

## Neue Übergangsmetallkomplexe mit Nuclein-Basen und Nucleosiden

Wolfgang Beck\* und Nikolaus Kottmair

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

Eingegangen am 3. Juli 1975

Die Darstellung von Carbonylmetallkomplexen  $W(CO)_5L$  (1),  $[W(CO)_5L]^-$  (2),  $[Mo(CO)_3enL]^-$  (3),  $(\pi-CH_3C_5H_4)Mn(CO)_2L$  (4),  $Rh(CO)_2(Cl)L$  (5),  $Ir(H)(CO)(PPh_3)_2L_2$  (6),  $M(CO)(PPh_3)_2L$  ( $M = Rh, Ir$ ) (7, 8) und von phosphin- und amin-haltigen monomeren sowie mehrkernigen Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexen (9–14) mit einer Reihe von neutralen und anionischen Purin- und Pyrimidin-Basen und Nucleosiden L wird beschrieben. Mit Hilfe von IR- und  $^1H$ -NMR-Daten wird versucht, die Koordinationsstellen der ambidenten Nucleinbasen zu bestimmen. 1,3,7,9-Tetramethylxanthinium-perchlorat wird mit Quecksilber(II)-acetat am C-8 metalliert (15).

### New Transition Metal Complexes with Nucleic Acid Bases and Nucleosides

The isolation of carbonylmetal complexes  $W(CO)_5L$  (1),  $[W(CO)_5L]^-$  (2),  $[Mo(CO)_3enL]^-$  (3),  $(\pi-CH_3C_5H_4)Mn(CO)_2L$  (4),  $Rh(CO)_2(Cl)L$  (5),  $Ir(H)(CO)(PPh_3)_2L_2$  (6),  $M(CO)(PPh_3)_2L$  ( $M = Rh, Ir$ ) (7, 8), and of phosphine and amine containing monomeric and polynuclear palladium(II) and platinum(II) complexes (9–14) with various neutral and anionic nucleic acid bases and nucleosides L is reported. Using i. r. and  $^1H$  n. m. r. data a tentative assignment of the coordination sites of the ambidentate ligands is given. The reaction of 1,3,7,9-tetramethylxanthinium perchlorate with  $Hg^{II}$  acetate affords the C-8 mercurated complex 15.

Bis vor wenigen Jahren war das komplexchemische Verhalten der Purin- und Pyridin-basen nur sporadisch untersucht worden<sup>1, 2)</sup>. Neue Impulse erhielt die Chemie der Metallkomplexe mit Nucleinbasen erst durch den Nachweis der biologischen Aktivität von Schwermetall-Anionen auf DNS<sup>3)</sup> und durch die Entdeckung der cancerostatischen Wirkung von *cis*-Diaminplatin(II)-Verbindungen<sup>4)</sup>. Eine Reihe von Arbeitskreisen befaßt sich in neuerer Zeit mit der Isolierung<sup>3, 5–7)</sup> und der spektroskopischen Charakterisierung

<sup>1)</sup> A. Kossel, Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. 12, 241 (1888).

<sup>2)</sup> A. F. Schütz und B. Umschweif, Biochem. Z. 268, 326 (1934).

<sup>3)</sup> G. L. Eichhorn, Inorganic Biochemistry, Vol. 2, Elsevier Publishing Co., Amsterdam 1973.

<sup>4)</sup> B. Rosenberg, L. van Camp, J. E. Trosko und V. H. Mansour, Nature (London) 222, 385 (1969).

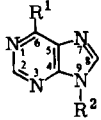
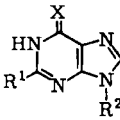
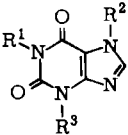
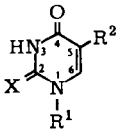
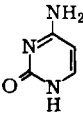
<sup>5)</sup> R. Weiss und H. Venner, Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin 13, 199 (1971).

<sup>6)</sup> M. J. Clarke und H. Taube, J. Amer. Chem. Soc. 97, 1397 (1975).

<sup>7)</sup> P. C. Kong und Th. Theophanides, Inorg. Chem. 13, 1167 (1974).

von Purin- und Pyrimidinkomplexen (IR<sup>8</sup>), RA<sup>9,10</sup>, UV<sup>11</sup>) und NMR<sup>3,12-15</sup>). Noch ist die Diskussion über das ambidente Verhalten dieser Heterocyclusen in vollem Gang, und es liegen zu wenige Röntgenstrukturen<sup>16-21</sup>) vor, um ein eindeutiges Bild über die Wechselwirkung von Übergangsmetallen mit den Bestandteilen der Nucleinsäuren zu entwerfen. Wir haben eine breit angelegte Untersuchung begonnen und dabei verschiedene „weiche“ Metalle mit Purin- und Pyrimidinbasen umgesetzt, um aus definierten Verbindungen mit Hilfe von IR- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten Koordinationstendenzen zu erkennen.

Folgende Nucleinbasen und Nucleoside wurden als Neutral- und anionische Liganden eingesetzt:

		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X
				
				
	Hypoxanthin	H	H	O
	Inosin	H	Ribose	O
	Guanin	NH <sub>2</sub>	H	O
	Guanosin	NH <sub>2</sub>	Ribose	O
	2',3'-O-Isopropylidenguanosin	NH <sub>2</sub>	2',3'-O-Isopropylidencytosin	O
	6-Mercaptopurin	H	H	S
		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	
	Purin	H	H	
	Adenin	NH <sub>2</sub>	H	
	Adenosin	NH <sub>2</sub>	Ribose	
				
				
		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X
	Xanthin	H	H	H
	Theophyllin	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
	Theobromin	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	Uracil	H	H	O
	Uridin	Ribose	H	O
	Thymin	H	CH <sub>3</sub>	O
	2-Thiouracil	H	H	S
				
				Cytosin

<sup>8</sup>) A. T. Tu und C. G. Friederich, *Biochemistry* **7**, 4367 (1968).

<sup>9</sup>) S. Mansy und R. S. Tobias, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 6874 (1974).

<sup>10</sup>) S. Mansy und R. S. Tobias, *Inorg. Chem.* **14**, 287 (1975).

<sup>11</sup>) S. Mansy, B. Rosenberg und A. J. Thomson, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 1633 (1973); R. B. Simpson, ebenda **86**, 2059 (1964).

<sup>12</sup>) P. C. Kong und Th. Theophanides, *Inorg. Chem.* **13**, 1981 (1974).

<sup>13</sup>) L. S. Kan und N. C. Li, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 4823 (1970).

<sup>14</sup>) G. Kotowycz, *Can. J. Chem.* **52**, 924 (1974).

<sup>15</sup>) J. A. Happe und M. Morales, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 2077 (1966).

<sup>16</sup>) H. J. Krentzien, M. J. Clarke und H. Taube, *Bioinorg. Chem.* **4**, 143 (1975).

<sup>17</sup>) G. W. Hunt und E. L. Amma, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 869.

<sup>18</sup>) H. I. Heitner und St. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **13**, 815 (1974).

<sup>19</sup>) E. Sletten, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **25**, 1480 (1969); E. Sletten und M. Ruud, ebenda **31**, 982 (1975).

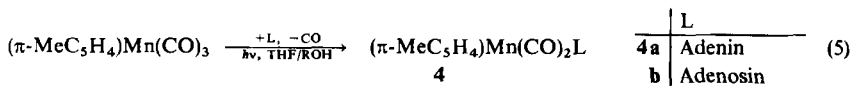
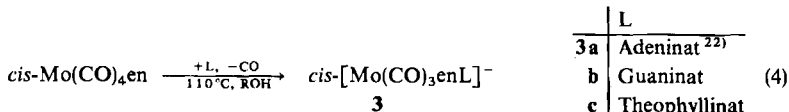
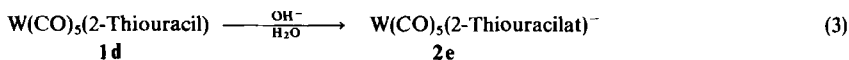
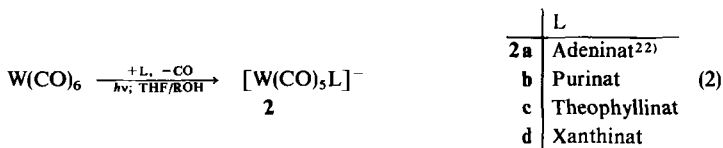
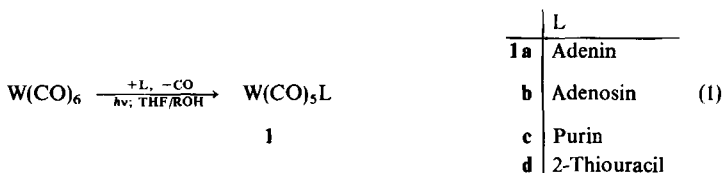
<sup>20</sup>) Th. J. Kistenmacher und D. J. Szalda, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **31**, 90 (1975).

<sup>21</sup>) D. M. L. Goodgame, I. Jeeves, F. L. Phillips und A. C. Skapski, *Biochim. Biophys. Acta* **378**, 153 (1975).

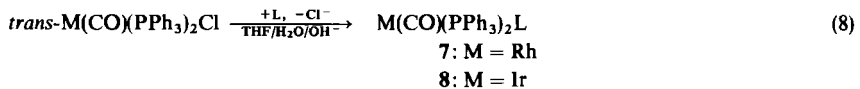
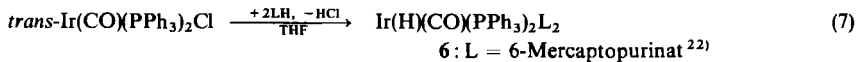
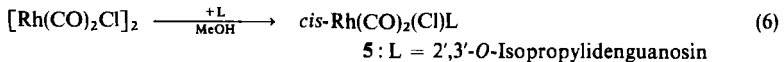
## Darstellung der Komplexe

Aus Hexacarbonylwolfram entstehen durch photochemische Substitution von CO durch Adenin, Adenosin, Purin und 2-Thiouracil die neutralen Pentacarbonylkomplexe **1a–d** (Gl. 1) sowie die Pentacarbonylwolframate **2a–d** mit den Anionen von Adenin, Purin, Theophyllin und Xanthin (Gl. 2). Ein NH-Proton in **1d** läßt sich im alkalischen Medium abspalten unter Bildung des anionischen Komplexes  $[\text{W}(\text{CO})_5(2\text{-Thiouracilat})]^-$  **2e** (Gl. 3). Durch Substitution von CO sind auch die Metallcarbonyl-Komplexe *cis*- $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{enL}]^-$  und  $(\pi\text{-MeC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$  (Gl. 4 und 5) zugänglich. Die anionischen Komplexe wurden als  $\text{AsPh}_4^+$  oder  $\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_4^+$ -Salze isoliert. Unter Spaltung der Chlorbrücken in  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  bildet sich mit „Isopropylidenguanosin“ der monomere Komplex **5**. Der Thio-Ligand 6-Mercaptopurin wird oxidativ an die „Vaska“-Verbindung  $\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$  addiert (Gl. 7), während die Anionen der Nucleinbasen Chlorid in  $\text{M}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$  ( $\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$ ) nucleophil verdrängen (Gl. 8). Die Verbindungen **8** bilden in Lösung und im festen Zustand Sauerstoffaddukte.

Die Umsetzung von Dichloro-Komplexen von Palladium(II) und Platin(II) mit den Anionen von Adenin, Guanin, Guanosin und Theophyllin führt zu den Bispurinato-Verbindungen **9** und **10** (Gl. 9, 10). Dimeres, chloroverbrücktes  $[(n\text{-Bu}_3\text{P})\text{PdCl}_2]_2$  liefert mit Adenin, Adeninat sowie mit Adenosin verschiedene mehrkernige Komplexe **11–14** (s. weiter unten).

