

Reaktive Platin-Komplexe mit α -Aminosäurederivaten und ihre ^{31}P - und ^{15}N -Kernresonanzspektren¹⁾

Luitgard Olgemöller und Wolfgang Beck*

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

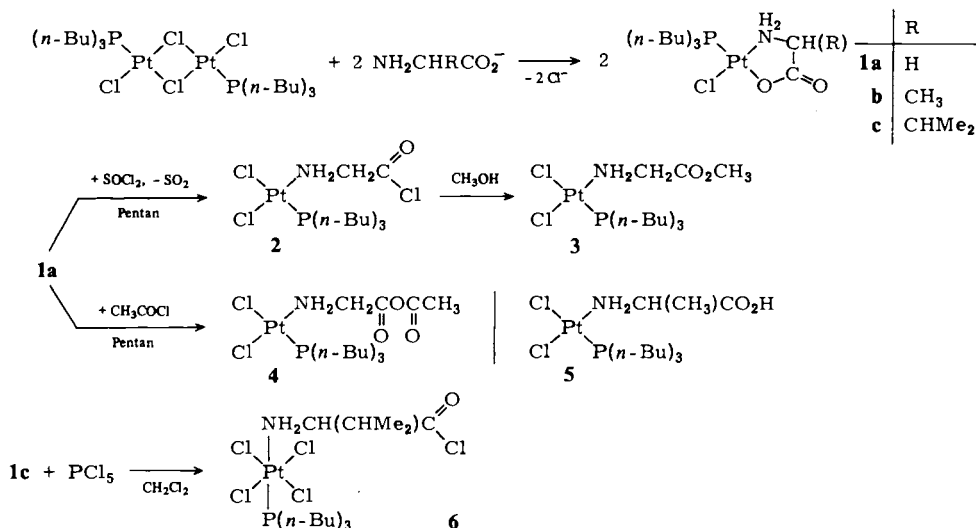
Eingegangen am 22. Juni 1983

Reactive Platinum Complexes with α -Amino Acid Derivatives and their ^{31}P - and ^{15}N Nuclear Magnetic Resonance Spectra

The α -amino acidate chelate complexes $(n\text{-Bu}_3\text{P})(\text{Cl})\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}(\text{R})\text{COO})$ (**1a–c**) ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CHMe}_2$) react with thionyl chloride, phosphorus pentachloride, or acetyl chloride by cleavage of the chelate ring to give complexes with α -amino acyl chloride or acetic glycine anhydride as ligands: $(n\text{-Bu}_3\text{P})\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COCl})$ (**2**), $(n\text{-Bu}_3\text{P})\text{Cl}_4\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}(\text{CHMe}_2)\text{COCl})$ (**6**), $(n\text{-Bu}_3\text{P})\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}(\text{O})\text{OCCH}_3)$ (**4**). Using ^{15}N enriched amino acids, the IR, ^{15}N and ^{31}P NMR spectra indicate *cis*-orientation of phosphane and amino groups in all these complexes.

Platin(II) und Platin(IV) erwiesen sich in Komplexen mit α -Aminosäuren und deren Derivaten als wirksame *N*-terminale Schutzgruppen^{2–4)}. Dies läßt sich für Reaktionen an *N*-koordinierten α -Aminosäuren z. B. zur Dipeptidsynthese nutzen^{2,4)}. Im folgenden berichten wir über einige reaktive Platin-Komplexe mit Glycylchlorid und Essigsäure-glycin-anhydrid.

Die als Ausgangsverbindungen eingesetzten Tri-*n*-butylphosphan-Platin(II)-Komplexe **1** mit dem Anion von α -Aminosäuren als Chelatliganden wurden, wie früher beschrieben⁵⁾, dargestellt.



1a setzt sich mit Thionylchlorid bzw. Acetylchlorid unter Öffnung des Chelatrings zu den Komplexen **2** und **4** um, die Glycylchlorid bzw. Essigsäure-glycin-anhydrid als Liganden enthalten.

Die Ringöffnung bei Chelatkomplexen von α -Aminosäure-Anionen durch säurekatalysierte Veresterung⁶⁾, mit Chlorwasserstoff⁷⁾ oder mit Alkylierungsmitteln⁸⁾ ist bekannt.

