

Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, XLIV¹⁾

Platin(II) und Palladium(II) als Aminoschutzgruppen. Metallkomplexe mit Silylestern und α -Aminosäurechloriden als Liganden und Peptid-Synthese am Komplex

Norbert Steiner, Eva Ehrenstorfer, Jingtang Chen und Wolfgang Beck*

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

Eingegangen am 18. August 1986

Der Chelatring von Platin(II)- und Palladium(II)-glycinat, *cis*-, *trans*- $M(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$ ($M = \text{Pt}, \text{Pd}$), läßt sich mit Trialkylchlorosilanen unter Bildung der Dichlorobis(glycin-silylester)-Komplexe, *cis*-, *trans*- $M\text{Cl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{SiR}_3)_2$ (**1**), öffnen. Aus **1** oder den Komplexen $M\text{Cl}_2(\text{NH}_2\text{CHR}\text{CO}_2\text{H})_2$ werden mit Oxalylchlorid und DMF die α -Aminosäurechlorid-Verbindungen *cis*-, *trans*- $M\text{Cl}_2(\text{NH}_2\text{CHR}\text{COCl})_2$ (**2**) erhalten, welche mit *N*-(Trimethylsilyl)- α -aminosäureestern die Dipeptid-Komplexe *cis*-, *trans*- $M\text{Cl}_2(\text{DipeptidOR})_2$ ($R = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{SiMe}_3$) (**3**) liefern. *trans*-Palladium-Komplexe vom Typ **3** und vom Typ *cis*- $\text{PdCl}_2(\text{HisNHCHR}\text{CO}_2\text{Et})$ (**4**) entstehen auch aus den entsprechenden α -Aminosäure-Komplexen und dem α -Aminosäureester mit einem wasserlöslichen Carbodiimid.

Metal Complexes with Biologically Important Ligands, XLIV¹⁾. — Platinum(II) and Palladium(II) as Amino Protecting Groups. Metal Complexes with Silyl Esters and Acid Chlorides as Ligands and Peptide Synthesis at the Complex

The cleavage of the chelate ring of platinum(II) and palladium(II) glycinate, *cis*-, *trans*- $M(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$ ($M = \text{Pt}, \text{Pd}$), by trialkylchlorosilanes results in the formation of the complexes *cis*-, *trans*- $M\text{Cl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{SiR}_3)_2$ (**1**). Treatment of **1** or of *cis*-, *trans*- $M\text{Cl}_2(\text{NH}_2\text{CHR}\text{CO}_2\text{H})_2$, respectively, with oxalyl chloride and DMF gives the α -amino acid chloride complexes *cis*-, *trans*- $M\text{Cl}_2(\text{NH}_2\text{CHR}\text{COCl})_2$ (**2**) from which — using *N*-(trimethylsilyl)- α -amino acid esters — a series of dipeptide complexes *cis*-, *trans*- $M\text{Cl}_2(\text{dipeptideOR})_2$ ($R = \text{H}, \text{alkyl}, \text{SiMe}_3$) (**3**) has been obtained. *trans*-Palladium complexes of type **3** and of type *cis*- $\text{PdCl}_2(\text{HisNHCHR}\text{CO}_2\text{Et})$ (**4**) are also formed from the corresponding α -amino acid complexes and α -amino acid ester with a water-soluble carbodiimide.

An *N*-koordinierten α -Aminosäuren und deren Derivaten von Platin- und Palladium-Komplexen lassen sich ohne Spaltung der Metall-N-Bindung verschiedene Reaktionen durchführen²⁾, die auch zur Dipeptidsynthese genutzt werden können^{2,3)}. In Fortsetzung dieser Arbeiten berichten wir im folgenden über die Darstellung und Reaktionen neuer Platin(II)- und Palladium(II)-Komplexe mit verschiedenen Aminosäurederivaten als Liganden.

A. Darstellung von Komplexen mit Glycin-silylestern

Lange bekannt ist die Ringöffnung von Platin- und Palladium-Chelat-Komplexen $M(\text{NH}_2\text{CHR}\text{COO})_2$ mit Halogenwasserstoff HX, die zu *cis*- bzw. *trans*-Bis(α -aminosäure)dihalogeno-Verbindungen $X_2M(\text{NH}_2\text{CHR}\text{CO}_2\text{H})_2$ ($M = \text{Pt}, \text{Pd}; X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) führt⁴⁾. Wir fanden, daß die Ringöffnung der Glycinato-Komplexe von Pt^{II} und Pd^{II} auch mit Trialkylchlorosilanen in DMF gelingt, wobei die Dichlorobis(glycin-silylester)platin(II)- bzw. -palladium(II)-Komplexe **1** entstehen.

Der Angriff des Chlorsilans erfolgt vermutlich an dem Carbonyl-Sauerstoffatom der Carboxylatgruppe; die so gebildete Zwischenstufe stabilisiert sich durch Öffnung der Metall-Sauerstoff-Bindung und Koordination eines Chlorid-Liganden. Eine Silylierung der koordinierten Aminogruppen wird nicht beobachtet. Wie aus den IR-Spektren hervorgeht, bleibt die *cis*- bzw. *trans*-Konfiguration während

der Reaktion erhalten. Die *trans*-Komplexe zeigen nur eine, die *cis*-Verbindungen zwei $\nu(\text{M}-\text{Cl})$ -Banden.

Charakteristische IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Daten sind im experimentellen Teil aufgeführt.

