

Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, XXXIV¹⁾**Allyl-Palladium(II)- und Triphenylphosphan-Gold(I)-Komplexe mit Nucleobasen und Nucleosiden***Yorgos Rosopulos, Ulrich Nagel und Wolfgang Beck **Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 22. Februar 1984

Die Umsetzung von $(\eta^3\text{-Allyl})\text{Pd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Pd}(\eta^3\text{-Allyl})$ (**A**) sowie von $(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{COD})$ mit Nucleobasen und Nucleosiden liefert unter Spaltung der Chlorobrücken die Komplexe $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{-Pd}(\text{L})\text{Cl}$ (**1**) ($\text{L} = \text{Inosin, Adenosin, Guanosin, Cytosin, Cytidin, 2-Thiouracil, 2-Thiocytosin}$) bzw. $(\text{COD})\text{Rh}(\text{Cytosin})\text{Cl}$ (**2**). Mit Adenosin und Purin wurden auch Ligand-verbrückte Komplexe $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{Cl})\text{Pd} - \text{L} - \text{Pd}(\text{Cl})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ (**3**) erhalten. Ph_3PAuCl setzt sich mit den Anionen L' von Purin, Adenin, Uridin und Inosin zu $\text{Ph}_3\text{PAuL}'$ (**5**) um; Ph_3PAu^+ addiert sich an die beiden N-Atome des Dianions von Uracil unter Bildung von **6**. Die Koordination der Nucleobasen wird anhand der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren diskutiert. Die Struktur von $\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{Adeninat})$ (**5b**) wurde röntgenographisch bestimmt.

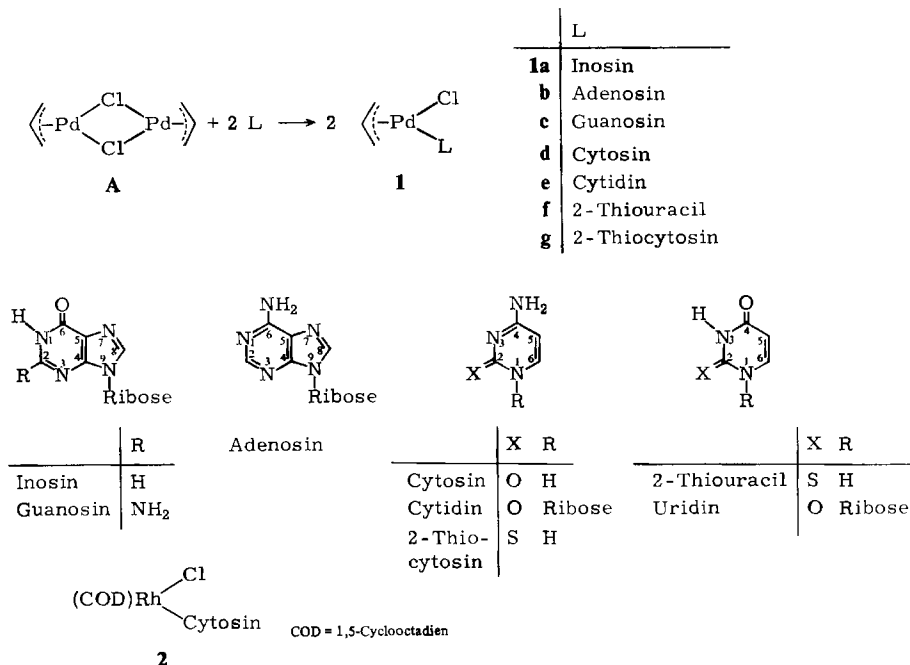
Metal Complexes with Biologically Important Ligands, XXXIV¹⁾**Allyl-Palladium(II) and Triphenylphosphane Gold(I) Complexes with Nucleobases and Nucleosides**

The reactions of $(\eta^3\text{-allyl})\text{Pd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})$ (**A**) and $(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{COD})$ with nucleobases and nucleosides give the complexes $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{L})\text{Cl}$ (**1**) ($\text{L} = \text{inosine, adenosine, guanosine, cytosine, cytidine, 2-thiouracil, 2-thiocytosine}$) and $(\text{COD})\text{Rh}(\text{cytosine})\text{Cl}$ (**2**), respectively. With adenosine and purine also ligand bridged complexes $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{Cl})\text{Pd} - \text{L} - \text{Pd}(\text{Cl})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ (**3**) have been obtained. Ph_3PAuCl reacts with the anions L' of purine, adenine, uridine, and inosine to give the complexes $\text{Ph}_3\text{PAuL}'$ (**5**). Ph_3PAu^+ is added to both N atoms of the dianion of uracil with formation of **6**. The coordination of the nucleobases is discussed on the basis of the ^1H and ^{13}C NMR spectra. The X-ray structure of $\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{adeninate})$ (**5b**) has been determined.

In Fortsetzung unserer Arbeiten über das komplexchemische Verhalten von Nucleobasen²⁾ berichten wir im folgenden über Reaktionen des dimeren, chloroverbrückten η^3 -Allyl-Palladiumkomplexes $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ (**A**) sowie von (Triphenylphosphan)gold(I)-chlorid, Ph_3PAuCl , mit neutralen und anionischen Nucleobasen und Nucleosiden. Komplex **A** reagiert mit zahlreichen N-Donoren L unter Spaltung der Chlorobrücken zu monomeren Verbindungen des Typs $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{Cl})\text{L}$ ³⁾. Mit Gold-(III)-chlorid wurden verschiedene Nucleobasen-Komplexe beschrieben⁴⁾. Es ist bekannt, daß sich Chlorid in Ph_3PAuCl durch verschiedene anionische N-Heterocyklen, z. B. Azol-Anionen, substituieren läßt⁵⁾. Agrawal et al. erhielten antitumoraktive Goldkomplexe aus $\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{acetat})$ und verschiedenen Pyrimidinbasen sowie 6-Mercaptopurin⁶⁾.

