

Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, LVII¹⁾

1-Selenoglucose als Ligand in Metallkomplexen

Thomas Pill^a, Walter Breu^{2)b}, Hildebert Wagner^{2)b} und Wolfgang Beck^{*a}Institut für Anorganische Chemie der Universität München^a,
Meiserstraße 1, D-8000 München 2Institut für Pharmazeutische Biologie der Universität München^b,
Karlstraße 29, D-8000 München 2

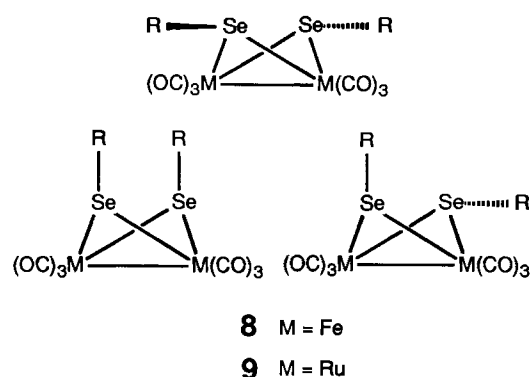
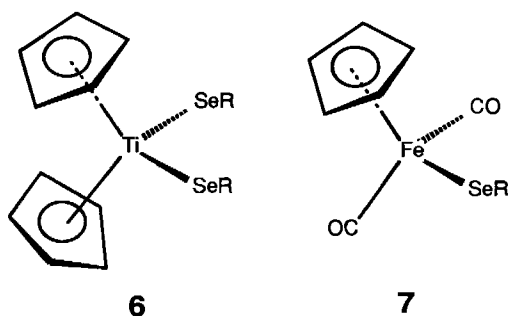
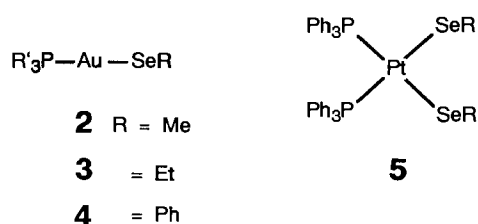
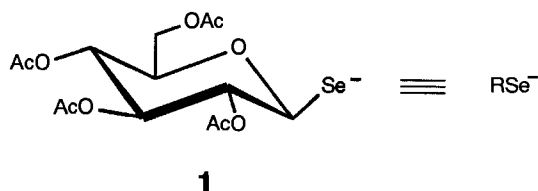
Eingegangen am 21. September 1990

Key Words: Transition metal complexes with 1-selenoglucose / Glucose as ligand / Selenoglucose / Carbohydrates**Metal Complexes of Biologically Important Ligands, LVII¹⁾. – 1-Selenoglucose as Ligand in Metal Complexes**

Reactions of the in situ-prepared anion of acetylated 1-selenoglucose with chloro complexes give the compounds $R'_3\text{PAuSeR}$ ($R' = \text{Me, Et, Ph}$), $\text{cis}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{SeR})_2$ and $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{SeR})_2$ ($\text{SeR} = 2,3,4,6\text{-tetra-}O\text{-acetyl-1-seleno-}\beta\text{-D-glucopyranosato-Se}$).

The complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{FeSeR}$ and $(\text{OC})_3\text{M}(\mu\text{-SeR})_2\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Fe, Ru}$) are prepared by the reaction of the diselenide RSeSeR with the dinuclear compound $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ and $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ ($\text{M} = \text{Fe, Ru}$), respectively.

Komplexe von Thiomonosacchariden finden vor allem wegen ihrer antiinflammatorischen Wirkung Interesse³⁾, wobei die Verbindung (2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-1-thio- β -D-glucopyranosato-*S*)(triethylphosphan)gold als Arzneimittel (Auranofin) gegen Polyarthrits eingeführt ist. In Fortsetzung unserer Arbeiten über Metallkomplexe mit Monosaccharid-Derivaten⁴⁾ berichten wir im folgenden über einige Komplexe mit dem Anion der acetylgeschützten Selenoglu-



