

Palladium- und Platin(II)-Komplexe mit den Anionen von 6-Methyl-1,2,3-oxathiazin-4(3H)-on-2,2-dioxid und *N*-2-Pyrimidinylsulfanilamid¹⁾

Wolfgang Beck *, Eberhard Ambach und Ulrich Nagel

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

Eingegangen am 19. Januar 1984

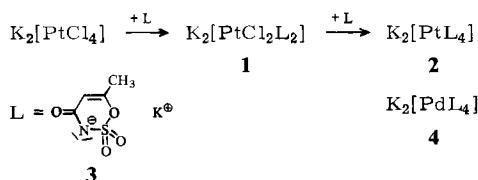
Mit dem Titelliganden $L = 3$ werden die Komplexe $K_2[trans\text{-}PtCl_2L_2]$ (**1**) und $K_2[ML_4]$ ($M = Pt, Pd$) (**2**, **4**) erhalten. Das Sulfadiazin-Anion (**5**) bildet mit $(nBu_3P)(Cl)PdCl_2Pd(Cl)(PnBu_3)$ einen zweikernigen ligandverbrückten Komplex **6**. Die Verbindungen werden spektroskopisch (IR, 1H -NMR) charakterisiert; die Struktur von **1** wird durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

Palladium and Platinum(II) Complexes with the Anions of 6-Methyl-1,2,3-oxathiazin-4(3H)-one 2,2-Dioxide and *N*-2-Pyrimidinylsulfanilamide¹⁾

With the title ligand $L = 3$ the complexes $K_2[trans\text{-}PtCl_2L_2]$ (**1**) and $K_2[ML_4]$ ($M = Pt, Pd$) (**2**, **4**) have been obtained. The anion **5** of sulfadiazine and $(nBu_3P)(Cl)PdCl_2Pd(Cl)(PnBu_3)$ give a dinuclear ligand bridged complex **6**. The compounds are characterized by their IR and 1H NMR spectra. The structure of **1** was determined by X -ray structure analysis.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Metallkomplexe mit verschiedenen anionischen Heterocyclen interessierte uns das komplexchemische Verhalten des cyclischen Imidoschwefelsäureesters Kalium-6-methyl-1,2,3-oxathiazin-4(3H)-on-3-at-2,2-dioxid (**3**)^{2–4)}.

Bei der Umsetzung von K_2PtCl_4 mit **3** im Überschuß wird der *trans*-Dichloro-Komplex $K_2[PtCl_2L_2]$ (**1**) ($L = \text{Anion von } 3$) erhalten.



Bei höherer Temperatur lassen sich alle vier Chloro-Liganden durch das Anion von **3** unter Bildung von **2** substituieren. Die analoge Reaktion mit Na_2PdCl_4 liefert bereits bei Raumtemperatur den Komplex **4** mit vier heterocyclischen Liganden. Die Zuordnung der IR-Banden (Tab. 1) erfolgte durch Vergleich mit denen des freien Liganden²⁾. Im IR-Spektrum von **1** tritt für die Pt–Cl-Valenzschwingung nur eine Bande bei 328 cm^{-1} auf. Dies lässt auf die *trans*-Stellung der Liganden schließen. Das *cis*-Isomere müsste wegen der geringeren Symmetrie zwei $\nu(PtCl)$ -Banden aufweisen.

Bei den Komplexen **1**, **2**, **4** treten die $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{SO}_2)$ -Banden bei höheren Frequenzen gegenüber dem freien Anion von **3** auf. Die Liganden koordinieren demnach nicht über die Sauerstoffatome der Carbonyl- oder Sulfonylgruppe, sondern über das Stickstoffatom.