Allyl-Palladium-Komplexe ($\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$)Pd(Cl)L (L = Nucleobase, Nucleosid)

Eine Reihe von Nucleobasen und Nucleosiden reagiert mit ($\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$)PdCl₂Pd($\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$) (A) unter Spaltung der Chlorbrücken zu den monomeren Komplexen 1.



In allen Komplexen 1 wird im IR-Spektrum nur eine $\nu(\text{Pd} - \text{Cl})$ -Bande gefunden, die gegenüber der chloroverbrückten Ausgangsverbindung um etwa 10 cm^{-1} nach größeren Wellenzahlen verschoben ist. Die Lage der Ketobande der Nucleobasen in **1a**, **c**–**f** ist gegenüber dem freien Liganden kaum verändert. Die ^1H -NMR-Spektren (Tab. 1) geben Information über die Koordinationsstelle der Heterocyclen an das Metall. Die Verbindungen 1 sind nur in DMSO hinreichend löslich. Die ^1H -NMR-Spektren von **1d**, **f**, **g**, **3a** zeigen ein AX₄-Muster. Dies wurde auch bei analogen Komplexen in dem koordinierenden DMSO festgestellt und ist auf ein dynamisches Verhalten der Allylgruppe (über η^1 -Allyl) zurückzuführen^{3b,7)}. Das ^1H -NMR-Signal von 8-H in **1a**–**c** ist im Vergleich zu den freien Liganden nach tieferem Feld verschoben, d. h. die Koordination erfolgt wie bei vielen Komplexen⁸⁾ mit diesen Nucleosiden über N-7. Bei den Cytosin- und Cytidin-Komplexen **1d**, **e** werden für die NH₂-Gruppe zwei Signale gefunden. Daraus läßt sich auf N-3-Koordination schließen⁹⁾. Ein analoger Rhodium-Cytosin-Komplex **2** wurde aus (COD)RhCl₂Rh(COD) (COD = 1,5-Cyclooctadien) und Cytosin dargestellt.

Die ^{13}C -NMR-Daten (Tab. 2) sind mit N-7- bzw. N-3-Koordination in **1a**–**c**, **e** vereinbar, wenn man diese mit den Daten anderer Komplexe vergleicht⁸⁾. Im ^{13}C -NMR-Spektrum der 2-Thiouracil-Verbindung **1f** ist überraschend, daß das C-5-Signal am stärksten gegenüber dem freien Liganden verschoben ist. Daher kann hier eine Koordi-

Tab. 1. ^1H -NMR-Daten (δ , ppm) von **1** – **6** mit TMS als int. Standard^{a)}

	NH_2	NH	2-H	8-H	5-H	6-H	Allyl	PPh_3
Inosin		12.39	8.08	8.35				
1a		12.49	8.12	8.49				
Adenosin	7.37		8.17	8.37				
1b	7.54		8.24	8.47				
Guanosin	6.45	10.63		7.94				
1c	6.57	10.78		8.12				
Cytosin	7.09	10.46			5.63, 5.55	7.37, 7.29		
1d	7.90, 7.27	11.06			5.80, 5.73	7.53, 7.45	5.63 q, 3.82 b	
Cytidin	7.14				5.76, 5.67	7.88, 7.80		
1e	7.75, 7.24				5.87, 5.79	7.99, 7.90		
2-Thiouracil		12.33			5.88, 5.79	7.46, 7.37		
1f		12.80			5.99, 5.91	7.59, 7.51	5.74 q, 3.85 b,s	
2-Thiocytosin	7.56	11.99			5.98, 5.90	7.47, 7.39		
1g	8.12	13.02			6.21, 6.13	7.80, 7.72	5.58 q, 4.0 b,s	
2b)	7.86, 7.42	10.98			5.77, 5.69	7.46, 7.38		
Purin		13.44	9.16	8.64		8.95		
3a			9.35	8.90		9.07	5.77 q, 3.8 b,s	7.54 – 7.76
3b	7.66		8.29	8.55				7.45 – 7.64
5a			9.11	8.16		8.91		7.47 – 7.70
5b			8.31(8)	7.79(2)				7.47 – 7.71
5c					5.74, 5.66			
5d			7.74(8)		5.79, 5.91			
6								

a) Die Palladium- und Rhodium-Komplexe wurden in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ gemessen, die Gold-Komplexe in CDCl_3 . – b) ^1H -Signal von COD bei 4.2 ppm.

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Daten^{a)} (δ , ppm)

	C-2	C-4	C-5	C-6	C-8	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'	Allyl	PPh ₃
Inosin	148.2	145.9	124.5	156.6	138.8	87.6	70.4	74.2	85.7	61.3		
1a	147.8	146.2	123.7	155.9	139.5	87.7	70.2	74.1	85.7	61.2	116.4, 64.9	
Adenosin	152.6	149.2	119.5	156.2	140.2	88.2	70.8	73.7	86.1	61.9		
1b	152.9	148.5	119.0	155.6	140.8	87.9	70.4	73.6	85.8	61.4	115.9, 64	
Guanosin	153.6	151.3	116.7	156.7	135.6	86.4	70.4	73.7	85.2	61.4		
1c	153.8	151.0	116.1	156.1	136.5	86.6	70.3	73.7	85.4	61.3	116.1, 64.3	
Cytidin	155.3	165.5	93.8	141.4		89.3	69.4	73.9	84.1	60.6		
1e	154.2	165.0	93.9	141.6		89.4	69.3	73.9	84.2	60.5	115.8, 64.0	
2-Thiouracil	176.1	161.0	105.3	142.1							115.7, 66.2	
1f	175.2	159.8	106.9	141.9								
2-Thiocytosin	179.8	162.4	96.4	142.4								
1g	175.8	162.2	98.6	142.2							113.5, 64.4	
3b	152.8	148.5	118.9	157.4 ^{b)}							117.0, 64.7	
5a	151.3(4) ^{c)}	153.6(2)	126.6	146.2(8)	140.7	87.9	70.3	73.5	85.7	61.3		129.2 – 134.4
5b	151.4(8)	—	121.2	155.0(4)	—							127.2 – 134.6
5c	156.9	170.8	103.0	140.8	148.6(2)	94.4	71.0	74.1	85.9	62.3		127.7 – 134.6
K-Inosinat	152.4(4)	149.7(2)	124.9	166.2	139.7	89.5	71.8	74.6	86.9	62.7		
5d	153.3(4)	147.7(2)	125.5	162.4	137.9	87.6	70.5	73.7	85.6	61.5		129.2 – 134.2