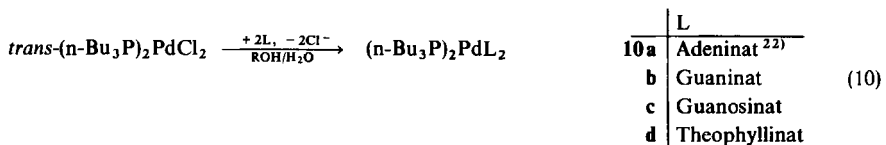
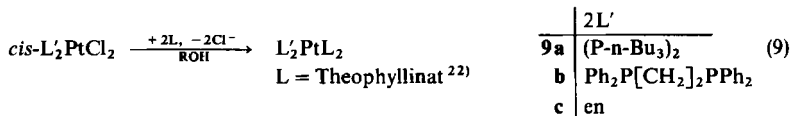


<sup>22)</sup> Anionen der Nucleinbasen = Nucleinbase minus  $\text{H}^+$ .



	L
7a, 8a	Adenin <sup>22)</sup>
b, b	Cytosinat
c, c	Guaninat
d, d	Guanosinat
e	Hypoxanthinat
f, f	Inosinat
g, g	6-Mercaptopurin <sup>23)</sup>

	L
7h, 8h	Purin
i, i	Theobrominat
j, j	Theophyllinat
k, k	2-Thiouracilat
l, l	Thyminat
m, m	Uracilat
n, n	Uridinat
o, o	Xanthinat



## Diskussion

Die ambidenten Basen können einzähnig koordinieren, Chelatringe bilden<sup>18)</sup> oder als Brückenliganden<sup>19)</sup> auftreten; aufgrund der hier gewählten Komplexen lassen sich jedoch bestimmte Koordinationsmöglichkeiten von vornherein ausschließen. Der Strukturtyp (ohne Berücksichtigung der Metall-Heterocyclen-Bindung) der Metallcarbonylverbindungen 1–8 ergibt sich eindeutig aus der Lage und Anzahl der charakteristischen ν(M)CO-Banden (Tab. 1–2).

<sup>23)</sup> 8g ist ein isomerer Hydrido-Komplex, vgl. S. 983.

Tab. 1.  $\nu(\text{M})\text{CO}$ -Banden ( $\text{cm}^{-1}$ ) der Carbonylmetallverbindungen 1–5

Verbindung	$A_1^{a)}$	E	$A_1$	Lösungsmittel
<b>1 a</b>	2072 s	1925 sst	1890 m	$\text{CHCl}_3$
<b>b</b>	2075 s	1933 sst	1890 m	$\text{CHCl}_3$
<b>c</b>	2073 s	1930 sst	1895 m	$\text{CHCl}_3$
<b>d</b>	2075 s	1940 sst	1900 m	$\text{CHCl}_3$
<b>2 a</b> <sup>b)</sup>	2060 s	1925 sst	1880 m	$\text{ÄtOH}$
<b>b</b> <sup>b)</sup>	2064 s	1932 sst	1884 m	$\text{CHCl}_3$
<b>c</b> <sup>b)</sup>	2065 s	1925 sst	1880 m	$\text{ÄtOH}$
<b>d</b> <sup>b)</sup>	2066 s	1932 sst	1883 m	$\text{ÄtOH}$
<b>e</b> <sup>b)</sup>	2065 s	1922 sst	1870 m	$\text{CHCl}_3$
<b>3 a</b> <sup>c)</sup>	1882 st	1735 sst		DMSO
<b>b</b> <sup>c)</sup>	1885 st	1733 sst		KBr
<b>c</b> <sup>d)</sup>	1884 st	1743 sst		DMSO
<b>4 a</b>	1895 st	1825 st		KBr
<b>b</b>	1910 st	1832 st		KBr
<b>5</b>	2088 st	2046 st		$\text{CHCl}_3$

a) s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, b = breit.

b) Als Na-Salz.

c) Als  $\text{AsPh}_4$ -Salz.

d) Als  $\text{NÄt}_4$ -Salz.

Tab. 2.  $\nu(\text{M})\text{CO}$ -Absorptionen ( $\text{cm}^{-1}$ ) der Carbonylmetallverbindungen 6–8 (in  $\text{CHCl}_3$ )

Verb.	$\nu(\text{M})\text{CO}$	Verb.	$\nu(\text{M})\text{CO}$	Verb.	$\nu(\text{M})\text{CO}$
<b>6</b> <sup>a)</sup>	2180 s <sup>b)</sup> , 2055	<b>7 j</b>	1987	<b>8 e</b>	1975
<b>7 a</b>	1990	<b>k</b>	1983	<b>f</b>	1974
<b>b</b>	1981	<b>l</b>	1983	<b>g</b>	2155 s <sup>b)</sup> , 2047
<b>c</b>	1976	<b>m</b>	1985	<b>h</b>	1980
<b>d</b>	1985	<b>n</b>	1975	<b>j</b>	1975
<b>f</b>	1985	<b>o</b>	1989	<b>k</b>	2055, 2034
<b>g</b>	1988	<b>8 a</b>	1978	<b>l</b>	1967
<b>h</b>	1992	<b>b</b>	1968	<b>m</b>	1971
<b>i</b>	1973	<b>c</b>	1962	<b>n</b>	1965
		<b>d</b>	1974	<b>o</b>	1977

a) In KBr.

b)  $\nu(\text{Ir}-\text{H})$ .

### Aminopurin-Komplexe

Bei Aminopurinen werden die Ring-N-Atome als Donoren bevorzugt<sup>3, 24)</sup>. So sind bei den Adeninato-Komplexen **8 a** und **10 a** die  $\nu\text{NH}_2$ -Banden in verdünnter  $\text{CHCl}_3$ -Lösung gegenüber freiem 9-Methyladenin nicht verschoben (Tab. 3). In konzentrierten Lösungen ist die Verschiebung nach kleineren Wellenzahlen und das Auftreten mehrerer  $\nu\text{NH}_2$ -Absorptionen auf intermolekulare Wasserstoff-Brückenbindungen<sup>25)</sup> und nicht

<sup>24)</sup> Vgl. z. B. M. Sundaralingam und J. A. Carrabine, J. Mol. Biol. **61**, 304 (1971).

<sup>25)</sup> Y. Kyogoku, R. C. Lord und A. Rich, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 496 (1967).

auf eine Koordination über die Aminogruppe zurückzuführen. Eine konzentrationsabhängige Assoziation von **8a** in  $\text{CHCl}_3$  läßt sich auch durch osmometrische Mol-Massebestimmung nachweisen (Tab. 6).

Tab. 3.  $\nu\text{NH}_2$ -Banden ( $\text{cm}^{-1}$ ) von **8a**, **10a** und 9-Methyladenin

	<0.01 M	>0.01 M
<b>8a</b>	3520, 3410	3490, 3410, 3347
<b>10a</b>	3518, 3410	3483, 3410, 3345, 3250, 3205
9-Methyladenin <sup>25)</sup>	3527, 3416	3485, 3312, 3250, 3200, 2884, 2800

### Komplexe mit Anionen von Oxopurinen

Bei Oxopurinato-Komplexen können im Doppelbindungsbereich des IR-Spektrums zwei Phänomene beobachtet werden: In den Spektren der komplexgebundenen Purinbasen-Anionen Guaninat, Hypoxanthinat und Xanthinat zeigt sich eine charakteristische

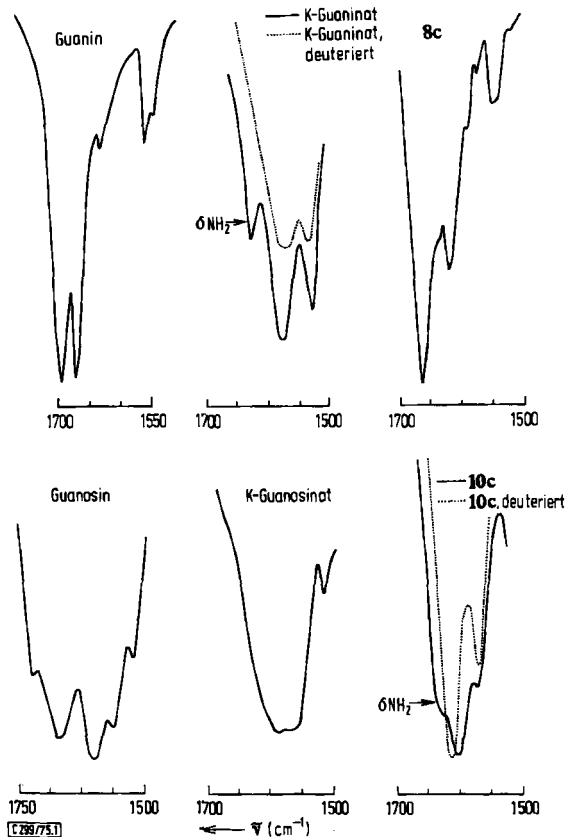


Abb. IR-Spektren von Guanin, K-Guaninat, Guanosin, K-Guanosin, **8c** und **10c** im Doppelbindungsbereich (in KBr)

Tab. 4. Charakteristische IR-Absorptionen ( $\text{cm}^{-1}$ ) der freien und komplexgebundenen Liganden