Tab. 1. Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) von **1** – **4** (fest in KBr)

Verbindung	$\nu(\text{CO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{M} - \text{N})$	$\nu(\text{M} - \text{Cl})$
3	1654 ss	1292 ss	1176 ss		
1	1671 ss	1313 ss	1172 ss	494 w	328 m
2	1658 ss	1320 ss	1188 ss	483 w	
4	1656 ss	1320 ss	1187 ss	480 w	

Im ^1H -NMR-Spektrum (vgl. exp. Teil) von **4** treten bei -10°C zwei Signale bei 5.88 und 5.31 ppm für das Vinylproton und zwei Signale bei 2.14 und 1.92 ppm für die Methylgruppe auf. Die Intensitäten der vier Signale verhalten sich wie 1:1:3:3. Mit steigender Temperatur werden die Signale breiter. Bei 65°C tritt Koaleszenz der Vinyl- und der Methylsignale ein. Bei weiterem Erhitzen bilden sich aus den beiden breiten Resonanzen bei etwa 5.53 und 2.00 ppm zwei scharfe Signale bei 5.60 und 2.03 ppm aus. Oberhalb von 160°C zersetzt sich die Substanz spontan.

Da die Signale bei 5.31 und 1.92 ppm genau denen des freien Liganden entsprechen, liegt es nahe, daß **4** in Lösung unter Abspaltung von zwei Liganden dissoziiert. Dies wird durch portionsweise Zugabe des freien Liganden zur NMR-Probe bewiesen. Mit steigender Konzentration des freien Liganden sinkt die Koaleszenztemperatur, und die bei hohen Temperaturen scharfen Signale nähern sich denen des freien Liganden. Die Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums von **4** ist somit auf die Dissoziation des Komplexes und nicht auf eine Rotation der heterocyclischen Liganden um die Pt – N-Bindung, die bei Platin-Purin-Komplexen nachgewiesen wurde⁵⁾, zurückzuführen.

*Kristallstruktur von **1**:* Abb. 1 zeigt eine Ansicht des Moleküls mit den beiden nächstgelegenen Kalium-Ionen, Tab. 2 die Atomparameter, Tab. 3 die Bindungsabstände und Tab. 4 die Bindungswinkel.

Die Röntgenstrukturanalyse von **1** bestätigt die *trans*-Stellung der Liganden. Die Koordination der Oxathiazinon-Ringe erfolgt wie mit cyclischen Imiden⁶⁾ und Sulfonamiden⁷⁾ jeweils über das Stickstoffatom. Die Umgebung am N-Atom ist nahezu eben, die Ebene Pt – N – S/C(1) steht fast senkrecht (86°) auf der Koordinationsebene PtCl_2N_2 , wie es häufig bei Komplexen mit heterocyclischen Liganden gefunden wird. **1** besitzt ein kristallographisches Inversionszentrum am Pt; die Ringe sind um 180° gegenüber einander verdreht. Sie sind nicht völlig planar; der vom Pt-Atom abgewandte Teil des Heterocyclus, die Ebene C(1) – C(2) – C(3) – C(4), bildet mit der Ebene Pt – N – S/C(1) einen Winkel von 20° , d. h. das Schwefelatom und weniger stark das Stickstoffatom liegen nicht in der Ebene der übrigen Ringatome. Durch die Platin-Koordination ändern sich die Bindungsverhältnisse gegenüber dem freien Oxathiazinondioxid-Anion⁴⁾ nicht grundsätzlich, jedoch ist eine veränderte Delokalisierung des π -Systems im Liganden zu erkennen. Im freien Anion ist die Entfernung des Schwefelatoms von der Ringebene gegenüber dem Komplex fast halbiert; die S – N- und die N – C(1)-Bindungen