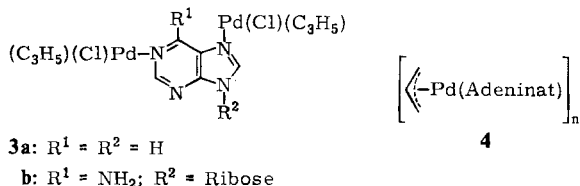
a) 1a – 3b und alle Nucleobasen in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$; 5a – d in CDCl_3 ; K-Inosinat in $\text{H}_2\text{O}/[\text{D}_4]\text{Methanol}$. — b) Ein zusätzliches Signal bei 155.5 ppm ist C-8 von 1b zuzuordnen. — c) Klammerwerte bedeuten, daß eine alternative Zuordnung nicht ausgeschlossen ist.

nation über das 4-O-Atom von 2-Thiouracil nicht ausgeschlossen werden. Die Frage, ob die Ketogruppe von Nucleobasen an ein Übergangsmetall-Ion koordinieren kann, wurde häufig diskutiert¹⁰. Die ¹³C-NMR-Daten von Komplexen des Typs [(Ph₃P)₂-Rh(CO)L]⁺ (L = Guanosin, Inosin) lassen auf 6-O-Koordination schließen¹¹. Im 2-Thiocytosin-Komplex **1g** ist die Nucleobase über S-2 an Palladium gebunden, da das ¹³C-2-Signal die größte Koordinationsverschiebung erfährt und im ¹H-NMR-Spektrum für die Aminogruppe nur ein Signal (mit den Intensitäten NH₂: 5-H: 6-H = 2:1:1) beobachtet wird.

Adenosin- und Purin-verbrückte Komplexe

(η³-C₃H₅)(Cl)Pd – L – Pd(Cl)(η³-C₃H₅)

Bei der Umsetzung von (η³-C₃H₅)PdCl₂Pd(η³-C₃H₅) (**A**) mit Adenosin im Molverhältnis 1:1 entsteht der Ligand-verbrückte Komplex **3b**. Mit Purin konnte keine monomere Verbindung des Typs **1** erhalten werden; hier bildet sich stets **3a**.

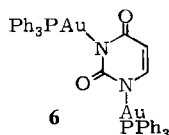
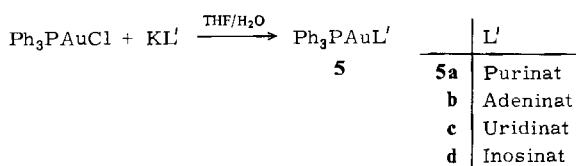


Im ¹H-NMR-Spektrum von **3b** findet man eine Koordinationsverschiebung des 8-H- und 2-H-Signals; sie ist größer als im monomeren Komplex **1b**. Wie bei (Bu₃P)(Cl)₂-Pd(Adenosin)PdCl₂(PBu₃)^{2a} ist daher eine Verbrückung über N-7 und N-1 anzunehmen. In DMSO-Lösung zersetzt sich **3b** allmählich unter Bildung von **1b**, wie besonders im ¹³C-NMR-Spektrum zu sehen ist. Im ¹H-NMR-Spektrum von **3a** findet man für 2-, 6- und 8-H eine Koordinationsverschiebung in der gleichen Größenordnung. Daher können die beiden Pd-Atome über N-1 und N-7 oder N-1 und N-9 verbrückt sein. Bisher ist jedoch noch keine Verbindung mit N-1-, N-9-Verknüpfung bekannt, während für N-1, N-7 eine Reihe von Beispielen existiert¹².

Mit Kalium-adeninat und **A** wurde ein schwerlöslicher Komplex der Zusammensetzung **4** erhalten.

Triphenylphosphan-Goldkomplexe mit anionischen Nucleobasen

Die Umsetzung von Ph₃PAuCl mit dem Kaliumsalz der Nucleobase (im Überschuß) liefert die Verbindungen **5**.



5a – c sind monomer. In **5a, b** erfolgt die Koordination über N-9 (vgl. Röntgenstrukturanalyse von **5b**). Uridinat ist N-3-gebunden. **5d** ist nach Molmassebestimmungen in Chloroform dimer, vermutlich mit zwei Inosinat-Brücken (über N-1 und N-7). Die relativ starke Koordinationsverschiebung für C-6 und C-8 im ^{13}C -NMR-Spektrum stützen diese Annahme (Tab. 2).

Das Dianion von Uracil setzt sich mit Ph_3PAuCl zum Komplex **6** mit 2 Goldatomen pro Uracilat um. Im ^1H -NMR-Spektrum von **6** findet man eine Fernkopplung $J(\text{P}, 5\text{-H}) = 1.4 \text{ Hz}$; erwartungsgemäß werden keine NH-Protonen gefunden. Im IR-Spektrum von **6** ist die Ketobande gegenüber Uracil um ca. 100 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen verschoben, charakteristisch für anionisches Uracilat. Die ^{31}P -NMR-Spektren von **5a – d** und **6** zeigen jeweils ein Singulett (Tab. 3)

Tab. 3. ^{31}P -NMR-Daten der Gold-Komplexe **5, 6** in CDCl_3 (bez. auf 85proz. H_3PO_4 extern, in ppm)

	$\delta^{31}\text{P}$		$\delta^{31}\text{P}$
PPh_3AuCl	33.26	5c	31.43
5a	32.06	5d	30.87
5b	32.12	6	31.96

Röntgenstruktur von **5b** (Tab. 4 – 6)

Die Struktur ist aus diskreten Molekülen von **5b** aufgebaut. Lösungsmittelmoleküle wurden nicht gefunden, obwohl die etwas höhere experimentelle Dichte auf vorhandenes Lösungsmittel hindeuten könnte. Das Goldatom besitzt die erwartete lineare Koordination (177.6°) durch Triphenylphosphan und N9 von Adenin (Abb. 1). Für die Koordination von N9, dem am stärksten basischen Stickstoffatom des Adenins, gibt es eine Reihe von Beispielen^{2a}). Die Bindungslängen innerhalb des Adeninat-Liganden entsprechen ($< 1\sigma$) denen in Adenosin¹³) und $\text{Pd}(\text{P}(n\text{Bu})_3)_2(\text{Adeninat})_2 \times 4 \text{ CH}_3\text{OH}$ ^{2a}).