Verbindung		
Adenin	3295 m, 3115 m ( $\nu\text{NH}_2$ ) <sup>a, b</sup> ; [3000 – 2500] m ( $\nu\text{NH}$ ) <sup>a, b</sup> ; 1670 st ( $\delta\text{NH}_2$ ) <sup>b</sup> ; 1602 st	KBr
9-Äthyladenin	3527, 3416 ( $\nu\text{NH}_2$ ) <sup>b</sup> ; 1629 ( $\delta\text{NH}_2$ ) <sup>b</sup> ; 1586 ( $\nu\text{Ring}$ ) <sup>c</sup>	$\text{CHCl}_3$
K-Adenin	3435 st, 3350 st ( $\nu\text{NH}_2$ ) <sup>A</sup> ; 1637 st ( $\delta\text{NH}_2$ ) <sup>A</sup> ; 1610 m ( $\nu\text{Ring}$ )	KBr
1a	3450 s, 3330 m, 3180 m, 3140 m ( $\nu\text{NH}_2$ ); [3000 – 2700] s ( $\nu\text{NH}$ ); 1660 sh, 1648 st ( $\delta\text{NH}_2$ ); 1610 m ( $\nu\text{Ring}$ )	KBr
2a <sup>B</sup> )	3515 s, 3445 s, 3410 s ( $\nu\text{NH}_2$ ); 1640 st ( $\delta\text{NH}_2$ )	$\text{CHCl}_3$
3a	3450 m, 3380 m ( $\nu\text{NH}_2$ ); 1640 sh ( $\delta\text{NH}_2$ ); 1620 st ( $\nu\text{Ring}$ )	KBr
4a	3480 sh, 3420 s, 3280 s, 3245 m ( $\nu\text{NH}_2$ ); 1637 m ( $\delta\text{NH}_2$ ); 1615 m ( $\nu\text{Ring}$ )	KBr
7a	3520 sh, 3480 sh, 3410 m, 3330 sh, 3110 s ( $\nu\text{NH}_2$ ); 1625 b, st ( $\delta\text{NH}_2$ + $\nu\text{Ring}$ )	KBr
8a	3465 m, 3390 s, 3280 m, 3230 s, 3110 s ( $\nu\text{NH}_2$ ); 1633 st ( $\delta\text{NH}_2$ ); 1620 sh, 1588 st ( $\nu\text{Ring}$ )	KBr
10a	3515 sh, 3468 s, 3410 s ( $\nu\text{NH}_2$ ); 1623 b, st ( $\delta\text{NH}_2$ )	$\text{CHCl}_3$
11	3510 b, m, 3450 b, m, 3320 b, m, 3150 b, m ( $\nu\text{NH}_2$ ); 1624 st ( $\delta\text{NH}_2$ ); 1590 m ( $\nu\text{Ring}$ )	KBr
12	3520 s, 3410 s ( $\nu\text{NH}_2$ ); 1622 st ( $\delta\text{NH}_2$ ); 1590 m ( $\nu\text{Ring}$ )	$\text{CHCl}_3$
13	3490 m, 3420 m, 3300 m, 3130 m ( $\nu\text{NH}_2$ ); 1655 sh; 1638 st ( $\delta\text{NH}_2$ ) <sup>A</sup> ; 1588 st ( $\nu\text{Ring}$ ); 1548 m	KBr
Adenosin	3518 s, 3490 sh, 3410 s ( $\nu\text{NH}_2$ ); 1620 st ( $\delta\text{NH}_2$ ); 1585 m ( $\nu\text{Ring}$ ); 1555 m	$\text{CHCl}_3$
Adenosin <sup>C</sup> )	3475 s, 3393 s, 3300 m, 3243 s, 3163 s ( $\nu\text{NH}_2$ ); 1632 st ( $\delta\text{NH}_2$ ); 1585 st ( $\nu\text{Ring}$ ); 1564 m	KBr
1b	3470 m, 3305 m, 3248 s, 3197 s ( $\nu\text{NH}_2$ ); 1635 st ( $\delta\text{NH}_2$ ); 1585 st ( $\nu\text{Ring}$ ); 1568 m	$\text{CHCl}_3$
4b	3475 sh, 3325 m, 3170 m ( $\nu\text{NH}_2$ ); 1637 st ( $\delta\text{NH}_2$ ); 1596 st ( $\nu\text{Ring}$ ); 1560 m	KBr
14	3523 s, 3410 s ( $\nu\text{NH}_2$ ); 1640 sh; 1630 st; 1596 m ( $\nu\text{Ring}$ ); 1563 m	$\text{CHCl}_3$
Cytosin	3315 b, m, 3130 m ( $\nu\text{NH}_2$ ); 1625 st ( $\delta\text{NH}_2$ ); 1587 st ( $\nu\text{Ring}$ ); 1550 m	KBr
1-Me-Cytosin	3330 b, m, 3160 b, m ( $\nu\text{NH}_2$ ) <sup>d</sup> ; 1665 st ( $\delta\text{NH}_2$ ) <sup>d</sup> ; 1602 st ( $\nu\text{Ring}$ ) <sup>e</sup> ; 1572 m	KBr
K-Cytosinat	3530 ( $\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$ ); 3415 ( $\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$ ) <sup>f</sup> ; 1625 ( $\delta\text{NH}_2$ + $\nu\text{Ring}$ ) <sup>f</sup>	$\text{CCl}_4$
7b	3420 b, st, 3160 b, st, 1640 st ( $\nu\text{NH}_2$ ); 1577 m	KBr
8b	3400 st; 3330 st; 3200 sh; 3120 sh; 1635 st ( $\delta\text{NH}_2$ ); 1578 m	KBr
	3385 b, st; 3260 sh; 3200 sh; 1640 ( $\delta\text{NH}_2$ ); 1588 m	KBr
	3385 m ( $\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$ ) <sup>g</sup> ; 3170 m ( $\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$ ) <sup>g</sup> ; 2795, 2690 b, m ( $\nu\text{NH}$ ) <sup>h</sup> ; 1660 b, st ( $\nu\text{>CO}$ ) <sup>h</sup>	KBr
	3510, 3408 ( $\nu\text{NH}_2$ ) <sup>h</sup>	$\text{CHCl}_3$
	3420 m, 3400 sh, 3310 m, 3180 m ( $\nu\text{NH}_2$ ) <sup>A</sup> ; 1630 m ( $\delta\text{NH}_2$ ) <sup>A</sup> ; 1592 st; 1549 st	KBr
	3455 b, m, 3310 b, m; 3200 b, m; 3130 b, m; 1645 sh; 1630 st ( $\nu\text{CO}$ ); 1590 st; 1550 st; 1545 st	KBr
	(bzw. 1565 m; 1535 sh)	
	3452 s, 3412 s, 3300 bs ( $\nu\text{NH}_2$ ); 1660 sh; 1626 b, st ( $\nu\text{CO}$ ); 1615 b, st	$\text{CHCl}_3$
	3470 b, m, 3385 b, m, 3310 b, m, 3190 b, m, 3140 b, m ( $\nu\text{NH}_2$ ); 1648 sh; 1650 sh; 1625 st ( $\nu\text{CO}$ ); 1595 st;	KBr
	1570 m, 1558 m	
	3480 s, 3416 s, 3315 b, s ( $\nu\text{NH}_2$ ); 1685 sh; 1660 sh; 1635 sh; 1616 st	$\text{CHCl}_3$

Tab. 4 (Fortsetzung)

Verbindung		
Guanin	3320 m ( $\nu_{as}NH_2$ ) <sup>b</sup> ; 3110 m ( $\nu_sNH_2$ ) <sup>b</sup> ; 2900, 2690 m ( $\nu NH$ ) <sup>b</sup> ; 1690 st ( $\nu >CO$ ) <sup>b</sup> ; 1670 st ( $\delta NH_2$ ) <sup>b</sup> ; 1635 m; 1560 m	KBr
K-Guaninat	3470 m, 3438 m, 3348 m, 3300 m ( $\nu NH_2$ ) <sup>A</sup> ; 1624 m ( $\delta NH_2$ ) <sup>A</sup> ; 1573 st, 1527 st	KBr
7c	3420 sh, 3290 m, 3130 m ( $\nu NH_2$ ); 1660 st ( $\nu >CO$ ); 1635 sh ( $\delta NH_2$ ); 1610 m; 1542 m	KBr
8c	3440 sh, 3280 m, 3135 m ( $\nu NH_2$ ); 1663 st ( $\nu >CO$ ); 1635 sh ( $\delta NH_2$ ); 1615 m, 1545 m	KBr
10b	1663 st ( $\nu >CO$ ); 1650 sh ( $\delta NH_2$ ); 1616 m	CHCl <sub>3</sub>
Guanosin	3460 m, 3310 m, 3160 m ( $\nu NH_2$ ); 1685 st ( $\nu >CO$ ); 1625 st ( $\delta NH_2$ ); 1600 m; 1550 s; 1525 m	KBr
2',3',5'-Tri-O-acetyl-guanosin	1630 st ( $\delta NH_2$ ) <sup>d</sup> ; 1602 m	KBr
3510, 3408 ( $\nu NH_2$ ) <sup>b</sup>		CHCl <sub>3</sub>
K-Guanosinat	3440 b, m, 3345 b, m, 3100 b, m ( $\nu NH_2, \nu OH$ ) <sup>A</sup> ; 1630 sh; 1587 b, st ( $\nu Ring$ ) <sup>b</sup> ; 1565 b, st	KBr
7d	[3600 - 3000] b, m <sup>b</sup> ( $\nu OH, \nu NH_2$ ); 1620 bs; 1585 s	KBr
8d	[3600 - 3000] b, m <sup>b</sup> ( $\nu OH, \nu NH_2$ ); 1635 sh; 1623 st; 1585 st	CHCl <sub>3</sub>
10c	[3600 - 3000] b, m <sup>b</sup> ( $\nu OH, \nu NH_2$ ); 1636 sh; 1620 b, st; 1585 st; 1565 st	KBr
2',3'-O-Isopropyliden-guanosin	[3600 - 3000] b, m <sup>b</sup> ( $\nu OH, \nu NH_2$ ); 1623 b, st	CHCl <sub>3</sub>
5	3390 b, m, 3310 b, m, 3190 b, m, 3120 b, m ( $\nu NH_2, \nu OH$ ) <sup>A</sup> ; 1630 sh ( $\delta NH_2$ ) <sup>A</sup> ; 1600 st; 1570 m	Hostafflon
Hypoxanthin	3440 s, 3400 s, 3300 b, m, 3165 b, m, 2730 b, m ( $\nu NH_2, \nu NH, \nu OH$ ) <sup>A</sup> ; 1726 b, st; 1692 st ( $\nu >CO$ ) <sup>d</sup> ; 1634 st	KBr
K-Hypoxanthinat	3420 b, sh, 3330 b, m, 3210 b, m, 3130 b, m, 2750 b, sh ( $\nu NH_2, \nu NH, \nu OH$ ) <sup>A</sup> ; 1690 b, st ( $\nu >CO$ ); 1630 b, st	KBr
8e	( $\delta NH_2$ ) <sup>A</sup> ; 1590 st	KBr
Inosin	3255 s; 3130 m; 3050 m; [3000 - 2500] <sup>E</sup> b, st ( $\nu NH$ ); 1668 st ( $\nu >CO$ ) <sup>b</sup> ; 1579 m	KBr
K-Inosinat	3050 m; [3000 - 2800] <sup>b</sup> b, m; 1670 m <sup>F</sup> ; 1595 st	KBr
7f	[3000 - 2800] <sup>s</sup> b; 1670 st ( $\nu >CO$ ); 1620 sh; 1583 m	KBr
8f	3545 s; 3380 sh; 3310 m; 3140 m; 3115 m; 1702 st, 1690 st ( $\nu >CO$ ) <sup>m</sup> ; 1592 m	KBr
6-Mercaptopurin · H <sub>2</sub> O	3130 b, m; 1613 st ( $\nu Ring$ ) <sup>m</sup> ; 1596 st	KBr
6-Mercapto-7-methylpurin	3370 b, m; 3230 b, m; 1620 st ( $\nu Ring$ )	KBr
	3200 b, m; 1623 b, st ( $\nu Ring$ )	CHCl <sub>3</sub>
	[3450 - 3150] <sup>D</sup> b, m; 1630 b, st ( $\nu Ring$ )	KBr
	3250 b, m; 1630 b, st ( $\nu Ring$ )	CHCl <sub>3</sub>
	3430 m ( $\nu OH$ ) <sup>A</sup> ; 3095 m, 3050 s ( $\nu CH$ ) <sup>A</sup> ; [3000 - 2600] m <sup>E</sup> ( $\nu NH$ ) <sup>A, D</sup> ; 1613 st; 1575 m; 1529 m	KBr
	3365 ( $\nu NH$ ) <sup>D</sup>	CHCl <sub>3</sub>



Tab. 4 (Fortsetzung)

