

Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, II<sup>1)</sup>

# Palladium- und Platin(II)-Komplexe von Thioglycinat und Thioalaninat

Ingo Zahn, Kurt Polborn<sup>2)</sup> und Wolfgang Beck\*

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

Eingegangen am 12. August 1988

**Keywords:** Palladium complexes / Platinum complexes / Thioalaninate / Thioglycinate

Aus Chloro-phosphan-Metallverbindungen werden mit Thioglycinat bzw. Thioalaninat die Chelat-Komplexe  $[(R_3P)_2Pt(NH_2CHR^1COS)]^+ Cl^-$  (1) ( $R^2 = Et, Ph, n-Bu$ ) und  $nBu_3P(Cl)M(NH_2CHRCOS)$  (2) ( $M = Pd, Pt$ ) erhalten. Nach den spektroskopischen Daten und der Kristallstrukturbestimmung von 1a ( $R^1 = H; R^2 = Et$ ) koordinieren die Anionen der  $\alpha$ -Aminothiosäuren über die Aminogruppe und das S-Atom. Aus  $\alpha$ -Aminosäurechlorid-Komplexen  $Cl_2Pt(NH_2CHRCOCl)_2$  entstehen mit Thiophenol in heterogener Reaktion die Verbindungen  $Cl_2Pt(NH_2CHRCOSPh)_2$  (4) ( $R = H, CHMe_2$ ) mit  $\alpha$ -Aminothiosäure-S-phenylester-Liganden.

$\alpha$ -Aminothiosäuren  $H_3N^+CHRCOS^-$  wurden erstmals von Th. Wieland und Mitarbeitern in den Jahren 1953 bis 1958 synthetisiert und untersucht<sup>3,4)</sup>. Sie sind durch Thiolyse von  $\alpha$ -Aminothiosäure-phenylestern<sup>3)</sup> oder aus 4-Alkyl-2,5-oxazolidindion (Leuchssche Anhydride) und Hydrogensulfid<sup>4)</sup> zugänglich. Sie wurden auf ihre potentielle strahlungsschwächende Wirkung geprüft<sup>5)</sup>. Häufiger tauchen in der Literatur Derivate<sup>6)</sup> von  $\alpha$ -Aminothiosäuren auf (S-Alkyl- und -Arylester<sup>7)</sup>) auf. Das komplexchemische Verhalten von Thioamiden der  $\alpha$ -Aminosäuren wurde in Lösung untersucht<sup>8)</sup>. Von Metallkomplexen mit Anionen von  $\alpha$ -Aminothiosäuren wurden unseres Wissens bisher Bis(chelat)nickel-Komplexe  $Ni(NH_2CHRCOS)_2$  dargestellt<sup>9)</sup>. Die Struktur von Bis(thioglycinato)nickel(II) wurde röntgenographisch bestimmt<sup>10)</sup>.

Wir synthetisierten Thioglycin und Thioalanin aus den Leuchsschen Anhydriden und Hydrogensulfid nach Lit.<sup>4)</sup>. Die IR- und NMR-Spektren der  $\alpha$ -Aminothiosäuren stehen in Einklang mit der von Wieland<sup>3a)</sup> angenommenen Zwitterionen-Struktur. Im IR-Spektrum findet man die für  $\nu NH_3^+$  charakteristischen Banden bei  $3100\text{ cm}^{-1}$  (Lit.<sup>11)</sup>). Thioglycin zeigt im Bereich von  $2800-1600\text{ cm}^{-1}$  keine Absorption. Eine  $\nu SH$ -Bande sollte bei ca.  $2600\text{ cm}^{-1}$  auftreten. Die Zwitterionen-Struktur wird auch durch Lage und Intensität der <sup>1</sup>H-NMR-Signale (vgl. Exp. Teil) bewiesen.

## Phosphanhaltige Chelat-Komplexe von Thioglycinat und Thioalaninat

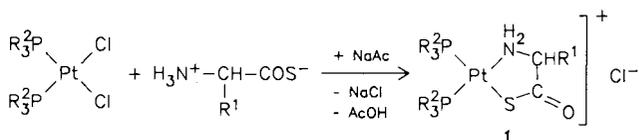
Thioglycin und Thioalanin liefern mit den Phosphan-Komplexen  $(R_3P)_2PtCl_2$  die ionischen Verbindungen 1.