2 liefert in Methanol den Glycinester-Komplex **3**. In wasserhaltigem Aceton wird aus **2** wieder **1a** erhalten.

Die Reaktion von **1b** mit Thionylchlorid ergibt statt des erwarteten Alanylchlorid-Komplexes ein Gemisch von Produkten, aus dem **5** isoliert werden konnte.

Platin(IV)-Komplexe mit verschiedenen α -Aminosäurechloriden konnten wir früher aus $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CHRCO}_2\text{H})_2$ und PCl_5 darstellen³⁾. Von *Sargeson* und Mitarbb.⁹⁾ wurde ein Cobalt-Komplex mit einem Dehydro- α -aminosäurechlorid als Chelatliganden beschrieben. Durch Umsetzung von **1c** mit PCl_5 ist der Valylchlorid-Platin(IV)-Komplex **6** zugänglich.

In den IR-Spektren (Tab. 1) der Verbindungen **2** – **6** lassen sich die charakteristischen $\nu(\text{NH}_2)$ -, $\nu(\text{C}=\text{O})$ -, $\delta(\text{NH}_2)$ - und $\nu(\text{PtCl})$ -Banden eindeutig zuordnen. Die Carbonylbanden der α -Aminosäurechlorid-Komplexe **2** und **6** liegen im Vergleich zu Glycinatchelat- und α -Aminosäureester-Platin-Verbindungen erwartungsgemäß bei wesentlich größeren Wellenzahlen. Der Säureanhydrid-Komplex **4** zeigt die beiden intensiven – für Säureanhydride typischen – Ketobanden bei 1820 und 1746 cm^{-1} ¹⁰⁾. Für **2** – **5** werden jeweils zwei $\nu(\text{PtCl})$ -Absorptionen beobachtet, was für *cis*-Struktur dieser Verbindungen spricht. Im IR-Spektrum von **6** erscheint nur eine $\nu(\text{PtCl})$ -Bande.

Tab. 1. Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) von **1** – **6**

	$\nu(\text{NH}_2)$		$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{CO})$		$\nu(\text{PtCl})$
1a	3210 ^{a)} 3202 ^{b)}	3122 ^{a)} 3115 ^{b)}	1584 ^{a)} 1578 ^{b)}	1662,	1644 sh	334 ^{a)} 333 ^{b)}
1b	3205	3112	1596	1668,	1634 sh	322
1c	3198	3130	1587	1663,	1636	330
2	3200	3090	1574	1832 sh, 1800, 1727		337, 280
3	3320 ^{a)} 3308 ^{b)}	3233 ^{a)} 3225 ^{b)}	1553 ^{b)} 1546 ^{b)}	1734 ^{a)} 1733 ^{b)}		341 ^{a)} 290 ^{a)} 339 ^{b)} 289 ^{b)}
4	3290 3166 sh, 3110	3207 1566	1593 1566	1820, 1746,	1760 1733 sh	337, 286
5	3128	3067	1558	1709		340 oder 323; 3316 (νOH) 269
6	3300	3219	1553	1800	1779	344

a) ^{14}N . – b) ^{15}N .

Zur Bestimmung der *cis*- oder *trans*-Struktur setzten wir auch ^{15}N -Aminosäuren ein und untersuchten die ^{15}N - und ^{31}P -NMR-Spektren der Komplexe (Tab. 2). Alle Verbindungen zeigen praktisch gleich große ^{195}Pt - ^{31}P -Kopplungskonstanten.

1a und **2** enthalten [^{15}N]Glycin (95%). Während für **2** eine ^{31}P - ^{15}N -Kopplung von 1.5 Hz gefunden wurde, zeigt **1a** im ^{15}N - und im ^{31}P -NMR-Spektrum eine Linienverbreiterung von 7.2 Hz (Halbwertsbreite). Die ^{195}Pt - ^{15}N -Kopplungskonstanten von **1a** und **2** zeigen sehr ähnliche Werte.

