

Aktivierung von Acetylliganden durch Wasserstoffbrücken und von C–H-Bindungen in Platin(II)-Komplexen

Dissertation

zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II – Chemie, Physik und Mathematik
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Dipl.-Chem. Tim Kluge
geb. am 12. April 1984

Gutachter:

1. Prof. Dr. Dirk Steinborn
2. Prof. Dr. Joachim W. Heinicke

Datum der Verteidigung: 08.07.2014 Halle (Saale)

Inhaltsverzeichnis**Abkürzungsverzeichnis****Nummerierung der Verbindungen**

1	Einleitung und Problemstellung	4
2	Ergebnisse und Diskussion	8
2.1	Diacetylplatin(II)-Komplexe mit <i>N</i> -Liganden	8
2.1.1	Synthese von Diacetylplatin(II)-Komplexen mit Oxim- und Hydrazonliganden (vgl. Publ. C/D)	8
2.1.2	Charakterisierung von Diacetylplatin(II)-Komplexen mit Oxim- und Hydrazon- liganden	9
2.1.3	Synthese und Charakterisierung von Diacetylbis(amin)platin(II)-Komplexen (vgl. Publ. A)	12
2.2	Über Schiff-Base-Reaktionen in der Ligandensphäre von Platinkomplexen	15
2.2.1	Synthese von Komplexen mit protonierten Iminoacetyligen (vgl. Publ. C)	15
2.2.2	Spektroskopische und strukturelle Charakterisierung von Komplexen mit protonierten Iminoacetyligen	17
2.3	Über die Reaktivität von 2-(Diphenylphosphanyl)benzaldehyd und Chinolin-8-carbaldehyd mit Platinkomplexen	19
2.3.1	Schiff-Base Reaktionen von Aldehyden (vgl. Publ. B/E)	19
2.3.2	C–H-Aktivierung von Aldehyden an Platinkomplexen (vgl. Publ. B/E)	21
2.4	Diskussion der Ergebnisse	25
3	Zusammenfassung	33
4	Literaturverzeichnis	37

Anhang: Publikationen zur Arbeit

Publikation A	43
Publikation B	44
Publikation C	45
Publikation D	47
Publikation E	48

Abkürzungsverzeichnis

Bn	Benzyl
Cy	Cyclohexyl
Cod	1,5-Cyclooctadien
2-py	2-Pyridylrest (C ₅ H ₄ N)
2,2'-bpy	2,2'-Bipyridin
R, R', R''	organischer Rest
H ₂ dmg	Dimethylglyoxim (HON=CMe–CMe=NOH)
COSY	Correlated Spectroscopy, H-H-Kopplungen über mehrere Bindungen
HMQC	Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation, ¹ J _{C,H} -Korrelationen
HMBC	Hetero Nuclear Multiple-Bond Correlation, ^{2/3} J _{C,H} -Korrelationen
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy, Kopplungen über den Raum
γ	Interplanarwinkel (Koordinationssebene/COMe bzw. CMe=NHR')

Nummerierung der Verbindungen

Komplexe werden wie in den Publikationen **A–E** nummeriert, wobei der vorangestellte Buchstabe auf die entsprechende Publikation verweist. Einige der Komplexe kommen in mehreren Veröffentlichungen vor und besitzen demzufolge verschiedene Nummerierungen.

[Pt(COMe) ₂ (2,2'-bpy)]	A2
[Pt(COMe)(CO)Me(NH ₂ R')]	A4a, A4d, A4f
[Pt(COMe) ₂ (NHR' ₂) ₂]	A6a–b/C12a–b
[Pt ₂ (COMe) ₂ {NH(<i>i</i> -Pr) ₂ } ₂ (μ-COMe) ₂]	A7
[Pt(COMe) ₂ (RR'NCH ₂ CH ₂ NR''R''')]	A8a–d
PPh ₂ { <i>o</i> -C ₆ H ₄ CH(O ₂ C ₂ H ₄)}	BL1
PPh ₂ (<i>o</i> -C ₆ H ₄ CHO)	BL2
[Pt(COMe)Cl{PPh ₂ { <i>o</i> -C ₆ H ₄ CH(O ₂ C ₂ H ₄)}-κP} ₂]	B3
[Pt(COMe)Cl{PPh ₂ { <i>o</i> -C ₆ H ₄ CH(O ₂ C ₂ H ₄)}-κP,κO}]	B4
[Pt(COMe)Cl(PPh ₃){PPh ₂ { <i>o</i> -C ₆ H ₄ CH(O ₂ C ₂ H ₄)}-κP}]	B5
[Pt(COMe)Cl(PPh ₃) ₂]	B6
[Pt(COMe) ₂ (NH ₂ R){PPh ₂ { <i>o</i> -C ₆ H ₄ CH(O ₂ C ₂ H ₄)}-κP}]	B7a–b
[PtCl{PPh ₂ (<i>o</i> -C ₆ H ₄ CO)-κP,κC}{PPh ₂ (<i>o</i> -C ₆ H ₄ CHO)-κP}]	B8

$[\text{Pt}(\text{COMe})_2\{\text{PPh}_2\{o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})(\text{NHR})\}-\kappa\text{P},\kappa\text{N}\}]$	B9a–b
$[\text{Pt}(\text{COMe})_2\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NR})-\kappa\text{P},\kappa\text{N}\}]$	B10a–b
$[\text{Pt}(\text{COMe})_2(2\text{-pyCR}=\text{NOH})]$	C4a–c
$[\text{Pt}(\text{COMe})_2(\text{HON}=\text{CR}-\text{CR}=\text{NOH})]$	C5a–d
$[\text{Pt}(\text{COMe})_2(2\text{-pyCH}=\text{NOMe})]$	C10
$[\text{Pt}(\text{COMe})_2(\text{HON}=\text{CMe}-\text{CMe}=\text{NOMe})]$	A5/C11
$[\text{Pt}(\text{COMe})(\text{CMe}=\text{NHR}')(2\text{-pyCR}=\text{NO})]$	C6a–e
$[\{\text{Pt}(\text{CMe}=\text{NHR}')_2(\text{ON}=\text{CMe}-\text{CMe}=\text{NO})\}_2]$	C7a–d
$[\{\text{Pt}(\text{CMe}=\text{NHR}')_2(\text{ON}=\text{CPh}-\text{CPh}=\text{NO})\}_2]$	C8a–d
$[\{\text{Pt}(\text{CMe}=\text{NHBn})_2\{1,2\text{-Cy}(=\text{NO})_2\}\}_2]$	C9a
$[\text{Pt}(\text{COMe})_2(2\text{-pyCR}=\text{NNH}_2)]$	D4a–c
$[\text{Pt}(\text{COMe})_2(\text{H}_2\text{NN}=\text{CMe}-\text{CMe}=\text{NNH}_2)]$	D5
$[\text{Pt}(\text{COMe})_2(2\text{-pyCR}=\text{NNHR}'')]$	D6a–f
$[\text{Pt}(\text{COMe})_2\{2\text{-pyCR}=\text{NNH}(\text{COR}''')\}]$	D7a–f
$[\text{Pt}(\text{COMe})\text{Cl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO}-\kappa\text{N},\kappa\text{C})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHOH}-\kappa\text{N},\kappa\text{C})]$	E3
$[\text{Pt}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO}-\kappa\text{N},\kappa\text{C})_2(\mu\text{-COMe})_2]$	E4
$[\text{Pt}(\text{COMe})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO}-\kappa\text{N},\kappa\text{C})(\text{PPh}_3)]$	E5
$[\text{Pt}(\text{COMe})_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCH}=\text{NR}-\kappa\text{N},\kappa\text{N}')]]$	E6a–b

Häufig verwendete Platin(II)-Präkursor Komplexe sind mit Ziffern nummeriert:

$[\text{Pt}_2\{(\text{COMe})_2\text{H}\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$	1
$[\{\text{Pt}(\text{COMe})_2\}_n]$	2
$[\text{Pt}(\text{COMe})_2(\text{NH}_2\text{R}')_2]$	3a–f

darunter R' = Bn (**A3a/B2a/C3a/D3a/E2a**; zusammengefasst als **3a**)

R' = CH₂CH₂Ph (**A3b/C3b**; zusammengefasst als **3b**)

R' = Et (**A3c/B2b/E2b**; zusammengefasst als **3c**)

R' = *i*-Pr (**A3d**; zusammengefasst als **3d**)

R' = CH₂CH=CH₂ (**A3e/C3c**; zusammengefasst als **3e**)

R' = Cy (**A3f**; zusammengefasst als **3f**)

1 Einleitung und Problemstellung

Während Organometallverbindungen der Platinmetalle eine breite industrielle Anwendung besonderes in der homogenen Katalyse finden (z.B. Rh in Hydroformylierungsreaktionen und Hydrierungsreaktionen, Pd im Wacker-Prozess und in C–C-Kupplungsreaktionen), spielen Platinverbindungen, abgesehen vom Speier- und Karstedt-Katalysator für Hydro-silylierungsreaktionen von Olefinen [1], eine eher untergeordnete Rolle. Das ist auf eine relativ hohe thermodynamische und kinetische Stabilität von Pt–C-Bindungen bzw. Platin-komplexen zurückzuführen. Im Bereich der Grundlagenforschung dagegen sind Organo-platinverbindungen dazu prädestiniert, metallorganische Elementarschritte und anhand von Modellkomplexen Zwischenstufen bei katalytischen Prozessen zu studieren. Mit diesem Hintergrund ist es auch folgerichtig, dass die erste gut charakterisierte π - und σ -Organo-übergangsmetallverbindung jeweils ein Platinkomplex war, nämlich $\text{K}[\text{PtCl}_3(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (W.C. Zeise, 1827) [2] bzw. $[\{\text{PtMe}_3\text{I}\}_4]$ (W. J. Pope, S. J. Peachey, 1907) [3].

Carbenkomplexe treten bei vielen katalytischen Prozessen, darunter die Olefinmetathese, als Zwischenstufen auf [4]. Hydroxycarbenkomplexe sind im Allgemeinen weniger stabil, werden aber durch intramolekulare O–H \cdots O-Wasserstoffbrücken, wie sie in Metalla- β -diketonen vorhanden sind, stabilisiert. Metalla- β -diketone leiten sich von organischen 1,3-Diketonen in der Enolform dadurch ab, dass deren zentrale Methingruppe durch ein Metallfragment L_xM ersetzt wird. Die erstmals von C. M. Lukehart (ab 1976) dargestellten Metalla- β -diketone (**I**, Abbildung 1) sind – synthesebedingt – koordinativ und elektronisch (18 Valenzelektronen) gesättigt [5]. Das bedingt zum einen eine leichte Deprotonierung zu anionischen Diacylkomplexen und zum anderen eine typische Reaktivität von Fischer-Carbenkomplexen [6]. Die Irida- β -diketone wie **II** (M. A. Garralda ab 2003) sind zwar ebenfalls koordinativ und elektronisch gesättigt und weisen zum Beispiel in Reaktionen mit Aminen eine vergleichbare Reaktivität wie die Lukehartschen Komplexe auf, zeigen aber insbesondere wegen der reaktiven Hydrido- und Chloridoliganden auch grundsätzlich andere Reaktionen als diese [7].

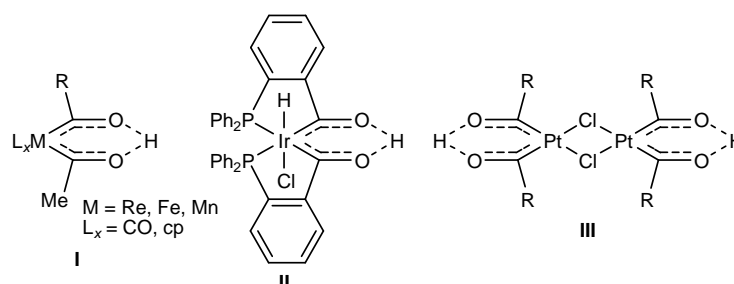
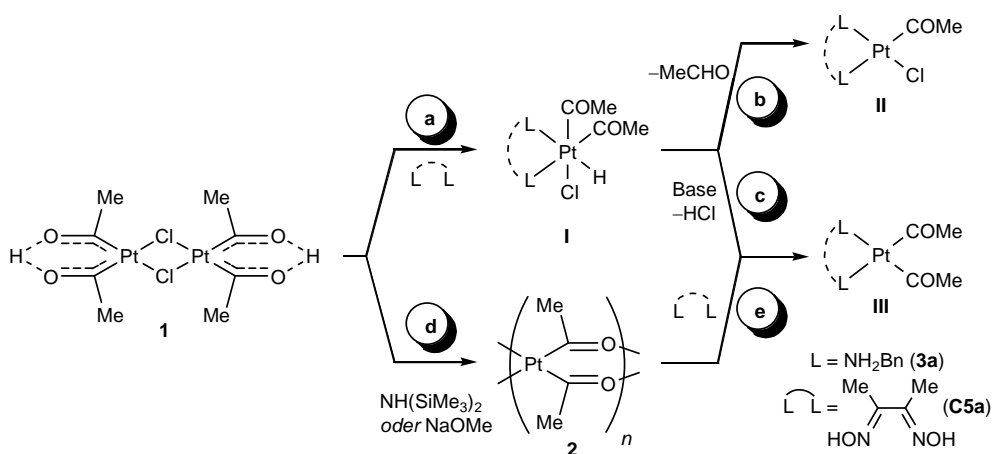


Abbildung 1. Typen von Metalla- β -diketonen.