Verbindung		
K-6-Mercapto- purinat	[3230 m – 2800 m] <sup>E)</sup> (νCH, νNH); 1590 sh; 1583 st; 1548 m; 1537 m	KBr
6	[3000 – 2500] <sup>B)</sup> b, m; 1630 sh; 1613 st; 1585 s; 1550 sh; 1539 m	KBr
7g	[3000 – 2500] s; 1635 sh; 1600 st; 1545 sh	KBr
8g	3350 bs (νNH); 1640 sh; 1610 b, st 1602 st; 1548 m	CHCl <sub>3</sub> KBr
Purin	[3100 – 3000] m (νCH) <sup>B)</sup> ; [3000 – 2500] m <sup>E)</sup> (νNH) <sup>B)</sup> ; 1618 st, 1570 m (νRing) <sup>B)</sup>	KBr
K-Purinat	3088 s, 3050 s (νCH) <sup>B)</sup> ; 1595 s, 1552 m (νRing) <sup>B)</sup>	KBr
1c	[3150 – 2500] m (νCH, νNH); 1620 st, 1610 st, 1587 st (νRing)	KBr
7h	1587 st, 1548 m (νRing)	KBr
8h	1587 st, 1550 s (νRing)	KBr
1,3,7,9-Tetramethyl- xanthinumpchlorat	3090 m (νC <sup>8</sup> -H) <sup>B)</sup> ; 1718 st, 1670 st (νCH); 1631 sh; 1610 sh; 1583 m; 1545 m	KBr
15	1710 st, 1668 (ν>CO); 1635 sh; 1540 st	KBr
Theobromin	3150 m; 3105 m; 3025 m (νNH) <sup>B)</sup> ; 2820 m (νNH); 1685 b, st, 1665 sh (ν>CO) <sup>B)</sup>	KBr
Na-Theobrominat	3640 m; 3085 s; 1620 b, st	KBr
7i	1632 st; 1615 st 1635 st; 1622 st	KBr CHCl <sub>3</sub>
Theophyllin	3120 m, 2905 s, 2840 s, 2710 s, 2670 s (νNH <sup>a)</sup> , νCH); 1715 st, 1665 st (ν>CO) <sup>B)</sup>	KBr
Na-Theophyllin- limat · H <sub>2</sub> O	3400 m, 3220 m (νOH); 1680 st, 1663 st, 1630 st (ν>CO)	KBr
2c	1690 st, 1680 sh, 1638 st (ν>CO)	KBr
3c	3355 s; 3310 m; 3280 s; 3170 s; [3000 – 2850] s <sup>E)</sup> ; 1670 sh; 1625 sh; 1610 st 1681 st, 1634 st (ν>CO)	KBr
7j	1682 st, 1632 st (ν>CO)	DMSO
8j	1682 st, 1632 st (ν>CO)	KBr
9a	1695 st, 1640 st (ν>CO)	KBr
9b	1693 st, 1638 st (ν>CO)	KBr
9c	3235 s; 3170 m; 3070 s; 1700 st, 1635 b, st (ν>CO)	KBr
10d	1700 st, 1656 st (ν>CO)	KBr

Tab. 4 (Fortsetzung)

Verbindung		
2-Thiouracil	3190s, 3130m, 3080m, 3045m, 2920m (vCH, vNH) <sup>o</sup> ; 1705st, 1681st (v>CO) <sup>o</sup> ; 1625m; 1561b, st	KBr CHCl <sub>3</sub>
K-2-Thiouracilat	3404, 3385sh (vNH) <sup>o</sup>	KBr
1d	3150s; 3060s; 2980m; 2920s; 1675st (v>CO); 1630b, st; 1544m; 1515st	KBr
2c	3320m, 3130m, 3050m, 2910s (vNH); 1680st (v>CO); 1618m; 1548st	KBr
7k	1690sh; 1661m (v>CO); 1647m; 1631st; 1540m	CHCl <sub>3</sub>
	3383s (vNH); 1692sh; 1660st (v>CO); 1634m	KBr
	1680sh; 1660sh (v>CO); 1635st; 1612st; 1599sh; 1585sh; 1572sh	CHCl <sub>3</sub>
8k	3380s (vNH); 1683m, 1659m (v>CO); 1638; 1607st	KBr
	1675m (v>CO); 1585st	CHCl <sub>3</sub>
	3370s; 1676m, 1657m (v>CO); 1601st	KBr
Thymin	3200m, 3060m (vNH) <sup>o</sup> ; 2810m; 1730st, 1675st (v>CO) <sup>d</sup>	CHCl <sub>3</sub>
	3431, 3395 (vNH) <sup>o</sup>	KBr
K-Thyminat	3235s; 3110s; 1645sh; 1631st; 1620st	KBr
7l	1660sh; 1635b, st; 1575st	KBr
	3430s, 3400s (vNH); 1650m (v>CO); 1625st	CHCl <sub>3</sub>
8l	3410b, s; 1668m (v>CO); 1640st; 1580m	KBr
	3443s, 3400s (vNH); 1656sh; 1633st; 1580m	CHCl <sub>3</sub>
Uracil	3125sh; 3160sh, 3110m (vNH) <sup>o</sup> ; [3000 - 2800]m (vNH) <sup>o</sup> ; 1732b, st, 1712b, st (v>C <sup>2</sup> O) <sup>o</sup> ;	KBr
	1665b, st, 1639b, st (vC <sup>4</sup> O + vC <sup>5</sup> O) <sup>o</sup>	
	3432 (vNH) <sup>o</sup> ; 3394 (vNH) <sup>e, o</sup>	CHCl <sub>3</sub>
K-Uracilat	3090m, 2940m, 2780s (vNH) <sup>A</sup> ; 1630b, st; 1546m	KBr
7m	3435s; 3200m; 2780s; 1658st; 1635st; 1615sh; 1565st	KBr
	3545s, 3400m (vNH); 1669st (v>CO); 1633st; 1570s - m	CHCl <sub>3</sub>
8m	3410b, m; 1670st; 1640st; 1582m; 1569sh	KBr
	3435sh, 3400m (vNH); 1664st (v>CO); 1642st; 1603sh; 1585sh	CHCl <sub>3</sub>
Uridin	3350m; 3110s; 2965s; 2915s; 2800s; 1697st, 1680st, 1665st (v>CO) <sup>o</sup>	KBr
2',3',5'-Tri-O-acetyl- uridin	3489 (vNH) <sup>b</sup>	CHCl <sub>3</sub>

Tab. 4 (Fortsetzung)

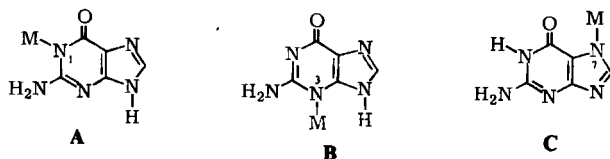
Verbindung		
K-Uridinat	[3500 – 3000] b, m <sup>2)</sup> (vOH); 1634 b, st, 1513 b, st (v>CO)	KBr
7n	3400 b, m; 1636 st, 1555 st, 1545 st (v>CO) 3330 b, m; 1637 st, 1556 st, 1546 sh (v>CO)	KBr CHCl <sub>3</sub>
8n	3400 b, m; 1638 st, 1559 st, 1550 sh (v>CO) 3350 bs; 1640 st, 1565 st, 1547 m (v>CO)	KBr CHCl <sub>3</sub>
Xanthin	[3200 – 2700] <sup>2)</sup> b, m (vNH); 1700 st, 1660 sh (v>CO); 1569 m	KBr
K-Xanthinat	3140 m; 2980 s; 2800 s; 1686 sh; 1640 st; 1615 st; 1585 st	KBr
2d	3200 s; 3050 s; 2860; 1690 b, st (v>CO); 1650 sh; 1610 st; 1550 m	KBr
7o	3140 s; 2850; 1695 sh; 1680 st; 1650 st; 1550 m	KBr
8o	3410 s (vNH); 1695 sh, 1683 st (v>CO); 1545 s 3140 s; 2850 s; 1700 sh; 1680 st; 1650 sh; 1550 m 3408 s; 1700 sh; 1686 st (v>CO); 1665 sh; 1565 s	CHCl <sub>3</sub> KBr CHCl <sub>3</sub>

<sup>A)</sup> Durch Deutrieren der =NH- bzw. NH<sub>2</sub>- oder OH-Gruppe zugeordnet. — <sup>B)</sup> Als Na-Salz. — <sup>C)</sup> 2',3'-Isopropyliden-5'-O-trityl-adenosin. — <sup>D)</sup> Wenig strukturiert. — <sup>E)</sup> Mehrere Banden. — <sup>F)</sup> Bande vermutlich auf Hydrolyse des K-Salzes zurückzuführen. — <sup>G)</sup> Durch Bromierung von C-8 zugeordnet.

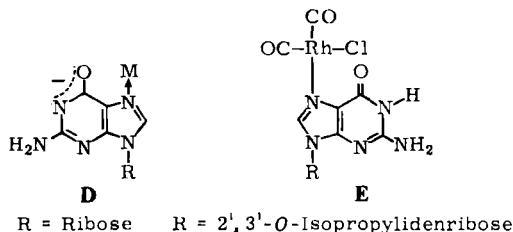
<sup>a)</sup> J. P. Le Rolland und R. Freymann, C. R. Acad. Sci., Ser. C 276, 727 (1973). — <sup>b)</sup> A. Lautié und A. Novak, J. Chim. Phys. 71, 415 (1974). — <sup>c)</sup> s. Lit. 25). — <sup>d)</sup> C. L. Angell, J. Chem. Soc. 1961, 504. — <sup>e)</sup> T. Shimanouchi, M. Tsuboi und Y. Kiyogoku, Adv. Chem. Phys. 7, 435 (1964). — <sup>f)</sup> E. Küchler und J. Derkosch, Z. Naturforsch., Teil B 21, 209 (1966). — <sup>g)</sup> H. Susi, J. S. Ard und J. M. Purcell, Spectrochim. Acta, Part A 29, 725 (1973). — <sup>h)</sup> J. Pittha, R. N. Jones und P. Pithova, Can. J. Chem. 44, 1045 (1966). — <sup>i)</sup> J. P. Le Rolland und R. Freymann, C. R. Acad. Sci., Ser. C 276, 827 (1973). — <sup>j)</sup> G. P. Zhizhina und E. F. Oleinik, Russ. Chem. Rev. 41, 258 (1972). — <sup>k)</sup> s. Lit. 26). — <sup>l)</sup> D. J. Brown und S. F. Mason, J. Chem. Soc. 1957, 682. — <sup>m)</sup> A. Psoda und D. Shugar, Biochim. Biophys. Acta 247, 507 (1971). — <sup>n)</sup> A. Lautié und A. Novak, J. Chim. Phys. 65, 1359 (1968). — <sup>o)</sup> A. Lautié und A. Novak, C. R. Acad. Sci., Ser. B 273, 908 (1971). — <sup>p)</sup> D. Cook und Z. R. Regnier, Can. J. Chem. 45, 2899 (1967). — <sup>q)</sup> A. T. Th und J. A. Reinos, Biochemistry 5, 3375 (1966). — <sup>r)</sup> G. V. Kazakova, Zh. Obshch. Khim. 38, 1601 (1968) [C. A. 69, 81952 m (1968)]. — <sup>s)</sup> J. Pittha und S. Vasičkova, Collect. Czech. Chem. Commun. 30, 1792 (1965). — <sup>t)</sup> H. Susi und J. S. Ard, Spectrochim. Acta, Part A 27, 1549 (1971). — <sup>u)</sup> R. C. Lord und G. J. Thomas jr., Spectrochim. Acta, Part A 23, 2551 (1967).

$\nu_{>C=O}$ -Bande, während man für die koordinierten Nucleosid-Anionen Guanosinat und Inosinat keine charakteristische Ketobande oberhalb der Lage der Ringschwingungen<sup>26)</sup> findet (Tab. 4). Diese Beobachtungen sollen am Beispiel des Guanins und Guanosins (Abb.) näher interpretiert werden.