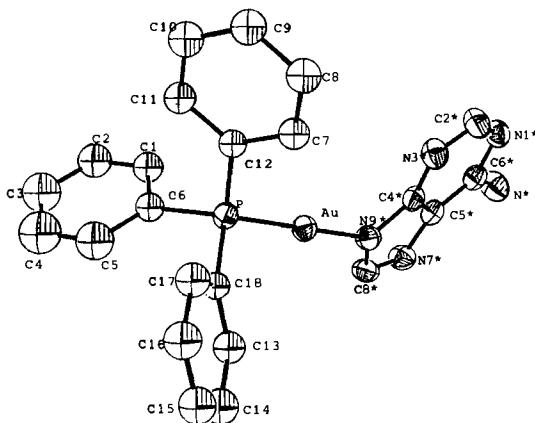


Abb. 1. Abbildung des Moleküls **5b**; die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Der Adeninat-Ligand ist planar (± 5 pm), wobei Ha und Hb um 21 bzw. 32 pm von dieser Ebene abweichen und das Goldatom um 55 pm. Die Au–N(9*)-Bindungslänge entspricht einer normalen Einfachbindung; sie ist um 3(2) pm kürzer als in Chloro-(piperidin)gold(I)¹⁴. Die Au–P-Bindungslänge hat ebenfalls den Erwartungswert; sie ist um 0.5(3) pm länger als in Chloro(triphenylphosphan)gold(I)¹⁵. In der ganzen Struktur existieren erstaunlicherweise keine Wasserstoffbrückenbindungen; der kürzeste nichtbindende Abstand mit N* und N1* ist > 300 pm.

Tab. 4. Atomkoordinaten von **5b** in Bruchteilen der Zellkanten $\times 10^4$ und isotrope thermische Parameter bzw. (mit + bezeichnet) äquivalente isotrope thermische Parameter $\times 10^3$

Atom	x/a	y/b	z/c	U
Au	6534(1)	10(1)	7617(1)	32(1)+
P	8778(2)	1529(1)	7673(1)	30(1)+
C(1)	10472(5)	2335(2)	6210(2)	41(1)
C(2)	11653(5)	2180(2)	5471(2)	49(1)
C(3)	12550(5)	1060(2)	5192(2)	48(1)
C(4)	12266(5)	96(2)	5651(2)	46(1)
C(5)	11085(5)	252(2)	6390(2)	39(1)
C(6)	10188(5)	1371(2)	6669(2)	32(1)
C(7)	12562(5)	2029(4)	8602(2)	46(1)
C(8)	13924(5)	2158(4)	9376(2)	54(2)
C(9)	13331(5)	1922(4)	10206(2)	54(2)
C(10)	11376(5)	1558(4)	10261(2)	53(1)
C(11)	10013(5)	1429(4)	9488(2)	44(1)
C(12)	10606(5)	1664(4)	8658(2)	31(1)
C(13)	5987(5)	3143(3)	7199(2)	44(1)
C(14)	5097(5)	4279(3)	7259(2)	58(2)
C(15)	5897(5)	5298(3)	7896(2)	76(2)
C(16)	7586(5)	5182(3)	8474(2)	86(3)
C(17)	8476(5)	4047(3)	8414(2)	67(2)
C(18)	7677(5)	3027(3)	7777(2)	38(1)
N(9*)	4399(7)	-1320(4)	7562(3)	35(1)+
C(4*)	3915(7)	-2264(4)	8621(3)	32(2)+
N(3*)	4974(7)	-2628(4)	6099(3)	41(2)+
C(2*)	4050(9)	-3534(5)	5484(4)	44(2)+
N(1*)	2278(7)	-4096(4)	5512(3)	38(1)+
C(6*)	1259(7)	-3714(5)	6243(4)	34(2)+
N*	-532(8)	-4282(5)	6275(4)	50(2)+
C(5*)	2087(7)	-2758(4)	6950(4)	33(2)+
N(7*)	1400(7)	-2159(4)	7768(3)	41(2)+
C(8*)	2813(8)	-1323(5)	8089(4)	38(2)+
Ha*	-1243(86)	-4760(54)	5775(34)	50
Hb*	-1416(82)	-3849(55)	6638(40)	50

Tab. 5. Bindungslängen von **5b** in pm ($\times 10^{-2}$)

Au–P	2.240(1)	Au–N(9*)	2.038(4)
P–C(6)	1.815(4)	P–C(12)	1.816(3)
P–C(18)	1.816(4)	N(9*)–C(4*)	1.376(6)
N(9*)–C(8*)	1.381(7)	C(4*)–N(3*)	1.337(7)
C(4*)–C(5*)	1.391(7)	N(3*)–C(2*)	1.328(7)
C(2*)–N(1*)	1.354(7)	N(1*)–C(6*)	1.336(7)
C(6*)–N*	1.370(8)	C(6*)–C(5*)	1.410(6)
C(5*)–N(7*)	1.384(7)	N(7*)–C(8*)	1.315(7)
N*–Ha*	0.92(5)	N*–Hb*	0.92(6)