Im Gegensatz dazu sind die in unserer Arbeitsgruppe ab 1996 dargestellten und untersuchten dinuklearen Platina- β -diketone (**III**, Abbildung 1) koordinativ und elektronisch (16 Valenzelektronen) ungesättigte Komplexe, die sich in ihrer Reaktivität grundlegend von den Metalla- β -diketonen des Typs **I** und **II** unterscheiden [8]. Das ist im Schema 1 anhand der Reaktion der Stammverbindung der Platina- β -diketone ($R = \text{Me}$, **1**) mit mono- und bidentaten N - und P -Donoren L bzw. $L^{\wedge}L$ erläutert: Nach Spaltung der $\text{Pt}-\text{Cl}-\text{Pt}$ -Brücken erfolgt eine Verschiebung des $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Protons zum Platinatom ($\text{Pt(II)} \rightarrow \text{Pt(IV)}$) unter Bildung von Diacetyl(hydrido)platin(IV)-Komplexen **I** (Schema 1, Reaktionspfad **a**) [8a, 9]. Thermisch unterliegen diese Komplexe einer reduktiven $\text{C}-\text{H}$ -Eliminierung unter Abspaltung von Acetaldehyd und Bildung von Acetyl(chlorido)platin(II)-Komplexen **II** (Reaktionspfad **b**) [10]. In Gegenwart von Basen findet ausschließlich eine reduktive $\text{H}-\text{Cl}$ -Eliminierung statt, wobei Diacetylplatin(II)-Komplexe **III** gebildet werden (Reaktionspfad **c**) [11]. Die thermische Stabilität von Komplexen des Typs **I** hängt ausgeprägt von der Natur der Liganden $L/L^{\wedge}L$ ab; so sind die Hydridoplatin(IV)-Komplexe **I** mit bidentaten $N^{\wedge}N$ -Donoren (z.B. 2,2'-bpy) im festen Zustand bis 180°C stabil [9]. Für die Synthese von Diacetylplatin(II)-Komplexen des Typs **III** gibt es noch einen alternativen Zugang: Wird das Platina- β -diketon **1** mit Basen wie Hexamethyldisilazan oder NaOMe umgesetzt, bildet sich unter Dehydrohalogenierung ein im festen Zustand 1D-kordinationspolymerer Platin(II)-Komplex $[\{\text{Pt}(\mu\text{-COMe})_2\}_n]$ (**2**) (Reaktionspfad **d**) [12]. Dieser Komplex reagiert mit einer breiten Palette von N - und P -Donoren zu Diacetylplatin(II)-Komplexen **III**, darunter auch mit Benzylamin und Dimethylglyoxim zu den Komplexen **3a** und **C5a** (Reaktionspfad **e**) [12]. Somit hat sich das Platina- β -diketon **1** als geeigneter Ausgangsstoff für die einfache Synthese einer breiten Anzahl von neuartigen Acetyl- und Diacetylplatin(II)-Komplexen erwiesen.



Schema 1

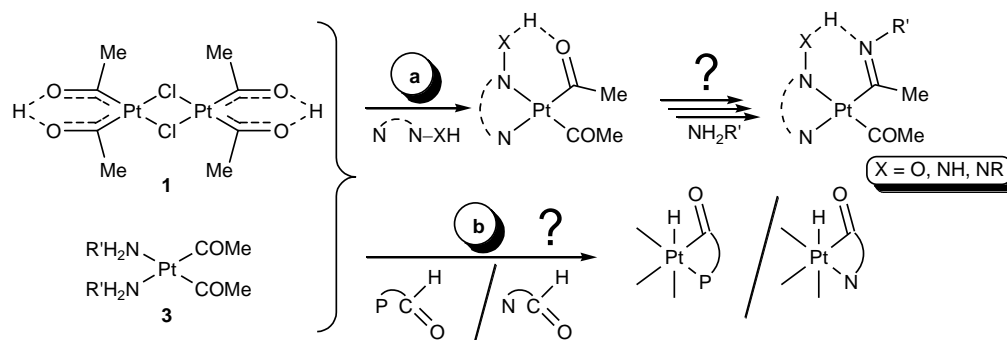
Die Koordination eines Substrates an ein Metallzentrum kann dessen Eigenschaften (z.B. Elektrophilie/Nukleophilie, Acidität/Basizität, Oxidations-/Reduktionsneigung) drastisch ändern, sodass eine Reaktion befördert oder auch verhindert werden kann [13]. All diese Phänomene werden unter dem Konzept der „ligand reactivity“ zusammengefasst [14]. Zum Beispiel lassen sich organische Moleküle, die auf klassischem Weg nicht darstellbar sind, synthetisieren und/oder durch Koordination stabilisieren (z.B. $\text{NH}=\text{CMe}_2$, [15]). Zu den Metall-assistierten Reaktionen gehören auch Hydrolyse- [16] und Kondensationsreaktionen [17], die Aktivierung von koordinierten Nitrilen [18] und Isocyaniden [19] sowie die Templatsynthese von Makrocyclen [20].

Während Kondensationsreaktionen von (rein organischen) Aldehyden und Ketonen ausführlich untersucht wurden, sind solche von Acylliganden bisher nur wenig bekannt. Dazu gehören Reaktionen von Acylzinnverbindungen mit primären Aminen, die in Schiff-Base-Reaktionen Iminoacylzinnverbindungen (z.B. $[\text{SnBu}_3(\text{CMe}=\text{NBu})]$) bilden [21] oder protonenkatalysierte Kondensationsreaktionen von Acylgermaniumkomplexen mit Hydrazinen zu $[\text{Ge}\{\text{C}(\text{R})=\text{NNMe}_2\}\text{Ph}_3]$ ($\text{R} = \text{Me}, n\text{-Pentyl}, \dots$) [22]. Für Acylplatinkomplexe sind derartige Schiff-Base-Reaktionen bisher nicht bekannt, wobei aber Iminoacylplatinkomplexe auf anderem Wege wie durch Insertion von Isonitrilen in eine Pt–C-Bindung – analog zu anderen Metallen [23] – synthetisiert werden können [24].

Eine Substrataktivierung durch Wasserstoffbrücken ist insbesondere in der Enzymkatalyse und seit neuerer Zeit auch in der Organokatalyse, also der homogenen Katalyse mit metallfreien Katalysatoren, von Bedeutung [25]. Das führt durch Erniedrigung der Elektronendichte am Donorzentrum zum Beispiel zur Aktivierung von Substraten gegenüber nukleophilen Angriffen und ermöglicht auch eine enantioselektive Steuerung zahlreicher Reaktionen wie Aldol- und Diels-Alder-Reaktionen von Aldehyden [26]. Metallkomplexe können durch ein gezieltes Design von intermolekularen Wasserstoffbrücken zu supramolekularen Aggregaten verknüpft werden [27]. Des Weiteren können intramolekulare Wasserstoffbrücken zur Stabilisierung von Ligandsystemen oder zur Ligandaktivierung führen [28]. Beispiele dafür sind die O–H \cdots O-Brücken in Bis(dimethylglyoximato)-Komplexen, die zu einem pseudomakrozyklischen Ligandsystem führen, das im Falle der Cobaltkomplexe (Cobaloxime) als Modellsysteme für Vitamin-B₁₂-Coenzyme (Cobalamine) große Bedeutung erlangt hat [29]. Auch bei der Disauerstoffaktivierung an Metallkomplexen spielen intramolekulare Wasserstoffbrücken, insbesondere der zweiten Koordinationssphäre, eine entscheidende Rolle [30].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte die Reaktivität von Acetyl­liganden in Platin(II)-Komplexen untersucht werden, wobei die Frage nach der Bildung von Iminoacetylplatin(II)-Komplexen in einer Schiff-Base-Reaktion im Mittelpunkt stand. Die notwendige Aktivierung der Acetyl­liganden sollte durch Ausbildung von intramolekularen O–H···O- oder N–H···O-Wasserstoffbrücken erreicht werden, in der das Acetylsauerstoffatom jeweils als H-Akzeptor fungiert. Als mögliche H-Donoren sind 2-pyridylfunktionalisierte Oxime und Hydrazone ausgewählt worden. Im ersten Schritt sollten Diacetylplatin(II)-Komplexe mit den genannten Liganden ausgehend vom Platin- β -diketon **1** dargestellt und dann deren Reaktivität untersucht werden (Schema 2, **a**). Alternativ wurden Diacetylbis(amin)platin(II)-Komplexe (**3**) als Ausgangsstoffe verwendet, von denen bislang nur ein Vertreter ($R' = \text{Bn}$, **3a**) bekannt war.

Darüber hinaus sollte im Rahmen einer Kooperation mit Frau Prof. M. A. Garralda (Universität des Baskenlandes, San Sebastian) die Reaktivität von *P*- und *N*-funktionalisierten Aldehyden gegenüber dem Platina- β -diketon **1** untersucht werden (Schema 2, **b**). Dabei kamen der 2-(Diphenylphosphanyl)benzaldehyd (**BL2**), der schon zur Synthese des Irida- β -diketons **II** (Abbildung 1, S. 4) Verwendung fand, als auch das Chinolin-8-carbaldehyd zum Einsatz, die sowohl Chelat-assistierte oxidative Additionen unter C–H-Aktivierung als auch Schiff-Base-Reaktionen zulassen.



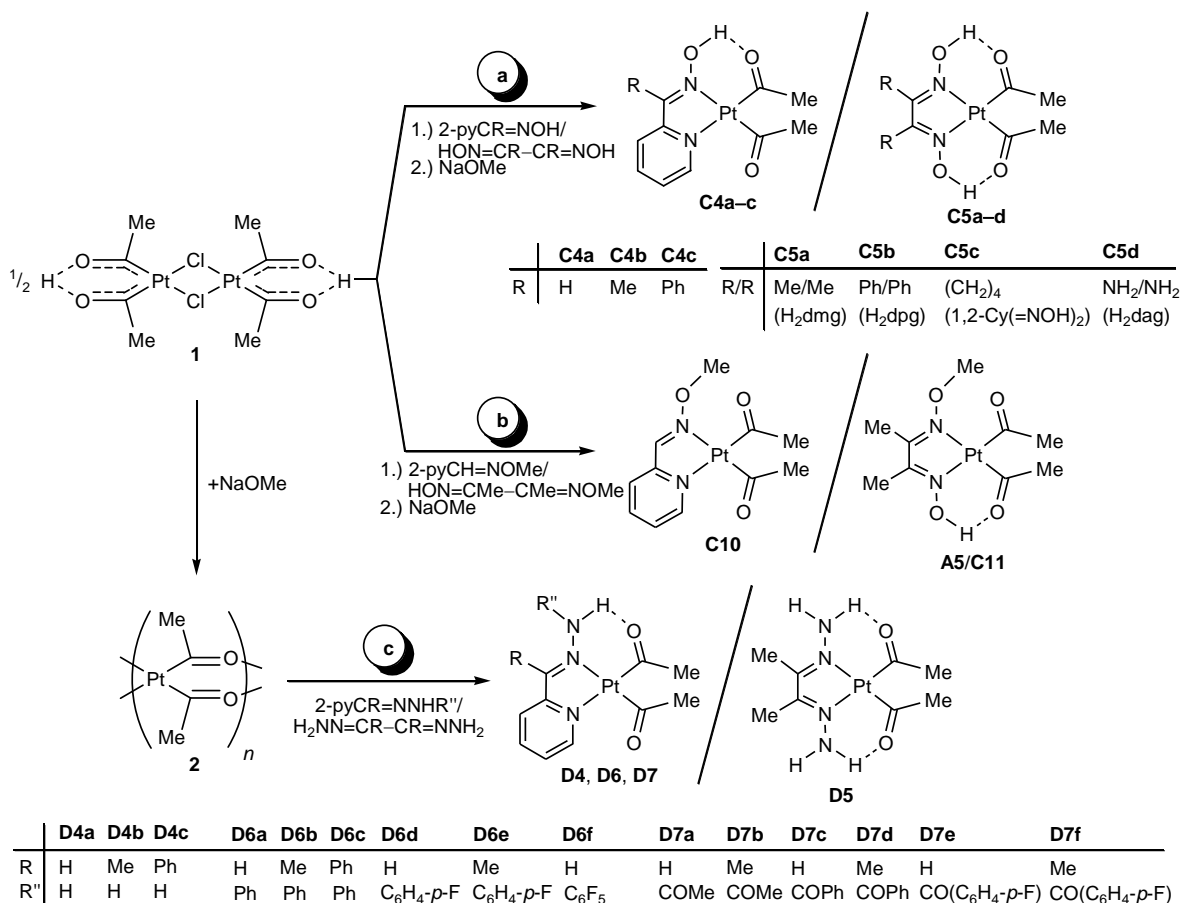
Schema 2

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Diacetylplatin(II)-Komplexe mit *N*-Liganden

2.1.1 Synthese von Diacetylplatin(II)-Komplexen mit Oxim- und Hydrazonliganden (vgl. Publ. C/D)

Bisherige Reaktionen vom Platina- β -diketon **1** mit 2-pyridylfunktionalisierten Monoximen (2-pyCR=NOH, R = H, Ph) führten zu einer Mischung aus Platin(IV)-Komplexen des Typs **I** als auch beiden Platin(II)-Komplexe des Typs **II/III** (Schema 1, S. 5) [31]. Um selektiv Diacetylplatin(II)-Komplexe mit Oximliganden zu synthetisieren, wurde das Platina- β -diketon **1** in Gegenwart von Natriummethanolat als Base mit 2-pyridylfunktionalisierten Monoximen und mit Dioximen umgesetzt (Schema 3, Reaktionspfad **a**). Diese „Eintopfreaktion“ erwies sich als einfacher als die Synthese des Koordinationspolymers **2** aus **1**, gefolgt von dessen Umsetzung mit den entsprechenden Oximen, die am Beispiel von Dimethylglyoxim schon von Schwieger [12] verifiziert wurde. Die Komplexe **C4a–c** und **C5a–d** wurden in Ausbeuten von 35–75% isoliert und umfassend charakterisiert. Alle diese Komplexe zeichnen sich durch eine starke intramolekulare O–H \cdots O-Wasserstoffbrücke zwischen dem Oxim- und Acetylgruppen aus, was zur Aktivierung der Acetylgruppen für Schiff-Base-Reaktionen führt (siehe 2.2.1).