sind kürzer (5.5 bzw. 3.7 pm) als im Komplex. Dafür ist die S – O(3)-Bindung um 3.4 pm länger, d. h. das Schwefelatom bildet im Komplex eine stärkere d_{π} - p_{π} -Wechselwirkung mit O(3) aus, da der Stickstoff als Donor durch das Platinatom beansprucht wird. Diese veränderte Delokalisierung ist auch in den C – O-Bindungen noch zu erkennen. Im freien Anion⁴⁾ ist C(1) – O(4) um 1.8 pm länger (größere Ladung vom Stickstoff), aber C(3) – O(3) um 2.1 pm kürzer (O(3) ist elektronenreicher) als im Platin-Komplex. Die um 0.5 bzw. 1.5 pm längeren S – O(1)- und S – O(2)-Bindungen im Komplex könnten auf dem relativ geringen Platin-Schwefel-Abstand von 310 pm beruhen. Das Kalium-Ion ist im Komplex-Salz von den Sauerstoffatomen O(1), O(2), O(4) (teils mehrfach) und dem Chloratom, im freien Anion von den Sauerstoffatomen (ebenfalls O(1), O(2), O(4)) und dem Stickstoffatom umgeben.

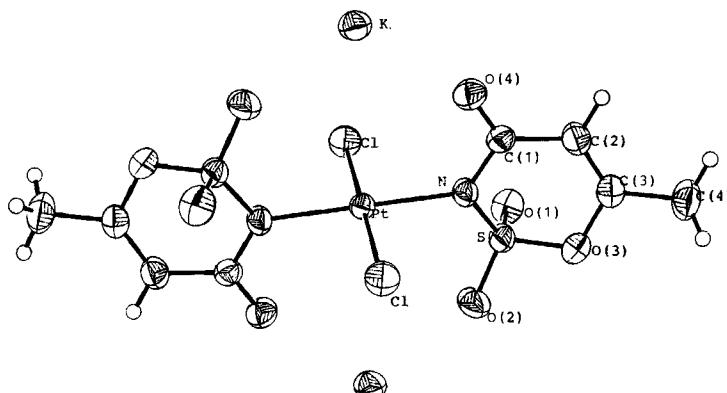


Abb. 1. Struktur von 1; die thermischen Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome sind als Kreise wiedergegeben

Tab. 2. Atomkoordinaten von 1 in Bruchteilen der Zellkanten $\times 10^4$ und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren $\times 10^3$ (alle Atome wurden anisotrop verfeinert)

	x/a	y/b	z/c	U
Pt	10000	0	10000	28(1)
S	12106(1)	2586(1)	10835(1)	35(1)
N	11923(3)	1195(3)	10007(3)	33(1)
C(1)	12945(4)	952(4)	9238(3)	33(1)
C(2)	14362(4)	1788(5)	9412(4)	41(1)
C(3)	14815(4)	2581(5)	10360(4)	39(1)
C(4)	16285(5)	3347(5)	10696(4)	57(2)
O(1)	11604(3)	3883(3)	10224(3)	47(1)
O(2)	11496(4)	2336(4)	11889(3)	53(1)
O(3)	13893(3)	2733(3)	11228(2)	42(1)
O(4)	12683(4)	35(3)	8474(3)	43(1)
K	10135(1)	-460(1)	6936(1)	43(1)
Cl	8612(1)	1523(1)	8664(1)	43(1)

Silberkomplexe mit dem Anion von Sulfadiazin (5) finden in der Medizin als Antibiotika gegen Infektion von Brandwunden Verwendung⁸⁾. Eine Reihe von Sulfadiazin-Komplexen verschiedener Übergangsmetalle ist bekannt⁹⁾. In den potentiell antitumoraktiven *cis*-Dichloroplatin(II)-Komplexen des Sulfadiazins¹⁰⁾ wird dessen Funktion als Carrier-Molekül diskutiert.

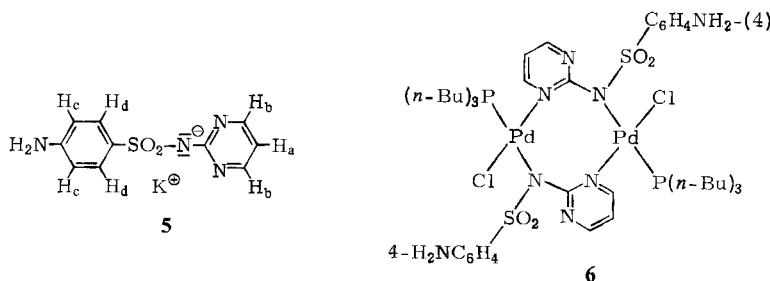
Tab. 3. Bindungslängen · 10⁻² (pm) von 1

