindungen sind gegen Hydrolyse oder Umesterung mit Wasser bzw. Äthanol auch in der Hitze beständig, wenn zur Vermeidung von Basenspuren mit Eisessig schwach angesäuert wird. Die Umsetzung mit NaOH in DMF führt sofort zur Ausfällung des Chelatkomplexes *trans*-Pt(NH₂CH₂CO₂)₂ (**3**), der über X₂Pt(NH₂CH₂CO₂H)₂ unter HX-Abspaltung¹⁰⁾ gebildet wird. Die Zwischenstufe wird dabei nicht gefaßt.



Reaktion mit Ammoniak und Hydrazin

1 und **2** liefern mit NH₃ und N₂H₄ in DMF unter Substitution des Halogenids und Aminolyse des Esters Salze mit dem Diamminbis(glycinamid)- (**4a**, **b**) bzw. dem Dihydrazinbis(glycinhydrazid)platin(II)-Kation (**4c**).

Reaktion mit primären, sekundären Aminen und mit Aminosäureestern

Bei Umsetzungen von **1** und **2** mit primären und sekundären Aminen tritt nur Reaktion am Esterliganden ein unter Bildung der Dihalogenobis(glycinamid)-Komplexe **5**. Die Verbindung **6** ist identisch mit dem früher aus dem Aminosäurekomplex erhaltenen¹⁾ Komplex. Ebenso ist mit Glycylglycin-äthylester durch Peptidsynthese am *N*-geschützten aktivierten Ester ein Tripeptidesterkomplex **7** zugänglich. Mit dem von Birkhofer et al.¹¹⁾ bei Peptidsynthesen verwendeten *N*-(Trimethylsilyl)glycin-trimethylsilylester entsteht aus **1b** nach Hydrolyse der Komplex **8**; der entsprechende Chlorokomplex wurde bereits früher beschrieben¹²⁾.

¹⁰⁾ A. A. Grinberg und B. V. Pitsyn, J. Prakt. Chem. [2] **136**, 143 (1933).

¹¹⁾ L. Birkhofer und A. Ritter in W. Foerst, Neuere Methoden der präp. Org. Chemie, Bd. V, S. 202, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1967.

¹²⁾ L. M. Volshtein und G. G. Motyagina, Russ. J. Inorg. Chem. **10**, 721 (1965).

Die charakteristischen IR-Absorptionen von **3–8** sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tab. 2. Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Reaktionsprodukte **3–8** (KBr-Preßlinge)

Verbindung	νNH	$\nu\text{C}=\text{O}$	δNH	$\nu\text{Pt}-\text{X}$	
3	3230 m	3090 m	1647 s	1606 m	—
4a	3411 m 3095 m	3208 s(b)	1682 s	1611 m 1595 m	—
4b	3440 m 3098 m	3212 s(b)	1681 s	1605 w 1589 m	—
4c	3422 m(b) 3220 s(b) 3040 m	3281 sh 3147 m	1662 s	1624 m 1594 m 1566 m	—
5a	3300 m 3198 m	3232 m 3124 w	1666 sh 1647 s	1575 m 1551 s	348 w
5b	3272 w 3139 w	3218 m	1644 s	1578 m	336 w
6	3327 m 3238 m	3287 w 3130 w	1732 s 1670 sh 1652 s	1575 m 1537 m(b)	
7	3350 m 3207 sh 3081 w	3290 m 3126 w	1727 s 1673 s 1654 s	1576 sh 1550 s	
8	3360 m 3215 w	3243 m 3144 w	1710 s 1698 sh 1627 s(b)	1591 w 1542 s	
8 (Cl statt Br) ¹²⁾	3362 m 3221 sh	3242 m 3151 w	1712 s 1701 sh 1630 s(b)	1601 w 1549 s	336 m

Wie bei der Peptidbildung aus den Aminosäurekomplexen¹⁾ ist auch bei den unter A und B beschriebenen Reaktionen das Platin(II) eine wirksame *N*-terminale Schutzgruppe.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die Förderung unserer Arbeiten. Herrn Dr. C. Oetker danken wir für die Aufnahme der Raman-Spektren.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden in gereinigtem DMF¹³⁾ oder in trockenem CHCl_3 durchgeführt. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer 325, die der Raman-Spektren mit einem Coderg PH 1-Gerät. — Analysen, Zers.-Punkte und Ausbeuten sind in Tab. 3 und 4 aufgeführt. Es wurde nicht versucht, die Ausbeuten zu optimieren.