Neutrale phosphanhaltige Chelat-Komplexe 2 entstehen durch Umsetzung der  $\alpha$ -Aminothiosäuren mit den chlor-

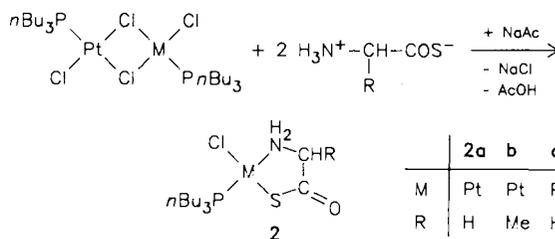
## Metal Complexes with Biologically Important Ligands, II<sup>1)</sup>. – Palladium and Platinum(II) Complexes of Thioglycinate and Thioalaninate

From chloro phosphane complexes and thioglycinate or thioalaninate the chelate complexes  $[(R_3P)_2Pt(NH_2CHR^1COS)]^+ Cl^-$  (1) ( $R^2 = Et, Ph, n-Bu$ ) and  $nBu_3P(Cl)M(NH_2CHRCOS)$  (2) ( $M = Pd, Pt$ ) have been obtained. Spectroscopic data and the X-ray analysis of 1a ( $R^1 = H; R^2 = Et$ ) indicate bonding of the  $\alpha$ -amino thioacidates by the amino group and the S atom.  $\alpha$ -Amino acyl chloride complexes  $Cl_2Pt(NH_2CHRCOCl)_2$  react with thiophenol to give  $Cl_2Pt(NH_2CHRCOSPh)_2$  (4) ( $R = H, CHMe_2$ ).

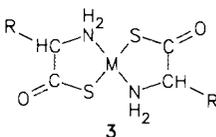
verbrückten Pd<sup>II</sup>- und Pt<sup>II</sup>-Verbindungen. Zu 1 und 2 analoge Komplexe mit natürlichen  $\alpha$ -Aminosäuren haben wir früher beschrieben<sup>12,13)</sup>. Die farblosen Komplexe 1 und die gelben Verbindungen 2 sind in organischen Lösungsmitteln gut löslich und an der Luft stabil.



	1a	b	c	d
R <sup>1</sup>	H	H	H	Me
R <sup>2</sup>	Et	Ph	nBu	Et



	2a	b	c	d
M	Pt	Pt	Pd	Pd
R	H	Me	H	Me

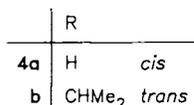
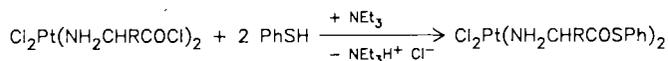


	M	R
3a	Ni	H
b	Pd	CH <sub>3</sub>

Die Umsetzungen von Thioglycin mit NiCl<sub>2</sub> sowie Thioalanin mit PdCl<sub>2</sub> ergeben die Bis(chelat)-Komplexe 3. Nach

der Röntgenstrukturanalyse<sup>10)</sup> liegt **3a** in der quadratisch-planaren *trans*-Form vor. Die Umsetzung von Platin(II)-Salzen mit Aminothiosäuren führt zur Abscheidung von Pt-Metall, wie auch bereits früher beobachtet wurde<sup>9)</sup>.

Platin(II)-Komplexe **4** mit  $\alpha$ -Aminothiosäure-S-phenylester-Liganden erhielten wir aus  $\alpha$ -Aminosäurechlorid-Komplexen<sup>14)</sup> mit Thiophenol in heterogener Reaktion. Hier fungiert Platin(II) als Aminoschutzgruppe analog der Darstellung von  $\alpha$ -Aminothiosäurechloriden aus Aminosäurechlorid-hydrochlorid und Thiophenol<sup>15)</sup>.



Die Verbindungen **4** sind in Lösung nicht stabil. Vermutlich wird in Lösung das Schwefelatom der Liganden an Pt<sup>II</sup> unter Substitution von Chlorid koordiniert.