Schema 3

Um den Einfluss der Wasserstoffbrücke auf die Stabilität und Reaktivität derartiger Komplexe zu überprüfen, wurden *O*-methylierte Oxime mit dem Platina- β -diketon **1** und NaOMe umgesetzt. Im Falle des Pyridin-2-carboxaldehyd-*O*-Methyloxims und des monomethylierten Dimethylglyoxims konnten die entsprechenden orangefarbenen Diacetylplatin(II)-Komplexe **C10** und **A5/C11** mit guten Ausbeuten (80% und 60%) isoliert werden (Schema 3, **b**). Bei der entsprechenden Umsetzung des dimethylierten Dimethylglyoxims (MeON=CMe–CMe=NOMe) dagegen wurde nur das Koordinationspolymer **2** erhalten, welches auch in Abwesenheit eines Oxims bei der Reaktion von **1** mit NaOMe entsteht [12]. Das legt nahe, dass die veretherten Oxime schwächer koordinieren und zur Stabilisierung derartiger Komplexe mindestens eine intramolekulare Wasserstoffbrücke oder ein stärker koordinierendes Pyridin-*N*-Atom erforderlich ist.

Geht man von den zuvor beschriebenen Oximen zu den strukturell verwandten 2-pyridylfunktionalisierten Monohydrazonen über, so erwies sich eine „Eintopfreaktion“ gemäß Reaktionspfad **a** zwar für prinzipiell möglich, aber die Reindarstellung war ausgehend vom Koordinationspolymer **2** einfacher (Schema 3, **c**)¹. Auf diesem Weg sind Diacetylplatin(II)-Komplexe mit 2-pyridylfunktionalisierten Monohydrazonliganden bei breiter Variation der Substituenten R und R" (**D4a–c**, **D6a–f**, **D7a–f**) mit Ausbeuten von 68–84% als mikrokristalline Feststoffe isoliert worden. In gleicher Weise ist auch der Diacetylplatin(II)-Komplex mit einem Dihydrazonliganden (**D5**) dargestellt worden (Ausbeute: 95%). Die Reinheit und Konstitution aller aufgeführten Diacetylplatin(II)-Komplexe wurden durch Elementaranalysen bzw. hochauflösende Massenspektrometrie (HR-ESI-MS) sowie NMR- (¹H, ¹³C, ¹⁹⁵Pt) und IR-spektroskopisch und teilweise auch durch Röntgeneinkristallstrukturanalysen sichergestellt.

2.1.2 Charakterisierung von Diacetylplatin(II)-Komplexen mit Oxim- und Hydrazonliganden

Die Konstitution der Diacetylplatin(II)-Komplexe wird durch ¹H-, ¹³C- und ¹⁹⁵Pt-NMR-spektroskopisch Untersuchungen bestätigt und charakteristische Parameter sind in Tabelle **1** zusammengefasst. Aufgrund der Spiegelsymmetrie der Dioxim- (**C5a–d**) und des Dihydrazonplatin(II)-Komplexes (**D5**) wird nur jeweils ein Signalsatz für die Acetylgruppen und die Oxim- bzw. Hydrazonliganden gefunden. Die unsymmetrischen 2-pyridylfunktionalisierten Oxim- und Hydrazonliganden sowie der monomethylierte Dimethylglyoximli-

¹ Die Untersuchungen mit Hydrazonen wurden dankenswerterweise von Frau M. Sc. E. Bette im Rahmen Ihrer Masterarbeit durchgeführt.

gand heben diese Symmetrie in den Komplexen **C4**, **C10**, **A5/C11**, **D4**, **D6** und **D7** auf und demzufolge werden zwei Signalsätze für die beiden Acetylgruppen beobachtet. Durch NOESY-Aufnahmen (**C4a/b**, **C10**, **D7e**) konnte eine räumliche Nachbarschaft der Acetylprotonen mit dem H⁶-Proton des Pyridinringes nachgewiesen werden. Damit konnte zweifelsfrei das mehr zu tieferem Feld verschobene Signal mit der kleineren Platinkopplung dem Acetylgruppen in *trans*-Position zum Pyridinring zugeordnet werden (siehe Tabelle 1).

Die Protonenresonanzen der Oximfunktionen sind stark tieffeldverschoben, welches neben der Koordination zum Platinatom hauptsächlich auf eine starke O–H···O-Wasserstoffbrücke zu einem Acetylgruppen zurückzuführen ist. Dabei zeigen die Komplexe mit einer Wasserstoffbrücke (**C4a–c**, **C11**) die größte Tieffeldverschiebung und demzufolge die stärkste Wasserstoffbrücke [32]. Wesentlich schwächere Wasserstoffbrücken werden bei den Diacetyl(hydrazon)platin(II)-Komplexen gefunden, wobei sich die Stärke der N–H···O-Wasserstoffbrücke durch Einführung einer elektronenziehenden ((Fluor-)phenyl, **D6**) sowie einer durch Mesomerie stabilisierten Gruppe (Acyl, **D7**) steigern lässt.

Tabelle 1. Charakteristische NMR-spektroskopische Parameter der Diacetylplatin(II)-Komplexe mit Oxim- und Hydrazonliganden (δ in ppm; J in Hz, CDCl₃).

	=NOH/=NNH $\delta_{\text{H}} (^3J_{\text{Pt,H}})$	COCH ₃ (<i>trans</i> zum Oxim) $\delta_{\text{H}} (^3J_{\text{Pt,H}})$	COCH ₃ (<i>trans</i> zum Py) $\delta_{\text{H}} (^3J_{\text{Pt,H}})$
<i>Diacetylplatinkomplexe mit Oximliganden</i>			
C4a – C4c	15.5–15.9 (32)	2.21–2.31 (31.6–33.0)	2.47–2.58 (18.5–21.3)
C5a – C5c	14.1–14.6 (22–26)	2.37–2.55 (23.4–25.7)	
C5d	12.5	2.30 (23.5)	
<i>Diacetylplatinkomplexe mit O-methylierten Oximliganden</i>			
C10	–	2.24 (26.8) ^a	2.33 (23.4)
A5/C11	15.6 (35)	2.20 (33.0) ^a , 2.50 (18.5)	
<i>Diacetylplatinkomplexe mit Hydrazonliganden</i>			
D4a–D4c	7.5–8.1	2.21–2.26 (28.6–29.4)	2.42–2.47 (22.1–24.4)
D5	6.6 (22)	2.30 (26.4)	
<i>Diacetylplatinkomplexe mit (fluor)phenyl- und acylsubstituierten Hydrazonliganden</i>			
D6a–D6e	10.0–11.6 (16–19)	2.00–2.27 (27.9–33.5)	2.34–2.52 (23.3–23.8)
D6f	12.4 (18)	2.27 (32.8)	2.55 (23.3)
D7a–D7f	12.4–14.4 (15–20)	2.21–2.33 (30.5–32.8)	2.45–2.54 (22.9–28.5)

a) *trans* zum NOME.

Des Weiteren wird bei den Diacetylplatin(II)-Komplexen mit Dioximliganden (**C5a**, **C5b**) ein H/D-Austausch in deuterierten Methanol des Protons der Wasserstoffbrücke als auch der Acetylprotonen beobachtet. Im Gegensatz dazu zeigen der Dihydraxonkomplex **D5** und der monomethylierte Dimethylglyoxim- (**A5/C11**) sowie Komplexe mit pyridylfunktionalisierten Monoxim- (**C4a**) und Monohydraxonliganden (**D6b/D7d**) keinen H/D-Austausch der Acetylprotonen, sondern nur der NH₂- bzw. NOH-Protonen.

Abgesehen von den Diacetylplatin(II)-Komplexen mit Dioximliganden (**C5a–d**) konnte zumindest ein Vertreter jeder Komplexklasse strukturell charakterisiert werden. Beispielfähig sind hier die Diacetylplatin(II)-Komplexe mit dem 2-pyridylfunktionalisierten Oxim- (**C4b**) und Hydraxonliganden (**D4b**) in Abbildung 2 dargestellt. In allen Komplexen ist das Platinatom quadratisch planar von zwei Acetyl- sowie einem zweizähligen N[^]N-Liganden koordiniert. Im Allgemeinen ist in Acetyl- und Diacetylplatin(II)-Komplexen der Acetyl- ligand aus der Komplexebene herausgedreht (Interplanarwinkel γ (Koordinations Ebene/ COMe): Median 74.4°; unteres/oberes Quartil 60.5/88.9°; $n = 53$, $n =$ Anzahl der Messwerte [33]). In den hier vorliegenden Diacetylplatinkomplexen mit Oximliganden (**C4a–c**, **C11**) liegt jedoch einer der beiden Acetyl- liganden nahezu in der Komplexebene ($\gamma = 0.6–16.0^\circ$), während der andere – wie erwartet – fast senkrecht zu dieser steht ($\gamma = 82.0–89.6^\circ$). Analoges trifft für die Komplexe mit Hydraxonliganden (**D4c**, **D6a**, **D7a/c/e**) zu ($\gamma = 3.8–29.6^\circ$ vs. $\gamma = 72.1–85.1^\circ$). Ursache für das Hereindreihen in die Komplexebene ist in allen Fällen eine intramolekulare O–H \cdots O- bzw. N–H \cdots O-Wasserstoffbrücke, in der der Acetyl- ligand als Protonenakzeptor und der Oxim- bzw. Hydraxonligand als Protonendonator fungiert. Auf Grundlage der Donor–Akzeptor-Abstände, die ein Maß für die Stärke einer Wasserstoffbrücke sind [32], ergibt sich folgende Abstufung: Komplexe mit Oximliganden **C4a–c** und **C11** (2.54(1)–2.548(4) Å) >> mit acylsubstituierten Hydraxonliganden **D7a/c/e** (2.653(7)–2.684(4) Å) > mit phenylsubstituierten Hydraxonliganden **D6a** (2.701(3) Å) > mit unsubstituierten Hydraxonliganden **D4b/c** (2.740(7)–2.855(6) Å). Ein weiteres, wenn auch weniger empfindliches Indiz einer Wasserstoffbrücke ist die Verlängerung der C=O-Bindung und die Verkürzung der N–O- bzw. N–N-Bindung [32], wobei jedoch nur bei den Oximkomplexen signifikante Verlängerungen bzw. Verkürzungen beobachtet werden.

Die Carbonylgruppe bei den Acylhydraxonliganden der Komplexe **D7a/c/e** fungiert als Protonenakzeptor in einer mäßig starken intramolekularen C–H \cdots O-Wasserstoffbrücke zum Aldehydproton (C \cdots O-Abstand: 2.758(5)–2.809(5) Å). Intermolekulare Wasserstoffbrücken führen bei den Komplexen mit unsubstituierten Hydraxonliganden (=NNH₂) dazu, dass in Kristallen von **D4c** Dimere und von **D4b** 1D-Koordinationspolymere vorliegen.

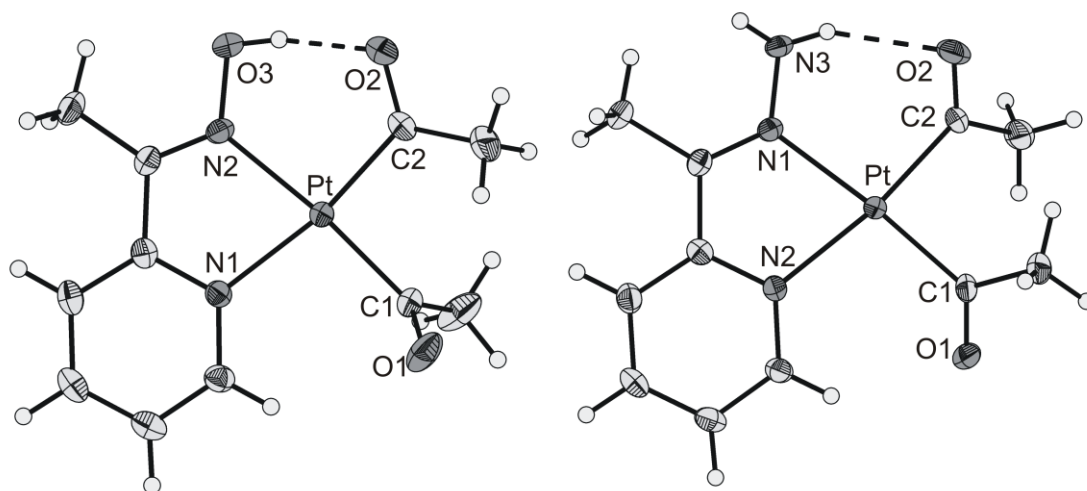


Abbildung 2. Molekülstrukturen von $[\text{Pt}(\text{COMe})_2(2\text{-pyCMe=NOH})]$ (**C4b**; links) und $[\text{Pt}(\text{COMe})_2(2\text{-pyCMe=NNH}_2)]$ (**D4b**; rechts). Die Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Intramolekulare O–H \cdots O- bzw. N–H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen (O3 \cdots O2 2.540(7)–2.548(4) Å (**C4a–C4c**); N3 \cdots O2 2.653(7)–2.855(6) Å (**D4b/c**, **D6a**, **D7a/c/e**)) sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