Pt-N	2.039(3)	Pt-Cl	2.303(1)
S-N	1.599(3)	S-O(1)	1.431(3)
S-O(2)	1.426(3)	S-O(3)	1.590(3)
N-C(1)	1.385(5)	C(1)-C(2)	1.468(5)
C(1)-O(4)	1.221(5)	C(2)-C(3)	1.327(6)
C(3)-C(4)	1.486(6)	C(3)-O(3)	1.398(5)

Tab. 4. Bindungswinkel in Grad von 1

N-Pt-Cl	91.7(1)	N-S-O(2)	111.1(2)
N-S-O(1)	113.0(2)	N-S-O(3)	104.1(2)
O(1)-S-O(2)	115.2(2)	O(2)-S-O(3)	105.6(2)
O(1)-S-O(3)	106.8(2)	Pt-N-C(1)	123.0(2)
Pt-N-S	116.6(2)	N-C(1)-C(2)	117.6(3)
S-N-C(1)	119.9(3)	C(2)-C(1)-O(4)	121.9(4)
N-C(1)-O(4)	120.4(3)	C(2)-C(3)-C(4)	128.4(4)
C(1)-C(2)-C(3)	123.3(4)	C(4)-C(3)-O(3)	110.9(4)
C(2)-C(3)-O(3)	120.6(3)	S-O(3)-C(3)	117.5(2)

Silbersulfadiazinat reagiert mit der chloroverbrückten Verbindung $(n\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pd}_2\text{Cl}_4$ unter Spaltung der Chloro-Brücken und Substitution von zwei Chlorid-Ionen zu Bis- μ -(sulfadiazinato-*N,N'*)-dichlorobis(tributylphosphan)dipalladium(II) (**6**). Die analoge Platinverbindung konnte nicht analysenrein erhalten werden.



Im IR-Spektrum von **6** sind im Bereich der NH-Streckschwingungen zwei für die NH₂-Gruppe typische Banden bei 3456 und 3363 cm⁻¹ zu sehen. Da in diesem Bereich keine weitere Absorption auftritt, liegt das Sulfonamid-Stickstoffatom wie in Silbersulfadiazinat deprotoniert vor. Im Vergleich zu Sulfadiazin sind die NH₂-Banden geringfügig zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die Aminogruppe ist in **6** nicht koordiniert, da in diesem Fall eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen zu erwarten wäre⁹⁾. Durch Koordination eines Sauerstoffatoms der SO₂-Gruppe an Silber nehmen die ν(SO₂)-Frequenzen im Vergleich zu Sulfadiazin drastisch ab. Bei **6** treten die Absorptionen der SO₂-Gruppe im gleichen Bereich wie bei Sulfadiazin auf (Tab. 5); eine Bindung zwischen Palladium und Sauerstoff kann daher ausgeschlossen werden.

Die dimere Struktur von **6** folgt aus der Molmassebestimmung. Diese Art der Verbrückung mit Sulfadiazin ist bei Kupferkomplexen bekannt⁹⁾. Die beiden Tributylphosphan-Liganden sind für die gute Löslichkeit der Substanz in organischen Lösungsmitteln verantwortlich.

Tab. 5. Charakteristische IR-Daten (cm^{-1}) von **6** und Vergleichsverbindungen

Verbindung	$\nu(\text{NH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{MN})$	$\nu(\text{MCl})$
Silbersulfadiazinat	3392 ss 3345 ss	1230 ss	1128 ss		
6	3456 m 3363 s	1294 s	1138 ss	501 vw	330 m
Sulfadiazin	3425 3355	1325	1155		

Die Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale erfolgte durch Vergleich mit Silbersulfadiazinat¹¹⁾. Aus der Nichtäquivalenz der beiden Protonen H_b folgt, daß eines der Pyrimidin-Stickstoffatome an Palladium koordiniert ist. Das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zeigt erwartungsgemäß nur ein Signal bei 24.2 ppm.