Tab. 6. Bindungswinkel von **5b** in Grad

P-Au-N (9*)	177.6 (1)	Au-P-C (6)	114.6 (1)
Au-P-C (12)	112.4 (1)	C (6) -P-C (12)	105.5 (2)
Au-P-C (18)	112.7 (1)	C (6) -P-C (18)	105.4 (2)
C (12) -P-C (18)	105.5 (2)	P-C (6) -C (5)	117.4 (1)
P-C (6) -C (1)	122.5 (1)	P-C (12) -C (11)	118.9 (1)
P-C (12) -C (7)	121.1 (1)	P-C (18) -C (17)	121.7 (1)
P-C (18) -C (13)	118.3 (1)	Au-N (9*) -C (4*)	125.2 (4)
Au-N (9*) -C (8*)	129.5 (3)	C (4*) -N (9*) -C (8*)	103.2 (4)
N (9*) -C (4*) -N (3*)	126.8 (5)	N (9*) -C (4*) -C (5*)	107.2 (4)
N (3*) -C (4*) -C (5*)	126.1 (4)	C (4*) -N (3*) -C (2*)	111.6 (5)
N (3*) -C (2*) -N (1*)	128.9 (5)	C (2*) -N (1*) -C (6*)	118.1 (4)
N (1*) -C (6*) -N*	118.2 (4)	N (1*) -C (6*) -C (5*)	118.6 (5)
N*-C (6*) -C (5*)	123.2 (5)	C (6*) -N*-Ha*	124.6 (36)
C (6*) -N*-Hb*	117.1 (35)	Ha*-N*-Hb*	107.7 (48)
C (4*) -C (5*) -C (6*)	116.8 (5)	C (4*) -C (5*) -N (7*)	111.0 (4)
C (6*) -C (5*) -N (7*)	132.2 (5)	C (5*) -N (7*) -C (8*)	102.2 (4)
N (9*) -C (8*) -N (7*)	116.5 (4)		

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir herzlich für die Förderung unserer Arbeiten, der *Degussa AG*, Hanau, für wertvolle Chemikalien.

Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen (η^3 -Allyl) $_2$ Pd $_2$ Cl $_2$ ¹⁶⁾, Ph $_3$ PAuCl¹⁷⁾ und (COD) $_2$ Rh $_2$ Cl $_2$ ¹⁸⁾ wurden nach Literaturangaben erhalten. – Molmassen: Osmometrisch in CHCl $_3$.

η^3 -Allylchloro(inosin)palladium(II) (**1a**): Die Lösung von 220 mg (0.60 mmol) (η^3 -C $_3$ H $_5$) $_2$ Pd $_2$ Cl $_2$ und 322 mg (1.2 mmol) Inosin in 20 ml Methanol wird 2 h gerührt. Anschließend werden 20 ml Ether zugegeben. Der ausgefallene farblose Komplex wird abgesaugt, mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 460 mg (85%). – IR (Nujol): 3415 st, 3340 m, 3110 m, 3060 m, 2900 s, 1768 m, 1698 sst, 1603 st, 1560 st, 260 cm $^{-1}$ sst (vPdCl).

(Adenosin)- η^3 -allylchloropalladium(II) (**1b**): Die Lösung von 183 mg (0.50 mmol) (η^3 -C $_3$ H $_5$) $_2$ Pd $_2$ Cl $_2$ und 265 mg (1.00 mmol) Adenosin in 20 ml Methanol wird gerührt. Nach 2 h wird der farblose Niederschlag abgesaugt, mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 402 mg (90%). – IR (Nujol): 3380 st, 3335 st, 3110 st, 1665 sst, 1600 m, 1662 st, 260 cm $^{-1}$ m (vPdCl).

η^3 -Allylchloro(guanosin)palladium(II) (**1c**): Die Lösung von 220 mg (0.60 mmol) (η^3 -C $_3$ H $_5$) $_2$ Pd $_2$ Cl $_2$ und 336 mg (1.2 mmol) Guanosin in 20 ml Methanol wird 3 h gerührt. Die hellgelbe Lösung wird auf die Hälfte eingedunstet und das Produkt mit 20 ml Ether vollständig ausgefällt, abgesaugt, mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Gelbes Pulver. Ausb. 500 mg (90%). – IR (Nujol): 2600–2800 b, 2710 s, 1690 b, st, 1628 b, st, 1585 b, st, 265 cm $^{-1}$ m (vPdCl).

η^3 -Allylchloro(cytosin)palladium(II) (**1d**): Beim Rühren der Lösung von 220 mg (0.60 mmol) (η^3 -C $_3$ H $_5$) $_2$ Pd $_2$ Cl $_2$ und 133 mg (1.2 mmol) Cytosin in 15 ml Methanol beginnt innerhalb weniger min die Abscheidung des farblosen Komplexes. Nach 2 h Rühren, Absaugen, Waschen mit Methanol und Ether und Trocknen i. Hochvak. Ausb. 334 mg (95%). – IR (Nujol): 3360 st, 3280 m, 3190 st, 3100 m, 1680 st, 1662 st (vCO), 1620 st und 1610 st (in Hostafflon), 268 cm $^{-1}$ sst (vPdCl).