Im *IR-Spektrum* erscheint die Carbonylbande von **1–3** im Vergleich zum freien Zwitter-Ion zu größeren Wellenzahlen verschoben (vgl. Tab. 1), entsprechend einer stärkeren Lokalisierung der CO-Doppelbindung durch die kovalente Metall–S-Bindung. Auch die  $\nu\text{NH}_2$ -Banden zeigen das für Chelat-gebundene  $\alpha$ -Aminosäuren typische Bandenmuster. Die scharfen  $\nu\text{NH}_2$ -Banden von **4** (Tab. 1) beweisen die Koordination der S-Phenylester-Liganden über die Aminogruppe. Die Carbonylbanden von **4** ist von ca. 1800  $\text{cm}^{-1}$  in den Säurechloriden<sup>14)</sup> nach kleineren Wellenzahlen verschoben. Die  $\nu\text{Pt–Cl}$ -Absorptionen bleiben unverändert, d. h. bei heterogener Reaktion wird Chlorid nicht verdrängt.

Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **1** (Tab. 2) zeigt die Nicht-äquivalenz der beiden Phosphoratome. Man beobachtet zwei Dubletts mit einer für *cis*-ständige PR<sub>3</sub>-Liganden typischen kleinen P–P-Kopplung und mit den zugehö-

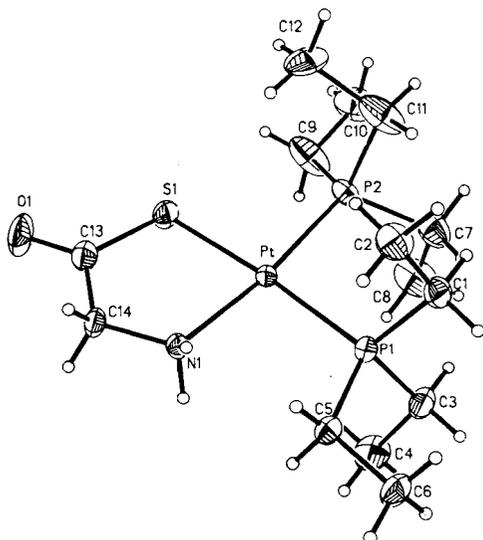


Abb. 1. Struktur von **1a** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide geben 20% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder

Tab. 1. Charakteristische IR-Absorptionen in  $\text{cm}^{-1}$  von **1–4**

Verb.	$\nu\text{NH}_2$	$\delta\text{NH}_2$	$\nu\text{C=O}$	$\nu\text{M–S}$	$\nu\text{C=S}$
<b>1a</b> <sup>a)</sup>	3200m 3100sh	1598sh	1645ss	300w	
<b>1b</b> <sup>a)</sup>	3045m 3200w 3295w	1568m 1580m	1640	310m	
<b>1c</b> <sup>a)</sup>	3195s 3100sh	1600sh	1645ss	310m	
<b>1d</b> <sup>a)</sup>	3205m 3130s	1598sh	1635ss	310w	
<b>2a</b> <sup>a)</sup>	3135m 3240s	1590sh	1640ss	300m	
<b>2b</b> <sup>a)</sup>	3140s 3210s 3255s	1590m	1645ss	300m	
<b>2c</b> <sup>b)</sup>	3120s 3220s 3320s	1585sh	1628ss	285m	
<b>2d</b> <sup>b)</sup>	3145s 3215s 3255s	1588m	1640ss	295m 330w 355w	
<b>3a</b> <sup>a)</sup>	3120m 3240s	1580sh	1620ss	309w	
<b>3b</b> <sup>a)</sup>	3210m 3260m	1570sh	1635ss 1670ss	335w	
<b>4a</b> <sup>b)</sup>	3060m 3130m 3220s 3260s	1580s	1695ss	330s <sup>c)</sup> 345s <sup>c)</sup>	
<b>4b</b> <sup>b)</sup>	3040w 3110w 3200m	1560	1665ss	340m <sup>c)</sup>	
Thio- glycin <sup>b)</sup>	3080m 3180m	1460s	1530ss	–	1070s
Thio- alanin <sup>b)</sup>	3080m	1520s	1560ss 1595ss	–	1010ss

<sup>a)</sup> In KBr. – <sup>b)</sup> In Nujol/Hostafflon. – <sup>c)</sup>  $\nu\text{Pt–Cl}$ .