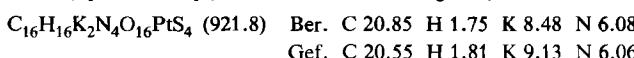
Herrn Professor Dr. K. Weissermel, Hoechst AG, Frankfurt, danken wir herzlich für eine Probe von Kalium-6-methyl-1,2,3-oxathiazin-4(3H)-on-3-at-2,2-dioxid und für Literatur. Diese Arbeit wurde durch ein Doktoranden-Stipendium des *Fonds der Chemischen Industrie* an E. A. unterstützt, wofür wir aufrichtig danken.

Experimenteller Teil

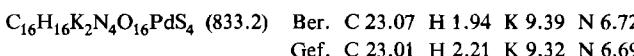
Dikalium-trans-dichlorobis[6-methyl-1,2,3-oxathiazin-4(3H)-on-3-ato-2,2-dioxid]platinat(II) (1): Die filtrierte Lösung von 0.40 g (1.0 mmol) K_2PtCl_4 und 0.97 g (4.8 mmol) Kalium-6-methyl-1,2,3-oxathiazin-4(3H)-on-3-at-2,2-dioxid (3) in 3 ml Wasser läßt man 17 d bei Raumtemp. stehen. Die gelben Kristalle werden mit viel Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. **1** ist leichtlöslich in Wasser. Ausb. 220 mg (33%), Zers. ab 250 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (D_2O Lösungsmittel und int. Standard; 25 °C): δ = 5.66, q, [1]; 2.08, d, J = 1 Hz [3].



Dikalium-tetrakis[6-methyl-1,2,3-oxathiazin-4(3H)-on-3-ato-2,2-dioxid]platinat(II) (2): Eine Lösung von 0.20 g (0.50 mmol) K_2PtCl_4 und 0.97 g (4.8 mmol) **3** in 5 ml Wasser wird 12 h auf 90 °C erhitzt. Der farblose Niederschlag wird abgesaugt, 3 mal mit je 3 ml Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 380 mg (82%), Zers. ab 312 °C. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 90 °C; i. TMS): δ = 5.54* [4]; 1.99* [12] (* Feinstruktur nicht aufgelöst).

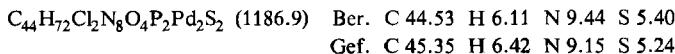


Dikalium-tetrakis[6-methyl-1,2,3-oxathiazin-4(3H)-on-3-ato-2,2-dioxid]palladat(II) (4): 0.25 g (0.90 mmol) Na_2PdCl_4 und 0.85 g (4.3 mmol) **3** werden in 3 ml Wasser bei Raumtemp. gerührt. Nach 12 h wird der hellgelbe Niederschlag abgesaugt, 3 mal mit je 4 ml Wasser, einmal mit 4 ml Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 670 mg (89%), Zers. ab 233 °C. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}/\text{CD}_3\text{OD}$, –10 °C; i. TMS): δ = 5.88* [2]; 5.31* [2]; 2.14* [6]; 1.92* [6] (* Feinstruktur nicht aufgelöst).



Bis(μ-4-amino-N-2-pyrimidinylbenzolsulfonamido-N',N')-dichlorobis(triptylphosphoran)dipalladium(II) (6): 0.30 g (0.40 mmol) $(n\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pd}_2\text{Cl}_4$ und 1.4 g (4.0 mmol) Silbersulfadiazinat

werden in 10 ml Methanol 21 d kräftig unter Lichtausschluß gerührt. Dann wird von überschüssigem Silbersulfadiazinat abfiltriert und das Lösungsmittel zur Hälfte i. Vak. entfernt. Das kräftig gelbe 6 wird durch Zugabe von 50 ml Wasser gefällt, mit Wasser gewaschen und bei 50 °C i. Vak. getrocknet. Ausb. 360 mg (76%), Zers.-P. 220 °C. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 25 °C; i. TMS): δ = 5.32, breit [4, NH_2]; 6.96, t [2, H_a]; 8.88, m [2, H_b]; 8.29, m [2, H_b]; 5.91, d [4, H_c]; 6.34, d [4, H_d]; 2.32 – 1.41, m [36, CH_2]; 1.17, t [18, CH_3]. – $^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$; H_3PO_4 in H_2O als ext. Stand.): δ = 24.2, s [2].



