

## Platin als Amino-Schutzgruppe: Platin(IV)-Komplexe mit $\alpha$ -Aminosäurechloriden

Bernhard Purucker und Wolfgang Beck \*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
D-8000 München 2, Meiserstraße 1

Eingegangen am 25. April 1974

Durch Chlorierung der ( $\alpha$ -Aminosäure)platin(II)-Verbindungen  $trans\text{-Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CHRCO}_2\text{H})_2$  und  $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SR})$  mit  $\text{PCl}_5$  werden die Aminosäurechlorid-Komplexe von Platin(IV) **1** und **2** erhalten. Die oxidative Addition der *N*-geschützten Aminosäurechlorid-Liganden in **1** und **2** an die Platin(0)-Verbindung  $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  liefert die Chloro- $\alpha$ -aminoacyl-Komplexe **3** und **6**.

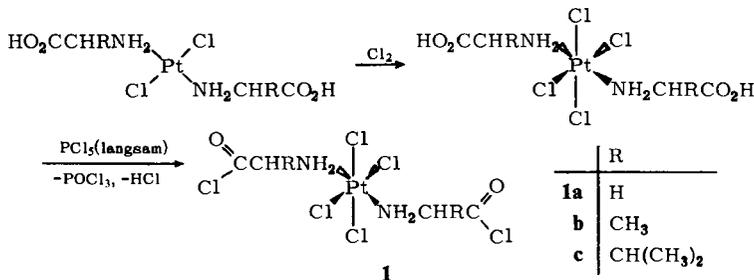
### Platinum as an Amino Protecting Group:

#### Platinum(IV) Complexes with $\alpha$ -Aminoacyl Chlorides

Chlorination of the ( $\alpha$ -amino acid)platinum(II) compounds  $trans\text{-Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CHRCO}_2\text{H})_2$  and  $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SR})$  by  $\text{PCl}_5$  leads to the (aminoacyl chloride)platinum(IV) complexes **1** and **2**. The oxidative addition of the coordinated *N*-protected amino acyl chloride in **1** and **2** to the platinum(0) compound  $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  affords the chloro- $\alpha$ -aminoacyl complexes **3** and **6**, respectively.

In Fortführung unserer Arbeiten über Reaktionen an koordinierten  $\alpha$ -Aminosäuren<sup>1)</sup> berichten wir über Verbindungen von Platin(IV) mit den frei nicht stabilen  $\alpha$ -Aminosäurechloriden.

Durch heterogene Umsetzung von  $trans\text{-PtCl}_2(\text{NH}_2\text{CHRCO}_2\text{H})_2$  mit überschüssigem  $\text{PCl}_5$  in trockenem Chloroform werden bei Raumtemperatur nach einigen Tagen praktisch quantitativ die entsprechenden Aminosäurechlorid-Komplexe **1** von Platin(IV) erhalten:

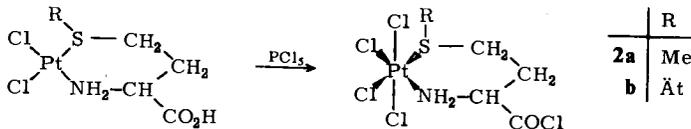


Wir nehmen an, daß die Reaktion in zwei Stufen erfolgt: Durch oxidative Addition von Chlor an die Dichloroplatin(II)-Komplexe werden zunächst die entsprechenden Tetrachloroplatin(IV)-Verbindungen gebildet. Deren Löslichkeit ist vermutlich für das

<sup>1)</sup> W. Beck, B. Purucker und E. Strissel, Chem. Ber. 106, 1781 (1973); B. Purucker und W. Beck, Z. Naturforsch. 27B, 1140 (1972).

Gelingen der Chlorierung der Carboxylgruppe von Bedeutung. Der Ablauf der Brutto-reaktion kann an Hand der Abnahme von  $\nu\text{C}=\text{O}$  der koordinierten  $\alpha$ -Aminosäure ( $1710\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$ ) bzw. der Zunahme von  $\nu\text{C}=\text{O}$  des Säurechlorid-Liganden ( $1780$  bis  $1790\text{ cm}^{-1}$ ) verfolgt werden. Beim Serin-Komplex  $\text{PtCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{OH})_2$  wird auch die alkoholische OH-Gruppe durch Cl ersetzt; hier konnte jedoch keine analysenreine Substanz erhalten werden.