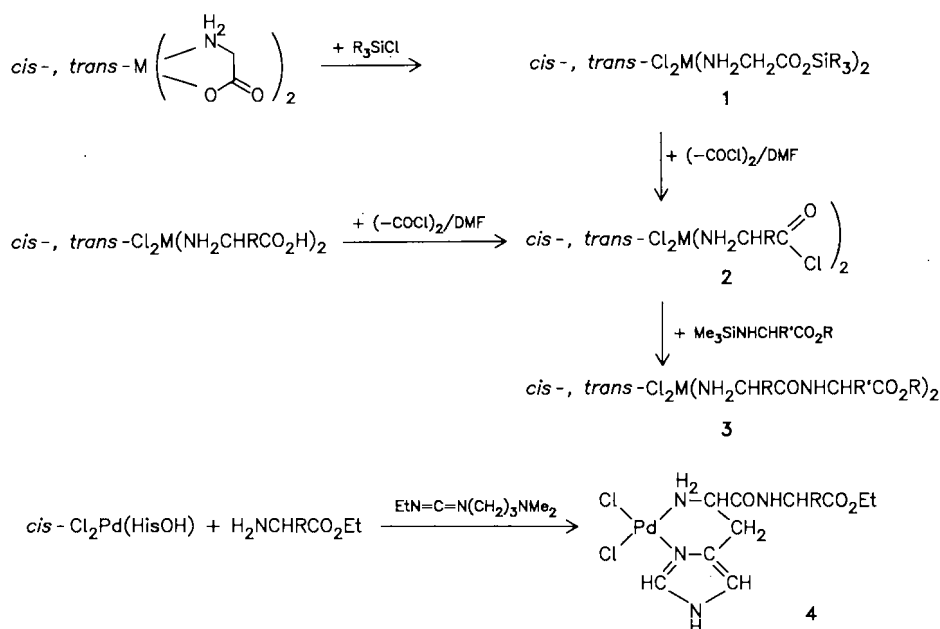
B. Darstellung von Komplexen mit α -Aminosäurechlorid-Liganden

Die Komplexe **1** lassen sich nach Wissner und Grudzinskas⁵⁾ mit Oxalylchlorid und katalytischen Mengen DMF in Dichlormethan bei Raumtemperatur zu den reaktiven α -Aminosäurechlorid-Komplexen **2** umsetzen.

Die Komplexe **2** entstehen unter den gleichen Reaktionsbedingungen und in ähnlichen Ausbeuten auch aus den leichter zugänglichen⁶⁾ Bis(α -aminosäure)dichloro-Verbindungen. In unserem Arbeitskreis wurden auf anderem Weg verschiedene Platin-Komplexe mit α -Aminosäurechlorid-Liganden erhalten^{2a)}. Castillo et al. beschrieben die Darstellung von *cis*- und *trans*- $\text{PdCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COCl})_2$ und $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COCl})_2]$ aus $\text{Pd}(\text{glycinat})_2$ und Thionylchlorid⁷⁾. Charakteristisch für die Verbindungen **2** sind die IR-Carbonyl-Banden bei hohen Wellenzahlen (1770–1790 cm^{-1}).

C. Dipeptid-Komplexe aus **2** und *N*-silylierten α -Aminosäureestern

Platin(II)- und Palladium(II)-Komplexe mit Dipeptid-Liganden sind durch Peptidsynthese am Komplex oder durch



- | | | |
|--|---|--|
| 1a <i>trans</i> -PtCl ₂ (GlyOSiMe ₃) ₂ | 2g <i>cis</i> -PtCl ₂ (<i>c</i> -LeuCl) ₂ | 3j <i>cis</i> -PtCl ₂ (<i>c</i> -Leu-L-Gly(Ph)OMe) ₂ |
| 1b <i>trans</i> -PtCl ₂ (GlyOSiMe ₂ <i>t</i> Bu) ₂ | 2h <i>trans</i> -PdCl ₂ (GlyCl) ₂ | 3k <i>trans</i> -PdCl ₂ (Gly-L-Gly(Ph)OMe) ₂ |
| 1c <i>cis</i> -PtCl ₂ (GlyOSiMe ₃) ₂ | 2i <i>trans</i> -PdCl ₂ (L-AlaCl) ₂ | 3l <i>trans</i> -PdCl ₂ (Gly-L-TyrOMe) ₂ |
| 1d <i>cis</i> -PtCl ₂ (GlyOSiMe ₂ <i>t</i> Bu) ₂ | 3a <i>trans</i> -PtCl ₂ (Gly-Gly(Ph)OMe) ₂ | 3m <i>trans</i> -PdCl ₂ (L-Ala-GlyOEt) ₂ |
| 1e <i>trans</i> -PdCl ₂ (GlyOSiMe ₃) ₂ | 3b <i>trans</i> -PtCl ₂ (Gly-L-AlaOMe) ₂ | 3n <i>trans</i> -PdCl ₂ (Gly-L-PheOEt) ₂ |
| 1f <i>trans</i> -PdCl ₂ (GlyOSiMe ₂ <i>t</i> Bu) ₂ | 3c <i>trans</i> -PtCl ₂ (Gly-L-ValOSiMe ₃) ₂ | 3o <i>trans</i> -PdCl ₂ (L-Leu-GlyOEt) ₂ |
| 2a <i>trans</i> -PtCl ₂ (GlyCl) ₂ | 3d <i>trans</i> -PtCl ₂ (Gly-SerOH) ₂ | 3p <i>trans</i> -PdCl ₂ (L-Leu-L-LeuOEt) ₂ |
| 2b <i>cis</i> -PtCl ₂ (GlyCl) ₂ | 3e <i>trans</i> -PtCl ₂ (Gly-TyrOH) ₂ | 3q <i>trans</i> -PdCl ₂ (L-Leu-L-PheOEt) ₂ |
| 2c <i>trans</i> -PtCl ₂ (L-AlaCl) ₂ | 3f <i>trans</i> -PtCl ₂ (L-Ala-L-Gly(Ph)OMe) ₂ | 4a <i>cis</i> -PdCl ₂ (L-His-GlyOEt) |
| 2d <i>cis</i> -PtCl ₂ (L-ValCl) ₂ | 3g <i>trans</i> -PtCl ₂ (L-Ala-L-SerOH) ₂ | 4b <i>cis</i> -PdCl ₂ (L-His-L-LeuOEt) |
| 2e <i>trans</i> -PtCl ₂ (L-LeuCl) ₂ | 3h <i>cis</i> -PtCl ₂ (L-Leu-L-GlyOEt) ₂ | 4c <i>cis</i> -PdCl ₂ (L-His-L-PheOEt) |
| 2f <i>cis</i> -PtCl ₂ (L-LeuCl) ₂ | 3i <i>cis</i> -PtCl ₂ (L-Leu-L-Gly(Ph)OMe) ₂ | |

direkte Umsetzung von K₂MCl₄ (M = Pd, Pt) mit Dipeptiden zugänglich^{2,3}.

Eine neue, vorteilhafte Methode zur Darstellung dieser Verbindungen ist die Umsetzung der α -Aminosäurechlorid-Komplexe **2** mit *N*-silylierten α -Aminosäureestern bzw. -silylestern^{8,9} als *N*-aktivierte Aminosäurekomponenten.