Kristallstrukturanalyse von 1^{*)}: Ein gelber Kristall der Größe 0.3 mm × 0.1 mm × 0.1 mm mit nur mäßig ausgebildeten Flächen wurde zur Strukturbestimmung verwendet. Die Vermessung von 25 Reflexen auf einem Nicolet-R 3-Diffraktometer ergab die Zellkonstanten $a = 890.3(2)$, $b = 928.4(4)$, $c = 1153.5(3)$ pm, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 99.03(2)^\circ$. Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 2$, $V = 0.9405(6)$ nm³, $\rho_{\text{ber.}} = 2.36$ g/ml, $\rho_{\text{exp.}} (\text{CCl}_4, \text{CHBr}_3) = 2.36$ g/ml; Mo- K_α (Graphitmonochromator), $\mu = 82.4$ cm⁻¹ (Absorption korrigiert); 7828 Reflexe gemessen, 1830 gemittelte symmetrieeunabhängige Reflexe ($I > 2\sigma(I)$); 115 Parameter; Lösung durch Programmsystem SHELXTL. Die Wasserstoffatome wurden in berechnete Lagen eingesetzt und nicht verfeinert. Die größte Elektronendichte in einer abschließenden Differenz-Fourier-Synthese lag bei $0.5 \cdot 10^{-6}$ e · pm⁻³; $R = 0.021$.

- * Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50693, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 1) 32. Mitteilung über Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden; 31. Mitteil.: *W. Petri* und *W. Beck*, *Chem. Ber.* **117**, 3265 (1984).
 - 2) *K. Clauß, E. Lück* und *G. W. von Rymon Lipinski*, *Z. Lebensm.-Unters. -Forsch.* **162**, 37 (1976).
 - 3) *K. Clauß* und *H. Jensen*, *Angew. Chem.* **85**, 965 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 869 (1973).
 - 4) *E. F. Paulus*, *Acta Crystallogr., Sect. B* **31**, 1191 (1975).
 - 5) *A. T. M. Marcelis, J. L. van der Veer, J. C. M. Zwetsloot* und *J. Reedijk*, *Inorg. Chim. Acta* **78**, 195 (1983).
 - 6) Vgl. z. B. *W. Beck* und *E. Schier*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **25**, 221 (1970); *E. Schier*, Dissertation, Univ. München 1972; *D. M. Roundhill*, *Inorg. Chem.* **9**, 254 (1970); *G. Carturan, U. Belluco, M. Graziani* und *R. Ros*, *J. Organomet. Chem.* **112**, 243 (1976); *T. Yamamoto, Y. Ehara, M. Kubota* und *A. Yamamoto*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53**, 1299 (1980).
 - 7) *S. Z. Haider, K. M. A. Malik, K. J. Ahmed, H. Hess, H. Riffel* und *M. B. Hursthouse*, *Inorg. Chim. Acta* **72**, 21 (1983).
 - 8) *P. J. Sadler*, *Inorg. Perspect. Biol. Med.* **1**, 233 (1978).
 - 9) *A. Bult*, *Pharm. Week. Sci. Ed.* **3**, 213 (1981).
 - 10) *A. Pasini, E. Bersanetti, F. Zunino* und *G. Savi*, *Inorg. Chim. Acta* **80**, 99 (1983).
 - 11) *B. J. Sandmann, R. U. Nesbitt* und *R. A. Sandmann*, *J. Pharm. Sci.* **63**, 948 (1974).

[13/84]