Aminosäurekomplexe des Platins(II) mit Methionin und Äthionin<sup>2)</sup> lassen sich mit  $\text{PCl}_5$  ebenfalls in die entsprechenden Säurechloridkomplexe **2** von Platin(IV) überführen.



Die entsprechenden Komplexe von Palladium(II) zeigen unter gleichen Bedingungen keine Reaktion. Von Pd sind nur wenige Komplexe mit dem Metall in der Oxidationsstufe +4 bekannt.

Mit den nicht oxidierenden Agentien  $\text{POCl}_3$  und  $\text{SOCl}_2$  tritt auch bei höherer Temperatur keine Reaktion ein. Mit dem reaktiven Phosgenerivat  $[\text{Me}_2\text{N}=\text{CCl}_2]\text{Cl}^{3)}$  wurde in heterogener Reaktion in  $\text{CHCl}_3$  aus  $\text{trans-Cl}_2\text{Pt}(\text{GlyOH})_2$  ebenfalls der Säurechloridkomplex **1a** erhalten. Ob die Chloraddition hierbei durch das „Phosgenimoniumsalz“ selbst oder durch Folgeprodukte der Säurechlorierung (*N,N*-Dimethylcarbamoylchlorid) erfolgt, ist ungeklärt.

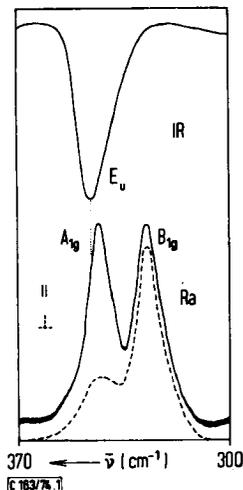
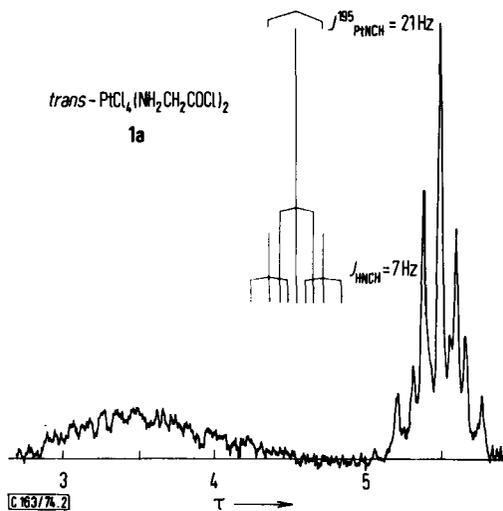


Abb. 1.  $\nu\text{Pt}-\text{Cl}$ -Banden von **1a** in Aceton (|| = Polarisationsfilter parallel, ⊥ = Polarisationsfilter senkrecht)

<sup>2)</sup> L. M. Volshtein und M. F. Mogilevkina, Russ. J. Inorg. Chem. **8**, 304 (1963) (engl.) Zh. Neorgan. Khim. **8**, 597 (1963) (russ.) [C. A. **59**, 1262 b (1963)]; S. E. Livingstone und J. D. Nolan, Inorg. Chem. **7**, 1447 (1968).

<sup>3)</sup> H. G. Viehe und Z. Janousek, Angew. Chem. **85**, 837 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 806 (1973).