2.1.3 Synthese und Charakterisierung von Diacetylbis(amin)platin(II)-Komplexen (vgl. Publ. A)

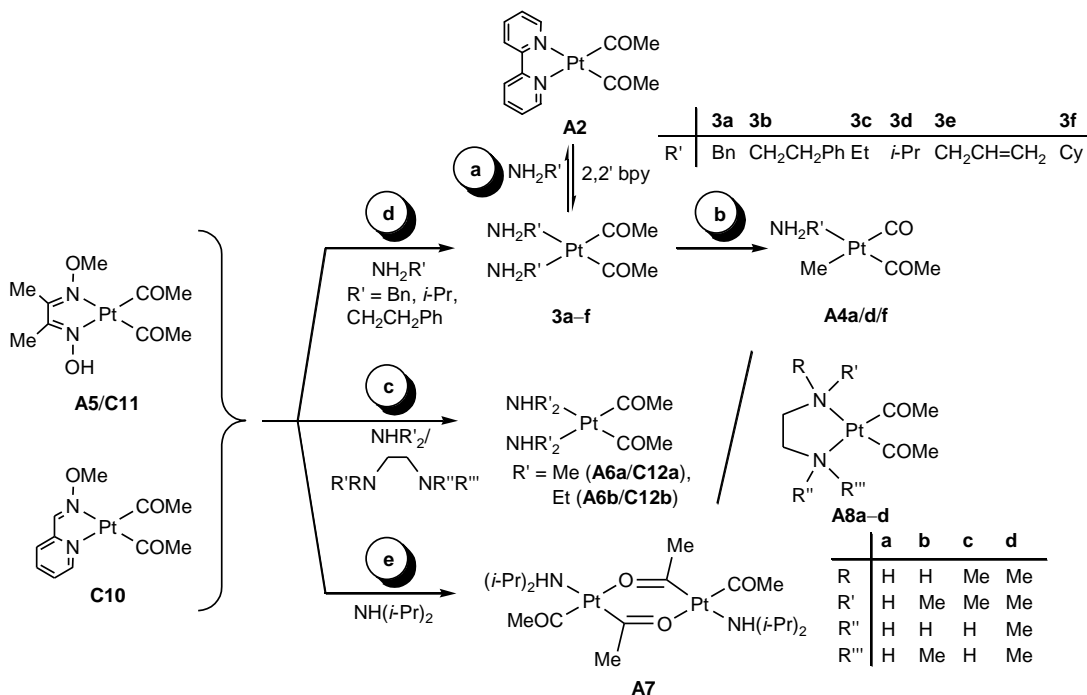
Während eine Vielzahl an Diacetylplatin(II)-Komplexen mit bidentaten κ^2N,N' -koordinierten Stickstoffliganden bekannt sind, wurden Komplexe mit zwei monodentaten Stickstoffliganden wie primäre ($\text{NH}_2\text{R}'$) oder sekundäre Amine (NHR'_2) nur wenig untersucht. Beispielsweise führen Umsetzungen vom Platina- β -diketon **1** mit Aminen nicht zu Diacetylbis(amin)platin(II)-Komplexen, sondern zu Platina- β -diketonaten von Platina- β -diketonen [34]. Der einzige bekannte Komplex, Diacetylbis(benzylamin)platin(II) (**3a**), wurde bislang durch Umsetzung vom 1D-Koordinationspolymer $[\{\text{Pt}(\text{COMe})_2\}_n]$ (**2**) mit NH_2Bn dargestellt [12].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte aber gezeigt werden, dass im Überschuss primäre Amine ($\text{NH}_2\text{R}'$) in der Lage sind, den bidentat-koordinierten 2,2'-Bipyridinliganden in $[\text{Pt}(\text{COMe})_2(2,2'\text{-bpy})]$ (**A2**) zu verdrängen, sodass auf diesem Weg – via einfacher Ligandensubstitution – eine breite Reihe von Diacetylbis(amin)platin(II)-Komplexen (**3a–f**) auf einfache Weise zugänglich sind (Schema 4, Reaktionspfad **a**). In Übereinstimmung damit, dass in Lösung ein Gleichgewicht zwischen **A2** und **3** NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde, sind die Komplexe in Lösung nur mäßig stabil. Als primäres Zersetzungsprodukt wurden Komplexe vom Typ $[\text{Pt}(\text{COMe})\text{Me}(\text{NH}_2\text{R}')(\text{CO})]$ (**A4a/d/f**) NMR- und IR-spektroskopisch identifiziert (Schema 4, **b**). Da ein Zusatz an dem entsprechenden

Amin die Komplexe **3a–f** stabilisiert, liegt die Vermutung nahe, dass im ersten Reaktionsschritt ein Aminligand abdissoziiert und dann eine Extrusion von CO stattfindet. Quantenchemische Rechnungen an Komplex **A4a** legen nahe, dass die Komplexe in der Konfiguration *SP-4-3* vorliegen.

Analoge Umsetzungen des Ausgangskomplexes **A2** mit sekundären anstelle von primären Aminen (NHR'_2 , $\text{R}' = \text{Me, Et, } i\text{-Pr}$) führten zu keinem Ligandenaustausch. Um dennoch Diacetylplatin(II)-Komplexe mit sekundären Aminliganden zu synthetisieren, wurden Platin(II)-Komplexe mit veretherten Oximliganden (**C10**, **A5/C11**) als Ausgangstoffe verwendet. Deren Umsetzung mit Dimethyl- und Diethylamin als Lösungsmittel führt mit guten Ausbeuten (70/45%) zu farblosen Diacetylbis(amin)platin(II)-Komplexen (**A6a/C12a**, **A6b/C12b**, Schema 4, c), während bei den analogen Reaktionen mit primären Aminen stoichiometrische Verhältnisse ausreichend waren (**3a/b/e**, Schema 4, d). Diisopropylamin reagierte mit den veretherten Oximplatinkomplexen **C10** und **A5/C11** zu dem dinuklearen acetylverbrückten Komplex **A7** (Schema 4, e). Dieser Komplex ist in Lösung sehr instabil und konnte nicht mit 2,2'-Bipyridin und Pyridin unter Spaltung der Acetylbrücken zu den bereits in der Literatur beschriebenen Komplexen **A2** bzw. $[\text{Pt}(\text{COMe})_2(\text{py})_2]$ [12] umgesetzt werden.

Des Weiteren wurden die veretherten Oximplatinkomplexe **C10** und **A5/C11** auch mit Ethylendiamin und substituierten Ethylendiaminen zu den entsprechenden Diacetylplatin(II)-Komplexen **A8a–d** umgesetzt (Schema 4, c). Ligandenaustauschreaktionen mit tertiären Aminen (NR'_3) waren sowohl ausgehend vom Diacetylplatin(II)-Komplex mit einem



Schema 4

2,2'-Bipyridinliganden **A2** (analog Reaktionspfad **a** in Schema 4) als auch mit veretherten Oximliganden **A5/C11** und **C10** (analog **b/c** in Schema 4) nicht zu beobachten.

Alle dargestellten Komplexe sind umfassend NMR- und IR-spektroskopisch sowie analytisch und teilweise kristallographisch (**3a/d**) charakterisiert. ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten belegen zweifelsfrei die oben angegebene Konstitution. In Übereinstimmung mit ihrer Spiegelsymmetrie weisen die Diacetylbis(amin)platin(II)-Komplexe **3** und **A6/C12** nur jeweils einen Signalsatz für die Acetyl- und Aminliganden auf, während beim dinuklearen Komplex **A7** zwei chemisch verschiedene Acetylgruppen vorliegen. Dabei wurde den Carbonylkohlenstoffatomen der verbrückenden Acetylgruppen, analog zu anderen acetylverbrückten Metallkomplexen [7b], das tieffeldverschobene Signal (253.4 ppm) zugeordnet und das Signal bei höherem Feld (214.6 ppm) den Carbonylkohlenstoffatomen der terminalen Acetylgruppen. Durch Zugabe des entsprechendenamins konnten von den in Lösung wenig stabilen Diacetylbis(amin)platin-Komplexen $[\text{Pt}(\text{COMe})_2(\text{NH}_2\text{Bn})_2]$ (**3a**) und $[\text{Pt}(\text{COMe})_2\{\text{NH}_2(i\text{-Pr})\}_2]$ (**3d**) Kristalle erhalten werden, die sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen. In Abbildung 3 lässt sich die „*transoide*“ Anordnung der beiden Acetylgruppen erkennen (Konfigurationsindex: *SP*-4-2), wobei die Acetylgruppen aus der Komplexebene herausgedreht sind ($\gamma = 52.4\text{--}75.3^\circ$). Des Weiteren sind die Pt–C-Bindungen (1.976(4)–1.985(4) Å) kürzer als in anderen Diacetylplatin(II)-Komplexen (Median: 2.003 Å; unteres/oberes Quartil 1.986/2.019 Å; $n = 29$ [33]) und die Pt–N-Bindungen (2.164(2)–2.182(3) Å) länger als in Aminplatin(II)-Komplexen mit einem Phosphanliganden in *trans*-Position (Median: 2.108 Å; unteres/oberes Quartil 2.095/2.121 Å; $n = 50$ [33]). Diese beiden Aspekte zeigen, dass die Acetylgruppen einen noch stärkeren

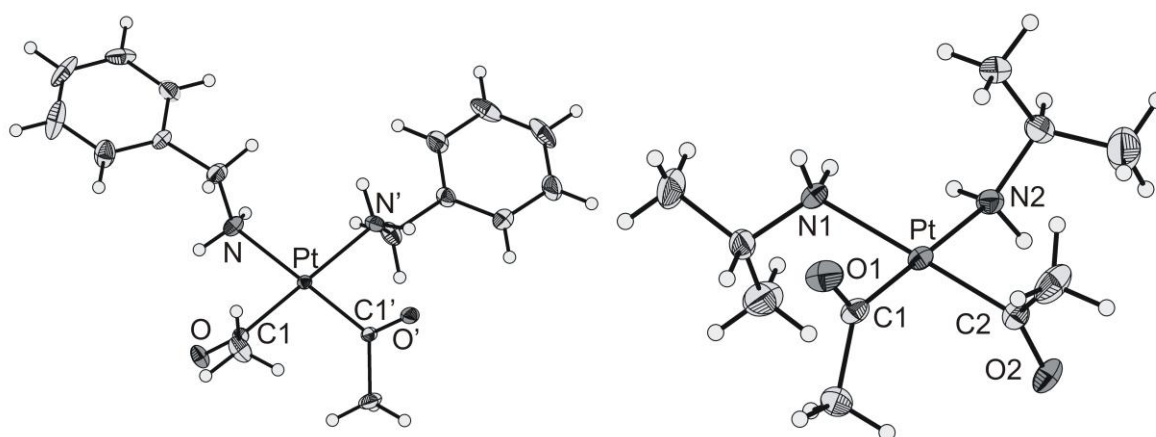


Abbildung 3. Molekülstruktur von $[\text{Pt}(\text{COMe})_2(\text{NH}_2\text{Bn})_2]$ (**3a**; links) und eines der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle in Kristallen von $[\text{Pt}(\text{COMe})_2\{\text{NH}_2(i\text{-Pr})\}_2]$ (**3d**; rechts). Die abgebildeten Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 30%.

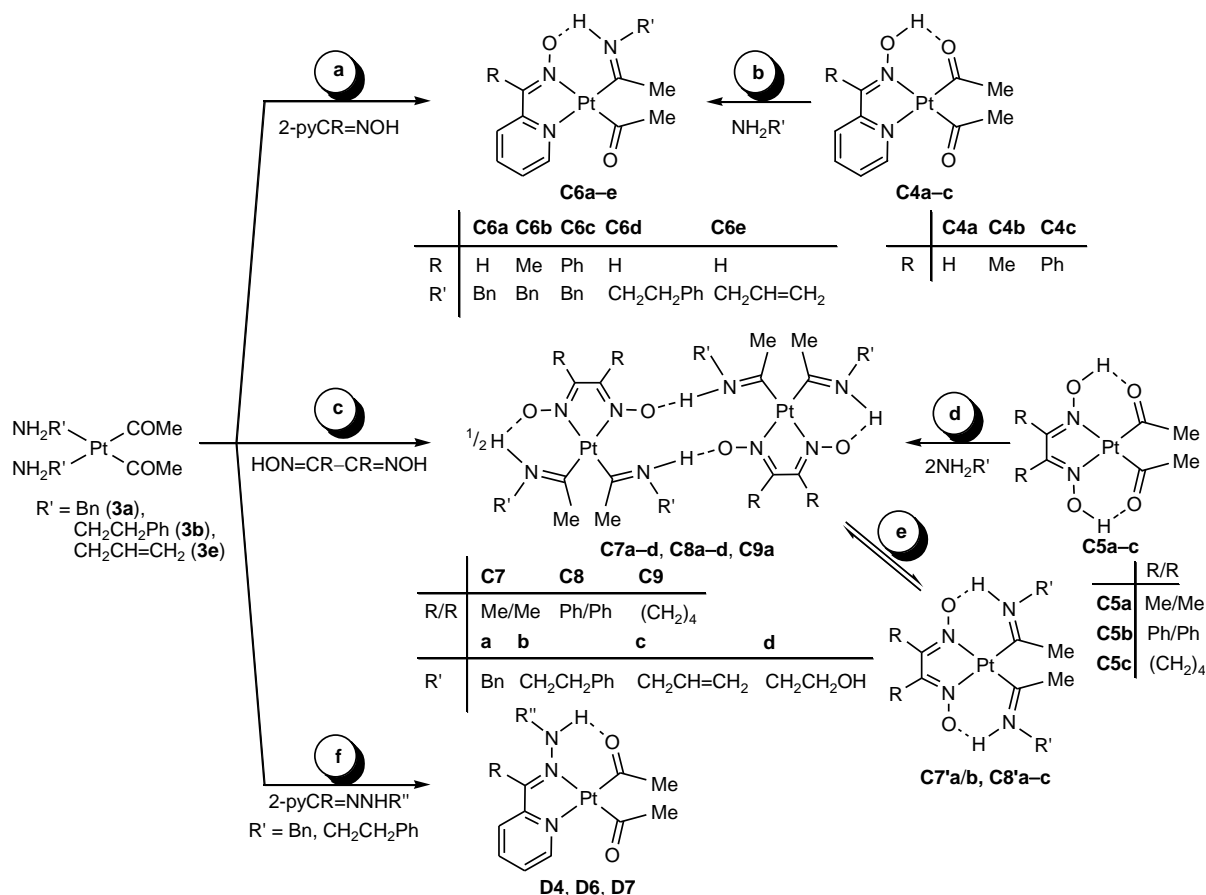
trans-Einfluss als Phosphanliganden haben. Das hat zur Folge, dass die Amine nur schwach gebunden sind, was sich auch in der leichten Zersetzung dieser Komplexe widerspiegelt.

