

## Dicarbonylrhodium(I)-Komplexe mit Nucleobasen und Nucleosiden<sup>1)</sup>

*Mano Mohan Singh, Yorgos Rosopulos und Wolfgang Beck\**

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

Eingegangen am 20. Juli 1982

Durch Umsetzung von  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  mit verschiedenen Nucleobasen und Nucleosiden wurden die Komplexe  $(\text{OC})_2\text{Rh}(\text{L})\text{Cl}$  (**1**) ( $\text{L} = 9$ -Methylguanin, Hypoxanthin, Cytosin, 1-Methylcytosin, Guanosin, 1-Methylguanosin, Inosin, Adenosin, 7-Desazaadenosin, Cytidin) und  $(\text{OC})_2\text{ClRh}(\text{Guanin})\text{RhCl}(\text{CO})_2$  (**2**) erhalten. Die Koordination der Nucleobasen an das Rhodiumatom wird an Hand der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren diskutiert.

### Dicarbonyl Rhodium(I) Complexes with Nucleobases and Nucleosides<sup>1)</sup>

The reaction of  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  with various nucleobases and nucleosides gives the complexes  $(\text{OC})_2\text{Rh}(\text{L})\text{Cl}$  (**1**) ( $\text{L} = 9$ -methylguanine, hypoxanthine, cytosine, 1-methylcytosine, guanosine, 1-methylguanosine, inosine, adenosine, cytidine, 7-deazaadenosine) and  $(\text{OC})_2\text{ClRh}(\text{guanine})\text{RhCl}(\text{CO})_2$  (**2**). The coordination of the nucleobases to the rhodium atom is discussed on the basis of the  $^1\text{H}$  NMR spectra.

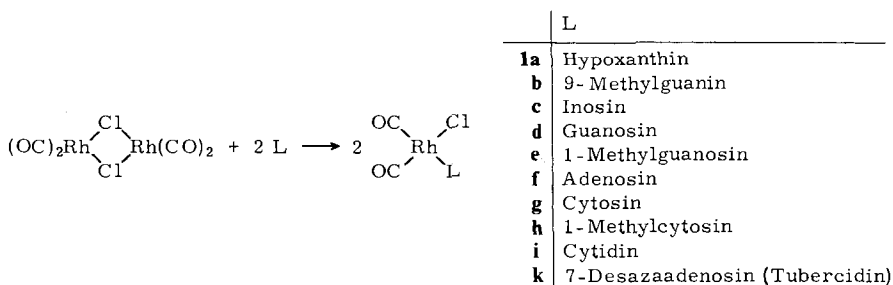
Seit der Entdeckung der Antitumoraktivität von *cis*-Platin(II)-Komplexen<sup>2)</sup> werden Komplexe von Übergangsmetallen mit Nucleobasen eingehend untersucht<sup>3)</sup>. In Fortführung unserer Arbeiten über das komplexchemische Verhalten von Nucleobasen<sup>4)</sup> wird im folgenden über die Reaktion des dimeren Dicarbonylrhodiumchlorids  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  mit verschiedenen Nucleobasen und Nucleosiden berichtet. Es ist lange bekannt, daß sich  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  mit neutralen Liganden unter Spaltung der Chlorbrücken zu monomeren, planaren Komplexen  $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{LCl}$  umsetzt<sup>5)</sup>. Es ist auch zu erwarten, daß die ambivalenten Nucleobasen als Brücken zwischen zwei Rhodiumatomen auftreten können. So wurden z. B. Rhodium(I)-Komplexe mit Imidazol-Brücken erhalten<sup>6)</sup>. In der letzten Zeit wurden mit dem antitumoraktiven  $[\text{Rh}^{\text{II}}\text{-Acetat}_2]$ <sup>7)</sup> Komplexe mit Nucleobasen beschrieben<sup>8)</sup>. Verschiedene Rhodium(I)- und Rhodium(III)-Komplexe zeigen Antitumor-Aktivität<sup>9)</sup>.