Tab. 2 Charakteristische <sup>31</sup>P-NMR-Absorptionen von **1–2** (in DMF)

Verb.	$\delta^{31}\text{P–N}$ <i>trans</i> [ppm]	$\delta^{31}\text{P–S}$ <i>trans</i> [ppm]	$^2J(\text{Pt}, \text{P}_{\text{N-}trans})$ [Hz]	$^2J(\text{Pt}, \text{P}_{\text{S-}trans})$ [Hz]	$^3J(\text{PP})$ [Hz]
<b>1a</b>	2.29	10.3	3078	2751	23
<b>1b</b>	8.31	18.23	3365	2871	21
<b>1c</b>	–5.75	2.21	3080	2747	21
<b>1d</b>	3.10	11.68	3090	2762	22

Verb.	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$^2J(\text{Pt}, \text{P}_{\text{N-}trans})$
<b>2a</b>	–0.568	3320
<b>2b</b>	–1.411	3382
<b>2c</b>	23.93	–
<b>2d</b>	23.24	–

rigen  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten. Die  $^{195}\text{Pt}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten (3350 Hz) von **2** legen nahe, daß die  $\text{NH}_2$ -Gruppe *trans* zum Phosphan steht<sup>16</sup>.

### Struktur von **1a**

In **1a** besitzt das Platin-Atom eine annähernd quadratisch planare Umgebung (Abb. 1, Tab. 3, 4). Das S-Atom liegt 2.7 pm unter, das N-Atom 13 pm über der P–Pt–P-Ebene. Zum Chlorid-Ion besteht keine Atombindung. Die Bindungsabstände im Thioglycinat-Liganden von **1a** sind ähnlich wie in *trans*- $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COS})_2$ <sup>10</sup>. Die Pt–S-Bindung ist ähnlich lang wie z. B. in  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtSCH}_2\text{CH}_2\text{S}$  (231–233 pm)<sup>17</sup>. Der im Vergleich zu  $\text{Pt}(\text{GlyO})_2$ <sup>18</sup> um 7 pm längere Pt–N-Bindungsabstand erklärt sich aus den starken *trans*-Einfluß des Phosphan-Liganden.

Tab. 3. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope thermische Parameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **1a**

	x	y	z	U
Pt	38(1)	2106(1)	1206(1)	35(1)*
P(1)	1595(1)	2184(1)	696(1)	46(1)*
P(2)	306(2)	3273(1)	1842(1)	53(1)*
S(1)	-1566(2)	1930(1)	1654(1)	65(1)*
N(1)	-342(4)	957(4)	710(3)	44(2)*
C(13)	-1954(10)	928(9)	1354(7)	64(5)*
C(14)	-1282(5)	495(5)	882(4)	54(3)*
O(1)	-2754(4)	596(4)	1509(4)	109(3)*
Cl(1)	4151(3)	4096(2)	757(2)	71(1)*
C(1)	2712(6)	2139(5)	1210(4)	63(3)*
C(2)	2690(6)	1345(6)	1642(4)	78(4)*
C(3)	1751(6)	3110(6)	172(4)	68(3)*
C(4)	908(7)	3162(6)	-318(4)	97(4)*
C(5)	1802(5)	1278(5)	168(4)	59(3)*
C(6)	2822(6)	1277(6)	-197(4)	83(4)*
C(7)	1029(8)	4227(6)	1505(5)	95(5)*
C(8)	354(10)	4726(7)	1026(6)	120(6)*
C(9)	-818(8)	3831(7)	2099(6)	109(5)*
C(10)	-652(11)	4597(7)	2541(5)	129(7)*
C(11)	1089(8)	3022(7)	2510(5)	119(5)*
C(12)	495(9)	2274(7)	2937(5)	101(5)*

\* Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Tab. 4. Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ( $^\circ$ ) von **1a**