Da die Ketobande im koordinierten Guaninat bei höheren Wellenzahlen als im freien Anion auftritt, kann hier eine Koordination über den Sauerstoff ausgeschlossen werden. Nicht entscheiden läßt sich aus dem IR-Spektrum, welches Ring-N-Atom koordiniert ist. Die C<sup>6</sup>-O-Gruppe kann sowohl durch Bindung über N<sup>1</sup> oder N<sup>3</sup> als auch durch Koordination über N<sup>7</sup> – unter Protonenwanderung von N<sup>9</sup> nach N<sup>1</sup> – einen (im Vergleich zum freien Anion) höheren Doppelbindungscharakter erhalten (Strukturen A–C):



Im komplexgebundenen Guanosinat liegt eine Bindung über N<sup>1</sup> nicht vor, da in diesem Fall eine charakteristische Ketobande auftreten sollte. Die Bande bei  $1630\text{ cm}^{-1}$  in **10c** ist der  $\delta\text{NH}_2$ -Schwingung zuzuordnen. Die Koordination über N<sup>7</sup> erklärt die „Aufrichtung“ der C<sup>6</sup>-O-Doppelbindung im koordinierten Guanosinat (**D**).



Aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **5** läßt sich entnehmen, daß neutrales Isopropylidenguanosin über N<sup>7</sup> an das Rhodiumatom gebunden ist (**E**). Die chemische Verschiebung für 8-H übertrifft die Tieffeldverschiebung des NH<sub>2</sub>-Signals (Tab. 5). Die größere Verschiebung für N<sup>1</sup>-H ist auf die durch Koordination erhöhte Acidität des Liganden zurückzuführen. Eine Rh–O-Koordination kann aufgrund der hohen Lage der Ketobande (Tab. 4) ausgeschlossen werden.

Theophyllinat ist in einem Kobalt(III)-Komplex über N<sup>7</sup> gebunden<sup>20)</sup>. Eine Koordination über die Imidazol-N-Atome ist auch in **7j**, **8j**, **9a–c** und **10d** anzunehmen. Eine Metall-Sauerstoff-Bindung würde die Kopplung zwischen den Ketogruppen im Theophyllinat verhindern<sup>27)</sup>; diese Entkopplung ist jedoch im IR-Spektrum (Tab. 4) nicht festzustellen.

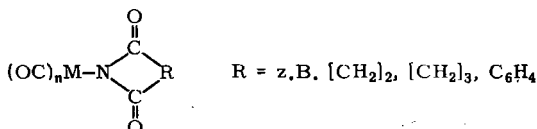
<sup>26)</sup> H. T. Miles, F. B. Howard und J. Frazier, *Science* **142**, 1458 (1963).

<sup>27)</sup> E. Schier, Dissertation, Univ. München 1972; W. Beck und E. Schier, *Z. Naturforsch., Teil B* **25**, 221 (1970).

### Komplexe mit Anionen von Oxypyrimidinen

Das Auftreten einer intensiven Absorption bei 1630 bzw. 1625  $\text{cm}^{-1}$  in **7b** und **8b**, die vermutlich  $\nu\text{C}=\text{O}$ -Charakter besitzt, läßt für Cytosinat auf Koordination über die Ring-N-Atome schließen (Tab. 4). Eine solche Bindung ist auch für koordiniertes Thyminat und Uracilat in **7l**, **8l**, **7m** und **8m** anzunehmen, da diese die Ketobanden im Vergleich zu den freien Kaliumsalzen bei größeren Wellenzahlen zeigen (Tab. 4). Die wechselnde Intensität der Absorption bei ca. 1550  $\text{cm}^{-1}$  in den Pyrimidinato-Komplexen kann eine Isomerie zwischen  $\text{N}^1-\text{M}$  und  $\text{N}^3-\text{M}$  andeuten.

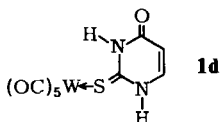
In den IR-Spektren der Komplexe **7n** und **8n** ordnen wir die Absorptionen bei 1640 bis 1545  $\text{cm}^{-1}$  (Tab. 4) den  $\text{C}^2-\text{O}$ - und  $\text{C}^4-\text{O}$ -Schwingungen des koordinierten Uridinats zu. Diese Zuordnung wird gestützt durch den Vergleich mit zahlreichen Carbonyl-Komplexen von cyclischen Imiden <sup>27)</sup>:



Wie in diesen Imido-Komplexen wird für **7n** und **8n** eine – im Vergleich zum freien Anion – kleinere Frequenzdifferenz der beiden Ketoabsorptionen festgestellt (Tab. 4). Diese Befunde deuten somit auf Koordination von Uridinat über  $\text{N}^3$  hin. Auch in Methylquecksilber-Uridinat-Verbindungen liegt nach Ra-Differenz-spektroskopischen Untersuchungen von Tobias et al. <sup>28)</sup> eine  $\text{N}^3$ -Metall-Bindung vor.

### Thio-Komplexe

2-Thiouracil kann einzähnig über das Schwefelatom koordinieren. So wird in **1d** wegen der Ähnlichkeit der Ligandenschwingungen mit  $(2\text{-Thiouracil})_2\text{CuCl}$  eine Metall-Schwefelbindung angenommen. In letzterem Komplex ist die  $\text{Cu}-\text{S}$ -Bindung röntgenographisch gesichert <sup>17)</sup>.



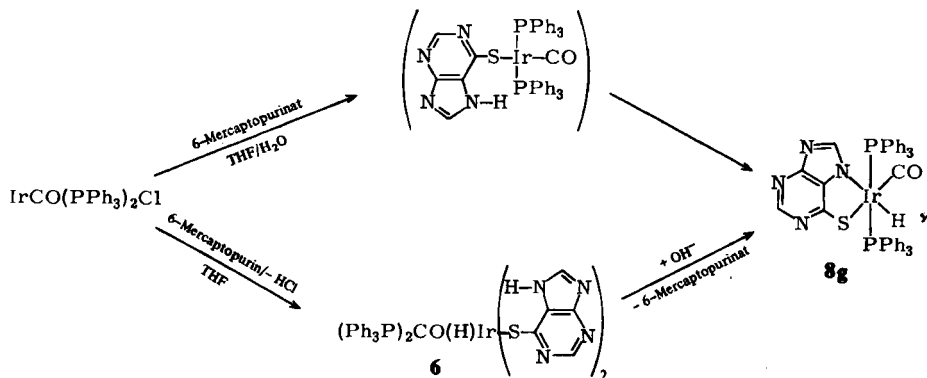
Auch in **7k** erfolgt die Bindung von 2-Thiouracilat an das Rhodium über Schwefel, da die  $\nu\text{NH}$ - und  $\nu\text{C}=\text{O}$ -Banden im IR-Spektrum auftreten (Tab. 4). Neutrales 2-Thiouracil addiert sich oxidativ an  $\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ ; das Addukt konnte nur IR-spektroskopisch nachgewiesen werden; es zeigt wie andere Thioiridium(III)-Komplexe des Typs  $\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{SR})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  <sup>29)</sup> die  $\nu\text{Ir}-\text{H}$ - (2180  $\text{cm}^{-1}$ ) und die  $\nu(\text{Ir})\text{CO}$ -Bande (2040  $\text{cm}^{-1}$ ) bei ähnlichen Wellenzahlen.

6-Mercaptopurinat tritt in **7g** (Gl. 8) als monoanionischer einzähniger Ligand auf. Die Umsetzung von  $\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$  mit dem Monokaliumsalz des 6-Mercaptopurins führt dagegen zum isomeren Hydrido-Komplex **8g**, der das Dianion des 6-Mercapto-

<sup>28)</sup> S. Mansy, Th. E. Wood, J. C. Sprowles und R. S. Tobias, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 1762 (1974).

<sup>29)</sup> T. Gaines und D. M. Roundhill, Inorg. Chem. **13**, 2521 (1974).

purins enthält. Wir nehmen an, daß dabei zunächst Chlorid durch 6-Mercaptopurinat substituiert wird und anschließend Wasserstoffwanderung vom Stickstoff zum Metall erfolgt (intramolekulare oxidative Addition). **8g** ist auch aus **6** durch Behandeln mit Kaliumhydroxid zugänglich.

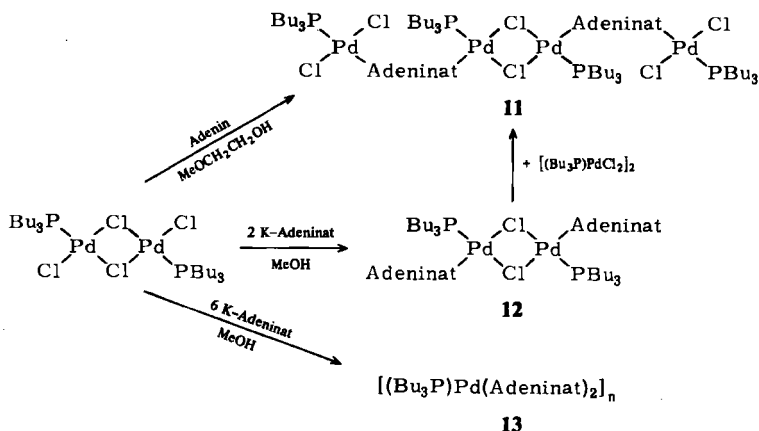


Das bei der Reaktion von  $\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$  mit 6-Mercaptopurin auftretende  $\text{HCl}$  (Gl. 7) addiert sich an die „Vaska“-Verbindung unter Bildung von  $\text{Ir}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ .

Die Chelatstruktur von **8g** ergibt sich aus der Mol.-Massebestimmung und der hohen Lage der  $\nu(\text{Ir})\text{CO}$ -Bande bei  $2047\text{ cm}^{-1}$ , die charakteristisch für die Koordinationszahl 6 am Iridium ist (Tab. 2); eine  $\text{N-H}$ -Bande wird in **8g** nicht beobachtet. Ein  $\text{N}^7-\text{C}^5-\text{C}^6-\text{S}$ -Chelatring wurde mit Palladium(II) röntgenographisch nachgewiesen<sup>18)</sup>. Für **8g** sind verschiedene geometrische Isomere möglich.

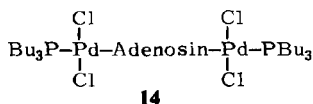
#### Adeninat-verbrückte Palladium(II)-Komplexe

Bei der Umsetzung von  $[\text{Bu}_3\text{PPdCl}_2]_2$  mit Adeninat oder Adenin werden verschiedene Komplexe **11** – **13** erhalten. Mit überschüssigem Kaliumadeninat entsteht **13**, das vermutlich dimer gebaut ist, während sich **12** mit einem Verhältnis Adeninat/ $\text{Pd}^{2+} = 1:1$  bildet. Neutrales Adenin reagiert zu **11** unter Abspaltung von  $\text{HCl}$ , das als Adenin-hydrochlorid gebunden wird.



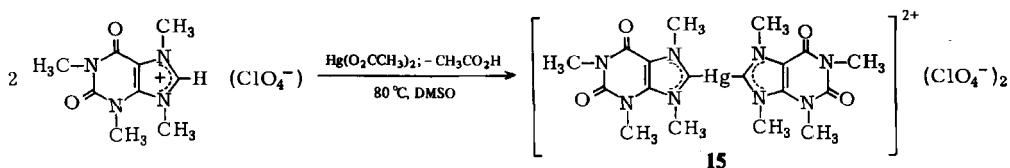
Die vorgeschlagenen Strukturen für **11** und **12** ergeben sich aus der Reaktion von **12** mit  $[n\text{-Bu}_3\text{PPdCl}_2]_2$  zu **11**, wobei die endständigen Adenin-Liganden in Adenin-Brücken übergeführt werden. Die chemischen Verschiebungen der Adenin-Protonen in **12** stimmen mit denen der monomeren Komplexe **2a** und **10a** überein (Tab. 5).