### Komplexe des Typs $(\text{OC})_2\text{RhLCl}$ ( $\text{L} = \text{Nucleobase, Nucleosid}$ )

Eine Reihe von Nucleobasen und Nucleosiden setzt sich mit  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  in Aceton oder Methanol unter Spaltung der Chlorbrücken zu den monomeren Komplexen **1** um.

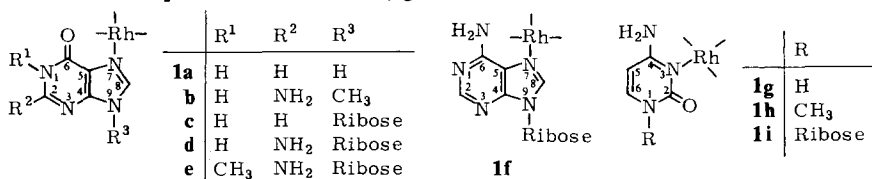
Bei den Komplexen **1** wird in Aceton-Lösung der Ligand teilweise durch Aceton verdrängt. Die Verbindungen **1** lassen sich jedoch in Methanol darstellen. Leitfähigkeitsmessungen in Methanol, DMSO bzw. Aceton weisen die Verbindungen **1** als Nichtelektrolyte aus.

Die IR-Spektren von **1a** – **k** zeigen in Lösung jeweils zwei  $\nu(\text{CO})$ -Banden gleicher Intensität (vgl. exp. Teil). In festem Zustand sind die  $\nu(\text{CO})$ -Banden z. T. aufgespalten.



Charakteristische Banden der komplexgebundenen Nucleobasen sind gegenüber den freien Liganden nur wenig verändert. Die hohe Lage der Ketobanden in **1a–e**, **1g–i** schließt eine Koordination der Heterocyclen über das Sauerstoffatom aus. Alle Komplexe **1** zeigen eine  $\nu(\text{Rh}-\text{Cl})$ -Bande bei  $300-320 \text{ cm}^{-1}$ . Aufschluß über die Koordination der Heterocyclen erhält man aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Die Zuordnung erfolgte in Anlehnung an frühere Arbeiten<sup>4,10</sup>. Bei den Komplexen mit 9-Methylguanin (**1b**), Inosin (**1c**), Guanosin (**1d**), 1-Methylguanosin (**1e**) und Adenosin (**1f**) sind die Purinbasen über das N-7-Atom an das Rhodiumatom gebunden, wie bei zahlreichen Komplexen mit diesen Liganden beobachtet wurde<sup>3</sup>.

Das Signal von 8-H ist in den Komplexen **1b–f** gegenüber den freien Liganden durch die Koordination an das benachbarte N-7-Atom nach tieferem Feld verschoben. Im Inosin-Komplex **1c** ist die Verschiebung des 8-H-Signals größer als die der 2-H-Absorption (vgl. Tab. 1). Für **1b**, **d** und **e** sollten bei einer Bindung über N-3 zwei Singulets für die  $\text{NH}_2$ -Protonen auftreten (vgl. unten).

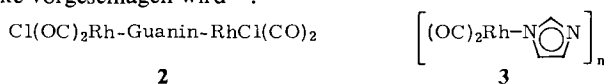


Hypoxanthin ist in **1a** über N-7 oder N-9 an das Rhodiumatom koordiniert; das 8-H-Signal zeigt eine deutliche Koordinationsverschiebung (Tab. 1).

Bei den Cytosin- (**1g**), 1-Methylcytosin- (**1h**) und Cytidin-Verbindungen (**1i**) werden für die  $\text{NH}_2$ -Gruppen zwei Signale festgestellt (Tab. 1). Dies wurde auch bei anderen Komplexen mit Cytosin-Liganden beobachtet und läßt sich auf gehinderte Rotation um die  $\text{C}-\text{NH}_2$ -Bindung infolge Koordination an N-3 zurückführen<sup>10,4a</sup>). In **1g** ist das zweite  $\text{NH}_2$ -Signal durch die Absorption von 6-H überdeckt. Die Existenz dieses Signals kann man jedoch eindeutig aus den Intensitäten der Signale von **1g** in DMSO ( $\text{NH}_2:6\text{-H}:5\text{-H} = 1:2:1$ ) bzw.  $[\text{D}_6]\text{DMSO}/\text{D}_2\text{O}$  ( $6\text{-H}:5\text{-H} = 1:1$ ) nachweisen.