Der Ersatz eines H-Atoms durch eine Si(CH₃)₃-Gruppe bewirkt eine Aktivierung der Aminogruppe, zugleich entfällt der Zusatz einer Base, da als Reaktionsnebenprodukt Chlortrimethylsilan entsteht, welches leicht im Vakuum vom Produkt abgetrennt werden kann. Gegenüber anderen Schutzgruppen für OH- oder CO₂H-Funktionen haben silylierte α -Aminosäurederivate den Vorteil, daß die Si(CH₃)₃-Schutzgruppe leicht durch Wasser oder Alkohole entfernt werden kann^{8,9}.

Die Dipeptid-Palladiumkomplexe **3n–q** und **4a–c** wurden aus den entsprechenden α -Aminosäure-Komplexen mit freier Carboxylgruppe und dem Aminosäureester unter Verwendung des wasserlöslichen *N*-Ethyl-*N'*-[3-(dimethylamino)propyl]carbodiimids als Kupplungsreagens erhalten. Nach dieser Methode haben wir früher zahlreiche Dipeptidester-Komplexe von Platin(II) dargestellt^{2b}. Im Gegensatz zu den Platin-Komplexen müssen für die Dipeptid-Palladium-Verbindungen die freien α -Aminosäureester eingesetzt werden.

Die Dipeptid-Komplexe lassen sich durch die IR-Absorptionen und ¹H-NMR-Daten (C=O_{Amid} 1660–1640 cm⁻¹, δ_{NH} = 9.0–8.0 ppm) eindeutig charakterisieren.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen erneut, daß Platin und Palladium wegen der großen Stabilität der Metall-Stickstoff-Bindung „wertvolle“ Aminoschutzgruppen darstellen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung, den Herren Jürgen Biener und Gregor Zlokarnik für wertvolle Mitarbeit.

Experimenteller Teil

Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte: Mel-Temp-Apparat der Firma Laboratory Devices. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-IR-Doppelstrahlphotometer-325. – ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren: Jeol FX 90 (mit Lösungsmittel als int. Standard).

Alle Umsetzungen wurden in ausgeheizten Schlenkrohren unter getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel waren Stickstoff-gesättigt und absolutiert. Die Ausgangsverbindungen *cis*-Pt(GlyO)₂^{11,12}, *trans*-Pt(GlyO)₂^{4,12–14}, *cis*-PtCl₂(GlyOH)₂^{10,11}, *trans*-PtCl₂(GlyOH)₂^{4,13,14}, *trans*-PtCl₂(L-AlaOH)₂¹⁵, *cis*-PtCl₂(L-LeuOH)₂¹⁶, *trans*-PtCl₂(L-LeuOH)₂¹⁶, *cis*-PtCl₂(L-ValOH)₂¹⁶, *cis*-PtCl₂(Cycloleucin)₂¹⁹, *trans*-PdCl₂(GlyOH)₂¹⁷, *trans*-PdCl₂(L-AlaOH)₂^{17,18}, *trans*-PdCl₂(L-LeuOH)₂¹⁷, *cis*-PdCl₂(HisOH)₂¹⁷, *N*-(Trimethylsilyl)glycin-ethylester⁹, *N*-(Trimethylsilyl)-L-alanin-

methylester⁹), *N*-(Trimethylsilyl)-*L*-valin-trimethylsilylester⁹), *N*-(Trimethylsilyl)-*L*-phenylglycin-methylester⁹), *N,O*-Bis(trimethylsilyl)-*L*-serin-trimethylsilylester⁹), *N,O*-Bis(trimethylsilyl)-*L*-tyrosin-trimethylsilylester⁸), *N,O*-Bis(trimethylsilyl)-*L*-tyrosin-methylester⁹) wurden nach Literaturvorschriften erhalten.

1. *Dichlorobis(glycin-triakylsilylester)platin(II)- bzw. -palladium(II)-Komplexe 1*

Beispiel: *trans,cis*-Dichlorobis(*glycin-trimethylsilylester*)platin(II) (**1a,c**): 0.67 g (2.0 mmol) *trans*- bzw. *cis*-Bis(glycinato)platin(II) werden in 6 ml DMF suspendiert und nach Zugabe von 0.75 ml (6.0 mmol) Si(CH₃)₃Cl 24 h bei 100°C gerührt. Die zuerst farblose Suspension verfärbt sich im Laufe der Reaktion nach Gelb. Nach 5 h Kühlen bei -25°C kristallisiert ein gelber Feststoff aus. Nach dem Abfiltrieren wird die Lösung i. Ölpumpenvak. bei 65°C auf ca. die Hälfte des Volumens eingengt und nochmals bei -25°C gekühlt. Die gesammelten Niederschläge werden dreimal mit je 5 ml Ether gewaschen und 48 h i. Hochvak. getrocknet.

Durch analoge Umsetzung von *trans*- bzw. *cis*-Bis(glycinato)platin(II) mit SiMe₂tBuCl werden **1b,d** erhalten.

trans-Bis(glycinato)palladium(II) reagiert mit SiMe₃Cl bzw. SiMe₂tBuCl bei 70°C zu den Silylester-Komplexen **1e,f**.

2. *Bis(α-aminosäurechlorid)dichloroplatin(II) und -palladium(II)-Komplexe 2*

Beispiel: *trans*-Dichlorobis(*glycylchlorid*)platin(II) (**2a**): Zu einer Suspension von 0.56 g (1.0 mmol) **1a,b** bzw. 0.46 g (1.0 mmol) *trans*-PtCl₂(GlyOH)₂ in 5 ml CH₂Cl₂ und 1 Tropfen DMF als Katalysator werden bei 0°C 0.27 ml (3.0 mmol) frisch destilliertes Oxalylchlorid in 2 ml CH₂Cl₂ langsam zugetropft und 2 d bei Raumtemp. gerührt. Die gelbe Suspension wird mit 2 ml CH₂Cl₂ verdünnt, abgefrittet, mit 5 ml Ether gewaschen und 3 h i. Hochvak. getrocknet.

Analog werden **2b–i** durch Umsetzung der entsprechenden *cis*- und *trans*-Dichlorobis(aminosäure bzw. aminosäure-silylester)platin(II)- bzw. -palladium(II)-Komplexe dargestellt.