cose. Selenozucker wurden unseres Wissens bisher noch nicht als Liganden eingesetzt. Selen ist ein essentielles Spurenelement in lebenden Organismen^{5a)}. So wurde Selenocystein als natürliche α -Aminosäure erkannt⁶⁾. Zwischen dem Selenmangel in verschiedenen Regionen und einer erhöhten Gefährdung gegen ionisierende Strahlung sowie einer gesteigerten Häufigkeit von Infarkten und Carcinomen wurde ein Zusammenhang festgestellt^{5a)}. Die antiinflammatorische Wirkung organischer Selenverbindungen wird auf eine im Tierversuch erwiesene Aktivierung der immunologischen Abwehr zurückgeführt^{5a)}. Interessant erscheint die Beobachtung, daß durch Zugabe von Selenverbindungen die Toxizität von „cis-Platin“ herabgesetzt wird, ohne dessen Wirkung zu beeinflussen^{5a)}. Metallkomplexe mit Selenhaltigen Liganden wurden von Gysling in einem umfassenden Übersichtsartikel referiert^{5b)}.

Darstellung der Metallkomplexe von Tetraacetylselenoglucose

Eine Lösung des Liganden **1** wurde aus dem Isoselenuriumbromid $\text{RSeC}(\text{NH}_2)=\text{NH}_2\text{Br}$ mit Methanolat erzeugt und mit den Chloro-Komplexen $\text{R}'_3\text{PAuCl}$ ($\text{R}' = \text{Me, Et, Ph}$),

cis-(Ph₃P)₂PtCl₂ bzw. (η⁵-C₅H₅)₂TiCl₂ umgesetzt, wobei die Verbindungen 2–6 entstehen, die z.T. mit einfachen Organylseleno-Gruppen (R = C₂H₅, C₆H₅, C₆F₅) bekannt sind^{5b,c}. Die Verbindung 3 ist das Selen-Analogon von Auranofin.

Eine Methode zur Einführung der Organylseleno-Funktion ist die Umsetzung von organischen Diseleniden mit mehrkernigen Metallcarbonylen, wie erstmals bei der Reaktion von Et₂Se₂ mit Fe₃(CO)₁₂ gefunden wurde^{5b,7}. Entsprechend setzt sich das Bis(glucopyranosyl)diselenid RSeSeR mit [(η⁵-C₅H₅)Fe(CO)₂]₂ sowie M₃(CO)₁₂ (M = Fe, Ru) zu den Komplexen 7–9 um. Früher haben wir über die oxidative Addition des Bis(glucopyranosyl)disulfids an Platin(0) berichtet⁸.

Spektroskopische Daten

In den IR-Spektren von 2–9 sind die Carbonylbanden der Acetatgruppen sowie eine Absorption bei 905 cm⁻¹ des β-D-Glucopyranosyl-Restes charakteristisch (Tab. 1). Das Bandenmuster der PPh₃-Absorption von 5 bei 500 cm⁻¹ beweist die *cis*-Struktur⁹. Die Carbonylkomplexe 7–9 zeigen die zu erwartenden zwei bzw. drei νC≡O-Banden^{5b}.

Das ¹H-NMR-Spektrum von 3 stimmt mit dem von Auranofin¹⁰ überein. Alle Signale lassen sich durch Vergleich mit der analogen Schwefelverbindung und aufgrund des Kopplungsmusters zweifelsfrei zuordnen (Tab. 2). Das ³¹P-NMR-Signal von 3 (δ = 38.5) ist gegenüber dem von Auranofin¹⁰ (δ = 38.1) kaum verschoben. Aufgrund der Schmetterling-Struktur von 8 und 9, die für die analogen Alkylthio-Komplexe (OC)₃Fe(μ-SR)₂Fe(CO)₃ zunächst aus IR- und Dipolmoment-Daten abgeleitet^{7,11} und durch Röntgenstruktur-Analyse¹² bestimmt wurde, sind je nach Orientierung der beiden Glucopyranosyl-Reste drei verschiedene Isomere möglich¹³. Im ¹³C-NMR-Spektrum von 8 und 9 wird für alle Ringkohlenstoff-Atome und die Carbonyl-C-Atome der Acetatgruppen ein dreifacher Satz von Signalen

gefunden (Tab. 3). In Lösungen von 8 und 9 liegen daher alle drei möglichen Isomeren vor.