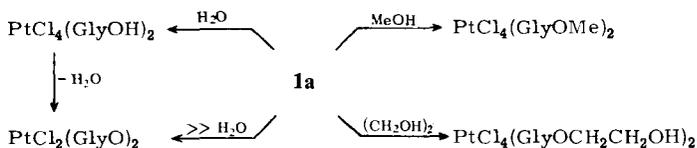
Abb. 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1a** in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ 

### Struktur der Verbindungen **1**

**1** gehört zur Symmetriegruppe  $D_{4h}$  (mit den Liganden als Punktmassen); für die Pt—Cl-Valenzschwingungen (Abb. 1) werden in Übereinstimmung mit der *trans*-Struktur ( $D_{4h}$ ) im IR- eine ( $E_u$ ) und im Raman-Spektrum zwei ( $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ) Banden beobachtet. Die vollsymmetrische  $A_{1g}$ -Schwingung ist linear polarisiert. Weitere charakteristische IR-Absorptionen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Das Multiplett der Methylenprotonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1a** (Abb. 2) wird wie folgt interpretiert: Mit den  $\text{CH}_2$ -Protonen koppeln die  $\text{NH}_2$ -Protonen der Aminogruppe ( $J_{\text{HNCH}} = 7 \text{ Hz}$ ) und das mit 33% natürlicher Häufigkeit vorhandene  $^{195}\text{Pt}$ -Isotop ( $J_{\text{PtHCH}} = 21.0 \text{ Hz}$ ). Jede Linie des durch  $^{195}\text{Pt}$ -H-Kopplung hervorgerufenen Pseudotriplets (Intensitätsverhältnis 1:4:1) wird durch die HNCH-Kopplung in Triplets aufgespalten; es resultiert ein Multiplett von 9 Linien.

### Reaktionen der Aminosäurechlorid-Komplexe mit organischen Nucleophilen

Um die Struktur der Verbindungen **1** durch Derivate abzusichern und um ihre Verwendbarkeit zur Synthese weiterer koordinierter Aminosäurederivate zu prüfen, wurden folgende Reaktionen durchgeführt:



Mit Wasser fällt aus der Aceton-Lösung von **1a** das bekannte *trans*- $\text{PtCl}_2(\text{GlyO})_2$ <sup>4)</sup> mit den Aminosäure-Anionen als zweizähligen Liganden. Mit feuchtem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  entsteht *trans*- $\text{PtCl}_4(\text{GlyOH})_2$ <sup>4)</sup> mit freien Carboxylgruppen. Diese Verbindung bildet

<sup>4)</sup> G. Wallin, Öfvers. Akad. Stockholm **49**, 21 (1892).

Tab. 1. Charakteristische IR-Banden [ $\text{cm}^{-1}$ ] der Aminosäurechlorid-Komplexe **1** und **2**

Verbindung	$\nu\text{NH}_2$	$\nu\text{C=O}$	$\delta\text{NH}_2$	$\nu\text{Pt-Cl}$	gemessen in
Z-GlyCl	3310 sh 3293 s	1783 s	1547 s	—	
<b>1a</b>	3254 m 3233 m 3185 m 3129 w 3103 w	1787 s 1772 s	1579 w 1564 m	344 s	Nujol
<b>1a</b>	3258 m 3208 m 3129 w	1785 s 1769 sh	1578 s	342 s [346 s 342 Ra 326 Ra]	KBr <sup>a)</sup> Aceton]
<b>1b</b>	3221 m 3163 m 3065 w	1789 s 1767 sh	1541 s	344 s	KBr
<b>1c</b>	3265 m 3225 w 3157 m 3065 w	1782 s	1552 sh 1535 s	348 m 340 m	KBr
<b>2a</b>	3219 m 3179 w 3101 w	1769 s	1572 m	348 s 327 m 318 w	Nujol/KBr
<b>2b</b>	3220 m 3166 m 3100 w 3220 m 3166 m 3100 w	1776 s 1775 s	1573 w 1573 w	346 s 330 w 320 m 346 s 332 w 328 w 319 m	KBr Nujol

a) Durch Chlorierung mit  $[\text{Me}_2\text{N}=\text{CCl}_2]\text{Cl}$ .