7-Desazaadenosin (Tubercidin) ist in **1k** vermutlich N-1-gebunden.

Bei der Umsetzung von Guanin mit  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  in Aceton entsteht eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2(\text{Guanin})$  (**2**), für die eine Struktur mit einer Guanin-Brücke vorgeschlagen wird<sup>11</sup>).



Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten (in ppm) in [D<sub>6</sub>]DMSO mit TMS als int. Standard

	NH <sub>2</sub>	NH	2-H	8-H	CH <sub>3</sub>	5-H	6-H	7-H
<b>1a</b>		12.72	8.21	8.61				
Hypoxanthin		13.29–12.24	7.97	8.11				
<b>1b</b>	6.75	11.05		8.15				
9-Methylguanin	6.41	10.50		7.62				
<b>1c</b>		12.82	8.21 <sup>a)</sup>	8.76				
Inosin		12.39	8.08	8.35				
<b>1d</b>	6.76	11.09		8.41				
Guanosin	6.45	10.63		7.94				
<b>1e</b>	7.39			8.43	3.32			
1-Methylguanosin	7.02			7.95	3.34			
<b>1f</b>	7.88		8.29	8.58				
Adenosin	7.37		8.17	8.37				
<b>1g</b>	8.50	11.34				5.84, 5.76	7.61, 7.53	
Cytosin	7.09	10.46				5.63, 5.55	7.37, 7.29	
<b>1h</b>	8.33, 7.45				3.29	5.87, 5.79	7.81, 7.73	
1-Methylcytosin	6.91				3.19	5.65, 5.57	7.59, 7.51	
<b>1i</b>	8.49, 7.61					5.95, 5.87	8.11, 8.02	
Cytidin	7.14					5.76, 5.67	7.88, 7.80	
<b>1k</b>	8.06		8.25	7.48, 7.44				6.74, 6.70
7-Desazaadenosin <sup>b)</sup>			7.03	7.36, 7.32				6.61, 6.57
<b>2</b>	6.25	10.45–12.3		7.59				
Guanin <sup>c)</sup>	7.55, 6.6	11.1, (13.6, 10.8) <sup>c)</sup>		8.36				

<sup>a)</sup> Dublett, J (2-H/N-1-H), nach Zugabe von D<sub>2</sub>O Singulett. – <sup>b)</sup> In CD<sub>3</sub>OD. – <sup>c)</sup> Bruker WP-200.

Die  $\nu(\text{Rh}-\text{Cl})$ -Bande im IR-Spektrum von **2** bei  $304\text{ cm}^{-1}$  spricht für endständige Chloro-Liganden. Chloro-Brücken ( $\text{Rh}-\text{Cl}-\text{Rh}$ ) absorbieren bei  $280\text{ cm}^{-1}$  <sup>14</sup>). Im  $^1\text{H-NMR}$ -Signal von **2** findet man wie bei **1g-i** zwei Signale für die Aminogruppe; das 8-H-Signal ist gegenüber freiem Guanin tieffeldverschoben. Daraus kann man schließen, daß die beiden Rhodiumatome über je ein N-Atom des Imidazol- und Pyrimidin-Rings verbrückt sind <sup>12</sup>).

Ein Imidazol-verbückter Komplex **3** entsteht durch Reaktion von Imidazol mit  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ . **3** wurde bereits früher von *Uson* und Mitarbeitern auf anderem Weg erhalten <sup>6</sup>); für den entsprechenden 2-Methylimidazol-Komplex wurde eine tetramere Struktur festgestellt <sup>6</sup>).