Pt–P(1)	229.7(2)	Pt–P(2)	226.6(2)
Pt–S(1)	230.4(2)	Pt–N(1)	210.8(6)
P(1)–C(1)	181.7(8)	P(1)–C(3)	181.3(9)
P(1)–C(5)	180.5(8)	P(2)–C(7)	187.6(10)
P(2)–C(9)	177.5(11)	P(2)–C(11)	179.0(12)
S(1)–C(13)	173.4(14)	N(1)–C(14)	145.7(9)
C(13)–C(14)	148.5(15)	C(13)–O(1)	120.2(14)
C(1)–C(2)	152.3(12)	C(3)–C(4)	151.4(13)
C(5)–C(6)	153.4(11)	C(7)–C(8)	154.6(16)
C(9)–C(10)	151.7(16)	C(11)–C(12)	165.1(16)
P(1)–Pt–P(2)	96.1(1)	P(1)–Pt–S(1)	174.8(1)
P(2)–Pt–S(1)	89.1(1)	P(1)–Pt–N(1)	90.7(2)
P(2)–Pt–N(1)	172.3(2)	S(1)–Pt–N(1)	84.2(2)
Pt–P(1)–C(1)	114.5(3)	Pt–P(1)–C(3)	115.5(3)
C(1)–P(1)–C(3)	108.1(4)	Pt–P(1)–C(5)	112.7(2)
C(1)–P(1)–C(5)	103.1(3)	C(3)–P(1)–C(5)	101.5(4)
Pt–P(2)–C(7)	117.4(3)	Pt–P(2)–C(9)	115.9(4)
C(7)–P(2)–C(9)	99.0(5)	Pt–P(2)–C(11)	113.1(4)
C(7)–P(2)–C(11)	100.8(5)	C(9)–P(2)–C(11)	108.9(5)
Pt–S(1)–C(13)	102.3(4)	Pt–N(1)–C(14)	118.3(5)
S(1)–C(13)–C(14)	118.2(8)	S(1)–C(13)–O(1)	121.5(10)
C(14)–C(13)–O(1)	120.2(11)	N(1)–C(14)–C(13)	116.4(7)
P(1)–C(1)–C(2)	112.3(5)	P(1)–C(3)–C(4)	112.6(6)
P(1)–C(5)–C(6)	116.4(5)	P(2)–C(7)–C(8)	110.6(7)
P(2)–C(9)–C(10)	116.5(8)	P(2)–C(11)–C(12)	108.7(7)

Herrn Professor *Th. Wieland*, Heidelberg, danken wir herzlich für wertvolle Hinweise. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* gilt

unser Dank für großzügige Unterstützung, der *Degussa AG*, Wolfgang, für wertvolle Chemikalien. Herrn *M. Steimann* danken wir für Mithilfe bei der Strukturanalyse.

### Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-IR-Doppelstrahlphotometer 325. –  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Jeol FX 90. – Die Ausgangsverbindungen *trans*-Dichlorobis(leucylchlorid)platin(II)<sup>14</sup>, *cis*-Dichlorobis(glycylchlorid)platin(II)<sup>14</sup>, *N*-Carboxyglycin-anhydrid und *N*-Carboxy-L-alanin-anhydrid<sup>19</sup>, Thioglycin und Thioalanin<sup>4</sup>,  $\text{PtCl}_2(\text{PnBu}_3)_2$  und *cis*- $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ <sup>20</sup>,  $\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{PnBu}_3)_2$ <sup>21</sup>, *cis*- $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ <sup>22</sup>, *trans*- $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{PnBu}_3)_2$  und  $\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{PnBu}_3)_2$ <sup>23</sup> wurden nach Literaturvorschriften erhalten. Analysendaten siehe Tab. 5.

*Thioglycin*:  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_7]$ DMF):  $\delta$  = 8.26 (br, 3H,  $\text{NH}_3$ ), 3.57 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ).

*Thioalanin*:  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_7]$ DMF):  $\delta$  = 8.23 (br, 3H,  $\text{NH}_3$ ), 3.73 (q, 1H, CH), 1.48 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

#### Kationische Komplexe 1

Beispiel: (*Thioglycinato-N,S*)bis(triethylphosphan)platin(II)-chlorid (**1a**): Zu einer Lösung von 312 mg (0.62 mmol) *cis*- $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$  in 10 ml DMF werden 0.622 mmol (57 mg) Thioglycin und 0.62 mmol (51 mg) Natriumacetat gegeben. Bei Raumtemp. wird 4 h gerührt. Das ausgefallene NaCl wird abzentrifugiert und die gelbe Lösung in Ether getropft. Der sich bildende weiße Niederschlag wird abzentrifugiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Nun wird der Niederschlag in wenig Ethanol gelöst. Bei langsamem Eindiffundieren von Ether bilden sich farblose Kristalle.