In **11** sind die Adenin-Protonensignale im Vergleich zu **12** nach tieferem Feld verschoben (Tab. 5). Solche Tieffeldverschiebungen wurden auch bei anderen aminopurinverbrückten Komplexen von Platin(II) beobachtet<sup>12)</sup>. Die Reaktion von Adenosin mit  $[n\text{-Bu}_3\text{PPdCl}_2]_2$  führt zum Komplex **14** mit Nucleosidbrücke. Die vermuteten Koordinationsstellen sind  $\text{N}^7$  und  $\text{N}^1$ , da dadurch günstige intramolekulare Wasserstoffbrücken zu den Chlorliganden gebildet werden können. Auch in **14** sind die 2-H-, 8-H- und  $\text{NH}_2$ -<sup>1</sup>H-Signale nach tieferem Feld verschoben (Tab. 5).



#### Eine quecksilber-organische Verbindung mit 1,3,7,9-Tetramethylxanthinium-Ligand

1,3-Diarylimidazolium-Salze setzen sich mit Quecksilber(II) zu Imidazolinylden-Komplexen um<sup>30)</sup>. Entsprechend wird im 1,3,7,9-Tetramethylxanthinium-perchlorat mit Quecksilberacetat das C-Atom 8 mercuriert:



Diese Umsetzung läßt sich am Verschwinden des 8-H-Signals bei 555 Hz (60 MHz) im NMR-Spektrum verfolgen. Die Ketobanden in **15** sind im Vergleich zum Xanthinium-Kation nur wenig verschoben (Tab. 4). Vor kurzem wurde ein ähnlicher Ruthenium-Coffein-Komplex mit carbenoider  $\text{C}^8\text{-Ru}$ -Bindung beschrieben und durch Röntgenstrukturanalyse gesichert<sup>6, 16)</sup>. Eine weitere quecksilberorganische Nucleotid-Verbindung ist mit Uridin-5'-phosphat bekannt<sup>31)</sup>; sie wurde kürzlich Ra-spektroskopisch untersucht<sup>10)</sup>.

Versuche, einen Pentacarbonylchrom-Carben-Komplex aus 1,3,7,9-Tetramethylxanthinium-perchlorat nach *Öfele*<sup>32)</sup> zu erhalten, führten zu einer Verbindung noch unbekannter Struktur.

Die Verbindungen **9b, c**, **10b** und  $(n\text{-Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Adenin})_2$  wurden vom National Cancer Institute, Maryland, USA, im Tierversuch (BDF<sub>1</sub>-Mäuse) gegen Leukämie L-1210 getestet; sie zeigten keine Aktivität.

<sup>30)</sup> H. J. Schönherr und H. W. Wanzlick, Chem. Ber. **103**, 1037 (1970).

<sup>31)</sup> R. M. K. Dale, D. C. Livingston und D. C. Ward, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. **70**, 2238 (1973).

<sup>32)</sup> K. Öfele, J. Organomet. Chem. **12**, P42 (1968).

Tab. 5. <sup>1</sup>H-NMR-Chemische Verschiebungen (in Hz) in [D<sub>6</sub>]DMSO mit TMS als internem Standard

Verbindung	1-H	2-H	8-H	NH <sub>2</sub>	1'-H	1-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	3-/9-CH <sub>3</sub>	Zuordnung nach
Adenin		491 <sup>a)</sup>	496 <sup>a)</sup>	432					W. R. Walker, J. M. Guo und N. C. Li, Aust. J. Chem. <b>26</b> , 2391 (1973)
K-Adenin		470	451						F. J. Bullock und O. Jardetzky, J. Org. Chem. <b>29</b> , 1988 (1964)
1a		532 <sup>a)</sup>	509 <sup>a)</sup>						
2a		490 <sup>a)</sup>	452 <sup>a)</sup>	400					
10a		491 <sup>a)</sup>	459 <sup>a)</sup>	399					
11		509 <sup>a)</sup>	478 <sup>a)</sup>	462					
12		494 <sup>a)</sup>	455 <sup>a)</sup>	416					
Adenosin		494	505	443	358				S. M. Wang und N. C. Li, J. Amer. Chem. Soc. <b>90</b> , 5069 (1968)
14		502 <sup>a)</sup>	523 <sup>a)</sup>	462	360				
Guanosin	648		480	392	347				S. Shimokawa, H. Fukui, J. Sohma und K. Hotta, J. Amer. Chem. Soc. <b>95</b> , 1777 (1973)
K-Guanosinat			458		346				
10c			474	393	348				
2',3'-O-Isopropyliden-guanosin	649		479	394	360				
5 <sup>b)</sup>	670		504	404	364				
Theophyllin			478			194	206		D. Lichtenberg, F. Bergmann und Z. Neiman, J. Chem. Soc. <b>C</b> 1971, 1676
K-Theophyllinat			427			187	200		
2c			444			193	204		
3c			448						
9a			432		193	196			
1,3,7,9-Tetramethylxanthinumperechlorat			555		192	221		240, 246	
15			—		196	228		454	

a) Zuordnung zu 2- oder 8-H nicht gesichert.

b) Bezogen auf DMSO (DMSO = 2.5 ppm, relativ zu TMS).



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung unserer Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Herrn Prof. R. S. Tobias danken wir für die Überlassung von unveröffentlichten Manuskripten, den Herren cand. chem. G. Lang, F. Philipp und W. Plarre für experimentelle Mitarbeit.

## Experimenteller Teil

Die Umsetzungen mit Metallcarbonylen wurden in Stickstoffatmosphäre und in frisch destillierten, N<sub>2</sub>-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

Die Kalium- (bzw. Natriumsalze) der Nucleinbasen wurden durch stöchiometrische Umsetzung mit KOH (bzw. NaOH) in Wasser dargestellt. Kaliumadeninat läßt sich aus DMSO umkristallisieren. Bei den im folgenden beschriebenen Reaktionen werden die Nucleinbasen und Nucleoside unter Erwärmen in den angegebenen Lösungsmitteln gelöst.

Die Nucleinbasen, Nucleoside,  $\pi$ -CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mn(CO)<sub>3</sub>, Kieselgel 40 [0.2–0.5 mm (35–70 mesh ASTM)] und Cellulose für die Säulenchromatographie wurden von der Fa. Merck, Isopropylidenguanosin von der Fa. Aldrich und W(CO)<sub>6</sub> von der Pressure Chemical Company bezogen.

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer Modell 326. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian A-60-Gerät.

Die Ausbeuten wurden nicht optimiert. Für die Carbonylkomplexe sind keine definierten Schmp. bzw. Zers.-P. zu beobachten. Der Zersetzungsbereich für die Wolfram- und Manganverbindungen liegt um 100°C, die der „Vaska“-Verbindungen 7 und 8 bei 150–200°C.

(Adenin)pentacarbonylwolfram(0) (**1a**): 1.05 g (3 mmol) W(CO)<sub>6</sub> werden in 100 ml THF bis zur Abspaltung von 3 mmol CO mit einem Hg-Hochdruckbrenner TQ 150 (Fa. Heraeus, Hanau) nach bekannten Methoden<sup>33)</sup> bestrahlt. Zu der gelben Reaktionslösung von W(CO)<sub>5</sub>THF wird eine Lösung von 540 mg (4 mmol) Adenin in 30 ml Äthylenglycol-monomethyläther gegeben, 2 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. zunächst bei 20°C, dann bei 60°C vollständig entfernt. Der Rückstand wird mit THF aufgenommen, das Filtrat weitgehend eingeeengt und der gelbe Komplex mit Pentan gefällt (Rohausb. 30%). Das Rohprodukt wird in wenig DMSO gelöst; nach mehreren Tagen scheiden sich aus der konzentrierten Lösung gelbe Kristalle von **1a** ab.

(Adenosin)pentacarbonylwolfram(0) (**1b**): 2.67 g (10 mmol) Adenosin werden in 60 ml Äthylenglycol-monomethyläther zusammen mit 1.76 g (5 mmol) W(CO)<sub>6</sub> in 150 ml THF bestrahlt. Nach der Abspaltung von 5 mmol CO wird das Lösungsmittel i. Vak. zunächst bei 20°C, dann bei 60°C zur Trockne eingeeengt und der gelbbraune Rückstand mit THF aufgenommen. Das Filtrat wird über eine Säule mit Kieselgel geschickt. Die Lösung wird weitgehend eingeeengt und mit Pentan versetzt. Nun frittet man den gelben Niederschlag ab und trocknet ihn 8 h bei Raumtemp. i. Hochvak. Das Lösungsmittel kann jedoch nur unvollständig entfernt werden. Ausb. 20%.

Pentacarbonyl(purin)wolfram(0) (**1c**): 1.05 g (3 mmol) W(CO)<sub>6</sub> werden in 100 ml THF bis zur Abspaltung von 3 mmol CO bestrahlt. Nun wird eine Lösung von 400 mg (3.3 mmol) Purin in 20 ml Äthylenglycol-monomethyläther zugegeben und 1½ h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend zieht man das Lösungsmittel i. Vak. bei 20°C, dann bei 60°C vollständig ab und extrahiert den Rückstand mit viel Äther. Der Extrakt wird etwas eingeeengt und mit Pentan versetzt. Der gelb-orange-farbene Komplex fällt dabei als Öl aus. Man dekantiert das überstehende Lösungsmittel und fällt nochmals aus Äther/Pentan um. Der Niederschlag wird 8 h bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet; Ausb. 20–30%.

<sup>33)</sup> W. Strohmeier, K. Gerlach und D. v. Hobe, Chem. Ber. **94**, 164 (1961).

Tab. 6. Analysen der Komplexe 1–15

Verbindung	Summenformel	Mol.-Masse <sup>a)</sup>		Analyse			Zers.-P.
		Ber.	Gef.	C	H	N	
1a	WC <sub>10</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub> O <sub>5</sub> · 1.25 DMSO	459.0		Ber. 26.90 Gef. 27.59	2.26 2.49	12.58 12.51	
1b	WC <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>9</sub> · 0.3 THF	591.2		Ber. 31.75 Gef. 32.34	2.53 3.23	11.43 11.63	
1c	WC <sub>10</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> · 0.34 Ät <sub>2</sub> O	444.0		Ber. 29.08 Gef. 28.79	1.60 2.79	11.94 12.16	
1d	WC <sub>9</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S · 0.17 Ät <sub>2</sub> O	452.1 454 <sup>b)</sup>		Ber. 25.05 Gef. 25.08	1.20 1.26	6.03 6.04	
2a	[C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> As]WC <sub>10</sub> H <sub>4</sub> N <sub>5</sub> O <sub>5</sub>	840.7 796 <sup>b)</sup>		Ber. 48.54 Gef. (46.01)	2.87 2.85	8.30 8.17	
2c	[C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> As]WC <sub>12</sub> H <sub>7</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	885.8		Ber. 48.78 Gef. 48.21	3.07 3.38	6.32 5.87	
3a	[C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> As]MoC <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>7</sub> O <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	756.9		Ber. 51.50 Gef. 51.55	4.57 4.69	12.36 12.17	170°C
3b	[C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> As]MoC <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>7</sub> O <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	772.9		Ber. 50.48 Gef. 49.40	4.48 4.00	12.12 12.11	165°C
3c	[C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> As]MoC <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub> · H <sub>2</sub> O	801.9		Ber. 52.72 Gef. 52.83	4.55 4.73	10.25 10.15	165°C (ab 130°C rot)
4a	MnC <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	325.2		Ber. 48.01 Gef. (46.49)	3.72 3.88	21.54 21.78	140°C
4b	MnC <sub>18</sub> H <sub>20</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub> · 0.67 THF	457.3		Ber. 49.12 Gef. 48.01	5.05 5.06	13.86 13.52	90°C
5	RhC <sub>15</sub> ClH <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub> · 0.75 THF	517.6		Ber. 37.80 Gef. 37.55	4.05 4.81	12.24 12.26	
6	IrC <sub>47</sub> H <sub>37</sub> N <sub>8</sub> OP <sub>2</sub> S <sub>2</sub> · THF	1084.2		Ber. 52.98 Gef. 52.34	3.92 4.03	9.66 9.67	200°C
7a	RhC <sub>42</sub> H <sub>34</sub> N <sub>5</sub> OP <sub>2</sub>	789.6 855 <sup>c)</sup>		Ber. 63.88 Gef. 63.56	4.34 4.93	8.87 8.51	
7b	RhC <sub>41</sub> H <sub>34</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	765.6		Ber. 61.43 Gef. 61.88	4.78 4.54	5.24 5.09	