A) Platin(II)-Komplexe mit „aktivierten“ Aminosäureestern

a) *Dibromobis(glycinerester)platin(II)-Komplexe 1a–g* durch homogene Umsetzungen in DMF: 413 mg (2.0 mmol) DCCD und 2.0 mmol des entsprechenden Phenols in 5 ml DMF werden der Lösung von 505 mg (1.0 mmol) *trans*- $\text{Br}_2\text{Pt}(\text{GlyOH})_2$ ³⁾ in 5 ml DMF zugesetzt. Nach ca.

¹³⁾ W. Bunge in Methoden d. org. Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. I/2, S. 831, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1959.

Tab. 3. Analysenwerte und Zersetzungsprodukte der „aktivierten“ Aminosäureesterkomplexe 1 und 2

	Zers.-P. ^{a)} (°C)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse			Ausb. (%)
			C	H	N	
1a	173–174	C ₁₆ H ₁₄ Br ₂ N ₆ O ₁₂ Pt (837.2)	Ber. 22.95	1.69	10.04	45
			Gef. 22.74	2.05	9.94	
1b	219–220	C ₁₆ H ₁₆ Br ₂ N ₄ O ₈ Pt (747.2)	Ber. 25.72	2.16	7.50	67
			Gef. 26.12	2.73	7.49	
1c	218–219	C ₁₆ H ₁₆ Br ₂ N ₄ O ₈ Pt (747.2)	Ber. 25.72	2.16	7.50	60
			Gef. 25.85	2.34	7.25	
1d	216–218	C ₁₆ H ₈ Br ₂ F ₁₀ N ₂ O ₄ Pt (837.1 835.0 ^{b)})	Ber. 22.96	0.96	3.35	77
			Gef. 23.32	1.23	3.73	
1e	244–245	C ₁₆ H ₈ Br ₂ Cl ₁₀ N ₂ O ₄ Pt (1001.7)	Ber. 19.19	0.80	2.80	67
			Gef. 19.65	1.04	2.81	
1f	248–249	C ₁₆ H ₁₂ Br ₈ N ₂ O ₄ Pt (1130.6)	Ber. 17.00	1.07	2.48	50
			Gef. 17.31	1.58	2.61	
1g	245–246	C ₂₀ H ₁₆ Br ₂ N ₄ O ₈ Pt (795.3)	Ber. 30.21	2.03	7.05	62
			Gef. 29.66	2.33	6.94	
2a	206–207	C ₁₆ H ₁₄ Cl ₂ N ₆ O ₁₂ Pt (748.3)	Ber. 25.68	1.89	11.23	52
			Gef. 25.59	2.07	10.98	
2b	217–218	C ₁₆ H ₁₆ Cl ₂ N ₄ O ₈ Pt (658.3)	Ber. 29.19	2.45	8.51	85
			Gef. 29.38	2.68	8.23	
2c	230–231	C ₁₆ H ₁₆ Cl ₄ N ₂ O ₄ Pt (637.2)	Ber. 30.16	2.53	4.40	72
			Gef. 30.32	2.79	4.50	
2d	264–265	C ₁₆ H ₁₆ Cl ₄ N ₂ O ₄ Pt (637.2)	Ber. 30.16	2.53	4.40	69
			Gef. 29.64	2.74	4.55	
2e	224–225	C ₁₆ H ₁₆ Br ₂ Cl ₂ N ₂ O ₄ Pt (726.1)	Ber. 26.47	2.22	3.86	60
			Gef. 26.25	2.27	4.01	
2f	219–220	C ₁₈ H ₁₆ Cl ₂ N ₄ O ₄ Pt (618.3)	Ber. 34.96	2.61	9.06	80
			Gef. 34.85	2.83	8.63	
2g	231–232	C ₁₈ H ₁₆ Cl ₂ N ₄ O ₄ Pt (618.3)	Ber. 34.96	2.61	9.06	65
			Gef. 34.17	2.93	8.81	

^{a)} Teilweise tritt schon vorher langsame Zersetzung ein.