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gilt unser herzlichster Dank für großzügige Förderung. Herrn Professor *F. Seela*, Paderborn, danken wir für wertvolle Diskussionen und für die Überlassung von Tubercidin.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre in Schlenk-Rohren und mit getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Mod. 325. –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Jeol FX 90 Q.  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  wurde nach Literaturangaben <sup>13</sup>) dargestellt. Die Nucleobasen und Nucleoside wurden im Handel bezogen.

*Dicarbonylchloro(hypoxanthin)rhodium(I)* (**1a**): Eine Lösung von 200 mg (0.51 mmol)  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  in 20 ml Aceton wird mit 130 mg (0.95 mmol) Hypoxanthin unter Rühren bei  $20^\circ\text{C}$  20 h umgesetzt. Das ausgefallene, gelbe **1a** wird mit wenig  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 65%. – IR (fest in Nujol): 2085 sst, 2010 sst, 2095 sh, 2018 sh, 2025 m ( $\nu(\text{M})\text{CO}$ ); 300 ( $\nu\text{RhCl}$ ); 3100 bst, [3000–2500] bst, 1680 bst ( $\nu\text{CO}$ ); 2083, 2010  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{M})\text{CO}$  (in Ethanol)].

*Dicarbonylchloro(9-methylguanin)rhodium(I)* (**1b**): Eine Lösung von 150 mg (0.38 mmol)  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  und 115 mg (0.69 mmol) 9-Methylguanin in 25 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  wird 20 h unter Rühren umgesetzt. Aufarbeitung wie für **1a**. Ausb. an gelbem **1b** 80%. – IR (fest in Nujol): 2091 sst, 2042 sst, 2056 s ( $\nu(\text{M})\text{CO}$ ); 310 ( $\nu\text{RhCl}$ ); 3430 st, 3330 st, 3300 sh, 3180 st, 3140 m, 3110 m, 1730st, 1720st ( $\nu\text{CO}$ ); 1700 s, 1682 s, 1665 st ( $\delta\text{NH}_2$ ), 2922 m (in Hostafon), 2850 s (in Hostafon); 2065, 1985  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{M})\text{CO}$  (in DMSO)].

*Dicarbonylchloro(inosin)rhodium(I)* (**1c**): 150 mg (0.38 mmol)  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  und 190 mg (0.71 mmol) Inosin in 20 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  werden über Nacht gerührt. Das nach Einengen der Lösung i. Vak. ausgefallene, blaßgelbe **1c** wird mit Ether gewaschen und getrocknet. Ausb. 65%. – IR (fest in Nujol): 2078 sst, 2005 sst, 2080 sh, 2017 sh, 1978 m ( $\nu(\text{M})\text{CO}$ ); 318 ( $\nu\text{RhCl}$ ); 3480 st, 3400 m, 1715 sh, 1705 bst ( $\nu\text{CO}$ ); 1603 m; 2085, 2015  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{M})\text{CO}$  (in Ethanol)].

*Dicarbonylchloro(guanosin)rhodium(I)* (**1d**): Aus 150 mg (0.38 mmol)  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  und 210 mg (0.74 mmol) Guanosin in 20 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  wie für **1c** beschrieben. Ausb. an blaßgelbem **1d** 70%. – IR (fest in Nujol): 2082 sst, 2002 sst, 1984 sh ( $\nu(\text{M})\text{CO}$ ); 314 ( $\nu\text{RhCl}$ ); 3430 st, 3320 m, 3200 m ( $\nu\text{OH}$ ,  $\nu\text{NH}_2$ ); 2740 m, 1700 st ( $\nu\text{CO}$ ); 1680 s, 1650 bst ( $\delta\text{NH}_2$ ), 1598 m, 2930 m (in Hostafon); 2084, 2013  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{M})\text{CO}$  (in Ethanol)].