#### Neutrale Komplexe 2 und 3

Beispiel: *Chloro(thioglycinato-N,S)(tributylphosphan)platin(II)* (**2a**): Zu einer Lösung von 0.53 mmol (500 mg)  $\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{PnBu}_3)_2$  in 10 ml DMF werden 1.07 mmol (97 mg) Thioglycin und 1.07 mmol (88 mg) Natriumacetat gegeben. Bei Raumtemp. wird 2 h gerührt. Dann wird entstandenes NaCl abzentrifugiert und das gelbe Filtrat in kaltes Wasser getropft. Der gelbe Niederschlag wird abzentrifugiert, 1 h im Ölpumpenvakuum getrocknet und dann dreimal mit Hexan gewaschen. Nun wird die Verbindung in wenig Ether gelöst und dieser mit etwa der gleichen Menge Hexan überschichtet. Aus der Lösung fallen langsam gelbe Nadeln.

*Bis(thioglycinato-N,S)nickel(II)* (**3a**): 0.25 mmol (32 mg)  $\text{NiCl}_2$  und 0.50 mmol (45 mg) Thioglycin werden in 20 ml DMF suspendiert. Nach Zugabe von 0.50 mmol (68.3  $\mu\text{l}$ )  $\text{NEt}_3$  wird 3 h gerührt, bis eine klare rote Lösung entsteht. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird Triethylaminhydrochlorid durch viermalige Extraktion mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  herausgewaschen. Das erhaltene rote Pulver ist in DMF und DMSO löslich.

*Bis(thioalaninato-N,S)palladium(II)* (**3b**): Die Suspension von 0.40 mmol (71 mg)  $\text{PdCl}_2$ , 0.80 mmol (84 mg) Thioalanin und 0.80 mmol (66 mg) Natriumacetat in 10 ml DMF wird 6 h bei ca.  $-5^\circ\text{C}$  gerührt. Entstandenes NaCl und nicht umgesetztes  $\text{PdCl}_2$  werden abzentrifugiert. Das gelbe Produkt wird dann in Ether gefällt und zweimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Um restliches NaCl zu entfernen, wird noch einmal mit Wasser und dann mit Ether gewaschen.

#### Thioglycin-phenylester-Komplexe 4

*cis*-Dichlorobis(thioglycin-S-phenylester-N)platin(II) (**4a**): Zu einer Suspension von 0.34 mmol (155 mg) *cis*- $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COCl})_2$  in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden 0.68 mmol (70.5  $\mu\text{l}$ ) Thiophenol gegeben. Unter Rühren werden nun 0.68 mmol (95.4  $\mu\text{l}$ )  $\text{NEt}_3$  langsam zugegetropft. Nach 14 h wird der gelbe Niederschlag abgetrennt und mit wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen.

Tab. 5. Analysendaten von 1–4

	Summenformel		Analyse				Farbe Ausb. %	Schmp.
			C	H	N	S		
1a	C <sub>14</sub> H <sub>34</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PtS (557,0)	Ber.	30.19	6.15	2.51	5.76	farblos	222–225°C
		Gef.	31.11	6.30	2.40	6.25	80	
1b	C <sub>38</sub> H <sub>34</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PtS (844,7)	Ber.	54.00	4.05	1.66	3.79	farblos	217–221°C
		Gef.	53.56	3.94	1.87	2.54	50	
1c	C <sub>26</sub> H <sub>58</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PtS (725,3)	Ber.	43.06	8.06	1.93	4.42	farblos	168–170°C
		Gef.	43.52	8.33	1.94	4.44	75	
1d	C <sub>15</sub> H <sub>36</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PtS (571,0)	Ber.	31.55	6.36	2.45	5.61	farblos	205–208°C
		Gef.	31.95	6.05	2.44	5.94	72	
2a	C <sub>14</sub> H <sub>31</sub> ClNOPPtS (523,0)	Ber.	32.15	5.97	2.68	6.13	gelb	101–105°C
		Gef.	32.66	5.81	2.78	6.25	81	
2b	C <sub>15</sub> H <sub>33</sub> ClNOPPtS (537,0)	Ber.	33.55	6.19	2.61	5.97	gelb	105–110°C
		Gef.	33.86	6.49	2.70	6.11	76	
2c	C <sub>14</sub> H <sub>31</sub> ClNOPPdS (434,3)	Ber.	38.72	7.20	3.23	7.38	gelb	108–110°C
		Gef.	39.12	7.57	3.51	7.45	73	
2d	C <sub>15</sub> H <sub>33</sub> ClNOPPdS (448,0)	Ber.	40.19	7.42	3.12	7.15	gelb	119–122°C
		Gef.	40.47	7.60	2.97	7.17	73	
3a	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> NiO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (239)	Ber.	20.11	3.37	11.72	26.83	rot	190°C (zers.)
		Gef.	19.83	3.41	12.21	24.28	85	
3b	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PdS (314,6)	Ber.	22.90	3,84	8.90	20.38	gelb	220°C (zers.)
		Gef.	22.74	3.94	8.85	19.54	84	
4a	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PtS <sub>2</sub> (600,5)	Ber.	32.01	3.02	4.67	10.68	gelb	200°C (zers.)
		Gef.	32.36	3.05	4.22	11.19	44	
4b	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PtS <sub>2</sub> (684,7)	Ber.	38.60	4.42	4.04	9.37	gelb	195°C (zers.)
		Gef.	38.65	5.11	4.11	8.59	28	