Pharmakologische Untersuchungen

Die antiinflammatorische Wirkung von 4 wurde anhand einer Hemmung des 5-Lipoxygenase-katalysierten Arachidonsäuremetabolismus getestet. Als Enzymquelle für das In-vitro-Testsystem¹⁴) dienten intakte Schweineleukozyten. In einer Konzentration von 50 μM hemmt Verbindung 4 zu 36.8% die Bildung der 5-Hydroxyeicosatetraensäure (5-HE-TE) als Hauptmetaboliten des untersuchten Stoffwechsels. Beim Vitalitätstest der Leukozyten zeigte die Verbindung keine maßgebliche Toxizität.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung. Der DEGUSSA AG, Wolfgang, danken wir für wertvolle Chemikalien.

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen wurden in Schlenk-Rohren unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Die Lösungsmittel waren absolutiert und Argon-gesättigt. — Säulenchromatographie: Kieselgel 60. Korngröße 0.063–0.200 mm (70–230 mesh ASTM), Merck. — Analysendaten siehe Tab. 4. — ³¹P-NMR: Jeol-GSX-270-Spektrometer, H₃PO₄ externer Standard. — Die Glucoside (2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)isoselenurium-bromid und Bis(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)diselenid¹⁵), 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-1-seleno-β-D-glucopyranosyl-Anion (1)¹⁶), R₃PAuCl¹⁷) und *cis*-(Ph₃P)₂PtCl₂¹⁸) wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

(2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-1-seleno-β-D-glucopyranosato-Se)(trimethyl/ethyl/phenylphosphan)gold(I) (2, 3, 4): Eine Lösung von 140 mg (0.26 mmol) Isoselenuriumbromid in 5 ml Methanol wird bei 0°C mit 0.29 ml (0.5 mmol) einer 1.74 M Lösung von Natriummethanolat in Methanol versetzt, nach 5 min Reaktionszeit unter Eisbadkühlung zu einer Suspension von 0.25 mmol des entsprechenden Phosphan-Gold-Komplexes (PR₃)AuCl (2: R' = Methyl; 3: R' =

Tab. 1 Charakteristische IR-Absorptionen^{a)} (in Nujol/Hostaflon^{b)}, cm⁻¹)

Verbindung	Absorptionen
2 (PMe ₃)AuSeR	1750 vs, br [ν(CO)]; 905 s (β-D-Gluc)
3 (PEt ₃)AuSeR	1740 vs, br [ν(CO)]; 905 (β-D-Gluc)
4 (PPh ₃)AuSeR	1745 vs, br [ν(CO)]; 905 (β-D-Gluc)
5 (PPh ₃) ₂ Pt(SeR) ₂	1748 vs, br [ν(CO)]; 905 (β-D-Gluc); 538 m, 521 s, 510 m, 492 w [δ(PC ₃)]
6 Cp ₂ Ti(SeR) ₂	3080 w (cp); 1752, 1740 vs, br [ν(CO)]; 907 s (β-D-Gluc)
7 CpFe(CO) ₂ SeR	2024 vs, 1978 vs, br [ν(CO)]; 1750 vs, br [ν(CO)]; 904 (β-D-Gluc)
8 (CO) ₃ Fe(μ-SeR) ₂ Fe(CO) ₃	2070 s, 2035 vs, 1997 s, br [ν(CO)]; 1750 vs, br [ν(CO)]; 904 (β-D-Gluc)
9 (CO) ₃ Ru(μ-SeR) ₂ Ru(CO) ₃	2115 s, 2055 vs, 1998 s, br [ν(CO)]; 1755 vs, br [ν(CO)]; 905 (β-D-Gluc)

^{a)} Perkin-Elmer-Modell 325. — ^{b)} Ausgenommen 7–9: gelöst in CH₂Cl₂.