Aus koordinationschemischer Sicht ist es von Interesse, das Gleichgewicht zwischen dem Bipyridinplatinkomplex **A2** und dem Bis(benzylamin)platinkomplex **3a** (Schema 4, Reaktionspfad **a**) näher zu betrachten. NMR-spektroskopisch wurde die Gleichgewichtskonstante mit 10^{-3} – 10^{-4} l/mol abgeschätzt, wodurch sich eine freie Enthalpie (ΔG^\ominus) von 4–6 kcal/mol ergibt ($\mathbf{A2} + 2 \text{NH}_2\text{Bn} \rightleftharpoons \mathbf{3a} + 2,2'\text{-bpy}$). DFT-Rechnungen bestätigen in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, dass der monomethylierte Dioximkomplex **A5/C11** besser für Ligandenaustauschreaktionen geeignet ist als der Bipyridinkomplex (**A2**, $\Delta\Delta G^\ominus = 4.1$ kcal/mol). Des Weiteren kann geschlossen werden, dass Substitutionsreaktionen in der folgenden Reihenfolge leichter ablaufen: primäre ($\text{NH}_2\text{R}'$) > sekundäre (NHR'_2) \gg tertiäre Amine (NR'_3). Aufgrund der raumgreifenden Methylgruppen beim Isopropylamin ist die Reaktion zu dem dinuklearen Komplex **A7** um 9.3 kcal/mol vor der Reaktion zu einem theoretischen $[\text{Pt}(\text{COMe})_2\{\text{NH}(i\text{-Pr})_2\}_2]$ bevorzugt. Im Gegensatz dazu ist für Dimethylamin die Bildung des Komplex **A6a/C12a** um 18.3 kcal/mol vor einer theoretischen, dinuklearen Struktur bevorzugt.

2.2 Über Schiff-Base-Reaktionen in der Ligandensphäre von Platin(II)-Komplexen

2.2.1 Synthese von Komplexen mit protonierten Iminoacetyligen (vgl. Publ. C)

Bei der Umsetzung der Diacetylbis(amin)platin(II)-Komplexe **3** mit Oximen konnten neben den erwarteten Ligandenaustauschreaktionen auch erstmals Schiff-Base-Reaktionen der Acetyligen zu Iminoacetyligen beobachtet werden. Somit reagieren 2-pyridyl-funktionalisierte Monoxime mit den Komplexen **3a**, **3b** und **3e** zu $[\text{Pt}(\text{COMe})(\text{CMe}=\text{NHR}')(2\text{-pyCR}=\text{NO})]$ (**C6a–e**, Schema 5, Reaktionspfad **a**). NMR-spektroskopische Untersuchungen, Röntgeneinkristallstrukturanalysen sowie DFT-Rechnungen zeigen, dass die Protonen der intramolekularen N–H \cdots O-Wasserstoffbrücken an den Stickstoffatomen lokalisiert sind, sodass Komplexe mit protonierten Iminoacetyligen und deprotonierten Oximliganden vorliegen. Um zu untersuchen, ob die Diacetylplatin(II)-Komplexe mit Oximliganden **C4a–c** Zwischenprodukte bei der Bildung der Iminoacetylplatin(II)-Komplexe **C6a–e** sind, wurden diese Diacetylplatinkomplexe **C4a–c** mit den entsprechenden Aminen umgesetzt, wobei ebenfalls Komplexe **C6a–e** gebildet wurden (Schema 5, **b**).



Scheme 5

Analoge Umsetzungen erfolgten mit Dioximen, wobei Schiff-Base-Reaktionen an beiden Acetylgruppen abliefen. In Analogie zu den Reaktionen mit Monoximen, reagierten sowohl Bis(amin)platin(II)-Komplexe **3a**, **3b** und **3e** mit Dioximen als auch Diacetyldioximplatinkomplexe **C5a-c** mit primären Aminen zu dinuklearen Bis(iminoacetyl)platin(II)-Komplexen (Schema 5, **c/d**). Die Syntheseroute **d** lässt eine größere Variation von Aminen (wie 2-Ethanolamin) zu. Der Diacetylplatin-Komplex mit dem 1,2-Diaminglyoximliganden (**C5d**) reagiert nicht zu dem entsprechenden Iminoacetylplatin(II)-Komplex. Während im Kristall **C8a** dinukleare Einheiten vorliegen, wurde NMR-spektroskopisch bei diesem Komplex wie auch bei anderen Komplexen dieses Typs ein Gleichgewicht zwischen den dinuklearen und mononuklearen Strukturen beobachtet (Schema 5, **e**). Wie erwartet, steigt der Anteil an Monomer mit steigender Temperatur und sinkender Gesamtkonzentration. Alle Komplexe mit protonierten Iminoacetylgruppen sind vollständig analytisch, spektroskopisch und auch strukturell (**C6a/b/e**, **C8a**) charakterisiert worden. Im Gegensatz zu den Oximen, reagieren Hydrazone zwar auch mit den Diacetylbis(amin)platin-Komplexen **3a** und **3b**, aber nur unter Ligandsubstitution zu den bereits beschriebenen Diacetylplatinkomplexen **D4**, **D6** bzw. **D7** mit Hydrazone-Liganden (Schema 5, **f**). Schiff-Base-Reaktionen unter Bildung von Iminoacetylkomplexen finden nicht statt.

2.2.2 Spektroskopische und strukturelle Charakterisierung von Komplexen mit protonierten Iminoacetyligen

^1H -, ^{13}C - und ^{195}Pt -NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen die Konstitution der Iminoacetylplatin-Komplexe; charakteristische Parameter sind in Tabelle 2 angeführt. Bei allen Acetyl-Iminoacetyl-Komplexen **C6a–e** lagen die Signale der Carbonyl- und Methylkohlenstoffatome der Acetyligen bei tieferem Feld als die der protonierten Iminoacetyligen. Während die $^2J_{\text{Pt,C}}$ -Kopplungskonstanten beim Iminoacetyligen kleiner sind, weisen die $^1J_{\text{Pt,C}}$ -Kopplungskonstanten keinen einheitlichen Trend auf. Bei allen Bis(iminoacetyl)platin-Komplexen **C7–C9** wurde ein doppelter Signalsatz gefunden, der auf die dinukleare Struktur zurückzuführen ist, die bei **C8a** auch strukturell belegt ist. Wie in Schema 5 gezeigt, werden die monomeren Einheiten durch zwei N–H \cdots O-Wasserstoffbrücken verbunden. Somit treten zwei verschiedene N–H \cdots O-Wasserstoffbrücken auf, wobei die zu tieferem Feld verschobenen Signale der NH-Protonen den stärkeren intramolekularen Wasserstoffbrücken zugeordnet wurden (Tabelle 2). Auf dieser Grundlage konnte durch zweidimensionale NMR-spektroskopische Methoden (COSY, HMQC, HMBC) eine

Tabelle 2. Charakteristische NMR-spektroskopische Parameter (δ in ppm; J in Hz) der Platin(II)-Komplexe mit einem (**C6a–e**) und zwei protonierten Iminoacetyligen (**C7–C9**).

		C6a–e ^a	C7–C9 ^b
N–H \cdots O	$\delta_{\text{H}} (^3J_{\text{Pt,H}})$	15.2–16.2 (71–78)	16.9–17.4 (61–73)
			11.9–13.7 (105–120)
COCH ₃	$\delta_{\text{H}} (^3J_{\text{Pt,H}})$	2.42–2.47 (14.0–18.1)	
C(CH ₃)=NHR'	$\delta_{\text{H}} (^3J_{\text{Pt,H}})$	2.00–2.20 (55.2–57.4)	1.38–2.11 (43.4–45.6)
			2.59–2.93 (33.6–36.9)
COCH ₃	$\delta_{\text{C}} (^2J_{\text{Pt,C}})$	44.5–44.7 (246.4–249.0)	
C(CH ₃)=NHR'	$\delta_{\text{C}} (^2J_{\text{Pt,C}})$	28.6–29.3 (155.3–159.0)	28.5–29.8 (108/118)
			34.5–35.5 (56/58)
COCH ₃	$\delta_{\text{C}} (^1J_{\text{Pt,C}})$	236.2–237.9 (1124–1140)	
C(CH ₃)=NHR'	$\delta_{\text{C}} (^1J_{\text{Pt,C}})$	195.3–197.4 (1337–1358)	194.4–199.7 (1088/1098)
			221.8–225.2 (1178–1271)

a) Acetyl(iminoacetyl)platin(II)-Komplexe. b) Dinukleare Bis(iminoacetyl)platin(II)-Komplexe; die Signale der terminalen Liganden sind vor denen der verbrückenden Liganden angeführt.

vollständige Signalzuordnung getroffen werden. Des Weiteren treten in den NMR-Spektren dieser Komplexe Signale geringerer Intensität auf, die den entsprechenden mononuklearen Komplexen zugeordnet werden konnten. Ein EXSY-Spektrum (exchange spectroscopy) zeigt Kreuzpeaks zwischen den Signalen des Monomers und des Dimers und belegt damit eine Dynamik in Lösung (Schema 5, e). Wie NMR-spektroskopische Untersuchungen an den Bis(iminoacetyl)platin(II)-Komplexen **C7a** und **C8a** zeigten, tritt bei Verwendung von deuteriertem Methanol (anstelle von $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$) als Lösungsmittel neben dem erwarteten H/D-Austausch der Protonen der Wasserstoffbrücken auch ein H/D-Austausch der Iminoacetylprotonen ($\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NHBn} \rightarrow \text{C}(\text{CD}_3)=\text{NDBn}$) auf. Beim Monoximkomplex **C6a** wird ein möglicher H/D-Austausch durch eine Zersetzung überlagert.

Es gelang weiterhin Acetyl(iminoacetyl)- (**C6a/b/e**) und Bis(iminoacetyl)platin(II)-Komplexe (**C8a**) strukturell zu charakterisieren. In den monomeren Komplexen **C6a/b/e** (vgl. als Beispiel **C6b** in Abbildung 4) zwingen die intramolekularen N–H \cdots O-Wasserstoffbrücken den protonierten Iminoacetyligen in die Komplexebene (Interplanarwinkel 6.6–20.2°), während die Acetyligen – wie in der Mehrzahl aller Acetylplatin(II)-Komplexe – fast senkrecht zu dieser angeordnet sind (82.9–85.9°). Legt man für die Stärke von H-Brücken das Abstandskriterium zugrunde [32], ergibt sich für die N–H \cdots O-Brücken in

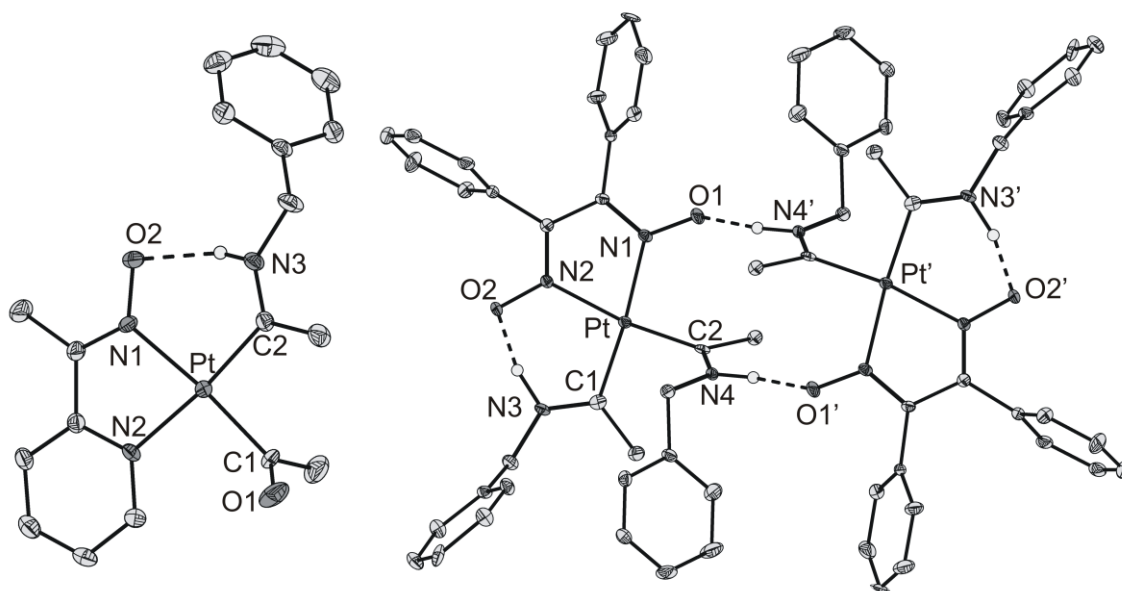


Abbildung 4. Strukturen von $[\text{Pt}(\text{COMe})(\text{CMe}=\text{NHBn})(2\text{-pyCMe}=\text{NO})]$ (**C6b**; links) und $[\{\text{Pt}(\text{CMe}=\text{NHBn})_2(\text{ON}=\text{CPh}-\text{CPh}=\text{NO})\}_2]$ (**C8a**; rechts) in Kristallen von **C6b**· H_2O bzw. **8a**· $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Die abgebildeten Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 30%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, welche nicht in Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelte Linie) involviert sind, nicht dargestellt.

Komplexen **C6** ($N\cdots O$ 2.636(5)–2.65(1) Å) eine geringere Stärke als für die $O-H\cdots O$ -Brücken in Komplexen **C4a–c** ($N\cdots O$ 2.540(7)–2.548(4) Å).

Im dinuklearen Komplex **C8a** (Abbildung 4) liegen die terminalen Iminoacetyliliganden bedingt durch die $N3-H\cdots O2$ -Wasserstoffbrücke in der Komplexebene (Interplanarwinkel 15.2°). Demgegenüber sind die Iminoacetyliliganden, die die verbrückenden $N4-H\cdots O1'$ -Wasserstoffbrücken ausbilden, um 73.5° aus der Komplexebene herausgedreht, was vermutlich auf den sterischen Anspruch der beiden Methylgruppen des Iminoacetyliliganden und den damit einhergehenden repulsiven Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Erwartungsgemäß sind die terminalen Wasserstoffbrücken (2.547(6) Å) wesentlich stärker als die verbrückenden (2.666(6) Å).