*trans*-Dichlorobis(thio-*L*-leucin-*S*-phenylester-*N*)platin(II) (**4b**): Zu einer Suspension von 0.26 mmol (150 mg) *trans*-Cl<sub>2</sub>Pt(L-LeuCOCl)<sub>2</sub> in 10 ml Ether werden 0.51 mmol (52 µl) Thiophenol gegeben. Unter Rühren werden nun 0.51 mmol (72.5 µl) NEt<sub>3</sub> langsam zugetropft. Nach 14 h wird der gelbe Niederschlag abgetrennt und mit wenig Ether gewaschen. Nun wird das Produkt mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aus dem Niederschlag extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das Rohprodukt durch Waschen mit Wasser von restlichem Triethylaminhydrochlorid befreit.

*Chloro(thioalaninato-N,S)(tributylphosphan)platin(II)*: <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 203.30 (C=O), 59.55 (α-C, Thioalanin), 21.87 [J(Pt,C) = 25.67 Hz, CH<sub>3</sub>, Thioalanin], 23.79 [J(C,Pt) = 31.71; J(P,C) = 38.3 Hz, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>P], 27.07 [J(C,Pt) = 21.14 Hz, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>P], 25.02 [J(C,P) = 13.69 Hz, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>P], 14.06 [(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>P].

*Kristallstrukturbestimmung von 1a*<sup>24</sup>: Ein Kristall der Größe 0.5 · 0.2 · 0.1 mm wurde in ein Markröhrchen geklebt. — *Kristalldaten*: C<sub>14</sub>H<sub>34</sub>CINSOP<sub>2</sub>Pt, *M* = 557.0 g/mol, Raumgruppe *Pbca*, *a* = 1297.4(1), *b* = 1528.4(2), *c* = 2129.4(2) pm, *V* = 4.223 nm<sup>3</sup>, *Z* = 8, μ(Mo-K<sub>α</sub>) = 70.87 cm<sup>-1</sup>. — *Datensammlung und Auswertung*: CAD-4-Diffraktometer, Meßtemperatur 21 °C, ω-2θ-Scan, 2θ-Bereich 4–50°, variable Scangeschwindigkeit (maximal 30

s/Reflex), Peakbreite 1.0 + 0.35 tan θ, 7868 Reflexe gemessen, zu 3396 unabhängigen gemittelt, davon 2566 beobachtet [*I* > 2σ(*I*)], empirische Absorptionskorrektur im ψ-Scan (min. relative Transmission 0.527). — *Strukturanalyse und Verfeinerung*: Lösung mit dem SHELXTL-Programmsystem, Patterson- und Fourier-Recycling, 194 Parameter verfeinert, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome in berechnete Lagen eingesetzt (die Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome von Methyl-, von Methylengruppen und der Amingruppe jeweils untereinander gleich gesetzt), *R* = 0.0333, *R*<sub>w</sub> = 0.0379 [*w* = 1/(σ<sup>2</sup>(*F*) + 0.0005 · *F*<sup>2</sup>)], maximale Restelektronendichte 0.92 · 10<sup>-6</sup> e · pm<sup>-3</sup>, minimale Restelektronendichte -1.22 · 10<sup>-6</sup> e · pm<sup>-3</sup>.