Tab. 2. ^1H -NMR-Daten (δ -Werte^{a)}, CDCl_3)^{b)}

Verb.	Ringprotonen	Sonstige
3	5.36 (d, $J_{1,2} = 9.4\text{Hz}$; 1H, 1-H) 5.09 (dd, $J_{3,2} = J_{3,4} = 9.4\text{Hz}$; 1H, 3-H) 5.03 (dd, $J_{4,3} = J_{4,5} = 9.4\text{Hz}$; 1H, 4-H) 5.02 (dd, $J_{2,1} = J_{2,3} = 9.4\text{Hz}$; 1H, 2-H) 4.27 (dd, $J_{6,6'} = -12.4\text{Hz}$, $J_{6,5} = 4.4\text{Hz}$; 1H, 6-H) 4.08 (dd, $J_{6',6} = -12.4\text{Hz}$, $J_{6',5} = 2.1\text{Hz}$; 1H, 6'-H) 3.86 (ddd, $J_{5,4} = 9.4\text{Hz}$, $J_{5,6} = 4.4\text{Hz}$, $J_{5,6'} = 2.1\text{Hz}$; 1H, 5-H) vgl. Auranofin ^{c)} 5.18 (d, $J_{1,2} = 9.4\text{--}9.7\text{Hz}$; 1H, 1-H) 5.12 (dd, $J_{3,2} = J_{3,4} = 9.4\text{--}9.7\text{Hz}$; 1H, 3-H) 5.00 (dd, $J_{4,3} = J_{4,5} = 9.4\text{--}9.7\text{Hz}$; 1H, 4-H) 4.91 (dd, $J_{2,1} = J_{2,3} = 9.4\text{--}9.7\text{Hz}$; 1H, 2-H) 4.26 (dd, $J_{6,6'} = -12.2\text{ to } -12.6\text{Hz}$, $J_{6,5} = 3.8\text{--}5.1\text{Hz}$; 1H, 6-H) 4.06 (dd, $J_{6',6} = -12.2\text{ to } -12.6\text{Hz}$, $J_{6',5} = 1.8\text{--}2.4\text{Hz}$; 1H, 6'-H) 3.85 (ddd, $J_{5,4} = 9.4\text{--}9.7\text{Hz}$, $J_{5,6} = 3.8\text{--}5.1\text{Hz}$, $J_{5,6'} = 1.8\text{--}2.4\text{Hz}$; 1H, 5-H)	2.05 (s; 3H, OAc); 2.03 (s; 3H, OAc); 1.99 (s; 3H, OAc); 1.94 (s; 3H, OAc) 1.98 (dq; $J_{\text{CH}_2\text{-P}} = 9.9\text{Hz}$, $J_{\text{CH}_2\text{-CH}_3} = 7.6\text{Hz}$; 2H, PCH_2) 1.27 (dt; $J_{\text{CH}_3\text{-P}} = 18.4\text{Hz}$, $J_{\text{CH}_2\text{-CH}_3} = 7.6\text{Hz}$; 3H, PCCCH_3) 2.04 (s; 3H, OAc); 2.02 (s; 3H, OAc); 1.99 (s; 3H, OAc); 1.94 (s; 3H, OAc) 1.94 (dq; $J_{\text{CH}_2\text{-P}} = 9.8\text{--}10.3\text{Hz}$; 2H, PCH_2) 1.25 (dt; $J_{\text{CH}_3\text{-P}} = 18.3\text{--}19.1\text{Hz}$; 3H, PCCCH_3)
4	5.30 – 5.01 (m; 4H, 1,2,3,4-H), 4.27 – 4.11 (m; 2H, 6,6'-H), 3.77 (m; 1H, 5-H)	7.69 – 7.48 (m; 15H, Phenyl), 2.13 – 1.89 (m; 12H, OAc)
5	5.16 – 4.99 (m; 4H, 1,2,3,4-H), 4.28 – 4.14 (m; 2H, 6,6'-H), 3.79 (m; 1H, 5-H)	7.57 – 7.08 (m; 15H, Phenyl), 2.17 – 1.90 (m; 12H, OAc)
6	5.21 – 4.89 (m; 4H, 1,2,3,4-H), 4.42 – 4.05 (m; 2H, 6,6'-H), 3.57 (m; 1H, 5-H)	4.95 (s; 5H, cp), 2.08 – 1.95 (m; 12H, OAc)
9	5.07 – 4.62 (m; 4H, 1,2,3,4-H), 4.40 – 3.81 (m; 2H, 6,6'-H), 3.47 (m; 1H, 5-H)	2.19 – 1.98 (m; 12H, OAc)