*Dicarbonylchloro(1-methylguanosin)rhodium(I)* (**1e**): Aus 210 mg (0.54 mmol)  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  und 300 mg (1.01 mmol) 1-Methylguanosin in 35 ml Methanol wie für **1c** beschrieben. Ausb. an blaßgelbem **1e** 90%. – IR (fest in Nujol): 2082 sst, 2017 sst, 2010 sst, 1985 s, 1980 s ( $\nu(\text{M})\text{CO}$ );

Tab. 2. Analytische Daten von 1–3

Verb.	Summenformel (Molmasse)		Analysen			Zers.-P. (°C)
			C	H	N	
<b>1a</b>	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Rh (330.5)	Ber.	25.44	1.22	16.95	235
		Gef.	25.39	1.32	17.01	
<b>1b</b>	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>3</sub> Rh (359.5)	Ber.	26.73	1.96	19.48	260
		Gef.	27.27	2.03	19.16	
<b>1c</b>	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>7</sub> Rh (462.6)	Ber.	31.16	2.61	12.11	210
		Gef.	30.44	2.25	11.72	
<b>1d</b>	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Rh (477.6)	Ber.	30.18	2.74	14.66	195
		Gef.	29.45	2.74	14.17	
<b>1e</b>	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Rh (491.6)	Ber.	31.76	3.08	14.25	220
		Gef.	31.72	3.20	14.09	
<b>1f</b>	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>6</sub> Rh (461.6)	Ber.	31.22	2.84	15.17	210
		Gef.	30.95	2.46	14.6	
<b>1g</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Rh (305.5)	Ber.	23.59	1.65	13.75	270
		Gef.	23.70	1.73	13.57	
<b>1h</b>	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Rh (319.5) <sup>a)</sup>	Ber.	26.32	2.21	13.15	150
		Gef.	25.98	2.16	13.00	
<b>1i</b>	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>7</sub> Rh (437.6)	Ber.	30.19	2.99	9.60	145
		Gef.	30.75	3.05	9.1	
<b>1k</b>	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Rh (460.6)	Ber.	33.90	3.06	12.16	> 300
		Gef.	33.43	3.42	11.79	
<b>2</b>	C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>5</sub> Rh <sub>2</sub> · 2 CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> (656.0)	Ber.	27.44	2.61	10.68	180
		Gef.	27.75	2.54	10.63	
<b>3</b>	(C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Rh) <sub>n</sub> (226.0)	Ber.	26.58	1.33	12.39	175
		Gef.	26.78	1.34	12.09	

<sup>a)</sup> Gef. 350 (osmometr. in Aceton).

315 (νRhCl); 3420 st, 3300 st, 3210 st, 3160 m, 1700 st (νCO); 1680 m, 1644 st (δNH<sub>2</sub>); 2065, 1985 cm<sup>-1</sup> [ν(M)CO (in DMSO)].

(Adenosin)dicarbonylchlororhodium(I) (**1f**): Umsetzung von 200 mg (0.51 mmol) [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> mit 265 mg (0.99 mmol) Adenosin in 20 ml CH<sub>3</sub>OH wie bei **1c**. Ausb. an schwachrosafarbenem **1f** 70%. – IR (fest in Nujol): 2084 sst, 2005 sst (ν(M)CO); 310 (νRhCl); 3350 b, m, 3120 b, m, 1662 st (δNH<sub>2</sub>), 1640 m, 1600 m; 2074, 2017 cm<sup>-1</sup> [ν(M)CO (in Ethanol)].

Dicarbonylchloro(cytosin)rhodium(I) (**1g**): 210 mg (0.54 mmol) [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> und 110 mg (0.99 mmol) Cytosin in 25 ml Methanol werden – wie für **1a** beschrieben – umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. an hellbraunem **1g** 75%. – IR (fest in Nujol): 2090 sst, 2080 sst, 2030 st, 2000sst (ν(M)CO); 309 (νRhCl); 3430 st, 3330 st, 3210 m, 3108 m, 1680 sh, 1662 bst (νCO), 1625 st (in Hostafilon), 1610 st (in Hostafilon); 2082, 2010 cm<sup>-1</sup> [ν(M)CO (in Ethanol)].