^{b)} Osmometrisch in Aceton.

15 h bei Raumtemp. werden die abgeschiedenen farblosen Kristalle von Dicyclohexylharnstoff (DCH) abfiltriert. **1e** scheidet sich gleichzeitig mit DCH ab; **1e** wird mit einigen ml DMF herausgelöst. Die Mutterlauge wird bei ca. 90°C i. Vak. zur Trockne eingeeengt, der Rückstand mit 10 ml Äthanol, dem 3 Tropfen Eisessig zugesetzt wurden, 30 min bei 50°C digeriert. Man filtriert heiß und wäscht mit Äthanol und Äther. Das erhaltene gelbe Kristallpulver wird i. Hochvak. getrocknet. Die analogen Dichlorokomplexe sind auf gleichem Wege zugänglich.

b) *Dichlorobis(glycinester)platin(II)-Komplexe 2a–g durch heterogene Reaktionen in CHCl₃*: Einer Lösung von 206 mg (1.0 mmol) DCCD und 1.0 mmol des entsprechenden Phenols in 5 ml CHCl₃ werden unter Rühren 208 mg (0.5 mmol) *trans*-Cl₂Pt(GlyOH)₂ in fester Form zugesetzt. Nach 20 h Rühren bei 20°C wird die entstandene hellgelbe Suspension zentrifugiert, wodurch Trennung von Produkt und DCH erfolgt, der auf dem CHCl₃ schwimmt. Das Rohprodukt wird wie unter a) gereinigt.

Tab. 4. Analysenwerte und Zersetzungspunkte von 3–8

	Zers.-P. (°C)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse			Ausb. (%)
			C	H	N	
3	208–209	C ₄ H ₈ N ₂ O ₄ Pt (343.2)	Ber. 14.00 Gef. 13.76	2.35 2.66	8.16 7.99	58
4a	203–204	[C ₄ H ₁₈ N ₆ O ₂ Pt]Cl ₂ (448.2)	Ber. 10.72 Gef. 11.92	4.05 4.31	18.75 17.59	76
4b		[C ₄ H ₁₈ N ₆ O ₂ Pt]Br ₂ (537.1)	Ber. 8.94 Gef. 9.59	3.38 3.70	15.65 15.34	70
4c	135	[C ₄ H ₂₂ N ₁₀ O ₂ Pt]Cl ₂ (508.3)	Ber. 9.45 Gef. 10.11	4.36 4.31	27.56 26.86	79
5a	198	C ₈ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ O ₂ Pt (470.3)	Ber. 20.43 Gef. 19.90	4.29 4.45	11.91 11.74	76
5b	201	C ₁₂ H ₂₈ Cl ₂ N ₄ O ₂ Pt (526.4)	Ber. 27.38 Gef. 27.30	5.36 5.60	10.64 10.65	84
6	202 (Lit. 1): 202)	C ₁₂ H ₂₄ Br ₂ N ₄ O ₆ Pt (675.3)	Ber. 21.35 Gef. 21.17	3.58 3.85	8.30 8.28	37
7	213–214	C ₁₆ H ₃₀ Br ₂ N ₆ O ₈ Pt (789.4)	Ber. 24.35 Gef. 25.75	3.83 4.07	10.65 10.60	75
8	208–210	C ₈ H ₁₆ Br ₂ N ₄ O ₆ Pt (619.1)	Ber. 15.52 Gef. 16.17	2.61 2.99	9.05 8.94	60
8 (Cl statt Br) ^{a)}	205–206	C ₈ H ₁₆ Cl ₂ N ₄ O ₆ Pt (530.2)	Ber. 18.12 Gef. 18.34	3.04 3.68	10.57 10.20	92

^{a)} Dargestellt nach I. c. 12).

B) Reaktionen der Aminosäureesterliganden mit Nucleophilen

trans-Diglycinatoplatin(II) (**3**): 374 mg (0.5 mmol) **1b** in 5 ml DMF werden mit einer Lösung von 40 mg (1.0 mmol) NaOH in 3 ml DMF versetzt. Nach kurzem Rühren fällt ein farbloser Niederschlag aus. Waschen mit DMF, Äthanol und Äther und Trocknen i. Hochvak.