3. *Dichlorobis(dipeptidester)platin(II)- und -palladium(II)-Komplexe 3*

Beispiel: *trans*-Dichlorobis(*glycyl-L-phenylglycin-methylester*)platin(II) (**3a**): 0.227 g (0.50 mmol) *trans*-PtCl₂(GlyCl)₂ (**2a**) werden in 4 ml CH₂Cl₂ suspendiert. Bei 0°C tropft man 0.29 ml (1.10 mmol) *N*-(Trimethylsilyl)-*L*-phenylglycin-methylester zu und rührt anschließend 2 h bei Raumtemp. Das Lösungsmittel wird i. Hochvak. abgezogen, der Rückstand in 5 ml Ether suspendiert, abgefrittet, mit 3 ml Wasser gewaschen und 3 h i. Hochvak. über P₂O₅ getrocknet.

4. *Dichloro(dipeptidester)palladium(II)-Komplexe 3,4 nach der Carbodiimid-Methode*

Beispiel: *trans*-Dichlorobis(*L-leucyl-L-leucin-ethylester*)palladium(II) (**3p**): Zu 0.5 g (1.14 mmol) *trans*-PdCl₂(LeuOH)₂ in 20 ml CH₂Cl₂ wird eine Lösung von 0.51 g (2.73 mmol) *N*-Ethyl-*N'*-[3-(dimethylamino)propyl]carbodiimid in 20 ml CH₂Cl₂ gegeben und bei Raumtemp. eine Lösung von 0.36 g (2.28 mmol) *L*-Leucin-ethylester in 10 ml CH₂Cl₂ zugetropft. Nach 24 h Rühren erhält man eine intensiv gelbe Lösung. Das Lösungsmittel wird i. Hochvak. abgezogen, der Rückstand in destilliertem Wasser suspendiert, abgefrittet, nochmals mit Wasser gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

Daten zu den einzelnen Verbindungen

trans-PtCl₂(GlyOSiMe₃)₂ (**1a**): Ausb. 80%, Schmp. 178°C. — IR (Nujol): 3270–3150 cm⁻¹ m (N–H); 1730 s (C=O_{Ester}); 340 m (Pt–Cl). — ¹H-NMR ([D₇]DMF): δ = 0.28 [s, 18H, Si(CH₃)₃].

C₁₀H₂₆Cl₂N₂O₄PtSi₂ (560.6) Ber. C 21.41 H 4.68 N 5.00
Gef. C 21.61 H 4.70 N 5.47

trans-PtCl₂(GlyOSiMe₂tBu)₂ (**1b**): Ausb. 57%, Schmp. 185°C. — IR (KBr): 3280–3140 cm⁻¹ m (N–H); 1735, 1718 m (C=O_{Ester}); 345 m (Pt–Cl). — ¹H-NMR ([D₇]DMF): δ = 0.94 [s, 18H, C(CH₃)₃], 0.27 [s, 12H, Si(CH₃)₂].

C₁₆H₃₈Cl₂N₂O₄PtSi₂ (644.8) Ber. C 29.81 H 5.94 N 4.34
Gef. C 30.18 H 6.48 N 4.51

cis-PtCl₂(GlyOSiMe₃)₂ (**1c**): Ausb. 50%, Schmp. 175°C. — IR (Nujol): 3270–3150 cm⁻¹ m (N–H); 1735, 1720 m (C=O_{Ester}); 331, 320 m (Pt–Cl). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 3.56 (s, br, 4H, CH₂), 0.28 [s, 18H, Si(CH₃)₃].

C₁₀H₂₆Cl₂N₂O₄PtSi₂ (560.6) Ber. C 21.41 H 4.68 N 5.00
Gef. C 21.08 H 4.81 N 5.35

cis-PtCl₂(GlyOSiMe₂tBu)₂ (**1d**): Ausb. 47%, Schmp. 181°C. — IR (KBr): 3270–3150 cm⁻¹ m (N–H); 1732 m, 1712 (C=O_{Ester}); 334 m, 322 sh (Pt–Cl). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 3.59 (s, br, 4H, CH₂), 0.93 [s, 18H, C(CH₃)₃], 0.27 [s, 12H, Si(CH₃)₂]. — ¹³C-NMR ([D₆]Aceton): δ = 170.2 (COO), 48.8 (CH₂), 25.5 [C(CH₃)₃], 17.8 [C(CH₃)₃], 4.76 [Si(CH₃)₂].

C₁₆H₃₈Cl₂N₂O₄PtSi₂ (644.8) Ber. C 29.81 H 5.94 N 4.34
Gef. C 29.16 H 5.54 N 4.46

trans-PdCl₂(GlyOSiMe₃)₂ (**1e**): Ausb. 68%, Schmp. 216°C. — IR (Nujol): 3280–3140 cm⁻¹ m (N–H); 1730 m (C=O_{Ester}); 345 m (Pd–Cl). — ¹H-NMR ([D₇]DMF): δ = 0.27 [s, 18H, Si(CH₃)₃].

C₁₀H₂₆Cl₂N₂O₄PdSi₂ (471.8) Ber. C 25.46 H 5.56 N 5.93
Gef. C 25.44 H 5.72 N 5.93

trans-PdCl₂(GlyOSiMe₂tBu)₂ (**1f**): Ausb. 64%, Schmp. 203°C. — IR (KBr): 3280–3140 cm⁻¹ m (N–H); 1730 m, 1715 m (C=O_{Ester}); 350 m (Pd–Cl). — ¹H-NMR ([D₇]DMF): δ = 0.93 [s, 18H, C(CH₃)₃], 0.27 [s, 12H, Si(CH₃)₂].

C₁₆H₃₈Cl₂N₂O₄PdSi₂ (555.9) Ber. C 34.58 H 6.89 N 5.04
Gef. C 34.71 H 7.10 N 5.02

trans-PtCl₂(GlyCl)₂ (**2a**): Ausb. 68%, Schmp. 221°C (Zers.). — IR (Nujol): 3240–3120 cm⁻¹ m (N–H); 1790 w, 1770 s, br (C=O); 331 m (Pt–Cl).

C₄H₈Cl₄N₂O₂Pt (453.2) Ber. C 10.60 H 1.78 N 6.18
Gef. C 10.71 H 1.82 N 5.94

cis-PtCl₂(GlyCl)₂ (**2b**): Ausb. 61%, Schmp. 195°C (Zers.). — IR (Nujol): 3270–3145 cm⁻¹ m (N–H); 1795 w, 1780 s, br (C=O); 334 m, 325 m (Pt–Cl).