#### CAS-Registry-Nummern

**1a**: 117120-42-0 / **1b**: 117120-43-1 / **1c**: 117120-44-2 / **1d**: 117120-48-6 / **2a**: 117120-45-3 / **2b**: 117120-49-7 / **2c**: 117120-46-4 / **2d**: 117120-50-0 / **3a**: 36450-84-7 / **3b**: 117120-51-1 / **4a**: 117120-47-5 / **4b**: 117120-52-2 / *trans*-Cl<sub>2</sub>Pt[NH<sub>2</sub>CH(CHMe<sub>2</sub>)COCl]<sub>2</sub>: 105944-28-3 / *cis*-Cl<sub>2</sub>Pt(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COCl)<sub>2</sub>: 106032-82-0 / [(*n*Bu)<sub>3</sub>P]<sub>3</sub>PtCl<sub>2</sub>: 15076-72-9 / *cis*-(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>: 15692-07-6 / Pt<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(P*n*Bu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 15282-39-0 / *cis*-(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>: 15604-36-1 / Pd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(P*n*Bu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 33677-27-9 / NH<sub>2</sub>CH(CHMe<sub>2</sub>)COCl: 117098-20-1 / NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COCl: 4746-64-9 / PhSH: 108-98-5

- <sup>1)</sup> XLVIII. Mitteilung: N. Steiner, U. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck.
- <sup>2)</sup> Röntgenstrukturanalyse.
- <sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> Th. Wieland, D. Sieber, *Naturwissenschaften* **40** (1953) 242. — <sup>3b)</sup> Th. Wieland, K. Freter, *Chem. Ber.* **87** (1954) 1099. — <sup>3c)</sup> Th. Wieland, D. Sieber, W. Bartmann, *Chem. Ber.* **87** (1954) 1093. — <sup>3d)</sup> Th. Wieland, W. Bartmann, *Chem. Ber.* **89** (1956) 946. — <sup>3e)</sup> Th. Wieland, B. Heinke, *Angew. Chem.* **69** (1957) 362.
- <sup>4)</sup> Th. Wieland, K. E. Euler, *Chem. Ber.* **91** (1958) 2305.
- <sup>5)</sup> E. R. Atkinson, *J. Med. Chem.* **8** (1965) 29; E. Schroeder, E. Magdon, L. Semenov, *Strahlentherapie* **132** (1967) 306 [*Chem. Abstr.* **66** (1967) 9568].
- <sup>6)</sup> *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), Synthese von Peptiden, Teil 1, S. 411, Teil 2, S. 271, Georg Thieme, Stuttgart 1974.
- <sup>7)</sup> W. H. Pirkle, D. S. Reno, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7189.
- <sup>8)</sup> T. Kowalik, H. Kozlowski, I. Sovago, K. Varnagy, G. Kupryszewski, K. Rolka, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1.
- <sup>9)</sup> H. J. O'Halloran, *Doctoral Thesis*, Univ. of California, Los Angeles, 1969, *Dissertation Abstracts* **B30** (1969/70) 1572 B.
- <sup>10)</sup> J. R. Rubie, K. Seff, *Acta Cryst., Sect. B* **28** (1972) 1272.
- <sup>11)</sup> L. J. Bellamy, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, Methuen & Co., New York 1966.
- <sup>12)</sup> B. Olgemöller, L. Olgemöller, W. Beck, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2971; L. Olgemöller, *Dissertation*, Universität München, 1985.
- <sup>13)</sup> W. Beck, M. Girnth, *Chem. Ber.* **109** (1976) 965.
- <sup>14)</sup> N. Steiner, E. Ehrenstorfer, J. Chen, W. Beck, *Chem. Ber.* **121** (1988) 275.
- <sup>15)</sup> Th. Wieland, W. Schäfer, *Liebigs Ann. Chem.* **576** (1952) 104.
- <sup>16)</sup> A. Pidcock, R. E. Richards, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1708.
- <sup>17)</sup> S. A. Bryan, D. M. Roundhill, *Acta Cryst., Sect. C*, **39** (1983) 184.
- <sup>18)</sup> H. C. Freeman, M. L. Golomb, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **25** (1969) 1203.
- <sup>19)</sup> *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Synthese von Peptiden, Teil 2, S. 186, Georg Thieme, Stuttgart 1974.
- <sup>20)</sup> J. Chatt, R. G. Wilkins, *J. Chem. Soc.* **1952**, 273.
- <sup>21)</sup> J. Chatt, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1955**, 2787.
- <sup>22)</sup> U. Nagel, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1999.
- <sup>23)</sup> F. G. Mann, D. Purdie, A. F. Wells, *J. Chem. Soc.* **1936**, 883.
- <sup>24)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53257, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[224/88]