Tab. 2. Charakteristische IR-Absorptionen [ $\text{cm}^{-1}$ ] der Derivate von Aminosäurechlorid-Komplexen (fest in KBr)

Verbindung	$\nu\text{NH}_2$	$\nu\text{C=O}$	$\delta\text{NH}_2$	$\nu\text{Pt}-\text{Cl}$	sonstige Banden
<i>trans</i> -PtCl <sub>4</sub> (GlyOH) <sub>2</sub>	3239 m 3122 w	1713 s	1572 m	341 m	$\nu\text{C}-\text{O}$ 1269 s
<i>trans</i> -PtCl <sub>2</sub> (GlyO) <sub>2</sub>	3180 mb 3084 mb	1663 s <sup>a)</sup>	1589 m	348 m	$\nu\text{C}-\text{O}$ 1240 s
PtCl <sub>4</sub> (GlyOMe) <sub>2</sub>	3258 w 3194 m 3120 w	1745 s 1726 m	1577 m	342 m	$\nu\text{C}-\text{O}$ 1058 m 1255 s
PtCl <sub>4</sub> (GlyOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	3220 m 3061 m	1751 sh 1747 s	1576 m	343 m	$\nu\text{O}-\text{H}$ 3522 s $\nu\text{C}-\text{O}$ 1256 s 1214 s
<b>3</b>	3288 w 3246 w 3294 w 3250 vw	1640 s 1642 s	1585? 1586?	338 w 317 vw 333 w 318 vw 270 sh? 268 sh? <sup>b)</sup>	
<b>6</b>	3248 w 3250 w 3190 sh 3170 w	1636 sb 1639 sb	? ?	317 w 293 sh 318 w 292 sh <sup>b)</sup>	

a)  $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2$ .

b) In Nujol.

sich auch aus festem **1a** an feuchter Luft. Die Veresterung mit Alkoholen tritt sehr rasch ein. Aus der Lösung von **1a** in Methanol kristallisiert nach kurzer Zeit der Aminosäure-methylester-Komplex. Bei Verwendung von Äthylenglycol als Alkoholkomponente bleibt der gebildete Aminosäureester-Komplex gelöst.

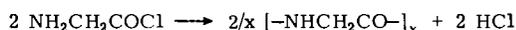
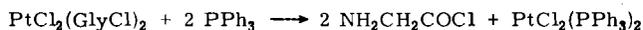
Reaktionen mit Aminen, Aminosäureestern und dem Azid-Ion führten zu uneinheitlichen Produkten. In allen Fällen tritt zusätzlich zur Reaktion an der Säurechloridfunktion Substitution von Cl-Liganden ein. Die charakteristischen IR-Absorptionen der Reaktionsprodukte mit organischen Nucleophilen sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

### Oxidative Addition koordinierter Aminosäurechloride an Platin(0)-Verbindungen

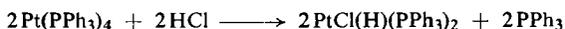
Die heterogene Reaktion von **1a** mit 3 mol  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$  in trockenem Benzol verläuft in mehreren Stufen. Zunächst tritt eine Fällung des Dichlorokomplexes  $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  auf, dessen Bildung durch Komproportionierung erklärt werden kann:



Daneben werden Kondensationsprodukte von Glycin  $\text{H}[-\text{NHCH}_2\text{CO}]_x-\text{OH}$  erhalten, die aufgrund der IR- (Amid-I-Bande<sup>5</sup>) bei  $1670 \text{ cm}^{-1}$ ) und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ <sup>6</sup>) nachgewiesen werden und deren Bildung wie folgt erklärt werden kann:



In bekannter Reaktion wird freigesetztes HCl an Platin(0) oxidativ addiert unter Bildung des Chlorhydridokomplexes  $\text{PtCl}(\text{H})(\text{PPh}_3)_2$ <sup>7)</sup>, der aus der Mutterlauge isoliert werden kann.



Entsprechend diesem Reaktionsschema entstehen  $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  und  $\text{PtCl}(\text{H})(\text{PPh}_3)_2$  im Molverhältnis 1:1.

Um diesen komplizierten Reaktionsverlauf zu vermeiden, wurde die Äthylenverbindung  $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ <sup>8)</sup> mit dem Säurechloridkomplex **1a** umgesetzt. Neben  $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  wurde hier ein Komplex der Zusammensetzung **3** isoliert. Das IR-Spektrum von **3** zeigt  $\nu\text{NH}_2$ -Banden bei  $3288$  und  $3246 \text{ cm}^{-1}$ ; die starke Bande bei  $1639.5 \text{ cm}^{-1}$  wird der  $\nu\text{C}=\text{O}$ -Schwingung einer Metall-acyl-Gruppierung zugeordnet. Auch andere Acylplatin-Komplexe absorbieren in diesem Bereich<sup>9)</sup>. Im Gebiet der Pt—Cl-Schwingungen erscheinen zwei schwache Absorptionen bei  $338$  und  $317 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>5)</sup> E. R. Blout und S. G. Linsley, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1946 (1952).