C₄H₈Cl₄N₂O₂Pt (453.2) Ber. C 10.60 H 1.78 N 6.18
Gef. C 11.23 H 1.72 N 6.22

trans-PtCl₂(*L*-AlaCl)₂ (**2c**): Ausb. 52%, Schmp. 210–211°C (Zers.). — IR (Nujol): 3288–3130 cm⁻¹ m (N–H); 1780 s, br (C=O); 335 s (Pt–Cl).

C₆H₁₂Cl₄N₂O₂Pt (481.2) Ber. C 14.97 H 2.50 N 5.82
Gef. C 16.16 H 2.61 N 5.76

cis-PtCl₂(*L*-ValCl)₂ (**2d**): Ausb. 42%, Schmp. 185°C (Zers.). — IR (Nujol): 3280–3060 cm⁻¹ m (N–H); 1785 w, 1770 s, br (C=O); 355 m, 350 sh, 342 s (Pt–Cl).

C₁₀H₂₀Cl₄N₂O₂Pt (537.3) Ber. C 22.35 H 3.75 N 5.21
Gef. C 22.33 H 3.61 N 5.03

trans-PtCl₂(*L*-LeuCl)₂ (**2e**): Ausb. 45%, Schmp. 201–202°C (Zers.). — IR (Nujol): 3240–3100 cm⁻¹ m (N–H); 1785 s, br (C=O); 320 m (Pt–Cl).