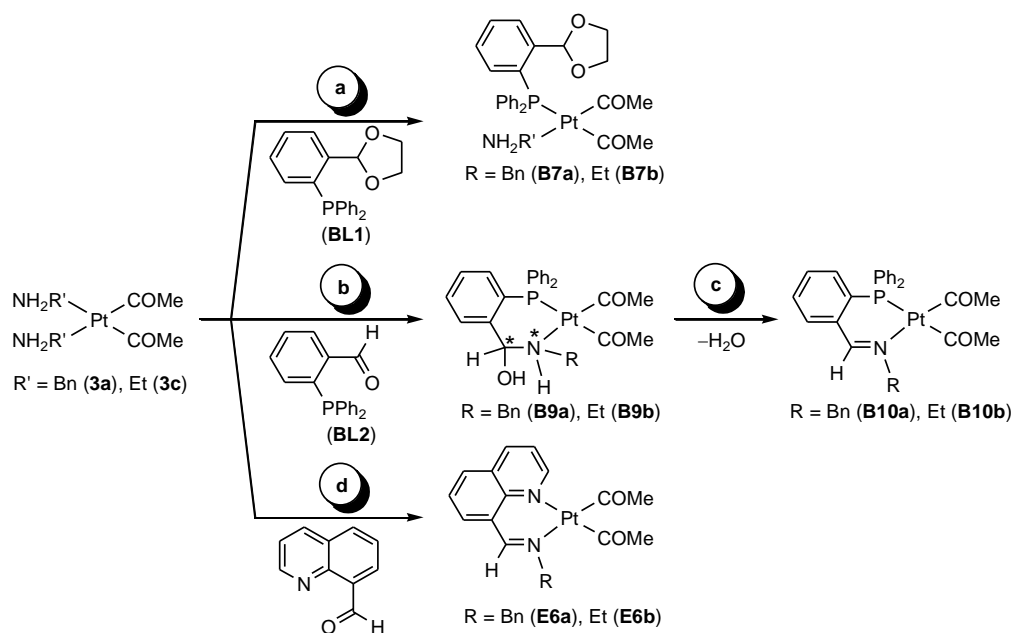
Die Schiff-Base-Reaktion hat keinen Einfluss auf die Pt–C- und Pt–N-Bindungslänge. Intermolekulare Wasserstoffbrücken werden nur zwischen dem Komplex **C6b** und dem auskristallisiertem Wassermolekül beobachtet ($O_{\text{Wasser}}\cdots O2$ 2.786(5) Å; $O_{\text{Wasser}}\cdots O1'$ 2.817(7) Å).

2.3 Über die Reaktivität von 2-(Diphenylphosphanyl)benzaldehyd und Chinolin-8-carbaldehyd mit Platinkomplexen

2.3.1 Schiff-Base Reaktionen von Aldehyden (vgl. Publ. B/E)

In diesem Kapitel soll die Reaktivität von 2-(Diphenylphosphanyl)benzaldehyd (**BL2**) und Chinolin-8-carbaldehyd (C_9H_6NCHO) gegenüber den Diacetylbis(amin)platin(II)-Komplexen (**3a/c**) untersucht werden. Das Augenmerk liegt dabei auf der Substitution der nur schwach koordinierten Aminliganden durch stärkere Donoren (N und P) als auch auf der Reaktivität der vorkoordinierten Aldehydfunktion.

In einem ersten Schritt wurde zunächst 2-[2-(Diphenylphosphanyl)phenyl]-1,3-dioxolan (**BL1**), also ein geschützter Aldehyd, eingesetzt. Setzt man **3a/c** mit **BL1** im Molverhältnis 1:1 um, wird ein Aminligand erwartungsgemäß durch den *P*-Donor substituiert, wobei die Amin–Phosphan-Komplexe **B7a/b** in guten Ausbeuten isoliert werden konnten (Schema 6, Reaktionspfad **a**). Ein Überschuss an Phosphan (1:2 bis 1:4) führte nur zu Produktgemischen, nicht aber zu den reinen Bis(phosphan)-Komplexen. Die analogen Umsetzungen mit dem ungeschützten *P*-funktionalisierten Aldehyd **BL2** führten im ersten Schritt zu Halbaminplatin(II)-Komplexen **B9a/b** (Schema 6, **b**), welche unter Kondensation zu den Iminplatin(II)-Komplexen **B10a/b** weiter reagierten (Schema 6, **c**). Während **B9a** vollständig charakterisiert werden konnte, gelang die Isolierung von **B9b** aufgrund der schnelleren



Scheme 6

Dehydratisierung nicht und konnte nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die analogen Umsetzungen mit einem *N*-funktionalisierten Aldehyd (Chinolin-8-carbaldehyd)² führten ebenfalls unter Ligandsubstitution und Schiff-Base-Reaktion zu den Iminkomplexen **E6a/b** (Schema 6, **d**), wobei aber die Zwischenstufen, die Halbaminalkomplexe, selbst NMR-spektroskopisch nicht beobachtet werden konnten.

Die Identität der Komplexe wurde zweifelsfrei analytisch und NMR-spektroskopisch sowie durch eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse (**B9a**) sichergestellt. In den Komplexen **B7**, **B9** und **B10** ermöglicht die Größe der $^2J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstanten eine Zuordnung, welcher Acetyliligand *trans*- (110.0–115.1 Hz) und welcher *cis*-ständig (5.6–7.0 Hz) zum *P*-Liganden angeordnet ist. Die Halbaminalkomplexe **B9a/b** sind am C- und am N-Atom chiral (vgl. Schema 6), sodass zwei Diastereomere auftreten, die beide NMR-spektroskopisch detektiert wurden (für **B9a**: 6.04/5.97 ppm (*CHOH*); 81.6/83.0 ppm (*CHOH*)). Die chemischen Verschiebungen der Iminkohlenstoffatome (*CH=N*) in den Komplexen **B10** (168.9/164.4 ppm) und **E6** (163.4 /161.5 ppm) belegen die Koordination über das Stickstoffatom.

Die röntgeneinkristallographische Charakterisierung des Halbaminalkomplexes **B9a**·CH₂Cl₂ gelang durch Kristallisation bei tiefen Temperaturen. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 5 gezeigt. Das Platinatom ist von zwei Acetyl- und dem bidentaten Halbami-

² Die Umsetzungen mit Chinolin-8-carbaldehyd erfolgten von Frau M. Sc. I. Zumeta im Rahmen Ihres Forschungsaufenthaltes an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

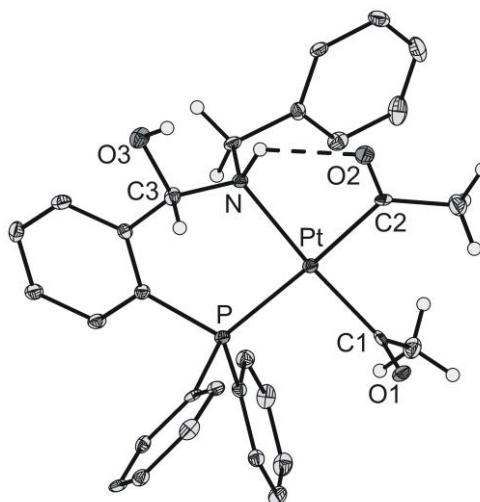
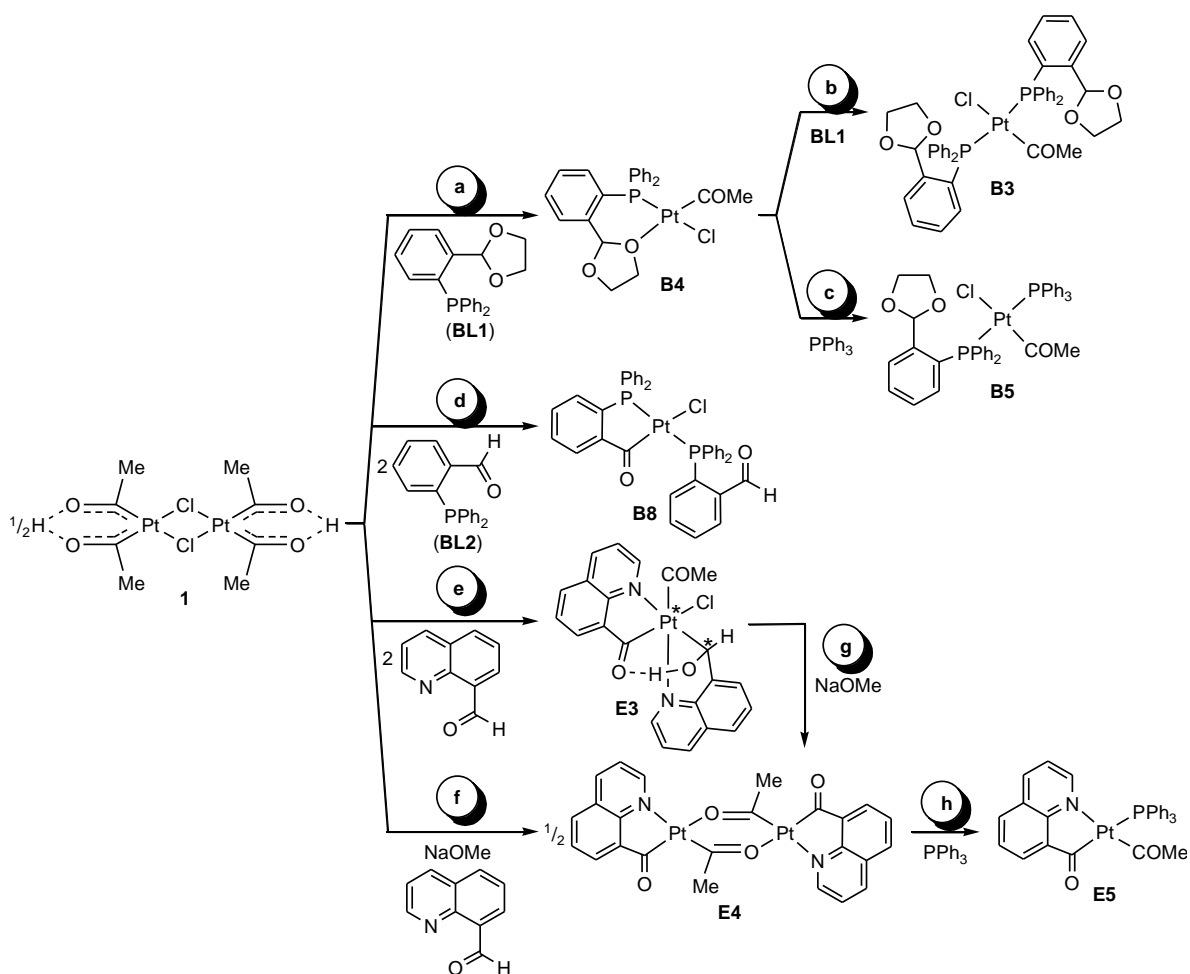


Abbildung 5. Struktur von $[\text{Pt}(\text{COMe})_2\{\text{PPh}_2\{o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})(\text{NHBn})\}\text{-}\kappa\text{P},\kappa\text{N}}]$ in Kristallen von **B9a**· CH_2Cl_2 . Die abgebildeten Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 30%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die aromatischen Wasserstoffatome nicht dargestellt.

nal-Phosphan-Liganden quadratisch-planar koordiniert ($SP\text{-}4\text{-}3$). Die Pt–C-Bindungslänge spiegelt den unterschiedlichen *trans*-Einfluss [39] von Phosphor- und Stickstoffdonoren wider ($P_{\text{trans}} 2.060(5)$ vs. $N_{\text{trans}} 1.989(5)$ Å). Die N–C3- ($1.491(6)$ Å) und die O3–C3-Bindungslänge ($1.394(6)$ Å) sowie der O3–C3–N-Winkel ($111.8(4)^\circ$) zeigen, dass die N–C-Bindungsbildung mit einer Änderung der Hybridisierung des Kohlenstoffatoms von sp^2 zu sp^3 einhergeht. In dem untersuchten Einkristall von **B9a**· CH_2Cl_2 tritt nur das Enantiomerenpaar *RR* und *SS* auf, also nur eines der beiden NMR-spektroskopisch nachgewiesenen Diastereomere. DFT-Rechnungen beweisen, dass zwischen beiden Diastereomeren nur ein geringer Energieunterschied (ΔG^\ominus) von 1.4/1.8 kcal/mol vorliegt (**B9a/b**).

2.3.2 C–H-Aktivierung von Aldehyden an Platinkomplexen(vgl. Publ. B/E)

Aldehyde sind aufgrund des Elektronenzugs der CO-Gruppe dafür bekannt, mit Metallkomplexen unter C–H-Aktivierung zu reagieren [35]. Demzufolge wurde die Reaktivität der zuvor untersuchten Aldehyde (2-(Diphenylphosphanyl)benzaldehyd, **BL2**; Chinolin-8-carbaldehyd) gegenüber des Platina- β -diketon **1** untersucht. Aufgrund der komplexen Reaktivität von **1** mit Phosphordonoren [10a, 11b] wurde zunächst der Dioxalan-geschützte Aldehyd **BL1**, also ein typisches Arylphosphan, umgesetzt. Bei einer 1:1-Reaktion ($[\text{Pt}]:\text{BL1}$) bildet sich der Acetylkomplex **B4**, bei dem der Dioxalanring die vierte Koordinationsstelle besetzt (Schema 7, Reaktionspfad **a**). Bei einer 1:2-Reaktion, als auch bei der Reaktion von **B4** mit **BL1** bildet sich der *trans*-Bis(phosphan)acetylplatin(II)-Komplex **B3**



Schema 7

(Schema 7, **b**). Der nur schwach *O*-koordinierte Dioxalanaligand in **B4** wird ebenfalls durch andere Phosphane (PPh_3) verdrängt (Schema 7, **c**), wobei der gebildete Komplex **B5** in Lösung unter Ligandenaustausch weiter reagiert. Der ungeschützte Aldehyd **BL2** reagiert mit dem Platina- β -diketon **1** unter zweifacher Acetaldehydabspaltung zum Komplex **B8** (Schema 7, **d**), der auf anderem Wege schon erhalten worden ist [36].