Tab. 6 (Fortsetzung)

Verbindung	Summenformel	Mol.-Masse <sup>a)</sup> Ber. Gef.	Analyse			
			C	H	N	S
7c	RhC <sub>42</sub> H <sub>34</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	805.6	Ber. 62.62 Gef. 63.05	4.25 4.55	8.69 8.36	
7d	RhC <sub>47</sub> H <sub>42</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	937.8	Ber. 59.06 Gef. 59.27	4.64 5.02	7.32 7.21	
7f	RhC <sub>47</sub> H <sub>41</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	922.7	Ber. 60.00 Gef. 59.73	4.60 4.39	5.95 5.55	
7g	RhC <sub>42</sub> H <sub>33</sub> N <sub>4</sub> OP <sub>2</sub> S	824.7 782 <sup>e)</sup>	Ber. 61.17 Gef. 59.60	4.03 4.52	6.79 5.75	
7h	RhC <sub>42</sub> H <sub>33</sub> N <sub>4</sub> OP <sub>2</sub>	774.6 860 <sup>e)</sup>	Ber. 65.10 Gef. (62.92)	4.30 4.72	7.23 6.96	
7i	RhC <sub>44</sub> H <sub>37</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> · 1.5 DMSO	834.7	Ber. 59.30 Gef. 59.85	4.87 5.06	5.88 5.60	5.05 4.79
7j	RhC <sub>44</sub> H <sub>37</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	834.7 876 <sup>d)</sup>	Ber. 62.32 Gef. 62.49	4.47 4.57	6.71 6.77	
7k	RhC <sub>41</sub> H <sub>33</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S	782.6 786 <sup>e)</sup>	Ber. 62.92 Gef. 62.67	4.25 4.93	3.57 3.35	4.0 4.24
7l	RhC <sub>42</sub> H <sub>35</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> · DMSO	780.6	Ber. 61.54 Gef. 62.00	4.81 5.09	3.26 3.22	
7m	RhC <sub>41</sub> H <sub>33</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	766.5 745 <sup>e)</sup>	Ber. 64.25 Gef. 64.85	4.34 4.52	3.65 3.46	
7o	RhC <sub>42</sub> H <sub>33</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	806.6	Ber. 62.54 Gef. (61.62)	4.12 4.19	6.95 6.62	
8a	IrC <sub>42</sub> H <sub>34</sub> N <sub>5</sub> OP <sub>2</sub>	878.9 925 <sup>e, e)</sup> ; 1015 <sup>e, f)</sup>	Ber. 57.40 Gef. 57.56	3.90 3.89	7.97 7.99	
8b	IrC <sub>41</sub> H <sub>34</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> · 1.5 H <sub>2</sub> O	854.9	Ber. 55.83 Gef. 55.92	4.22 4.06	4.76 4.43	
8c	IrC <sub>42</sub> H <sub>34</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	894.9	Ber. 56.37 Gef. 55.83	3.88 3.67	7.83 7.59	
8d	IrC <sub>47</sub> H <sub>42</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> · 1.5 H <sub>2</sub> O	1027.1	Ber. 53.55 Gef. 53.69	4.30 4.29	6.64 6.07	

Tab. 6 (Fortsetzung)

Verbindung	Summenformel	Mol.-Masse <sup>a)</sup> Ber. Gef.	Analyse				
			C	H	N	S	
8f	IrC <sub>47</sub> H <sub>41</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub>	1012.0	Ber. 55.78 Gef. 55.69	4.08 4.26	5.54 5.32		
8g	IrC <sub>42</sub> H <sub>33</sub> N <sub>4</sub> OP <sub>2</sub> S · 0.5 H <sub>2</sub> O	914.0 909 <sup>e)</sup>	Ber. 54.65 Gef. 54.77	3.74 3.94	6.07 5.99		
8h	IrC <sub>42</sub> H <sub>33</sub> N <sub>4</sub> OP <sub>2</sub>	863.9 890 <sup>d)</sup>	Ber. 58.39 Gef. (56.76)	3.85 3.21	6.48 6.14		
8j	IrC <sub>44</sub> H <sub>37</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	923.9 927 <sup>b)</sup>	Ber. 57.20 Gef. 57.30	4.04 4.06	6.06 5.77		
8k	IrC <sub>41</sub> H <sub>33</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S	871.9 840 <sup>e)</sup>	Ber. 56.46 Gef. 56.59	3.80 4.40	3.21 3.31	3.67 3.71	
8l	IrC <sub>42</sub> H <sub>35</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	869.9 855 <sup>e)</sup>	Ber. 57.99 Gef. (56.38)	4.06 4.33	3.22 3.19		
8m	IrC <sub>41</sub> H <sub>33</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	855.9 820 <sup>e)</sup>	Ber. 57.54 Gef. 57.61	3.88 4.65	3.27 3.36		
8n	IrC <sub>46</sub> H <sub>41</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> P <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	988.0	Ber. 53.96 Gef. 54.09	4.42 4.34	2.73 2.61		
8o	IrC <sub>42</sub> H <sub>33</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	895.9	Ber. 56.30 Gef. 55.62	3.71 3.67	6.25 6.05		

Tab. 6 (Fortsetzung)

Verbindung	Summenformel	Mol.-Masse <sup>a)</sup>		Analyse					Zers.-P.
		Ber.	Gef.	C	H	N	Pd	Cl	
9a	PtC <sub>33</sub> H <sub>65</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> · 0.5 H <sub>2</sub> O	958.0		Ber. 47.19 Gef. 47.04	7.19 7.44	11.58 11.34			170°C
9b	PtC <sub>40</sub> H <sub>38</sub> N <sub>9</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub>	951.8		Ber. 50.47 Gef. 48.88	4.02 4.07	11.77 11.00			210°C
9c	PtC <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	613.5		Ber. 31.32 Gef. 32.07	3.61 3.52	22.83 22.51			300°C
10a	PdC <sub>34</sub> H <sub>62</sub> N <sub>10</sub> P <sub>2</sub>	779.2		Ber. 52.40 Gef. 51.43	8.02 8.15	17.97 17.90			225°C
10b	PdC <sub>34</sub> H <sub>62</sub> N <sub>10</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	811.2		Ber. 50.34 Gef. 49.02	7.70 6.49	17.27 16.69			275°C
10c	PdC <sub>44</sub> H <sub>78</sub> N <sub>10</sub> O <sub>10</sub> P <sub>2</sub>	1075.5		Ber. 49.13 Gef. 49.05	7.31 7.33	13.02 12.51			175°C
10d	PdC <sub>38</sub> H <sub>68</sub> N <sub>9</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> · 0.5 H <sub>2</sub> O	869.3		Ber. 51.96 Gef. 51.96	7.92 7.93	12.75 12.50			175°C
11	Pd <sub>4</sub> C <sub>58</sub> Cl <sub>6</sub> H <sub>116</sub> N <sub>10</sub> P <sub>4</sub>	1715.8 1619 <sup>d)</sup>		Ber. 40.60 Gef. 40.76	6.81 6.94	8.16 8.01	24.80 24.82	12.40 12.42	190–192°C (Schmp.)
12	Pd <sub>2</sub> C <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> H <sub>62</sub> N <sub>10</sub> P <sub>2</sub>	956.5 958 <sup>e)</sup>		Ber. 42.69 Gef. 42.35	6.53 6.79	14.64 14.73	22.24 21.15	7.41 7.52	285°C
13	PdC <sub>22</sub> H <sub>35</sub> N <sub>10</sub> P <sup>f)</sup>	576.9		Ber. 45.80 Gef. 44.97	6.11 7.05	24.28 23.19			253°C
14	Pd <sub>2</sub> C <sub>34</sub> Cl <sub>4</sub> H <sub>67</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub>	1026.5 1065 <sup>e)</sup>		Ber. 39.78 Gef. 39.36	6.58 6.37	6.82 6.52	20.73 19.25	13.81 12.94	70°C
15	HgC <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> H <sub>24</sub> N <sub>8</sub> O <sub>12</sub>	816.0		Ber. 26.49 Gef. 26.37	2.96 3.51	13.77 13.66			> 300°C

<sup>a)</sup> Mol.-Masse ohne Lösungsmittel.

<sup>b)</sup> Osmometrisch in Aceton.

<sup>c)</sup> Osmometrisch in CHCl<sub>3</sub>.

<sup>d)</sup> Osmometrisch in Benzol.

<sup>e)</sup> 7.2 mg/ml.

<sup>f)</sup> 1.5 mg/ml.

<sup>g)</sup> Vermutlich dimer.

*Pentacarbonyl(2-thiouracil)wolfram(0)* (**1d**): 704 mg (2 mmol)  $W(CO)_6$  werden 45 min bis zur Abspaltung von 2 mmol CO bestrahlt und anschließend mit einer Lösung von 512 mg (4 mmol) 2-Thiouracil in 150 ml THF bei Raumtemp. gerührt. Nach 2 h wird das Lösungsmittel i. Vak. vollständig entfernt und der Rückstand mehrmals mit viel Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wird über eine Säule mit Cellulose geschickt und die Lösung bis zur beginnenden Trübung eingengt. Nach 2 d bei  $-20^\circ C$  wird der gelbe Niederschlag 8 h bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 20%.

*Tetraphenylarsonium-adeninato*(bzw. *purinato*, *theophyllinato* und *xanthinato*)*pentacarbonylwolframat(0)* (**2a–d**): 1.05 g (3 mmol)  $W(CO)_6$  in 100 ml THF werden nach der photochemischen Abspaltung von 3 mmol CO mit 4 mmol Natriumadeninat (bzw. -purinat, -theophyllinat, -xanthinat<sup>34)</sup>) in 40 ml Methanol 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nun wird zur Trockne eingengt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die wäbr. Lösung mit 1.25 g (3 mmol) Tetraphenylarsonium-chlorid versetzt. Es fällt ein gelber, klebriger Niederschlag aus, der abzentrifugiert und mehrmals mit Wasser nachgewaschen wird. Nach Umfällen aus Methylenchlorid/Diäthyläther werden die Verbindungen 8 h bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 20%.

*Tetraphenylarsonium-pentacarbonyl(2-thiouracilato)wolframat(0)* (**2e**): Die Verbindung fällt bei Zusatz von Tetraphenylarsonium-chlorid zu einer alkalischen Lösung von **1d** als gelber, klebriger Niederschlag aus. Das Produkt wird abzentrifugiert, mit Wasser gewaschen und 8 h bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet.