Dicarbonylchloro(1-methylcytosin)- bzw. -(cytidin)rhodium(I) (**1h, 1i**): Eine Lösung von 200 mg (0.51 mmol) [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> in 25 ml CH<sub>3</sub>OH wird mit 125 mg (1.0 mmol) 1-Methylcytosin bzw. 245 mg (1.0 mmol) Cytidin bei 20 °C umgesetzt. Die dunkelrote Lösung wird 2h gerührt und das Lösungsmittel i. Hochvak. abgezogen. Das zurückbleibende braune Öl wird mit Ether verrührt, der nun feste Rückstand filtriert, mit Ether gewaschen und getrocknet. Ausb. an lilafarbenem **1h** 90%; an braunem **1i** 70%. – IR von **1h** (fest in Nujol): 2095 sst, 2003 sst, 2032 m, 2083 sh, 2090 sh (ν(M)CO); 311 (νRhCl); 3420 st, 3300 st, 3195 st, 3105 m, 3060 m, 1660 st (νCO), 1632st, 1615 st; 2083, 2010 cm<sup>-1</sup> (in Ethanol).

IR von **1i** (fest in Nujol): 2085 sst, 2010 sst (v(M)CO); 310 (vRhCl); 3380 bst, 3300 bst, 3182 st, 1645 bst (vCO) (in Hostafilon), 1610 m (in Hostafilon); 2084, 2010  $\text{cm}^{-1}$  (in Ethanol).

*Dicarbonylchloro(7-desazaadenosin)rhodium(I)* (**1k**): Das braune **1k** wird – wie für **1h**, **1i** beschrieben – aus 70 mg (0.18 mmol)  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  und 100 mg (0.38 mmol) Tubercidin erhalten. Ausb. 70%. – IR (fest in Nujol): 2100sst, 2003sst, 2085sh, 2018sh (v(M)CO); 311 (vRhCl); 3425st, 3315m, 3260s, 3220s, 1643st ( $\delta\text{NH}_2$ ), 1591st; 2075, 2000  $\text{cm}^{-1}$  (in Methanol).

*Tetracarbonyldichloro(guanin)dirhodium(I)* (**2**): Eine Lösung von 200 mg (0.51 mmol)  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  in 30ml Aceton wird mit 150 mg (1.0 mmol) Guanin versetzt. Nach einigen min schlägt die Farbe der Lösung von Gelb nach Orange um. Ein etwa anfallender kirschroter Niederschlag wird durch Zugabe von Aceton wieder gelöst, nach 3 h überschüssiges Guanin durch Filtrieren entfernt und die Lösung i. Hochvak. eingeengt. Ausb. an kirschrotem **2** 70%. – IR (fest in Nujol): 2090sst, 2064sst, 2017st, 2000st, 1976m (v(M)CO); 304 (vRhCl); 3450st, 3288st, 3120sh, 3070st, 3000m, 2910st, 2844st, 2760m, 2703m, 1710st (vCO), 1670m, 1631st; 2080st, 2012st, 2000st, 2103s, 2040  $\text{cm}^{-1}$  s [v(M)CO (in Ethanol)].

*Dicarbonyl(imidazolator)rhodium(I)* (**3**): Die gelbe Lösung von 200 mg (0.51 mmol)  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  und 70 mg (1.02 mmol) Imidazol in 20 ml Ethanol wird 15 h gerührt, dann i. Vak. eingeengt und das gelbe **3** filtriert, mit wenig EtOH und Ether gewaschen und getrocknet. Ausb. 80%. – IR (fest in Nujol): 2100m, 2085sst, 2030sst, 2012sst, 2090sh (v(M)CO); 3120s, 1570s, 1482st, 1470  $\text{cm}^{-1}$  m.