Tab. 7. Analysen und Zersetzungs-Punkte der dargestellten Verbindungen

Verb.	Summenformel (Molmasse)		Analyse				Zers.-P. (°C)
			C	H	N	S	
1a	$C_{13}H_{17}ClN_4O_5Pd$ (451.2)	Ber.	34.61	3.80	12.42		175
		Gef.	34.82	3.91	12.21		
1b	$C_{13}H_{18}ClN_5O_4Pd$ (450.2)	Ber.	34.69	4.03	15.56		180
		Gef.	34.91	4.12	15.34		
1c	$C_{13}H_{18}ClN_5O_5Pd$ (466.2)	Ber.	33.50	3.89	15.02		181
		Gef.	34.20	4.45	15.38		
1d	$C_7H_{10}ClN_3OPd$ (294.0)	Ber.	28.59	3.43	14.29		145
		Gef.	28.51	3.40	14.06		
1e	$C_{12}H_{18}ClN_5O_5Pd$ (426.1)	Ber.	33.82	4.26	9.86		150
		Gef.	33.86	4.49	9.63		
1f	$C_7H_6ClN_2OPdS$ (311.1)	Ber.	27.02	2.92	9.00	10.31	190
		Gef.	27.42	2.82	8.88	10.43	
1g	$C_7H_{10}ClN_3PdS$ (310.1)	Ber.	27.11	3.25	13.55	10.34	160
		Gef.	27.29	3.54	13.03	10.20	
2	$C_{12}H_{17}ClN_3ORh$ (357.6)	Ber.	40.30	4.79	11.75		300
		Gef.	40.42	4.89	11.52		
3a	$C_{11}H_{14}Cl_2N_4Pd_2$ (486.0)	Ber.	27.19	2.90	11.53		170
		Gef.	28.38	3.42	11.86		
3b	$C_{16}H_{23}Cl_2N_5O_4Pd_2$ (633.1)	Ber.	30.36	3.66	11.06		128
		Gef.	31.90	4.21	11.36		
4	$[C_8H_9N_5Pd]_n$ (281.6)	Ber.	34.12	3.22	24.87		235
		Gef.	34.77	3.34	24.43		
5a	$C_{23}H_{18}AuN_4P$ (578.4, Gef. 513)	Ber.	47.76	3.14	9.69		195
		Gef.	47.78	3.47	9.49		
5b	$C_{23}H_{19}AuN_5P$ (593.4, Gef. 580)	Ber.	46.56	3.23	11.80		245
		Gef.	47.34	3.23	11.63		
5c	$C_{27}H_{26}AuN_2O_6P$ (702.5, Gef. 767)	Ber.	46.17	3.73	3.99		130
		Gef.	45.77	4.79	3.70		
5d	$C_{28}H_{26}AuN_4O_5P$ (726.5, Gef. 1427)	Ber.	46.29	3.60	7.71		156
		Gef.	46.90	3.88	7.48		
6	$C_{40}H_{32}Au_2N_2O_2P_2$ (1028.6)	Ber.	46.71	3.14	2.72		160
		Gef.	46.16	3.39	2.65		

η^3 -Allylchloro(cytidin)palladium(II) (**1e**): Darstellung wie für **1d**. Ausb. 361 mg (85%). – IR (Nujol): 3440 st, 3390 st, 3345 st, 3280 st, 3178 st, 1640 b, sst (vCO), 1611 sst, 250 cm^{-1} st (vPdCl).

η^3 -Allylchloro(2-thiouracil)palladium(II) (**1f**): Zu einer Suspension von 183 mg (0.50 mmol) (η^3 -C₃H₅)₂Pd₂Cl₂ in 15 ml Methanol werden langsam 128 mg (1.0 mmol) 2-Thiouracil gegeben, wobei sich sofort ein blaßgelber Niederschlag bildet. Nach 3 h Rühren, Absaugen, Waschen mit wenig Methanol und Ether i. Hochvak. trocknen. Blaßgelbes Pulver. Ausb. 248 mg (80%). – IR (Nujol): 3000–3180 m, 2850 st, 1695 sst, 1678 sst (vCO), 1660 sh, 1628 st, 1562 (C=S) b, st, 270 cm^{-1} st (vPdCl); IR-Banden von 2-Thiouracil: 1699 sst, 1680 st, 1622 m, 1558 b, st, cm^{-1} .

η^3 -Allylchloro(2-thiocytosin)palladium(II) (**1g**): Die Lösung von 183 mg (0.50 mmol) (η^3 -C₃H₅)₂Pd₂Cl₂ und 128 mg (1.0 mmol) 2-Thiocytosin in 15 ml Methanol wird gerührt. Die gelbe Lösung verfärbt sich bei weiterem Rühren (3 h) orange. Sie wird auf die Hälfte eingengt, wobei das orangefarbene Produkt ausfällt; mit Ether wird es vollständig ausgefällt. Nach Absaugen,

Waschen mit Ether und Trocknen Ausb. 223 mg (72%). – IR (Nujol): 3260 m, 3085 m, 3040 m, 1658 st, 1640 st, 1620 st, 1548 st, 260 cm^{-1} s (vPdCl).

Chloro(1,5-cyclooctadien)(cytosin)rhodium(I) (2): Die Lösung von 250 mg (0.51 mmol) $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ und 111 mg (1.0 mmol) Cytosin in 20 ml Methanol wird 15 h gerührt. Der ausgefallene blaßgelbe Komplex wird mit wenig Methanol und Ether gewaschen und getrocknet. Ausb. 302 mg (85%). – IR (Nujol): 3370 st, 3240 m, 3160 st, 3084, 1672 sst (vCO), 1642 s, 1614 sst, 1535 m, 290 (vRhCl) m, 258 cm^{-1} m (vRh–N).

u-(Purin)-bis(η^3 -allylchloropalladium(II)) (3a): Die Lösung von 183 mg (0.50 mmol) $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2$ und 120 mg (1.0 mmol) Purin in 15 ml Methanol wird 2 h gerührt. Die klare Lösung wird bis auf etwa 5 ml eingengt und die blaßgelbe Verbindung mit Ether ausgefällt. Nach Absaugen, Waschen mit Ether und Trocknen Ausb. 190 mg (78%). – IR (Nujol): 2710 s (vNH), 1612 st, 1590 st, 1568 m, 264 cm^{-1} (vPdCl).

u-(Adenosin)-bis(η^3 -allylchloropalladium(II)) (3b): Aus 147 mg (0.40 mmol) $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2$ und 105 mg (0.40 mmol) Adenosin in 15 ml Methanol, wie für **3a** beschrieben. Ausb. 190 mg (75%). – IR (Nujol): 3400–3000 b,st, 1642 sst, 1595 m, 1572 st, 269 cm^{-1} (vPdCl), st.

(Adeninato)(η^3 -allyl)palladium(II) (4): Zu einer Suspension von 183 mg (0.50 mmol) $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2$ in 10 ml Methanol wird eine methanolische Lösung von K-Adeninat [hergestellt aus 135 mg (1.0 mmol) Adenin und 58 mg KOH in 15 ml Methanol] gegeben, wobei sich sofort ein farbloser Niederschlag bildet. Nach 1 h Rühren, Absaugen, Waschen mit wenig Methanol und Ether und Trocknen Ausb. 252 mg (90%). **4** ist in allen gängigen Lösungsmitteln, auch in DMSO, schwerlöslich. – IR (Nujol): 3100 m, 1680 st, 1660 st, 1600 cm^{-1} , st.