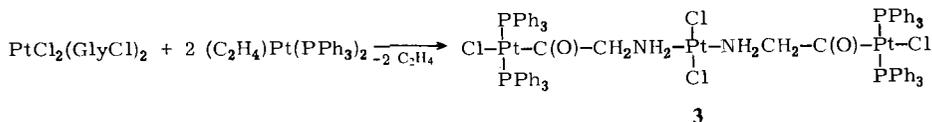
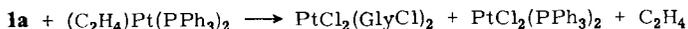
<sup>6)</sup> F. A. Bovey und G. V. D. Tiers, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2870 (1959).

<sup>7)</sup> R. Ugo, Coord. Chem. Rev. **3**, 319 (1968).

<sup>8)</sup> C. D. Cook und G. S. Jauhal, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 1464 (1968).

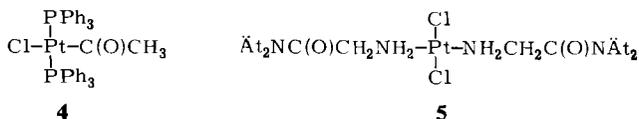
<sup>9)</sup> <sup>9a)</sup> G. Booth und J. Chatt, J. Chem. Soc. A **1966**, 634. — <sup>9b)</sup> C. D. Cook und G. S. Jauhal, Can. J. Chem. **45**, 301 (1967).

Die Bande bei  $317\text{ cm}^{-1}$  wird versuchsweise beiden endständigen Pt—Cl-Bindungen, die kurzwelligere der *trans*-PtCl<sub>2</sub>-Gruppierung zugeordnet. Diese Daten stehen im Einklang mit Formel 3. Wir formulieren die Bildung von 3 wie folgt:



Die Decarbonylierung von 3 könnte einen weiteren Strukturbeweis liefern. Über die Decarbonylierung von Acylplatin-Verbindungen  $(\text{R}_3\text{P})_2\text{PtX}(\text{COR}') \rightarrow (\text{R}_3\text{P})_2\text{PtX}(\text{R}') + \text{CO}$ , die zu Platinalkylen führt, wurde berichtet<sup>9)</sup>. Bei einstündigem Erwärmen von 3 in siedendem Toluol tritt erwartungsgemäß der Verlust von CO ein. Das erwartete Pyrolyseprodukt, das zwei Aminomethanidbrücken enthalten sollte, konnte jedoch nicht in reiner Form isoliert werden.

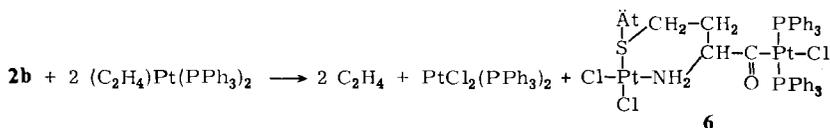
In der vorgeschlagenen Struktur 3 liegen durch unterschiedliche Koordination zwei Platin-, „Sorten“ vor. Das Röntgenphotoelektronenspektrum zeigt nur je ein Signal für die Pt-4f<sub>7/2</sub> und -4f<sub>5/2</sub>-Bindungsenergien. Dieses Ergebnis schließt jedoch den Strukturvorschlag nicht aus. Auch für die Komplexe 4<sup>9b)</sup> und 5<sup>1)</sup>, in denen die Platinatome jeweils die gleiche Umgebung besitzen wie in 3, werden identische Bindungsenergien gefunden.



Tab. 3. Platin-4f-Bindungsenergien relativ zu Kohlenstoff C<sub>1s</sub> = 285 ± 0.2 eV \*)

	Pt 4f	
	7/2	5/2 [eV]
<b>3</b>	76.3	73.0
<b>4</b>	76.4	73.1
<b>5</b>	76.4	73.0

Die entsprechende oxidative Addition von 2b an  $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  führt zum Acyl-Komplex 6.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir herzlich für die Förderung unserer Arbeiten.