Umsetzungen des Chinolin-8-carbaldehyds² mit dem Platina- β -diketon **1** liefern unerwarteter Weise einen Hydroxylalkylplatin(IV)-Komplex **E3**, wobei ebenfalls Acetaldehyd abgespalten wird (Schema 7, **e**). Zur Aufklärung der Bildung des Komplexes ist das deuterierte Chinolin-8-carbaldehyd ($\text{C}_9\text{H}_6\text{NCDO}$) in CD_3OD und in CH_3OH umgesetzt worden, wobei sich die deuterierten Verbindungen $[\text{Pt}(\text{COMe})\text{Cl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO}-\kappa\text{N},\kappa\text{C})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCDOD}-\kappa\text{N},\kappa\text{C})]$ und $[\text{Pt}(\text{COMe})\text{Cl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO}-\kappa\text{N},\kappa\text{C})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCDOH}-\kappa\text{N},\kappa\text{C})]$ bilden. Aus diesen beiden Versuchen ist ersichtlich, dass ein Aldehyd unter C–H-Aktivierung reagiert, während beim anderen das Sauerstoffatom protoniert wird. Komplex **E3** hat neben dem chiralen Pt- auch ein asymmetrisches C-Atom (Schema 7). Die Reaktion zu **E3** verläuft ausge-

sprochen diastereoselektiv, da von den 20 möglichen Diastereomeren nur ein Enantiomerenpaar gebildet wird.

Wird **1** mit Chinolin-8-carbaldehyd unter Zugabe von Natriummethanolat als Base umgesetzt bzw. der Komplex **E3** mit NaOMe, so bildet sich ein dinuklearer Platin(II)-Komplex **E4** in guten Ausbeuten (63%) (Schema 7, **f/g**). Die nur schwache Bindung zwischen dem Acetylsauerstoffatom und dem Platinatom konnte durch Zugabe von einem stärkeren Donor (PPh₃) gespalten und der Acetylplatin(II)-Komplex **E5** isoliert werden (Schema 7, **h**).

Alle isolierten Komplexe sind analytisch, NMR- und IR-spektroskopisch sowie strukturell (**B4**, **E3**, **E4**) vollständig charakterisiert. Insbesondere die NMR-spektroskopischen Untersuchungen (¹H, ¹³C, ³¹P, ¹⁹⁵Pt) beweisen die in Schema 7 angegebene Konstitution der Komplexe. So belegt die ³J_{Pt,H}-Kopplung (9.8 Hz) sowie die chemische Verschiebung des CHO₂-Protons (5.84 ppm) von **B4** die Sauerstoffkoordination des Dioxalans in nicht koordinierenden Lösungsmitteln (CH₂Cl₂). Bei tieferen Temperaturen spalten die zwei Signale der CH₂-CH₂-Protonen weiter auf, was bei Raumtemperatur für eine (auf der NMR-Zeitskala) schnelle Dynamik (Abdissoziation vom O-Atom, Drehung um die C-C-Bindung und Rekoordination des andern Sauerstoffatoms des Dioxalanringes) spricht.

Als weiteres Beispiel sei der Platin(IV)-Komplex **E3** diskutiert: Das OH-Proton (6.27 ppm) wurde zweifelsfrei durch Zugabe von MeOD und dem damit einhergehenden H/D-Austausch sowie durch seine Platinkopplung (³J_{Pt,H} = 39.2 Hz) identifiziert. Des Weiteren koppelt es mit dem Pt-CH(OH)-Proton (³J_{H,H} = 11.4 Hz), welches ebenfalls Platinsatelliten aufweist (²J_{Pt,H} = 107.2 Hz). Die Signale der Carbonylkohlenstoffatome des Acetyl- (δ_C = 196.4, ¹J_{Pt,C} = 1142 Hz) und des Acylchinolinliganden (δ_C = 197.6, ¹J_{Pt,C} = 901 Hz) zeigen ebenfalls typische Platinkopplungen. Die platinchemische Verschiebung (δ_{Pt} = -1421) belegt das Vorliegen eines Platin(IV)-Komplexes [37].

In Komplexen mit *P*-Liganden hängt die Größe der ¹J_{Pt,P}-Kopplungskonstanten ausgeprägt von der Natur des *trans*-ständigen Liganden ab und spiegelt dessen *trans*-Einfluss wider: Cl (5090 Hz, **B4**) < PPh₂R (R = *o*-C₆H₄CH(O₂C₂H₄), Ph) 3383–3602 Hz, **B3**, **B5**, **B8**) < COMe (1607–1764, **E5**, **B7a/b**).

Die Molekülstrukturen von [Pt(COMe)Cl{PPh₂{*o*-C₆H₄CH(OC₂H₄)}-κ*P*,κ*O*}] (**B4**) sind in Abbildung 6 gezeigt. Wie erwartet sind die Platinatome in den Pt(II)-Komplexen **B4** und **E4** quadratisch-planar und im Pt(IV)-Komplex **E3** oktaedrisch koordiniert. Die bereits NMR-spektroskopisch identifizierte *O*-Koordination des Dioxalanringes in **B4** tritt auch im Festkörper auf (Pt–O1 2.258(3) Å). Diesem steht der stärkste σ-Donor (COMe) gegenüber, sodass sich die Konfiguration *SP*-4-2 ergibt.

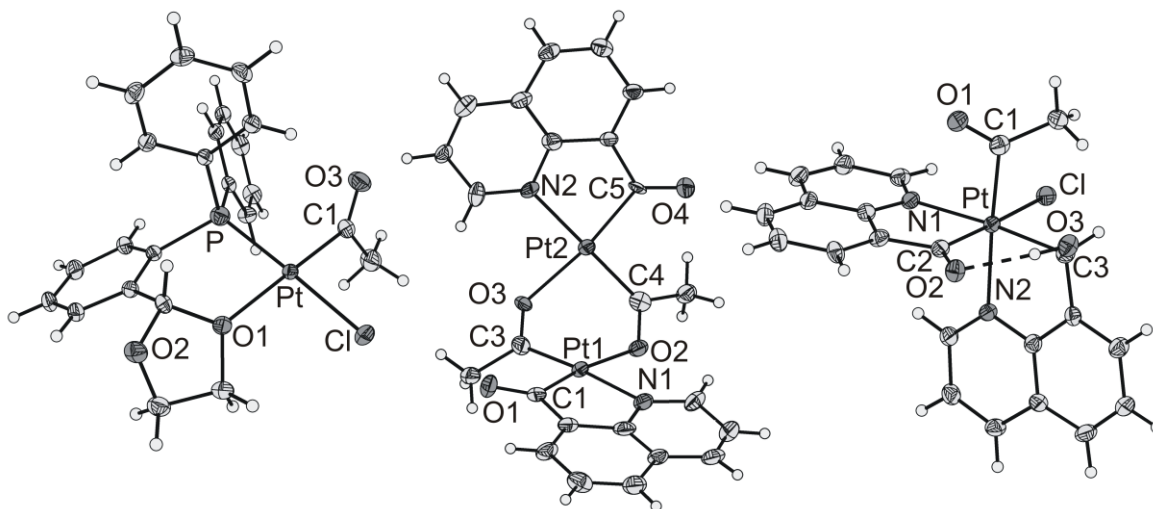


Abbildung 6. Molekülstrukturen von $[\text{Pt}(\text{COMe})\text{Cl}\{\text{PPh}_2\{o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_4)\}\text{-}\kappa\text{P},\kappa\text{O}}]$ (**B4**; links), $[\text{Pt}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO-}\kappa\text{N},\kappa\text{C})_2(\mu\text{-COMe})_2]$ (**E4**, Mitte) sowie $[\text{Pt}(\text{COMe})\text{Cl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{-NCO-}\kappa\text{N},\kappa\text{C})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHOH-}\kappa\text{N},\kappa\text{C})]$ (**E3**, rechts) in Kristallen von **B4**, **E4**·0.5H₂O bzw. **E3**·2CHCl₃. Die abgebildeten Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 30%.

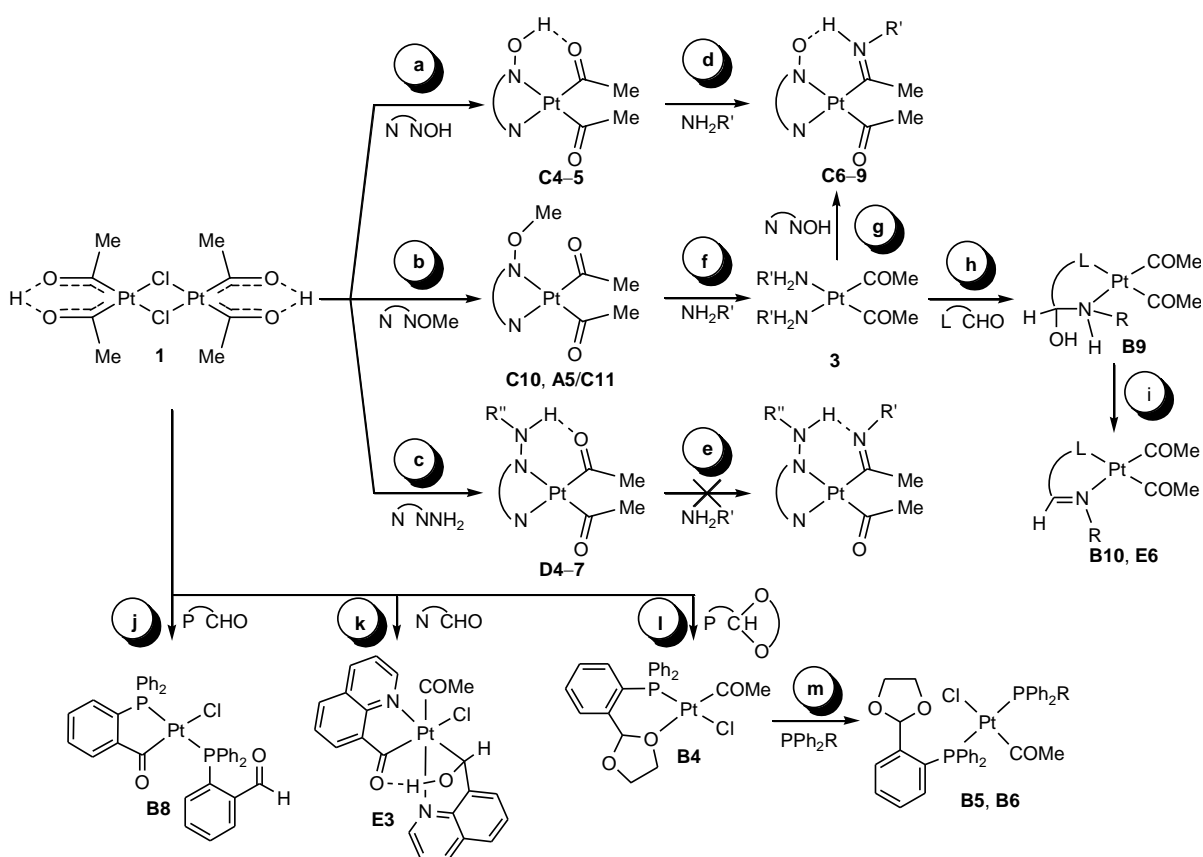
Die Kopf-Schwanz-Orientierung der verbrückenden Acetylgruppen in der $\text{Pt}(\mu\text{-COMe})_2\text{-Pt}$ -Einheit von **E4**, die den NMR-spektroskopischen Befunden entspricht, wurde auch kristallographisch bestätigt. Der sechsgliedrige $\text{Pt}_2\text{C}_2\text{O}_2$ -Ring liegt in einer Wannenkongformation vor, mit den beiden Pt-Atomen an den Wannenspitzen. Die Pt··Pt-Abstände (3.462(1)/3.438(1) Å) sowie die Winkel von 102.2/102.2° zwischen den Koordinationsebenen der Platinatome zeigen, wenn überhaupt, nur schwache $d^8\cdots d^8$ -closed-shell-Wechselwirkungen an [38]. DFT Rechnungen bestätigen ebenfalls, dass die in Schema 7 abgebildete Verknüpfung durch zwei Acetylgruppen (*SP-4-3*) energetisch um mehr als 43 kcal/mol (ΔG^\ominus) günstiger ist als die *SP-4-2* Konformation als auch die Verknüpfung über zwei Acylchinolinliganden.

Im oktaedrisch koordinierten Platinatom von **E3** sind die drei Organylliganden facial angeordnet, sodass diesen starken σ -Donoren jeweils ein schwächer gebundener Stickstoff- bzw. Chloridoligand gegenübersteht. Das entspricht dem generellen Prinzip, dass für starke σ -Donoren eine gegenseitige *trans*-Position energetisch unvorteilhaft ist [39]. In Kristallen von **E3** findet sich eine mäßig starke intramolekulare O–H··O-Wasserstoffbrücke (O3··O2 2.708(6) Å, O3–H··O2 155°), wobei die OH-Gruppe als H-Donor und das Acylsauerstoffatom des Acylchinolin als H-Akzeptor fungiert. NMR-spektroskopisch lässt sich nur die Bildung eines einzigen Diastereomers belegen, sodass davon ausgegangen werden kann, dass dieses dem in Kristallen von **E3** entspricht (*OC-6-46 CR/AS* [40]). DFT-Rechnungen bestätigten, dass dieses Enantiomerenpaar auch das thermodynamisch stabilste ist. 14 der

20 Diastereomere weisen zwei starke σ -Organylliganden in gegenseitiger *trans*-Stellung auf und liegen in ihrer freien Enthalpie (ΔG^\ominus) zwischen 19 und 31 kcal/mol höher. Demgegenüber sind die freien Enthalpien der fünf verbleibenden Diastereomere (ohne C-Liganden in gegenseitiger *trans*-Position) nur um 2.2–6.9 kcal/mol höher und in Anbetracht dieses kleinen Energieunterschieds ist die hohe Diastereoselektivität der Reaktion bemerkenswert.