C₁₂H₂₄Cl₄N₂O₂Pt (585.4) Ber. C 24.95 H 4.27 N 4.95
Gef. C 24.88 H 4.37 N 4.68

- cis*-PtCl₂(*L*-LeuCl)₂ (**2f**): Ausb. 50%, Schmp. 198–200°C (Zers.). – IR (Nujol): 3275–3100 cm⁻¹ m (N–H); 1788 s, br (C=O); 330 w, 323 m (Pt–Cl).
C₁₂H₂₄Cl₄N₂O₂Pt (585.4) Ber. C 24.95 H 4.27 N 4.95
Gef. C 24.53 H 4.01 N 5.01
- cis*-PtCl₂(*c*-LeuCl)₂ (**2g**): Ausb. 72%, Schmp. 205°C (Zers.). – IR (Nujol): 3272–3119 cm⁻¹ m (N–H); 1790 s, br, 1775 sh (C=O); 338 s, br, 330 sh (Pt–Cl).
C₁₂H₂₀Cl₄N₂O₂Pt (581.4) Ber. C 25.68 H 3.59 N 4.99
Gef. C 25.53 H 3.71 N 4.68
- trans*-PdCl₂(GlyCl)₂ (**2h**): Ausb. 57%, Schmp. 201–203°C. – IR (Nujol): 3250–3108 cm⁻¹ m (N–H); 1770 s, br (C=O); 342 m (Pd–Cl).
C₄H₈Cl₄N₂O₂Pd (364.3) Ber. C 13.19 H 2.21 N 7.69
Gef. C 13.89 H 2.51 N 7.86
- trans*-PdCl₂(*L*-AlaCl)₂ (**2i**): Ausb. 45%, Schmp. 118–120°C (Zers.). – IR (Nujol): 3288–3130 cm⁻¹ m (N–H); 1780 s, br (C=O); 335 (Pd–Cl).
C₆H₁₂Cl₄N₂O₂Pd (392.3) Ber. C 18.36 H 3.08 N 7.13
Gef. C 18.53 H 3.72 N 7.12
- trans*-PtCl₂(Gly-Gly(Ph)OMe)₂ (**3a**): Ausb. 90%, Schmp. 205–206°C (Zers.). – IR (Nujol): 3295 m, 3240 m, 3155 cm⁻¹ w (N–H); 1723 s, br (C=O_{Ester}); 1665, 1650 s, br (C=O_{Amid}); 330 s, br (Pt–Cl). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 9.06 (d, 2H, NH), 7.31 (m, 10H, Aromat), 5.46 (d, 2H, CH), 4.63 (t, 4H, NH₂), 3.63 (s, 6H, OCH₃), 3.34 (t, 4H, CH₂).
C₂₂H₂₈Cl₂N₄O₆Pt (710.5) Ber. C 37.18 H 3.97 N 7.88
Gef. C 36.70 H 3.68 N 7.65
- trans*-PtCl₂(Gly-*L*-AlaOMe)₂ (**3b**): Ausb. 95%, Schmp. 178°C (Zers.). – IR (Nujol): 3305–3150 cm⁻¹ (N–H); 1735 s, br, 1720 w (C=O_{Ester}); 1660 s, br (C=O_{Amid}); 331 m (Pt–Cl). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.59 (d, 2H, NH), 4.59 (t, 4H, CH₂), 4.28 (m, 2H, CH), 3.62 (s, 6H, OCH₃), 3.24 (t, 4H, CH₂), 1.26 (d, 6H, CH₃).
C₁₂H₂₄Cl₂N₄O₆Pt (586.5) Ber. C 24.56 H 4.12 N 9.55
Gef. C 24.54 H 4.18 N 9.34
- trans*-PtCl₂(Gly-*L*-ValOSiMe₃)₂ (**3c**): Ausb. quantitativ, Schmp. 211–212°C. – IR: 3210 m, br, 3130 cm⁻¹ w, br (N–H); 1720 s, br (C=O_{Ester}); 1665 sh, 1650 s, br (C=O_{Amid}); 327 s (Pt–Cl). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.29 (d, 2H, NH), 4.57 (t, 4H, NH₂), 4.14 (m, 2H; α-CH), 3.29 (t, 4H, α-CH₂), 2.03 (m, 2H, β-CII), 0.85 (d, 12H, CH₃), 0.04 [s, 18H, Si(CH₃)₃].
C₂₀H₄₄Cl₂N₄O₆Si₂Pt (758.9) Ber. C 31.65 H 5.84 N 7.38
Gef. C 31.77 H 6.25 N 7.55
- trans*-PtCl₂(Gly-SerOH)₂ (**3d**): Ausb. 42%, Schmp. 190°C (Zers.). – IR (Nujol): 3460 cm⁻¹ m (O–H); 3470–3140 m (N–H); 1723, 1695 s, br (C=O); 1655 s, br (C=O_{Amid}); 335 m (Pt–Cl). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.43 (d, 2H, NH), 4.58 (br, 4H, NH₂), 4.28 (t, 2H, CH), 3.62 (d, 4H, β-CH₂), 3.27 (br, 4H, α-CH₂).
C₁₀H₂₀Cl₂N₄O₈Pt (590.4) Ber. C 20.34 H 3.41 N 9.49
Gef. C 20.36 H 3.21 N 9.47
- trans*-PtCl₂(Gly-TyrOH)₂ (**3e**): Ausb. 65%, Schmp. 208–210°C (Zers.). – IR (Nujol): 3600 cm⁻¹ m (O–H); 3350–3130 m (N–H); 1740, 1700 s, br (C=O); 1635 s (C=O_{Amid}); 338 s (Pt–Cl). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.43 (d, 2H, NH), 6.84 (m, 8H, Aromat), 4.39 (br, 4H, NH₂), 3.52 (br, 2H, α-CH), 3.22 (br, 4H, α-CH₂).
C₂₂H₂₈Cl₂N₄O₈Pt (742.6) Ber. C 35.58 H 3.80 N 7.55
Gef. C 35.78 H 3.84 N 7.45
- trans*-PtCl₂(*L*-Ala-*L*-Gly(Ph)OMe)₂ (**3f**): Ausb. 38%, Schmp. 200°C (Zers.). – IR (Nujol): 3400–3155 cm⁻¹ (N–H); 1750 sh, 1740 s (C=O); 1670 sh, 1660 s, (C=O_{Amid}); 322 m (Pt–Cl). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 9.04 (d, 2H, NH), 7.34 (s, 10H, Aromat), 5.47 [d, 2H, α-CH, Gly(Ph)], 3.63 (s, 6H, OCH₃), 3.36 (m, br, 2H, α-CH, Ala), 1.39 (d, 6H, CH₃).
C₂₄H₃₂Cl₂N₄O₆Pt (738.7) Ber. C 39.02 H 4.37 N 7.59
Gef. C 39.32 H 4.47 N 7.50
- trans*-PtCl₂(*L*-Ala-*L*-SerOH)₂ (**3g**): Ausb. 50%, Schmp. 130°C. – IR (Nujol): 3485–3140 cm⁻¹ m, br (N–H, O–H); 1725 s (C=O); 1655 s, 1642 sh (C=O_{Amid}); 330 m (Pt–Cl). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.42 (d, 2H, NH), 5.14 (s, br, 4H, NH₂), 4.28–3.62 (m, br, 10H, α-CH, Ala, CHCH₂OH, Ser), 1.44 (d, 6H, CH₃).
C₁₂H₂₄Cl₂N₄O₈Pt (618.4) Ber. C 23.30 H 3.91 N 9.06
Gef. C 24.44 H 4.23 N 9.27
- cis*-PtCl₂(*L*-Leu-GlyOEt)₂ (**3h**): Ausb. 70%, Schmp. 138°C (Zers.). – IR (Nujol): 3340–3060 cm⁻¹ m (N–H); 1730 s, br (C=O_{Ester}); 1665 s, br (C=O_{Amid}); 320 m (Pt–Cl). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.33 (t, 2H, NH), 4.12 (q, 4H, OCH₂), 3.81 (s, br, 6H, α-CH, Leu, α-CH₂, Gly), 1.55 (s, br, 4H, β-CH₂, Leu), 1.25 (t, 2H, H, CH₂), 0.84 (d, 12H, CH₃).
C₂₀H₄₀Cl₂N₄O₆Pt (698.7) Ber. C 34.38 H 5.77 N 8.02
Gef. C 33.53 H 5.81 N 7.93
- cis*-PtCl₂(*L*-Leu-*L*-Gly(Ph)OMe)₂ (**3i**): Ausb. 85%, Schmp. 125°C (Zers.). – IR (Nujol): 3340–3060 cm⁻¹ m (N–H); 1730 s, br (C=O_{Ester}); 1665 s, br (C=O_{Amid}); 328 m (Pt–Cl). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.22 (s, br, 2H), 7.39 (s, 10H, Aromat), 5.47 [m, 2H, α-CH, Gly(Ph)], 3.66 (s, 8H, α-CH, Leu, OCH₃), 1.55 (br, 4H, β-CH₂, Leu), 0.84 (d, 12H, CH₃).
C₃₀H₄₄Cl₂N₄O₆Pt (822.7) Ber. C 43.80 H 5.39 N 6.81
Gef. C 42.20 H 5.47 N 6.81
- cis*-PtCl₂(*c*-Leu-*L*-Gly(Ph)OMe)₂ (**3j**): Ausb. 80%, Schmp. 187–188°C (Zers.). – IR (Nujol): 3270–3130 cm⁻¹ m (N–H); 1755 sh, 1740 s (C=O_{Ester}); 1635 sh, 1628 s (C=O_{Amid}); 332 sh, 329 s, br (Pt–Cl). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.46 (d, 2H, NH), 7.47 (s, 10H, Aromat), 5.29 (d, 2H, α-CH), 5.18 (s, br, 4H, NH₂), 3.68 (s, 6H, OCH₃), 1.83 (m, br, 16H, CH₂, c-Leu).
C₃₀H₄₀Cl₂N₄O₆Pt (818.7) Ber. C 44.00 H 4.92 N 6.48
Gef. C 44.73 H 5.32 N 6.71
- trans*-PdCl₂(Gly-*L*-Gly(Ph)OMe)₂ (**3k**): Ausb. 40%, Schmp. 111–112°C (Zers.). – IR (Nujol): 3350–3130 cm⁻¹ m (N–H); 1732 s, br (C=O_{Ester}); 1660 s, br (C=O_{Amid}); 330 m (Pd–Cl). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.95 (d, 2H, NH), 7.33 (s, 10H, Aromat), 5.39 (d, 2H, CH), 4.64 (br, 4H, NH₂), 3.58 (s, 6H, OCH₃), 3.21 (t, 4H, CH₂).
C₂₂H₂₈Cl₂N₄O₆Pd (621.8) Ber. C 42.49 H 4.53 N 9.01
Gef. C 42.49 H 4.42 N 8.72
- trans*-PdCl₂(Gly-*L*-TyrOMe)₂ (**3l**): Ausb. 33%, Schmp. 143–145°C (Zers.). – IR (Nujol): 3385–3130 cm⁻¹ m (N–H, O–H); 1730 s, br (C=O_{Ester}); 1660 s, br (C=O_{Amid}); 325 m (Pd–Cl). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.55 (d, 2H, NH), 6.82 (m, 8H, Aromat), 4.43 (br, 4H, NH₂), 3.58 (s, 6H, OCH₃), 3.18 (m, br, 6H, α-CH₂, α-CH), 2.83 (d, 4H, β-CH₂, TyrOMe).
C₂₄H₃₂Cl₂N₄O₈Pd (681.8) Ber. C 42.27 H 4.73 N 8.22
Gef. C 44.44 H 4.59 N 8.32
- trans*-PdCl₂(*L*-Ala-GlyOEt)₂ (**3m**): Ausb. 47%, Schmp. 159–160°C (Zers.). – IR (Nujol): 3310–3080 cm⁻¹ m (N–H); 1734 s, 1723 sh, 1690 w (C=O_{Ester}); 1655 s, 1642 sh (C=O_{Amid}); 320 m (Pd–Cl). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.89 (t, 2H, NH), 4.12