^{a)} Bezogen auf TMS. — ^{b)} Jeol FX 90 Q, ausgenommen 3 (Jeol GSX 400). — ^{c)} Vgl. Lit.¹⁰⁾

Ethyl; 4 = R' = Phenyl) getropft und anschließend 1 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. vollständig entfernt, der Rückstand bei 0°C mit 2–3 ml Wasser bis zur Kristallisation verrührt, nach Abzentrifugieren nochmals mit 2–3 ml Wasser gewaschen und schließlich i. Vak. bei 30–40°C getrocknet. Das erhaltene farblose Pulver wird in Diethylether aufgenommen, von Ungelöstem wird abzentrifugiert. Die Lösung versetzt man mit 10 ml Hexan, engt das Gemisch auf ca. 10 ml ein, und der dabei ausfallende Niederschlag wird nach Abzentrifugieren i. Vak. bei Raumtemp. getrocknet. — ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 38.5$ (3), 39.5 (4).

cis-Bis(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-1-seleno- β -D-glucopyranosato-Se)-(triphenylphosphan)platin(II) (5): Die Lösung von 0.40 mmol Selenolat 1 (Darstellung wie oben beschrieben) wird unter Eisbadkühlung zu einer Suspension von 158 mg (0.20 mmol) *cis*-(Ph_3P) $_2\text{PtCl}_2$ in 5 ml Methanol getropft und die erhaltene gelbe Suspension 1 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wird bis zur Trockne i. Vak. entfernt, der Rückstand durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit Aceton/Hexan (3:1) als Eluens gereinigt. — ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 15.9$; $|^1J(^{31}\text{P}, ^{195}\text{Pt})| = 3048\text{ Hz}$.

Bis(cyclopentadienyl)bis(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-1-seleno- β -D-glucopyranosato-Se)titan(IV) (6): Darstellung und Reinigung analog 5. Eingesetzte Mengen: 140 mg (0.26 mmol) Isoselenurumbromid, 0.29 ml (0.5 mmol) 1.74 M Natriummethanolat und 31 mg (0.125 mmol) Titanocendichlorid.

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-1-seleno- β -D-glucopyranosato-Se)eisen(II) (7): 123 mg (0.15 mmol) Bis(glucopyranosyl)diselenid und 35 mg (0.10 mmol) $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ werden in ein trockenes Schlenk-Rohr eingewogen, mit 5 ml Benzol versetzt und 1 1/2 h unter Rückfluß erhitzt. Von der erhaltenen dunkelroten Lösung wird das Lösungsmittel bis zur Trockne i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch über Kieselgel mit Aceton/Hexan (3:1) als Eluens gereinigt.

Hexacarbonylbis(μ -2,3,4,6-tetra-O-acetyl-1-seleno- β -D-glucopyranosato-Se)dieisen(II) (8) und -diruthenium (9): 123 mg (0.15 mmol) Bis(glucopyranosyl)diselenid und 0.1 mmol des entsprechenden Metallcarbonyls $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ (8: M = Fe; 9: M = Ru) werden zusammen in 8 ml Benzol gelöst und im Schlenk-Rohr mit aufgesetztem Rückflußkühler erhitzt (8: 2 h Rückflußerhitzen; 9: 3 h bei 70°C). An-

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Daten (δ -Werte^{a)}, CDCl_3 ^{b)}) ausgewählter Verbindungen^{c)}