\*) Herrn Dr. F. Holsboer danken wir für die Messung der XPE-Spektren.

## Experimenteller Teil

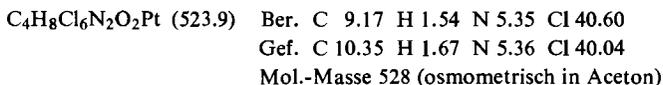
Die Umsetzungen wurden in trockenen, N<sub>2</sub>-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

Die Schwingungsspektren wurden mit einem IR-Spektrographen Perkin Elmer 325 bzw. mit einem PH 1 der Firma Coderg (mit Krypton-Laser Mod. 52 der Fa. Coherent Radiation) aufgenommen. Die Röntgenphotoelektronenspektren wurden mit einem AEI ES 100 (Elektronen-Spektrometer registriert, wobei die Al-K<sub>α1,2</sub>-Linie (1486.6 eV) als Anregungsquelle diente.

### Aminosäurechlorid-Komplexe von Pt<sup>IV</sup>

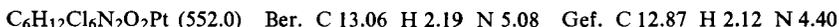
#### Tetrachlorobis(glycylchlorid)platin(IV) (1a)

a) 600 mg (1.43 mmol) *trans*-PtCl<sub>2</sub>(GlyOH)<sub>2</sub> und 1.5 g (7.2 mmol) PCI<sub>5</sub> werden in 90 ml trockenem CHCl<sub>3</sub> 3 d bei 25°C kräftig gerührt. Während der heterogenen Reaktion tritt deutliche HCl-Entwicklung auf. Nach beendeter Reaktion wird die nun intensiver gelb gefärbte Suspension unter N<sub>2</sub>-Schutzgasatmosphäre abgefrittet, der Rückstand 3 mal mit 10 ml CHCl<sub>3</sub> gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Gelbes Kristallpulver. Löslich in Aceton und Acetonitril. Ausb. 720 mg (96%); Zers.-P. 224–225°C.



Die Chlorierung von PtCl<sub>2</sub>(AlaOH)<sub>2</sub> und PtCl<sub>2</sub>(ValOH)<sub>2</sub> erfolgt unter gleichen Bedingungen unter Bildung der gelben Aminosäurechlorid-Komplexe **1b** und **c**, die sich mäßig in CHCl<sub>3</sub>, gut in Aceton lösen.

*Bis(alanylchlorid)tetrachloroplatin(IV)* (**1b**): Ausb. 66%, Zers.-P. 211–213°C.

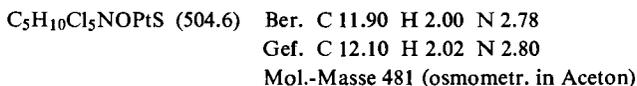


*Tetrachlorobis(valylchlorid)platin(IV)* (**1c**): Ausb. 70%, Zers.-P. 201–202°C.

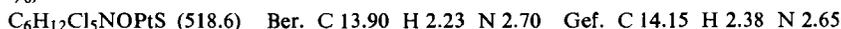


b) 420 mg (1.0 mmol) PtCl<sub>2</sub>(GlyOH)<sub>2</sub> und 550 mg (3.3 mmol) [Cl<sub>2</sub>C=NMe<sub>2</sub>][Cl<sup>3</sup>] werden in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 25°C heterogen gerührt. Nach 24 h ist etwa 30proz. Umsatz erfolgt. Weitere 800 mg (4.8 mmol) des Chlorierungsmittels werden zugesetzt. Nach 7 d ist die Reaktion vollständig abgelaufen. Nach Absaugen und Waschen mit 5 × 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Trocknen i. Hochvak. gelbes mikrokristallines Pulver. Ausb. 420 mg (80%) **1a**. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der mit verschiedenen Chlorierungsmitteln erhaltenen Produkte **1a** sind identisch (Abb. 2).