(q, 4H, OCH₂), 3.97–3.81 (m, 6H, α-CH, α-CH₂), 1.67 (d, 6H, CH₃), 1.22 (t, 6H, CH₃).

C₁₄H₂₈Cl₂N₄O₆Pd (525.7) Ber. C 31.98 H 5.37 N 10.66
Gef. C 32.15 H 5.79 N 10.76

trans-PdCl₂(*Gly*-*L*-*PheOEt*)₂ (**3n**): Ausb. 33%, Schmp. 124–128°C (Zers.). – IR (KBr): 3300 s, 3240 cm⁻¹ sh (N–H); 1735 s (C=O_{Ester}); 1670 s (Amid I); 1535 s (Amid II); 1210 s (NH₂); 340 w (Pd–Cl).

C₂₆H₃₆Cl₂N₄O₆Pd (677.9) Ber. N 8.27 Gef. N 8.18

trans-PdCl₂(*L*-*Leu*-*GlyOEt*)₂ (**3o**): Ausb. 48%, Schmp. 130–134°C (Zers.). – IR (KBr): 3300 s, 3270 sh, 3230 cm⁻¹ m (N–H); 1745 s (C=O_{Ester}); 1655 s (Amid I); 1530 s (Amid II); 1220 s (NH₂); 340 w (Pd–Cl). – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 7.3 (br, 1H, NH), 4.21 (q, 2H, OCH₂), 3.54 (m, 1H, CH), 3.28 (m, 2H, CH₂), 1.50–1.81 (m, 3H, CH₂CH), 1.28 (t, 3H, CH₃), 0.95 (s, 6H, CH₃).

C₂₀H₄₀Cl₂N₄O₆Pd · H₂O (627.9) Ber. C 38.26 H 6.74 N 8.90
Gef. C 37.29 H 6.55 N 9.07

trans-PdCl₂(*L*-*Leu*-*L*-*LeuOEt*)₂ (**3p**): Ausb. 33%. – IR (KBr): 3280 cm⁻¹ m (N–H); 1735 s (C=O_{Ester}); 1640 s (Amid I); 1535 s (Amid II); 1220 m (NH₂); 335 m (Pd–Cl).

C₂₈H₅₆Cl₂N₄O₆Pd · H₂O (740.1) Ber. C 45.40 H 7.89 N 7.57
Gef. C 45.28 H 7.86 N 7.32

trans-PdCl₂(*L*-*Leu*-*L*-*PheOEt*)₂ (**3q**): Ausb. 61%, Schmp. 110–118°C (Zers.). – IR (KBr): 3290 s, 3220 cm⁻¹ sh (N–H); 1735 s (C=O_{Ester}); 1655 s (Amid I); 1535 s (Amid II); 1205 m (NH₂); 335 w (Pd–Cl). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 8.04 (br, 1H, NH), 7.26 (m, 5H, Aromat), 6.69 (br, 2H, NH₂), 4.49 (br, 1H, CH), 4.06–4.14 (m, 2H, OCH₂), 3.01 (d, 3H, CH, CH₂), 1.65 (br, 3H, CH₂CH), 1.29 (s, 3H, CH₃), 0.92 (s, 6H, CH₃, Leu).

C₃₄H₅₂Cl₂N₄O₆Pd · H₂O (808.1) Ber. C 50.5 H 6.74 N 6.93
Gef. C 50.63 H 6.53 N 7.05

cis-PdCl₂(*L*-*His*-*GlyOEt*) (**4a**): Ausb. 42%, Schmp. 216–220°C (Zers.). – IR (KBr): 3400 s, 3380 sh, 3260 s, 3220 s, 2130 cm⁻¹ m (N–H); 1740 s (C=O_{Ester}); 1670 s (Amid I); 1545 m (Amid II); 1200 s (NH₂); 310 w, 320 w, 332 w (Pd–Cl).

C₁₀H₁₆Cl₂N₄O₃Pd (417.6) Ber. C 28.76 H 3.86 N 13.42
Gef. C 28.74 H 4.26 N 13.65

cis-PdCl₂(*L*-*His*-*L*-*LeuOEt*) (**4b**): Ausb. 27%, Schmp. 199–204°C (Zers.). – IR (KBr): 3390 s, 3260 m, 3200 cm⁻¹ m (N–H); 1740 s (C=O_{Ester}); 1675 s (Amid I); 1565 m (Amid II); 1215 m, 1190 m (NH₂); 345 w, 332 m, 320 w, 310 w (Pd–Cl).

C₁₄H₂₄Cl₂N₄O₃Pd (465.7) Ber. C 34.39 H 5.19 N 12.03
Gef. C 34.98 H 5.49 N 12.22

cis-PdCl₂(*L*-*His*-*L*-*PheOEt*) (**4c**): Ausb. 32%, Schmp. 189–193°C (Zers.). – IR (KBr): 3250 s, 3140 cm⁻¹ sh (N–H); 1730 s (C=O_{Ester}); 1673 s (Amid I); 1533 m (Amid II); 1210 m (NH₂); 325 w, 335 sh (Pd–Cl).