Verb.	Ringkohlenstoff-Atome	COCH_3	COCH_3	Sonstige	
3	C (1)	78.68	172.30 ; 171.63 ;	20.88 ; 20.68 ;	19.00 ^{d)}
	C (2)	77.76	171.24 ; 171.12	20.64 ; 20.40	(PC H ₂).
	C (5)	75.59			9.56 (PCC H ₃)
	C (3)	75.33			
	C (4)	69.88			
	C (6)	63.63			
Auranofin ^{e)}	C (1)	84.15	172.31 ; 171.64 ;	20.76 ; 20.64 ;	18.97 ^{d)}
	C (2)	79.13	171.32 ; 171.32	20.64 ; 20.14	(PC H ₂).
	C (5)	76.80			9.55 (PCC H ₃)
	C (3)	75.60			
	C (4)	70.11			
	C (6)	63.71			
7	76.78 ; 74.04 ; 73.84 ;	170.57 ; 170.27 ;	20.96 ; 20.73 ;	213.79 ; 213.59 (CO).	
	73.09 ; 68.79 ; 62.61	169.62 ; 169.44	20.62 ; 20.58	84.77 (cp)	
8	79.73/78.95/78.13 ;	170.64/170.53/170.41 ;	20.74/20.61/20.55/	209.27 ; 208.56 ;	
	77.95/77.68/77.38 ;	170.31/170.07/170.03 ;	20.53/20.49/20.46	208.29 (CO)	
	77.20/76.94/76.75 ;	169.34/169.27/169.22 ;			
	73.64/73.58/73.45 ;	169.07/169.03/168.87			
	68.08/67.90/67.62 ;				
	61.75/61.56/61.52				
9	78.42/77.85/77.77 ;	170.59/170.47/170.36 ;	20.94/20.86/20.72/	193.33 ; 192.85 ;	
	77.40/77.21/76.82 ;	170.13/170.08/170.06 ;	20.68/20.62/20.58/	192.82 (CO)	
	73.91/73.84/72.82 ;	169.32/169.26/169.23 ;	20.56/20.53/20.51		
	73.67/73.57/73.52 ;	169.06/168.94/168.91			
	68.03/67.87/67.75 ;				
	61.79/61.71/61.41				

^{a)} Bezogen auf TMS. — ^{b)} Ausgenommen 3: CD_3OD . — ^{c)} Jeol GSX 270, ausgenommen 3 (Jeol GSX 400). — ^{d)} Dublett, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 33 \text{ Hz}$ (Auranofin: 33 Hz). — ^{e)} Vgl. Lit.¹⁰⁾

Tab. 4. Analytische Daten

Verb.	Summenformel (Molmasse)		Analyse C H	Schmp.	Farbe Ausbeute
2	$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{AuO}_9\text{PSe} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (683.3)	Ber.	29.11 4.31	94°C	farblos
		Gef.	29.06 4.24		55 %
3	$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{AuO}_9\text{PSe}$ (725.4)	Ber.	33.12 4.72	52°C	farblos
		Gef.	32.83 4.75		60 %
4	$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{AuO}_9\text{PSe}$ (869.5)	Ber.	44.20 3.94	64°C	farblos
		Gef.	43.71 4.10		80 %
5	$\text{C}_{64}\text{H}_{68}\text{O}_{18}\text{P}_2\text{PtSe}_2$ (1540.2)	Ber.	49.91 4.45	136°C	gelb
		Gef.	49.05 4.39	Zers.	85 %
6	$\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{O}_{18}\text{Se}_2\text{Ti}$ (998.6)	Ber.	45.71 4.85	168°C	dunkelblau
		Gef.	45.51 5.05	Zers.	90 %
7	$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{FeO}_{11}\text{Se}$ (587.2)	Ber.	42.95 4.12	134°C	hellbraun
		Gef.	42.25 4.37	Zers.	60 %
8	$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{Fe}_2\text{O}_{24}\text{Se}_2$ (1100.3)	Ber.	37.12 3.48	86°C	orange-gelb
		Gef.	37.71 3.98	Zers.	70 %
9	$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{O}_{24}\text{Ru}_2\text{Se}_2$ (1190.7)	Ber.	34.30 3.22	103°C	orangerot
		Gef.	33.90 3.47	Zers.	70 %

schließend wird das Lösungsmittel i. Vak. vollständig entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit Aceton/Hexan (2:1) als Eluens gereinigt.