*Tetrachloro(methionylchlorid)platin(IV)* (**2a**): 300 mg (0.72 mmol) PtCl<sub>2</sub>MetOH und 900 mg (4.3 mmol) PCI<sub>5</sub> werden in 15 ml CHCl<sub>3</sub> suspendiert und bei 25°C 3 d gerührt. Absaugen und Waschen mit 3 × 10 ml CHCl<sub>3</sub> liefert nach Trocknung i. Hochvak. 330 mg **2a** (90%).



*(Äthionylchlorid)tetrachloroplatin(IV)* (**2b**): 215 mg (0.5 mmol) PtCl<sub>2</sub>ÄthOH und 720 mg (3.3 mmol) PCI<sub>5</sub> werden bei 25°C in 8 ml trockenem CHCl<sub>3</sub> heterogen gerührt. Nach 28 h wird abgesaugt und mit 10 ml CHCl<sub>3</sub> gewaschen. Nach Trocknen i. Hochvak. Ausb. 240 mg (93%).



**2a** und **b** fallen als gelbe mikrokristalline Pulver an, die sich oberhalb 200°C langsam zersetzen.

### Reaktionen von 1 mit Nucleophilen

#### Mit Wasser

a) *trans*-Dichlorobis(glycinato)platin(IV): 300 mg (0.57 mmol) **1a** werden in 10 ml trockenem Aceton gelöst und mit 10 Tropfen Wasser versetzt. Nach etwa 15 min beginnt die Abscheidung eines gelben Niederschlages, der nach 24 h abgesaugt und mit Aceton gewaschen wird. Die gelbe Verbindung wird an Hand des IR-Spektrums als *trans*-PtCl<sub>2</sub>(GlyO)<sub>2</sub> identifiziert. Ausb. 160 mg (68%). Gelbes Pulver, Zers.-P. 218–219°C (Lit.<sup>4</sup>) 215°C.

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Pt (414.1) Ber. C 11.60 H 1.95 N 6.77 Gef. C 11.46 H 2.07 N 6.39

b) Tetrachlorobis(glycin)platin(IV): Die Lösung von ca. 100 mg PtCl<sub>4</sub>(GlyCl)<sub>2</sub> in 3 ml Aceton wird mit 5 ml feuchtem (käuflichen) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt, wobei sofort ein gelber Niederschlag von PtCl<sub>4</sub>(GlyOH)<sub>2</sub> ausfällt. Absaugen und Waschen mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Trocknen i. Vak. liefern ein gelbes Kristallpulver. Ausb. 85%. Zers.-P. 205–206°C (Lit.<sup>4</sup>) 206°C.

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Pt (487.0) Ber. C 9.87 H 2.07 N 5.75 Gef. C 10.72 H 2.24 N 5.59

Die gleiche Verbindung entsteht nach wochenlangem Aufbewahren von PtCl<sub>4</sub>(GlyCl)<sub>2</sub> an der Luft.

Mit Methanol: Tetrachlorobis(glycin-methylester)platin(IV): 262 mg (0.5 mmol) **1a** werden bei 25°C in 5 ml absol. Methanol gelöst. Aus der gelben Lösung hat sich nach 1 h ein gelber Niederschlag von PtCl<sub>4</sub>(GlyOMe)<sub>2</sub> abgeschieden, der abgesaugt und mit Äther gewaschen wird. Gelbes Kristallpulver. Ausb. 210 mg (82%), Zers.-P. 215°C.

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Pt (515.1) Ber. C 13.99 H 2.74 N 5.44 Gef. C 13.66 H 2.46 N 5.20

Mit Äthylenglycol: Tetrachlorobis(glycin-2-hydroxyäthylester)platin(IV): Ca. 100 mg **1a** werden bei 25°C in 2 ml Glycol gelöst. Nach 1/2 h trübt sich die anfangs klare gelbe Lösung. Zusatz von 10 ml Aceton/Äther führt zur Ausfällung einer geringen Menge (ca. 40 mg) eines gelben Niederschlages, der abgesaugt und mit Aceton und Äther gewaschen wird. Gelbes Pulver von PtCl<sub>4</sub>(GlyOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, Zers.-P. 194–195°C.