C₁₇H₂₂Cl₂N₄O₃Pd (507.7) Ber. N 11.04 Gef. N 11.10

CAS-Registry-Nummern

1a: 105944-24-9 / **1b**: 105944-25-0 / **1c**: 106032-80-8 / **1d**: 106032-81-9 / **1e**: 105944-26-1 / **1f**: 105969-27-5 / **2a**: 105944-27-2 / **2b**:

106032-82-0 / **2c**: 105969-28-6 / **2d**: 105969-29-7 / **2e**: 105944-28-3 / **2f**: 106032-83-1 / **2g**: 105944-29-4 / **2h**: 90865-46-6 / **2i**: 105944-30-7 / **3a**: 105944-31-8 / **3b**: 98798-16-4 / **3c**: 105944-32-9 / **3d**: 105944-33-0 / **3e**: 105944-34-1 / **3f**: 105944-35-2 / **3g**: 105969-30-0 / **3h**: 82484-32-0 / **3i**: 105944-36-3 / **3j**: 105944-37-4 / **3k**: 105944-38-5 / **3l**: 105944-39-6 / **3m**: 105944-40-9 / **3n**: 89973-67-1 / **3o**: 105944-41-0 / **3p**: 105944-42-1 / **3q**: 105944-43-2 / **4a**: 105944-44-3 / **4b**: 105944-45-4 / **4c**: 105944-46-5 / Pt: 7440-06-4 / Pd: 7740-05-3 / SiMe₃Cl: 75-77-4 / SiMe₂tBuCl: 18162-48-6 / GlyOEt: 459-73-4 / LeuOEt: 2743-60-4 / PheOEt: 3081-24-1 / Me₃SiAlaOMe: 105944-48-7 / Me₃Si-L-PhGlyOMe: 105944-47-6 / Me₃SiValOMe: 7364-44-5 / Me₃SiGlyOMe: 7364-53-6 / (cis)-Pt(GlyO)₂: 14281-82-4 / (trans)-Pt(GlyO)₂: 15685-00-4 / (trans)-Pd(GlyO)₂: 23678-00-4 / (trans)-PtCl₂(GlyOH)₂: 17567-40-7 / (cis)-PtCl₂(GlyOH)₂: 17567-45-2 / (trans)-PtCl₂(AlaOH)₂: 30752-84-2 / (cis)-PtCl₂(ValOH)₂: 72074-44-3 / (trans)-PtCl₂(LeuOH)₂: 98855-78-8 / (cis)-PtCl₂(LeuOH)₂: 106032-84-2 / (cis)-PtCl₂(C-Leu)₂: 87824-86-0 / (trans)-PdCl₂(GlyOH)₂: 79351-56-7 / (trans)-PdCl₂(AlaOH)₂: 89954-52-9 / (trans)-PdCl₂(LeuOH)₂: 89954-53-0 / (cis)-PdCl₂(HisOH): 89954-65-4

¹⁾ XLIII. Mitteilung: Y. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 1447.

²⁾ ^{2a)} B. Purucker, W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **27** (1972) 1140; W. Beck, B. Purucker, E. Strissel, *Chem. Ber.* **106** (1973) 1781; W. Beck, B. Purucker, M. Girnth, H. Schönenberger, H. Seidenberger, G. Ruckdeschel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **31** (1976) 832; W. Beck, in *Transition Metal Chemistry* (ed. A. Müller, E. Diekmann), Verlag Chemie, Weinheim 1981; W. Beck, H. Bissinger, M. Girnth-Weller, B. Purucker, G. Thiel, H. Zippel, H. Seidenberger, B. Wappes, H. Schönenberger, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2256. – ^{2b)} W. Beck, H. Bissinger, T. Castrillo de Castro, L. Olgemöller, B. Purucker, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3135. – ^{2c)} B. Purucker, W. Beck, *Chem. Ber.* **107** (1974) 3476; L. Olgemöller, W. Beck, *ibid.* **117** (1984) 1241.

³⁾ M. Castillo, E. Ramirez, F. Gonzalez-Vilchez, *An. Quim.* **75** (1979) 468; M. Castillo, A. Romero, F. Ramirez, *Transition Met. Chem.* **8** (1983) 262.

⁴⁾ G. Wallin, *Öfvers. Akad. Stockholm* **49** (1892) 21; *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., **68** (Platin), Teil D, S. 295, Verlag Chemie, Weinheim 1957.

⁵⁾ A. Wissner, Ch. V. Grudzinskas, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 3972.

⁶⁾ L. M. Volshtein, *Sov. J. Coord. Chem.* **1** (1975) 483.

⁷⁾ M. Castillo, A. Romero, E. Ramirez, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 2668.

⁸⁾ L. Birkofer, W. Konkol, A. Ritter, *Chem. Ber.* **94** (1961) 1263; L. Birkofer, A. Ritter, P. Neuhausen, *Liebigs Ann. Chem.* **659** (1962) 190; L. Birkofer, A. Ritter, in W. Foerst, *Neuere Methoden der Präparativen Organischen Chemie*, Bd. IV, S. 202, Verlag Chemie, Weinheim 1967.

⁹⁾ H. R. Kricheldorf, *Liebigs Ann. Chem.* **763**, (1972) 17.

¹⁰⁾ Johnson, Matthey and Co. Ltd. (P. C. Hydes, D. M. Watkins, Erf.), Belg. Pat. 875 739 (1979) [*Chem. Abstr.* **92** (1980) 99598k].

¹¹⁾ L. M. Volshtein, I. O. Volodina, *Russ. J. Inorg. Chem.* **5** (1960) 949.

¹²⁾ H. Ley, K. Ficken, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **45** (1912) 377.

¹³⁾ A. A. Grünberg, B. W. Ptizyn, *J. Prakt. Chem.* **136** (1933) 143.

¹⁴⁾ F. W. Pinkard, E. Sharratt, W. Wardlaw, E. G. Cox, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1012.

¹⁵⁾ I. Lifschitz, W. Froentjes, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **233** (1937) 1.

¹⁶⁾ L. M. Volshtein, G. D. Zegzhda, *Russ. J. Inorg. Chem.* **7** (1962) 5.

¹⁷⁾ U. Taubald, U. Nagel, W. Beck, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1003.

¹⁸⁾ N. N. Chernova, L. P. Shakhova, Y. N. Kukushkin, *Russ. J. Inorg. Chem.* **21** (1976) 1671.

¹⁹⁾ H. Bissinger, *Dissertation*, Univ. München, 1984.