1b und **5** wurden mit ^{15}N Alanin (10%) dargestellt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **1b** wird das erwartete Dublett des ^{15}N -haltigen Anteils vom Signal der ^{14}N -haltigen Verbindung überdeckt, jedoch findet man ein Dublett mit $J(\text{P-}^{15}\text{N}) = 1.0 \text{ Hz}$ im ^{15}N -NMR-Spektrum.

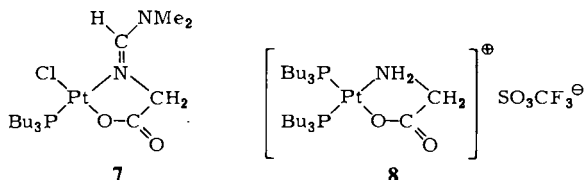
Tab. 2. NMR-Daten von **1–5**, **7** und **8**

	^{31}P a) (ppm)	^{15}N b) (ppm)	$J(\text{Pt-P})$ (Hz)	$J(\text{Pt-}^{15}\text{N})$ (Hz)	$^2J(\text{P-}^{15}\text{N})$ (Hz)	Lösungs- mittel
1a	-7.3	-398.68 (s)	3672.0	301.7	-	CDCl_3
1b	-7.5 (s)	-383.56 (d)	3646.3	^{c)}	1.0	$[\text{D}_6]\text{DMSO}$
2	-3.5 (d)	-397.13 (d)	3676.7	304.7	1.5	$[\text{D}_6]\text{Aceton}$
3	-1.1	-	3669	-	-	CD_2Cl_2
4	1.1	-	3660.0	-	-	$[\text{D}_6]\text{Aceton}$
5	1.6	-	3669	-	-	$[\text{D}_6]\text{Aceton}$
7 ¹⁸⁾	-2.6	-240.12 (d)	3493	^{c)}	52.5	CDCl_3
8	2.4 (dd)	-	3223	-	35.4	$[\text{D}_6]\text{Aceton}$
	-6.6 (d)	-	3306	-	< 1	

a) Rel. zu ext. 80proz. H_3PO_4 in CDCl_3 . - b) Rel. zu ext. $\text{NH}_4^+\text{NO}_3^-$ in Wasser. - c) Nicht gefunden.

Nach Arbeiten von *Pregosin* und *Venanzi*^{11,12)} sowie *Carty*¹³⁾ betragen die ^{31}P - ^{15}N -Kopplungskonstanten unabhängig von der Art des N-Donors in Platinkomplexen mit *cis*-ständigen N- und P-Donoren weniger als 10 Hz.

Der aus **1a** mit Amidacetal erhaltene und durch Röntgenstruktur charakterisierte Komplex **7**^{14a)} mit *trans*-ständigen P- und N-Liganden zeigt dagegen eine wesentlich größere ^{31}P - ^{15}N -Kopplung von 52 Hz¹²⁾.



Das ^{31}P -NMR-Spektrum der von uns früher dargestellten Verbindung **8**^{14b)} liefert weitere Daten zur Unterscheidung von *cis*- und *trans*-ständigen P- und N-Liganden: Während die *cis*(P,N)-Kopplung im Spektrum von **8** nicht mehr aufgelöst wird (< 1 Hz), beträgt die *trans*(P,N)-Kopplungskonstante 35.4 Hz. Die von uns beobachteten kleinen ^{31}P - ^{15}N -Kopplungskonstanten der Verbindungen **1a**, **b** und **2** zeigen, daß bei einer Öffnung des Chelatrings die ursprüngliche Konfiguration des Phosphanliganden *cis* zur Aminogruppe erhalten bleibt. In **7** könnte die sterisch anspruchsvollere Schiffbase die Isomerisierung zur *trans*-Verbindung verursachen.