- 1) XXII. Mitteil. über Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden; XXI. Mitteil.: *W. Beck, H. Bissinger, M. Girnth-Weller, B. Purucker, G. Thiel, H. Zippel, H. Seidenberger, B. Wappes und H. Schönenberger*, Chem. Ber. **115**, 2256 (1982).
- 2) *B. Rosenberg, L. Van Camp, J. E. Trosko und V. H. Mansour*, Nature (London) **222**, 385 (1969).
- 3) <sup>3a)</sup> *D. J. Hodgson*, Progr. Inorg. Chem. **23**, 211 (1976). – <sup>3b)</sup> *L. G. Marzilli*, ebenda **23**, 255 (1976).
- 4) <sup>4a)</sup> *W. Beck, J. C. Calabrese und N. D. Kottmair*, Inorg. Chem. **18**, 175 (1979). – <sup>4b)</sup> *W. Beck und N. Kottmair*, Chem. Ber. **109**, 970 (1976). – <sup>4c)</sup> *N. Kottmair und W. Beck*, Inorg. Chim. Acta **34**, 137 (1979).
- 5) *W. Hieber, H. Heusinger und O. Vohler*, Chem. Ber. **90**, 2425 (1957).
- 6) *A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, R. Uson, L. A. Oro, M. A. Ciriano und M. T. Pinillos*, J. Organomet. Chem. **224**, 207 (1982).
- 7) <sup>7a)</sup> *R. G. Hughes, J. L. Bear und A. P. Kimball*, Proc. Am. Assoc. Cancer Res. **13**, 120 (1972). – <sup>7b)</sup> *A. Erck, L. Rainen, J. Whyleyman, I. Chang, A. P. Kimball und J. L. Bear*, Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **145**, 1278 (1974). – <sup>7c)</sup> *J. L. Bear, H. B. Gray jr., L. Rainen, I. M. Chang, R. Howard, G. Serio und A. P. Kimball*, Cancer Chemother. Rep. **59**, 611 (1975).
- 8) <sup>8a)</sup> *G. Pneumatikakis und N. Hadjiladis*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1979**, 596. – <sup>8b)</sup> *K. Aoki und H. Yamazaki*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1980**, 186. – <sup>8c)</sup> *N. Farrell*, J. Inorg. Biochem. **14**, 261 (1981).
- 9) *M. J. Cleare und P. C. Hydes*, Metal Ions in Biol. Systems **11**, 1 (1980).
- 10) <sup>10a)</sup> *J. Dehand und J. Jordanov*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 1588. – <sup>10b)</sup> *J. D. Orbell, L. G. Marzilli und T. J. Kistenmacher*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 5126 (1981). – <sup>10c)</sup> *P. C. Kong und T. Theophanides*, Inorg. Chem. **13**, 1167 (1974). – <sup>10d)</sup> *M. Bressan, R. Ettore und P. Rigo*, J. Magn. Reson. **26**, 43 (1977). – <sup>10e)</sup> *F. Coletta, R. Ettore und A. Gambaro*, ebenda **22**, 453 (1976). – <sup>10f)</sup> *L. S. Kan und N. C. Li*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 4823 (1970). – <sup>10g)</sup> *R. Faggiani, B. Lippert, C. J. L. Lock und R. Pfab*, Inorg. Chem. **20**, 2381 (1981). – <sup>10h)</sup> *R. Beyerle und B. Lippert*, Inorg. Chim. Acta **66**, 141 (1982).
- 11) Vgl. *Yu. S. Varshavskii, N. V. Kiseleva und N. A. Buzina*, Russ. J. Inorg. Chem. **16**, 862 (1971).
- 12) <sup>12a)</sup> *B. Lippert*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 5691 (1981). – <sup>12b)</sup> *B. de Castro, C. C. Chiang, K. Wilkowski, L. G. Marzilli und T. J. Kistenmacher*, Inorg. Chem. **20**, 1835 (1981). – <sup>12c)</sup> *C. M. Mikulski, L. Mattucci, Y. Smith, T. B. Tran und N. M. Karayannis*, Inorg. Chim. Acta **66**, L71 (1982) und dort zit. Lit.
- 13) *J. A. McCleverty und G. Wilkinson*, Inorg. Synth. **8**, 11 (1966).
- 14) *D. M. Adams*, Metal-Ligand and Related Vibrations, Arnold, London 1967.

[230/82]