(Purinato)(triphenylphosphan)gold(I) (5a): Zu einer Lösung von 251 mg (0.51 mmol) PPh_3AuCl in 10 ml THF wird eine Lösung von 2.0 mmol K-Purinat (aus 241 mg Purin und 115 mg KOH) in 15 ml Wasser gegeben. Die klare Lösung wird 20 h gerührt, dann wird THF abgezogen. Nach Dekantieren wird das ölige Produkt mit Ether gerührt, bis es fest wird. Der Ether wird dekantiert und **5a** mit 3×10 ml Wasser gewaschen und 1 d i. Hochvak. getrocknet. Farbloses Pulver, Ausb. 173 mg (60%). – IR (Nujol): 1590 sst, 1551 cm^{-1} , st.

(Adeninato)(triphenylphosphan)gold(I) (5b): Die Lösung von 250 mg (0.51 mmol) PPh_3AuCl in 15 ml THF wird mit der Lösung von 2.0 mmol K-Adeninat (aus 114 mg KOH und 272 mg Adenin) in 30 ml Wasser versetzt. Nach ca. 30 min beginnt die Abscheidung des farblosen Komplexes. Nach 20 h Rühren wird das THF abgezogen und das restliche Lösungsmittel dekantiert. Der Rückstand wird mit Wasser verrührt, abgesaugt, dreimal mit 15 ml Wasser gewaschen und 1 d i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 200 mg (68%). – IR (Nujol): 3460 st, 3282 m, 3110 st, 1645 sh, 1632 st, 1590 st, 1550 cm^{-1} st.

(Triphenylphosphan)(uridinato)gold(I) (5c): Die Lösung von 248 mg (0.50 mmol) Ph_3PAuCl in THF wird mit der Lösung von 112 mg KOH und 488 mg (2.0 mmol) Uridin in 20 ml Wasser versetzt. Nach 1 d Rühren wird das THF abgezogen; das gummiartige, farblose Produkt wird mit Wasser 1 d gerührt, der feste Rückstand abfiltriert, viermal mit 10 ml Wasser gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 245 mg (70%). – IR (Nujol): 1640 b,st (vCO), 1625 sh, 1572 cm^{-1} b,st.

(Inosinato)(triphenylphosphan)gold(I) (5d): Zur Lösung von 248 mg (0.50 mmol) PPh_3AuCl in 15 ml THF wird die Lösung von 2.5 mmol K-Inosinat (aus 140 mg KOH und 670 mg Inosin) in 15 ml Wasser gegeben. Die klare Lösung wird 20 h gerührt und das THF i. Vak. abgezogen. Es fällt eine farblose Verbindung aus, die mit viermal 10 ml Wasser gewaschen wird. Nach 1 d Trocknen im Hochvak. farbloses Pulver, Ausb. 250 mg (65%). – IR (Nujol): 1630 b,st (vCO), 1582 sh, 1528 cm^{-1} , sh.

μ -(Uracilato)-bis[(triphenylphosphan)gold(I)] (6): 60 mg (0.54 mmol) Uracil und 160 mg (1.07 mmol) KOH werden in 10 ml Wasser auf 60°C erhitzt, bis sich das Uracil gelöst hat. Die abgekühlte Lösung des Kalium-uracilats wird langsam zu einer Lösung von 495 mg (1.0 mmol) PPh_3AuCl in 15 ml THF getropft. Die klare Lösung wird 40 h gerührt und das THF abgezogen, wobei das farblose **6** zum Teil ölig ausfällt. Nach Dekantieren des Lösungsmittels wird **6** mit 15 ml Wasser gerührt, abfiltriert, zweimal mit 10 ml Wasser gewaschen, getrocknet und aus Methanol/Ether umkristallisiert. Ausb. 358 mg (70%). — IR (Nujol): 1670 m, 1628 st, 1618 st (vCO), 1590 st, 1548 cm^{-1} , st.

Röntgenstrukturanalyse von 5b*): Zur Strukturbestimmung wurde ein farbloser Kristall der Größe $0.2 \times 0.1 \times 0.3 \text{ mm}^3$ verwendet. Er wurde an Luft in ein Markröhrchen eingebaut. Die Zellparameter wurden aus 25 ausgewählten Reflexen mit einem Nicolet-R3-Diffraktometer bestimmt; die Strukturlösung erfolgte mit dem SHELXTL-Programmsystem. Wichtige Parameter: Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 678.1(1)$, $b = 1109.6(2)$, $c = 1481.9(4) \text{ pm}$, $\alpha = 101.29(2)$, $\beta = 94.77(2)$, $\gamma = 90.78(2)^\circ$; $V = 1.089 \text{ nm}^3$; $\rho_{\text{ber}} = 1.79 \text{ g/ml}$, ρ_{exp} (Flotation in $\text{CHBr}_3/\text{CCl}_4$) = 1.83 g/ml ; $\text{Mo-K}\alpha$, $\mu = 68.3 \text{ cm}^{-1}$; keine Absorptionskorrektur; ω -scan, $\Delta\omega = 0.9^\circ$, $2.2 < \dot{\omega} < 29.3$, 2θ -Bereich $4 - 50^\circ$; 8202 Reflexe gemessen, 3648 beobachtete unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), 152 Parameter; $R = 0.0316$; max. Differenzelektronendichte $1.9 \cdot 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$ am Goldatom.