*Tetraphenylarsonium-(adeninato)-(äthylendiamin)tricarbonsylmolybdat(0)* (**3a**), *Tetraphenylarsonium-(äthylendiamin)tricarbonsyl(guaninato)-* und *(theophyllinato)molybdat(0)* (**3b, c**): 268 mg (1 mmol)  $Mo(CO)_4en$ <sup>35)</sup> und 3 mmol Kaliumadeninat (bzw. -guaninat und -theophyllinat) werden in 20 ml Äthylenglycol-monomethyläther auf  $110^\circ C$  erhitzt. Nach 1 h wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit 5 ml Wasser aufgenommen und abfiltriert. Nun versetzt man das Filtrat mit 418 mg (1 mmol) Tetraphenylarsonium-chlorid. Der gelbe Niederschlag wird nach Waschen mit Wasser 8 h i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 30%.

*(Adenin)-* und *(Adenosin)dicarbonyl( $\pi$ -methylcyclopentadienyl)mangan(0)* (**4a, b**): 676 mg (5 mmol) Adenin (bzw. 1.34 g, 5 mmol, Adenosin) werden in 80 ml (30 ml) Äthylenglycol-monomethyläther zusammen mit 0.3 ml (2 mmol)  $\pi-CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$  in 120 ml THF bestrahlt. Nach Abspaltung von 2 mmol CO wird das Lösungsmittel i. Vak. vollständig abgezogen, der Rückstand mit THF aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird teilweise eingengt und mit Pentan versetzt, wobei nach kurzer Zeit das gelborange-farbene Produkt ausfällt, das nochmals aus THF/Pentan umgefällt wird. Beim Trocknen i. Hochvak. (8 h) läßt sich das Lösungsmittel nur unvollständig entfernen. Ausb. 20%.

*Dicarbonylchloro(2',3'-O-isopropylidenguanosin)rhodium(I)* (**5**): Eine Lösung von 130 mg (0.3 mmol)  $[RhCl(CO)_2]_2$ <sup>36)</sup> und 323 mg (1 mmol) 2',3'-O-Isopropylidenguanosin in 70 ml Methanol wird 12 h bei Raumtemp. gerührt; anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wird in 4 ml THF aufgenommen und das klare Filtrat mit Pentan versetzt. Es fällt sofort ein gelber Niederschlag aus, der 8 h bei  $20^\circ C$  i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 55%.

*Carbonylhydridobis(6-mercaptapurinato)bis(triphenylphosphin)iridium(III)* (**6**): 255 mg (1.5 mmol) 6-Mercaptapurin und 600 mg (0.77 mmol)  $IrClCO(PPh_3)_2$ <sup>37)</sup> werden in 120 ml THF

<sup>34)</sup> P. Balke, J. Prakt. Chem. 47, 537 (1893).

<sup>35)</sup> C. S. Kraihanzel und F. A. Cotton, Inorg. Chem. 2, 533 (1963).

<sup>36)</sup> J. A. McCleverty und G. Wilkinson, Inorg. Synth. 8, 211 (1966).

<sup>37)</sup> J. P. Collman, C. T. Sears und M. Kubota, Inorg. Synth. 11, 101 (1968).

gelöst. Nach 12 h ist ein schwach-gelber Niederschlag, der neben **6** auch  $\text{IrHCl}_2\text{CO}(\text{PPh}_3)_2$  enthält, ausgefallen. Nach Einengen des Filtrats fällt bei  $-20^\circ\text{C}$  ein weiterer Niederschlag von **6** aus, der mit THF gewaschen und 8 h i. Hochvak. getrocknet wird. Rohausb. 40–45%.

*Carbonylhydrido(6-mercaptapurinato)bis(triphenylphosphin)iridium(III)* (**8g**): **6** wird in verd., wäbr. Kalilauge aufgenommen und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nun filtriert man ab, wäscht den gelben Rückstand mit Wasser und trocknet 1 d i. Hochvak., Ausb. 90%.

*Komplexe des Typs  $M(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{L}$*  (**7 a–o**, **8 a–o**): 3 mmol der Nucleinbase bzw. des Nucleosids und 3 mmol Kaliumhydroxid in 10 ml Wasser werden mit einer Lösung von 0.5 mmol  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  bzw.  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  in 40 ml THF vereinigt. Man rührt 2 d bei Raumtemp. und zieht anschließend ( $20^\circ\text{C}$ ) nur das THF i. Vak. ab. Aus der wäbr. Phase fällt ein gelber Niederschlag, der mehrmals mit Wasser gewaschen und 1 d bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 70–80%.

**7i** und **l** können aus DMSO umkristallisiert werden.

Die Iridiumverbindungen addieren in Lösung und in festem Zustand Sauerstoff. Die  $\text{O}_2$ -Addukte zeigen eine  $\nu\text{CO}$ -Bande bei  $2020\text{ cm}^{-1}$  (fest in KBr). Die Chloroformlösung von **7i** zersetzt sich nach längerem Stehenlassen unter Abspaltung des Theobrominatoliganden.

*Bis(theophyllinato)bis(tributylphosphin)platin(II)* (**9a**): 450 mg (2.5 mmol) Theophyllin und 140 mg (2.5 mmol) Kaliumhydroxid in 60 ml Methanol werden mit 500 mg (0.75 mmol) *cis*-(*P-n-Bu*<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub><sup>38)</sup> versetzt. Nun rührt man 24 h bei Raumtemp., zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab und wäscht den farblosen Rückstand mehrmals mit Wasser. Ausb. 60%.

*[1,2-Bis(diphenylphosphino)äthan]bis(theophyllinato)platin(II)* (**9b**): 900 mg (5 mmol) Theophyllin und 280 mg (5 mmol) Kaliumhydroxid in 150 ml Methanol werden mit 332 mg (0.5 mmol) Dichloro[1,2-bis(diphenylphosphino)äthan]platin(II)<sup>39)</sup> in 20 ml Methylenchlorid 5 d gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. vollständig abgezogen, der farblose Rückstand mehrmals mit Wasser gewaschen und 8 h i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 60%.

*(Äthylendiamin)bis(theophyllinato)platin(II)* (**9c**): 160 mg (0.5 mmol)  $\text{PtCl}_2$ <sup>40)</sup>, 900 mg (5 mmol) Theophyllin und 280 mg (5 mmol) Kaliumhydroxid werden in 100 ml Wasser 7 d bei Raumtemp. gerührt. Der farblose Niederschlag wird mehrmals mit Wasser gewaschen und 8 h i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 50%.

*Bis(adeninato bzw. guaninato bzw. guanosinato)bis(tributylphosphin)palladium(II)* (**10 a–c**) und *Bis(theophyllinato)bis(tributylphosphin)palladium(II)* (**10d**): Die Lösungen von 5 mmol Ligand in 5 ml 1 N KOH und 290 mg (0.5 mmol) *trans*-(*P-n-Bu*<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub><sup>41)</sup> in 25 ml Äthanol werden zusammen 1–2 d bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird auf 8 ml eingeeengt und der farblose Niederschlag nach Waschen mit Wasser 8 h i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 60–70%. **10a** läßt sich aus heißem Äthanol umkristallisieren; die farblosen Kristalle zerfallen beim Trocknen i. Hochvak. Molare Leitfähigkeit von **10a** in  $\text{CHCl}_3$ :  $0.7 \times 10^{-3}\ \Omega^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$ .

*Bis(adeninato)hexachlorotetrakis(tributylphosphin)tetrapalladium(II)* (**11**)

a) 760 mg (1 mmol) [*P-n-Bu*<sub>3</sub>PdCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>42)</sup> und 270 mg (2 mmol) Adenin werden in 30 ml Äthylenglycol-monomethyläther 24 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel bei  $50^\circ\text{C}$  i. Vak. vollständig entfernt und der Rückstand mit 15 ml THF aufgenommen. Das Filtrat wird auf 3 ml

<sup>38)</sup> G. B. Kauffman und L. A. Teter, Inorg. Synth. 7, 245 (1963).

<sup>39)</sup> A. D. Westland, J. Chem. Soc. 1965, 3060.

<sup>40)</sup> G. W. Watt und D. G. Upchurch, J. Amer. Chem. Soc. 90, 914 (1968).

<sup>41)</sup> F. G. Mann und D. Purdie, J. Chem. Soc. 1935, 1549.

<sup>42)</sup> F. R. Hartley, Organomet. Chem. Rev., Sect. A 6, 119 (1970).

eingengt und mit 1 ml Pentan überschichtet. Nach 4 d scheiden sich bei  $-20^{\circ}\text{C}$  gelbe Kristalle ab, die mit wenig Pentan gewaschen werden. Ausb. 18%. Die Ausbeute kann durch vollständiges Einengen der Mutterlauge wesentlich erhöht werden (90%). Molare Leitfähigkeit in Aceton:  $0.22 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ . **11** löst sich gut in polaren organischen, weniger gut in unpolaren Lösungsmitteln.

b) 200 mg (0.21 mmol) **12** und 160 mg (0.21 mmol)  $[\text{P-n-Bu}_3\text{PdCl}_2]_2^{42)}$  werden in 15 ml Chloroform 3 d bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wird mit 2 ml Octan versetzt und **11** durch Vertreiben des Chloroforms im Stickstoffstrom ausgefällt und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 90%.

*Bis(adeninato)dichlorobis(tributylphosphin)dipalladium(II)* (**12**): 270 mg (2 mmol) Adenin und 115 mg (2 mmol) Kaliumhydroxid in 30 ml Methanol werden mit 760 mg (1 mmol)  $[\text{P-n-Bu}_3\text{PdCl}_2]_2^{42)}$  kurze Zeit bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird die klare Reaktionslösung 4 d bei  $-20^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt. Die anfallenden gelben Kristalle werden mit wenig Methanol gewaschen. Ausb. 50%. Zur Verbesserung der Ausbeute wird die Mutterlauge zur Trockene eingengt und der Rückstand mit Wasser und Methanol gewaschen (Gesamtausb. 75%).

*Bis(adeninato)(tributylphosphin)palladium(II)* (**13**): 810 mg (6 mmol) Adenin und 340 mg (6 mmol) Kaliumhydroxid in 80 ml Methanol werden zusammen mit 760 mg (1 mmol)  $[\text{P-n-Bu}_3\text{PdCl}_2]_2^{42)}$  bei Raumtemp. gerührt. Nach 24 h wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der schwach-gelbe Rückstand mehrmals mit Wasser gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 70%.

*(Adenosin)tetrachlorobis(tributylphosphin)dipalladium(II)* (**14**): 800 mg (3 mmol) Adenosin und 380 mg (0.5 mmol)  $[\text{P-n-Bu}_3\text{PdCl}_2]_2^{42)}$  in 40 ml Äthylenglycol-monomethyläther werden bei Raumtemp. gerührt. Nach 48 h wird das Lösungsmittel bei  $60^{\circ}\text{C}$  i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 30 ml Äther extrahiert. Nun wird die ätherische Lösung eingengt und mit Pentan gefällt. Der gelbe Komplex wird 8 h i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 90%.

*Bis(1,3,7,9-tetramethylxanthinium-8-yl)quecksilber(II)-perchlorat* (**15**): 2.0 g (6.5 mmol) 1,3,7,9-Tetramethylxanthinium-perchlorat<sup>43)</sup> und 1.0 g (3.15 mmol) Quecksilber(II)-acetat werden in 5 ml DMSO auf  $80^{\circ}\text{C}$  erhitzt (vgl. l. c.<sup>30)</sup>). Nach 15 min wird das Lösungsmittel vollständig i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus wenig heißem Wasser umkristallisiert. Farblose Nadeln; Ausb. 40%.

<sup>43)</sup> H. Bredereck, G. Kupsch und H. Wieland, Chem. Ber. **92**, 566 (1959).