Der ^{195}Pt - ^{15}N -Kopplungskonstante wird direkte Proportionalität zum s-Charakter der bindenden Orbitale zugeschrieben¹⁵⁾. Sie läßt sich deshalb gut zur Strukturzuordnung heranziehen. Die $J(^{195}\text{Pt-}^{15}\text{N})$ -Werte > 300 Hz der Verbindungen **1a** und **2** (Cl und NH_2 *trans*) zeigen deutlich den geringeren *trans*-Einfluß des Chloridliganden im Vergleich zu Phosphan-Liganden in *trans*-(Bu_3P)(Amin)Pt¹¹⁾-Verbindungen (100–220 Hz)^{11,15,17)}. Eine ähnliche große $^{195}\text{Pt-}^{15}\text{N}$ -Kopplungskonstante wie in **1a** und **2** wurde für die Glycinato-Komplexe $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})^-$ und $(\text{DMSO})(\text{Cl})\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})$ (Cl und NH_2 jeweils *trans*) gefunden¹⁶⁾.

Der *Wilhelm-Sander-Stiftung* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir herzlich für großzügige Förderung.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Bruker WP 200, Jeol FX 90, Varian FT 80. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 325. – Analysen s. Tab. 3.

Tab. 3. Analysendaten

	Summenformel	Molmasse	C Ber. Gef.	H Ber. Gef.	N Ber. Gef.
1a	C ₁₄ H ₃₁ ClNO ₂ PPt	507.8 ^{a)}	33.11 33.93	6.15 6.42	2.94 2.71
1b	C ₁₅ H ₃₃ ClNO ₂ PPt	521.0 ^{b)}	34.58 34.74	6.38 6.41	2.71 2.81
1c	C ₁₇ H ₃₇ ClNO ₂ PPt	549.0	37.19 37.32	6.79 7.27	2.55 2.67
2	C ₁₄ H ₃₁ Cl ₃ NOPPt	562.8 ^{a)}	29.88 30.42	5.55 5.92	2.66 2.56
3	C ₁₅ H ₃₄ Cl ₂ NO ₂ PPt	558.3 ^{a)}	32.27 32.24	6.14 6.47	2.68 2.73
4	C ₁₆ H ₃₄ Cl ₂ NO ₃ PPt	585.4	32.83 31.95	5.85 5.55	2.39 2.60
5	C ₁₅ H ₃₄ Cl ₂ NO ₂ PPt	557.5 ^{b)}	32.32 31.72	6.15 5.96	2.60 2.69
6	C ₁₇ H ₃₇ Cl ₃ NOPPt	674.8	30.26 29.81	5.53 5.76	2.07 2.19

a) 95% ¹⁵N. – b) 10% ¹⁵N.

Chloro(glycinato)(tributylphosphan)platin(II) (**1a**) wurde nach Lit.⁵⁾ unter Verwendung von [¹⁴N]Glycin bzw. [¹⁵N]Glycin (95proz.) (VEB Berlin Chemie, Berlin-Adlershof) erhalten.

(Alaninato)chloro(tributylphosphan)platin(II) (**1b**) wurde analog mit [¹⁵N]Alanin (10proz.) dargestellt und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 70%.

Chloro(tributylphosphan)(valinato)platin(II) (**1c**): Darstellung nach Lit.⁵⁾. Umkristallisiert aus Methanol/Wasser. Ausb. 80%.

Dichloro(glycylchlorid)(tributylphosphan)platin(II) (**2**): Zu einer Suspension von 353 mg (0.706 mmol) **1a** in 10 ml Pentan werden innerhalb 1 h 0.052 ml (0.70 mmol) SOCl₂ in 25 ml Pentan getropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird weitere 3 h gerührt. Die überstehende Lösung wird abgetrennt, das hellgelbe Pulver zweimal mit je 30 ml Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 383 mg (98%).

Dichloro(essigsäure-glycin-anhydrid)(tributylphosphan)platin(II) (**4**): 507 mg (1.0 mmol) **1a** werden in 10 ml *n*-Pentan mit 0.09 ml (1.27 mmol) Acetylchlorid gerührt. Nach 24 h wird der Niederschlag zweimal mit 10 ml Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 585 mg, quantitativ.

Dichloro(glycin-methylester)(tributylphosphan)platin(II) (**3**): 300 mg (0.53 mmol) **2** werden in 5 ml Methanol glöst. Nach 3 d wird filtriert (der Niederschlag enthält **1a**, Ausb. 5%) und die Lö-

sung i. Vak. zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird 6mal mit 10 ml Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 240 mg (80%).