Alle Wasserstoffatome bis auf Ha und Hb an der Aminogruppe des Adenins wurden in berechnete Lagen eingesetzt und nicht verfeinert. Die Ortskoordinaten von Ha und Hb wurden mit vorgegebener Bindungslänge $\text{N}^* - \text{Ha}^* = \text{N}^* - \text{Hb}^*$ verfeinert. Gold, Phosphor und alle Atome des Adenins wurden anisotrop verfeinert; in Tab. 4 ist nur der äquivalente isotrope thermische Parameter angegeben. Für die Phenylgruppen am Phosphor wurden regelmäßige Sechsecke mit $\text{C} - \text{C} = 139.5 \text{ pm}$ angenommen.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50789, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 1) XXXIII. Mitteil.: E. Ambach, M. M. Singh, U. Nagel und W. Beck, Z. Naturforsch., Teil B, im Druck.
- 2) 2a) W. Beck, J. C. Calabrese und N. D. Kottmair, Inorg. Chem. **18**, 176 (1979). — 2b) W. Beck und N. Kottmair, Chem. Ber. **109**, 970 (1976). — 2c) N. Kottmair und W. Beck, Inorg. Chim. Acta **34**, 137 (1979). — 2d) M. M. Singh, Y. Rosopulos und W. Beck, Chem. Ber. **116**, 1364 (1983).
- 3) 3a) P. M. Maitlis, The Organic Chemistry of Palladium, Vol. I, Academic Press Inc., New York und London 1971. — 3b) P. M. Maitlis, P. Espinet und M. J. H. Russel, Compr. Organomet. Chem. **6**, 385 (1982).
- 4) N. Hadjiliadis, G. Pneumatikakis und R. Basosi, J. Inorg. Biochem. **14**, 115 (1981).
- 5) 5a) R. Uson, L. A. Oro, M. A. Ciriano, M. T. Pinillos und J. A. Cabeza, J. Organomet. Chem. **221**, 249 (1981). — 5b) F. Bonati, M. Felici, B. R. Pietroni und A. Burini, Gazz. Chim. Ital. **112**, 5 (1982). — 5c) F. Bonati, A. Burini, M. Felici und B. R. Pietroni, Gazz. Chim. Ital. **113**, 105 (1983). — 5d) G. Minghetti, G. Banditelli und F. Bonati, Inorg. Chem. **18**, 658 (1979). — 5e) R. J. Puddephatt, The Chemistry of Gold, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York 1978.
- 6) K. D. Agrawal, K. B. Bears, D. Marcus und H. B. Jonassen, Proc. Am. Assoc. Cancer. Res., **19**, 28 (1978).
- 7) 7a) H. C. Dehm und J. C. W. Chien, J. Am. Chem. Soc. **82**, 4429 (1960). — 7b) J. C. W. Chien und H. C. Dehm, Chem. Ind. (London) **1961**, 745.
- 8) 8a) J. Dehand und J. Jordanov, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 1588. — 8b) N. Hadjiliadis und T. Theophanides, Inorg. Chim. Acta **16**, 67 (1976). — 8c) N. Hadjiliadis und T. Theophanides, Inorg. Chim. Acta **16**, 77 (1976). — 8d) G. Pneumatikakis, N. Hadjiliadis und T. Theophanides, Inorg. Chem. **17**, 915 (1978). — 8e) G. Pneumatikakis, Inorg. Chim. Acta **66**, 131 (1982).
- 9) 9a) Vgl. Lit. 2). — 9b) M. Bressan, R. Ettore und P. Rigo, J. Magn. Reson. **26**, 43 (1977). — 9c) F. Coletta, R. Ettore und A. Gambaro, J. Magn. Reson. **22**, 453 (1976).

- 10) 10a) *D. Dehand und J. Jordanov*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 598. — 10b) *A. R. Sarkar und P. Ghosh*, Inorg. Chim. Acta **78**, L 39 (1983). — 10c) *G. Pneumatikakis, N. Hadji-liadis und T. Theophanides*, Inorg. Chim. Acta **22**, L 1 (1977). — 10d) *M. M. Millard, J. P. Macquet und T. Theophanides*, Biochim. Biophys. Acta **402**, 166 (1975). — 10e) *B. Lippert, H. Schöllhorn und U. Thewalt*, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 1441 (1983). — 10f) *A. Pasini und R. Mena*, Inorg. Chim. Acta **56**, L 17 (1981). — 10g) *D. Camboli, J. Besançon, J. Tirouflet, B. Gautheron und P. Meunier*, Inorg. Chim. Acta **78**, L 51 (1983). — 10h) *B. Lippert, D. Neugebauer und G. Raudaschl*, Inorg. Chim. Acta **78**, 161 (1983).
- 11) *D. W. Abbott und C. Woods*, Inorg. Chem. **22**, 597; 1918; 2918 (1983).
- 12) 12a) *A. N. Specca, C. M. Mikulski, F. J. Iaconianni, L. L. Pytlewski und N. M. Karayannis*, Inorg. Chim. Acta **46**, 235 (1980), und dort zit. Literatur. — 12b) *C. M. Mikulski, S. Cocco, L. Mattucci, N. Defranco, L. Weiss und N. M. Karayannis*, Inorg. Chim. Acta **67**, 173 (1982). — 12c) *D. J. Hodgson*, Prog. Inorg. Chem. **23**, 211 (1977). — 12d) *L. Prizant, M. J. Olivier, R. Rivest und A. L. Beauchamp*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 2765 (1979). — 12e) *E. Sletten*, Acta Crystallogr., Sect. B **25**, 1480 (1969). — 12f) *P. de Meester und A. C. Skapski*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 2400. — 12g) *C. J. L. Lock, R. A. Speranzini, G. Turner und J. Powell*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 7865 (1976). — 12h) *P. de Meester, D. M. L. Goodgame, A. C. Skapski und Z. Warnke*, Biochim. Biophys. Acta **324**, 301 (1973).
- 13) *T. F. Lai und R. E. Marsh*, Acta Crystallogr., Sect. B **28**, 1982 (1972).
- 14) *N. C. Baenziger, W. E. Bennett und D. M. Soboroff*, Acta Crystallogr., Sect. B **32**, 962 (1976).
- 15) *J. J. Guy, P. G. Jones, M. J. Mays und G. M. Sheldrick*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 8.
- 16) *Y. Tatsuno, T. Yoshida und Seiotsuka*, Inorg. Synth. **19**, 220 (1979).
- 17) *M. L. Malvano*, Reak. Accad. Nazl. Lincei **17**, 857 (1908).
- 18) *J. Chatt und L. M. Venanzi*, J. Chem. Soc. **1957**, 4735.

[66/84]