Diamminbis(glycinamid)platin(II)-halogenid (**4a** und **b**): Durch die gelbe Lösung von 0.5 mmol **2b** (330 mg) bzw. **1b** (374 mg) in 5 ml DMF leitet man bei 20°C einen schwachen NH₃-Strom, wobei sich die Farbe der Lösung vertieft; nach ca. 15 min setzt Trübung ein, und es scheidet sich ein schwach gelb gefärbter Niederschlag ab. Das Einleiten von NH₃ wird noch 45 min fortgesetzt, das Produkt mit einigen ml DMF und Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Dihydrazinbis(glycinhydrazid)platin(II)-chlorid (**4c**): 329 mg (0.5 mmol) **2b** werden in 5 ml DMF gelöst. Nach Zusatz von 0.5 ml 99proz. N₂H₄·H₂O färbt sich die anfangs gelbe Lösung orange und nach etwa 30 s trübt sich die Lösung. Der feinkristalline gelbe Niederschlag wird mit einigen ml DMF, dann mit Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

Die Verbindungen **4a–c** lösen sich gut in Wasser und ergeben mit AgNO₃-Lösung sofort AgX-Fällungen. Die molare Leitfähigkeit von **4a** in DMSO beträgt 45 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹, die von **4c** in DMSO 43 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹.

Dichlorobis(glycin-äthylamid)- und Dichlorobis(glycin-diäthylamid)platin(II) (**5a** und **b**): Der Lösung von 329 mg (0.5 mmol) **2b** in 5 ml DMF werden 45 mg (1.0 mmol) NH₂Ät

bzw. 73 mg (1.0 mmol) NH_4t_2 zugesetzt. Nach 1 h Erwärmen auf dem Wasserbad wird das DMF i. Vak. abdestilliert und der klebrige Rückstand mit 10 ml Äther digeriert. Das Rohprodukt wird aus Äthanol/Äther (2:1) bzw. aus Äthanol umkristallisiert. Trocknung i. Hochvak.

Dibromobis(glycylglycin-äthylester)platin(II) (**6**): 747 mg (1.0 mmol) **1b** in 8 ml DMF werden mit einer Lösung von 206 mg (2.0 mmol) $\text{GlyOÄt}^{14)}$ in 2 ml DMF 1 h auf 60°C erwärmt. Der nach Abdestillieren von DMF erhaltene klebrige Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert. Hellgelbe Nadelchen, die mit Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet werden. Die Reaktion mit **1d** verläuft analog.

Dibromobis(glycylglycylglycin-äthylester)platin(II) (**7**): 374 mg (0.5 mmol) **1b** werden in 5 ml DMF mit der Lösung von 101 mg (1.0 mmol) NÄt_3 und 168 mg (1.1 mmol) $\text{GlyGlyOÄt} \cdot \text{HCl}$ in 5 ml DMF versetzt. Nach 30 min Erwärmen auf 60°C wird noch 20 h bei 20°C stehen gelassen. Abziehen des Lösungsmittels, Digerieren mit Äther, anschließend mit heißem Äthanol, führt zu **7**, das i. Hochvak. getrocknet wird.

Dibromobis(glycylglycin)platin(II) (**8**): 375 mg (0.5 mmol) **1b** in 5 ml DMF werden mit einer Lösung von 245 mg (1.1 mmol) $\text{Me}_3\text{SiNHCH}_2\text{CO}_2\text{SiMe}_3$ in 2 ml DMF 2 h auf 120°C erwärmt. Abziehen des DMF i. Hochvak. und Digerieren des Rückstands mit feuchtem Äther führt zu **8**, das mit Äthanol und Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Der *N*-(Trimethylsilyl)glycin-trimethylsilylester wurde nach *Rühlmann*¹⁵⁾ dargestellt. Das bei dieser Umsetzung verwendete DMF wurde durch Behandeln mit der Silylverbindung und Destillation i. Hochvak. von Wasserspuren befreit.

¹⁴⁾ E. Fischer, Ber. Deut. Chem. Ges. **34**, 444 (1901).

¹⁵⁾ K. Rühlmann, J. Prakt. Chem. **281**, 86 (1959).