CAS-Registry-Nummern

2: 130953-98-9 / 3: 89389-23-1 / 4: 130934-67-7 / 5: 130934-68-8 / 6: 130934-69-9 / 7: 130953-99-0 / 8 (isomer 1): 130934-70-2 / 8 (isomer 2): 130982-79-5 / 8 (isomer 3): 130982-80-8 / 9 (isomer 1): 130934-71-3 / 9 (isomer 2): 130982-81-9 / 9 (isomer 3): 130982-82-0 / $(\text{Me}_3\text{P})\text{AuCl}$: 15278-97-4 / $(\text{Et}_3\text{P})\text{AuCl}$: 15529-90-5 / $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$: 14243-64-2 / *cis*-(Ph_3P)₂PtCl₂: 15604-36-1 / $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$: 1271-19-8 / $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$: 12154-95-9 / $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$: 17685-52-8 / $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$: 15243-33-1

¹⁾ Herrn Professor Max Schmidt zum 65. Geburtstag gewidmet. — LVI. Mitteilung: I. Zahn, B. Wagner, K. Polborn, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **394** (1990) 601.

²⁾ Pharmakologische Untersuchungen.

³⁾ K. C. Dash, H. Schmidbaur, in *Metal Ions in Biological Systems* (H. Sigel, Ed.), Bd. 14, S. 179, Marcel Dekker, New York 1982; S. J. Lippard (Ed.), *Platinum, Gold and Other Metal Chemotherapeutic Agents: Chemistry and Biochemistry*, American Chemical Society, Washington, DC 1983 (ACS Symp. Ser. **209**).

⁴⁾ J. Chen, Th. Pill, W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B.*, **45** (1990) 404.

^{5a)} T. Masukawa in *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds* (S. Patai, Ed.), Bd. 2, S. 377, John Wiley & Sons, New York 1987. — ^{5b)} H. J. Gysling in *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds* (S. Patai, Z. Rap-

- poport, Eds.), Bd. 1, S. 679, John Wiley & Sons, New York 1986. — ^{5c)} P. G. Jones, C. Thöne, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1975; I. Wagner, W.-W. du Mont, *J. Organomet. Chem.* **395** (1990) C 23.
- ⁶⁾ A. Böck, T. C. Stadtman, *BioFactors* **1** (1988) 245.
- ⁷⁾ W. Hieber, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **305** (1960) 265.
- ⁸⁾ Y. Nagel und W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B.*, **40** (1985) 1181.
- ⁹⁾ S. H. Mastin, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 1003; H. A. Brune, M. Falck, R. Hemmer, G. Schmidtberg, H. G. Alt, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2791.
- ¹⁰⁾ M. T. Razi, P. J. Sadler, D. T. Hill, B. M. Sutton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1331.
- ¹¹⁾ S. F. A. Kettle, L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3890.
- ¹²⁾ L. F. Dahl, C. H. Wei, *Inorg. Chem.* **2** (1963) 328; W. Henslee, R. E. Davis, *Cryst. Struct. Commun.* **1** (1972) 403; C. F. Campana, F. Y.-K. Lo, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 3060.
- ¹³⁾ R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 2460.
- ¹⁴⁾ H. Wagner, B. Fessler, *Planta Med.* **1986**, 374, und dort zitierte Literatur.
- ¹⁵⁾ G. Wagner, R. Nuhn, *Arch. Pharm.* **297** (1964) 461.
- ¹⁶⁾ A. Kjaer, T. Skrydstrup, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **41** (1987) 29.
- ¹⁷⁾ G. Banditelli, A. L. Bandini, F. Bonati, R. G. Goel, G. Minghetti, *Gazz. Chim. Ital.* **112** (1982) 539.
- ¹⁸⁾ W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öföle, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (G. Brauer, Ed.), Bd. III, 3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1981.

[323/90]