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Pt (575.2) Ber. C 16.71 H 3.16 N 4.87 Gef. C 17.25 H 2.81 N 4.85

#### Oxidative Addition von 1 und 2 an Platin(0)-Verbindungen

Umsetzung von **1a** mit Tetrakis(triphenylphosphin)platin(0): 1.83 g (1.46 mmol) Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in 100 ml Benzol werden mit 257 mg (0.49 mmol) **1a** versetzt und bei 25°C unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre heterogen gerührt. Nach 15 h wird der aus der gelben Lösung abgeschiedene farblose Niederschlag abgesaugt und mit wenig Benzol gewaschen. Aus dem farblosen Feststoff wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> eluiert. Das Filtrat wird auf ca. 50 ml eingengt. Mit Pentan wird reines PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gefällt. Ausb. 500 mg (0.63 mmol). Der ungelöste Rückstand löst sich gut in Trifluoressigsäure. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H weist zwei breite Signale bei τ = 2.6 (NH und NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) und 6.0 (CH<sub>2</sub>) im Intensitätsverhältnis ≈ 1:1 auf und läßt auf das Vorliegen von Kondensationsprodukten des Glycins schließen<sup>6</sup>). Diketopiperazin liegt nach dem Papierchromatogramm nicht vor.

Die benzolische Mutterlauge wird auf ca. 5 ml eingengt und mit 20 ml Pentan versetzt. Der gebildete gelbe Niederschlag wird abgesaugt, aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan umgefällt und als PtCl(H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> identifiziert [ν<sub>Pt-H</sub>: 2226 mb; δ<sub>Pt-H</sub>: 836 cm<sup>-1</sup>]. Ausb. 450 mg (0.6 mmol).

Umsetzung von **1a** mit Äthylenbis(triphenylphosphin)platin(0): 750 mg (1.0 mmol) (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> werden in 25 ml Benzol gelöst. Nach Zusatz von 5 ml Aceton (Lösungsvermittler) werden 175 mg (0.33 mmol) **1a** in fester Form zugegeben. Nach 5 min Rühren bei 25°C ist eine fast klare, schwach gelbe Lösung entstanden, aus der nach 1/2 h ein farbloser Niederschlag ausgefallen ist. Nach Absaugen und Waschen mit Äther erweist sich das farblose Produkt als PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Die gelbe Mutterlauge wird auf ca. 10 ml eingengt und mit 100 ml Äther versetzt. Der sich abscheidende cremefarbene Niederschlag wird mit Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 230 mg (36%) *Dichlorobis[chloro(glycyl)bis(triphenylphosphin)platin(II)]-platin(II)* (3), Zers.-P. 165–167°C.

$C_{76}H_{68}Cl_2N_2O_2P_4Pt_3$  (1892.4) Ber. C 48.24 H 3.62 N 1.48

Gef. C 48.92 H 3.71 N 1.39

Mol.-Masse 1600 (osmometr. in Benzol)

*Umsetzung mit 2b mit Äthylenbis(triphenylphosphin)platin(0)*: 300 mg (0.4 mmol)  $(C_2H_4)Pt(PPh_3)_2$  und 105 mg (0.2 mmol) **2b** werden in 10 ml Benzol suspendiert. Nach Zusatz von 5 ml Aceton wird 30 min bei 25°C gerührt. Aus der anfangs fast klaren gelben Lösung entsteht eine farblose Suspension, die ungelöstes  $PtCl_2(PPh_3)_2$  enthält. Nach dem Abfritten des Dichlorokomplexes wird die Mutterlauge auf ca. 10 ml eingengt (bis zum Auftreten einer Trübung) und mit 50 ml Äther versetzt. Der so gefällte farblose Niederschlag wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 190 mg (0.16 mmol, entspr. 80%) *Dichloro[(äthionyl)chlorobis(triphenylphosphin)platin(II)]platin(II)* (6). Zers. ab 180°C.

$C_{42}H_{42}Cl_3NOP_2Pt_2S$  (1167.4) Ber. C 43.22 H 3.63 N 1.20 Gef. C 43.88 H 3.62 N 1.00

[163/74]