(Alanin)dichloro(tributylphosphan)platin(II) (5): Der Versuch, aus **1b** mit SOCl_2 in Pentan den zu **2** analogen Alanylchlorid-Komplex herzustellen, schlug fehl. Aus dem Verbindungsgemisch wurde mit Ether 5 (20%) herausgelöst. Nach Eindampfen zur Trockne wurde mit Ether/Pentan (1:1) gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

Tetrachloro(tributylphosphan)(valylchlorid)platin(IV) (6): Die Lösung von 380 mg (0.70 mmol) **1c** und 625 mg (3.0 mmol) PCl_5 in 20 ml CH_2Cl_2 wird gerührt. Nach 24 h wird die dunkelgelbe Lösung i. Vak. zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mehrmals mit Pentan extrahiert. Aus den vereinigten Lösungen erhält man nach Abziehen des Lösungsmittels **6**. Ausb. 165 mg (35%).

- ¹⁾ XXX. Mitteilung von *W. Beck* und Mitarbb. über Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden; XXIX. Mittel.: *U. Taubald, U. Nagel* und *W. Beck*, Chem. Ber. **117**, 1003 (1984).
- ²⁾ *B. Purucker* und *W. Beck*, Z. Naturforsch., Teil B **27**, 1140 (1972); *W. Beck, B. Purucker* und *E. Strissel*, Chem. Ber. **106**, 1781 (1973); *W. Beck, B. Purucker, M. Girnth, H. Schönenberger, H. Seidenberger* und *G. Ruckdeschel*, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 832 (1976).
- ³⁾ *B. Purucker* und *W. Beck*, Chem. Ber. **107**, 3476 (1974).
- ⁴⁾ *W. Beck* in Transition Metal Chemistry, Herausgeber *A. Müller* und *E. Diemann*, Verlag Chemie, Weinheim 1981.
- ⁵⁾ *W. Beck* und *M. Girnth*, Chem. Ber. **109**, 965 (1976).
- ⁶⁾ *G. Wallin*, Öfvers. Akad. Stockholm **49**, 21 (1892); *W. Beck, H. Bissinger, M. Girnth-Weller, B. Purucker, G. Thiel, H. Zippel, H. Seidenberger, G. Wappes* und *H. Schönenberger*, Chem. Ber. **115**, 2256 (1982).
- ⁷⁾ *L. M. Volshtein* und *I. O. Volodina*, Russ. J. Inorg. Chem. **5**, 949 (1960); *L. M. Volshtein*, Koord. Khim. **1**, 595 (1975) (russ.).
- ⁸⁾ *H. Wautier, V. Daffe, M. N. Smets* und *J. Fastrez*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1981**, 2479.
- ⁹⁾ *W. G. Jackson, A. M. Sargeson, P. A. Tucker* und *A. D. Watson*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 533 (1981).
- ¹⁰⁾ *L. J. Bellamy*, The Infra-Red Spectra of Complex Molecules, Methuen, London 1966.
- ¹¹⁾ *H. Motschi, P. S. Pregosin* und *L. M. Venanzi*, Helv. Chim. Acta **62**, 667 (1979).
- ¹²⁾ *H. Motschi* und *P. S. Pregosin*, Inorg. Chim. Acta **40**, 141 (1980).
- ¹³⁾ *A. J. Carty*, Inorg. Chem. **15**, 1956 (1976).
- ¹⁴⁾ ^{14a)} *E. Ambach, U. Nagel* und *W. Beck*, Chem. Ber. **116**, 659 (1983). – ^{14b)} *B. Olgemöller, L. Olgemöller* und *W. Beck*, Chem. Ber. **114**, 2971 (1981).
- ¹⁵⁾ *P. S. Pregosin, H. Omura* und *L. M. Venanzi*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2047 (1973).
- ¹⁶⁾ *S. J. S. Kerrison* und *P. J. Sadler*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 861.
- ¹⁷⁾ *H. van der Poel, G. van Koten, D. M. Grove, P. S. Pregosin* und *K. A. Ostoja Starzewski*, Helv. Chim. Acta **64**, 1174 (1981).
- ¹⁸⁾ *E. Ambach*, Dissertation, Univ. München 1983.

[213/83]