2.4 Diskussion der Ergebnisse

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Acetylplatin(II)-Komplexe mit Oxim- und Hydrazonliganden synthetisiert und charakterisiert sowie der Einfluss von intramolekularen Wasserstoffbrücken auf die Aktivierung von Acetylgruppen bezüglich von nukleophilen Substitutionsreaktionen untersucht. Die wesentlichen Ergebnisse sind im Schema 8 zusammengefasst. So konnten ausgehend vom Platina- β -diketon **1** Diacetylplatin(II)-Komplexe mit Oxim- (Reaktionspfad **a**), methylierten Oxim- (**b**) und Hydrazonliganden (**c**) dargestellt werden. Während die Diacetyl(oxim)platinkomplexe mit primären Aminen in einer Schiff-Base-Reaktion zu neuartigen Platin(II)-Komplexen mit protonierten Iminoacetylgruppen reagieren (**d**), wird bei den strukturell ähnlichen Hydrazonkomplexen keine



Schema 8

Reaktion beobachtet (**e**) und bei den Komplexen mit methylierten Oximliganden nur eine Ligandenaustauschreaktion zu Diacetylbis(amin)platin(II)-Komplexen (**f**). Diese zuletzt genannten Komplexe dienten wiederum als Ausgangsstoff für die Umsetzung mit Oximen zu Iminoacetylkomplexen (**g**) als auch mit Aldehyden zu Iminkomplexen, wobei Komplexe mit Halbaminalliganden als Zwischenstufen nachgewiesen wurden (**h/i**). Umsetzungen des Platina- β -diketons **1** mit *N*- oder *P*-funktionalisierten Aldehyden lieferten unter C–H-Aktivierung Acylplatin(II)- und -(IV)-Komplexe (**j/k**), während bei einem Dioxalangeschützten Aldehyd ein Acetyl(chlorido)platin(II)-Komplex mit einem nur schwach *O*-koordinierten Dioxalanliganden erhalten wurde (**l**), der von stärkeren Donoren verdrängt werden kann (**m**).

1. Zur Stärke von intramolekularen O–H \cdots O- und N–H \cdots O-Wasserstoffbrücken in Acetylplatin(II)-Komplexen

In Wasserstoffbrücken D–H \cdots A [41] spiegeln die Donor-Akzeptor-Abstände D \cdots A sowie die chemischen Verschiebungen δ_{H} die Stärke der Wasserstoffbrücke wider, wobei Jeffrey [32] starke (D \cdots A < 2.5 Å, δ_{H} > 14, Energie 14–40 kcal/mol), mäßig starke (D \cdots A 2.5–3.2 Å, δ_{H} < 14, Energie 4–15 kcal/mol) und schwache (D \cdots A > 3.2 Å, Energie < 4 kcal/mol) H-Brücken unterscheidet. Bezüglich der Energie für inter- und intramolekulare O–H \cdots O-Brücken gilt das Wasserdimer in der Gasphase (5.0 kcal/mol) [42] bzw. Acetylaceton (16.1 kcal/mol) [43] als „benchmark“. Auf dieser Grundlage sind die O–H \cdots O-Brücken in den Diacetyl(oxim)platin(II)-Komplexen **C4** als stark zu klassifizieren (Abbildung 7), was auch durch DFT-Rechnungen (25.0–28.8 kcal/mol) bestätigt wurde. Sie sind damit vergleichbar stark wie die O–H \cdots O-Brücken in Metalla- β -diketonen (25.7–27.2 kcal/mol) [43].

Die N–H \cdots O-Brücken in Diacetyl(hydrazon)platin(II)-Komplexen **D4** sind dagegen nur mäßig stark. Deren Stärke kann durch den Substituenten R" im Hydrazonliganden (NNHR") in breitem Umfang variiert werden, wobei – erwartungsgemäß – elektronenziehende Substituenten R" zu stärkeren Wasserstoffbrücken führen: R" = H < Ph \approx C₆H₄-*p*-F < C₆F₅ \approx COR (Abbildung 7). Die N–H \cdots O-Brücken in Oximato-Platin(II)-Komplexen **C6** mit protonierten Iminoacetyliliganden sind nach dem NMR-Kriterium in ihrer Stärke vergleichbar mit den O–H \cdots O-Brücken in **C4**, aber nach dem strukturellen Kriterium schwächer als diese (Abbildung 7).

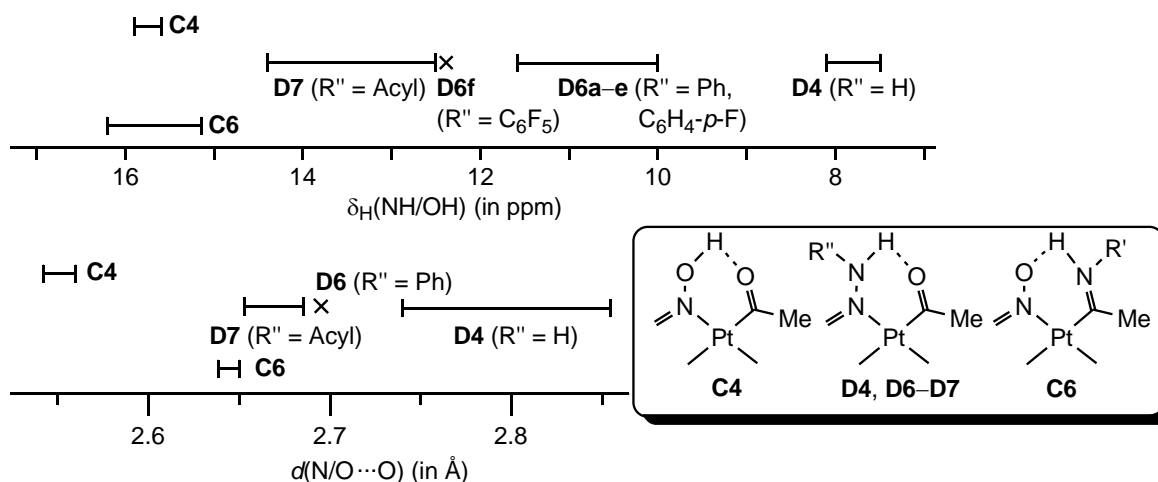


Abbildung 7. Chemische Verschiebungen δ_{H} und Donor-Akzeptor-Abstände in intramolekularen O–H \cdots O- und N–H \cdots O-Wasserstoffbrücken in 2-pyridylfunktionalisierten Oxim- (C4), Hydrazon- (D4, D6–D7) und Iminoacetyl-Acetylplatin(II)-Komplexen (C6).

2. Zur Konstitution von intramolekularen O–H \cdots O- und N–H \cdots O-Wasserstoffbrücken in Acetylplatin(II)-Komplexen

Abgesehen von den stärksten Wasserstoffbrücken wie die F–H \cdots F-Brücke im Hydrogenfluoridanion (39.0 kcal/mol) [32, 44] sind H-Brücken unsymmetrisch und durch ein typisches Doppelminimumpotential mit zwei tautomeren Gleichgewichtsstrukturen (D–H \cdots A vs. D \cdots H–A) ausgezeichnet. Somit ist im Rahmen dieser Arbeit die Frage zu beantworten, ob in Diacetyl(oxim)platinkomplexen (Typ **I** in Abbildung 8) NO–H \cdots OC-Brücken vorliegen, oder ob es sich um Hydroxycarben(oximato)platinkomplexe mit NO \cdots H–OC-Brücken handelt. Entsprechendes gilt für Diacetyl(hydrazon)- (Typ **II**; NN(R'')–H \cdots OC vs. NN(R'') \cdots H–OC) und Iminoacetyl(oxim)platinkomplexe (Typ **III**; CN(R')–H \cdots ON vs. CN(R') \cdots H–ON). In Typ-**I**- und Typ-**II**-Komplexen belegen strukturelle Untersuchungen und DFT-Rechnungen eine O–H \cdots O- bzw. N–H \cdots O-Konnektivität, sodass Oxim- bzw. Hydrazon-Diacetylplatinkomplexe vorliegen. Demgegenüber zeigen NMR-spektroskopische und strukturelle Untersuchungen als auch DFT-Rechnungen bei Komplexen vom Typ **III**, dass protonierte Iminoacetyligenen und deprotonierte Oximigenen vorliegen.

In Abbildung 8 ist für jeden der drei Typen von Wasserstoffbrücken das Doppelminimumpotential für einen repräsentativen Vertreter berechnet. Es wird deutlich, dass sich bei den Komplexen C6 mit protonierten Iminoacetyligenen (\blacktriangle) und den Diacetyl(oxim)platinkomplexen C4 (\diamond) die Energien der beiden tautomeren Gleichgewichtsstrukturen um ca.

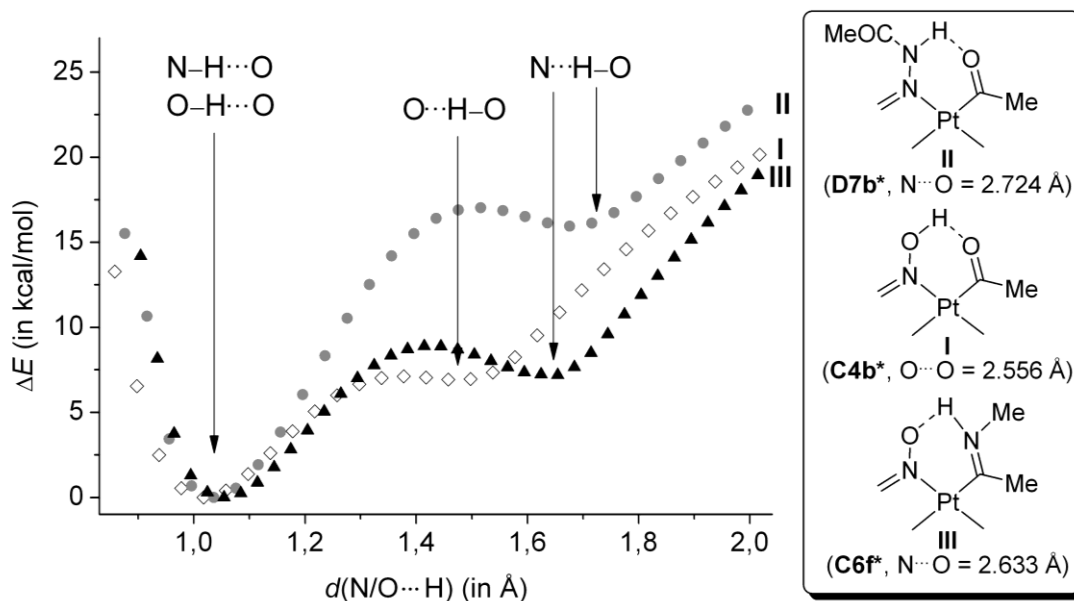


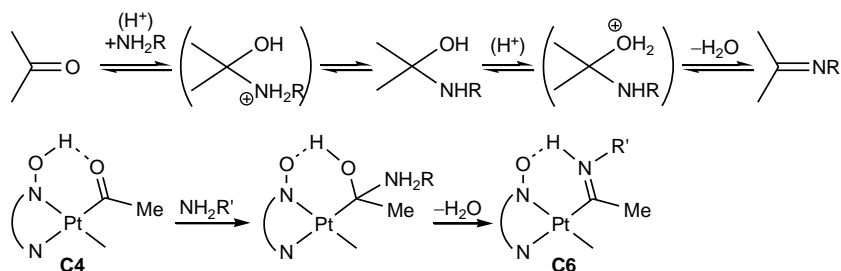
Abbildung 8. Potential von O–H···O- und N–H···O-Wasserstoffbrücken in Komplexen der Typen **I–III**.

7.2 bzw. 6.9 kcal/mol unterscheiden. Im Gegensatz dazu beträgt der Energieunterschied bei den Diacetyl(hydrazon)platinkomplexen **D7** (●) ca. 15.9 kcal/mol. Geht man davon aus, dass eine Protonierung des Acetyl liganden oder – im Falle einer H-Brücke – zumindest die Bildung der energetisch weniger stabilen Gleichgewichtsstruktur (D–H···O → D···H–O) Voraussetzung für eine Schiff-Base-Reaktion ist (siehe Mechanismus von Schiff-Base-Reaktionen) wird verständlich, dass Diacetyl(oxim)platinkomplexe **C4** mit primären Aminen zu Iminoacetylkomplexen reagieren, nicht aber Diacetyl(hydrazon)platinkomplexe **D7**.

3. Zum Mechanismus von Schiff-Base-Reaktionen an Acetyl liganden

Schiff-Base-Reaktionen von Ketonen und Aldehyden sind in der organischen Chemie seit 1865 bekannt [45]. Die Reaktion benötigt mit vergleichsweise starken Nucleophilen im Allgemeinen keinen Zusatz von Säuren [46], obwohl Säuren den Angriff am Carbonylkohlenstoffatom durch Protonierung des Carbonylsauerstoffatoms katalysieren, vgl. Schema 9. Als Zwischenprodukt bildet sich ein Halbaminal; der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die anschließende Wasserabspaltung zur Schiff-Base [47].

Der Reaktionsablauf der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schiff-Base-Reaktionen (Pt–CMe=O → Pt–CMe=NHR') ist sehr wahrscheinlich analog. Offensichtlich ist für die Aktivierung eines Acetyl liganden die Ausbildung einer hinreichend starken intramolekula-



Schema 9

ren Wasserstoffbrücke, in denen das Sauerstoffatom des Acetyl­liganden als H-Akzeptor fungiert, ausreichend. Das ist bei den O–H⋯O-Brücken in den Oxim-Komplexen **C4–5** der Fall, nicht aber bei den N–H⋯O-Brücken in den Hydrazon-Komplexen **D4–7**.

Die experimentellen Untersuchungen belegen zweifelsfrei, dass eine Aktivierung der Acetyl­liganden durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken Voraussetzung für den Ablauf der Schiff-Base-Reaktionen ist, denn Diacetylplatin(II)-Komplexe mit 2,2'-Bipyridin- (**A2**) und mit methylierten Oximliganden (**C10, A5/C11**) reagieren selbst mit einem Überschuss an primären Aminen nicht zu Iminoacetylkomplexen, sondern zu Diacetyl­bis(amin)platin(II)-Komplexen **3**.

4. Wasserstoffbrücken-stabilisierte protonierte Iminoacetyl­liganden versus Aminocarben­liganden

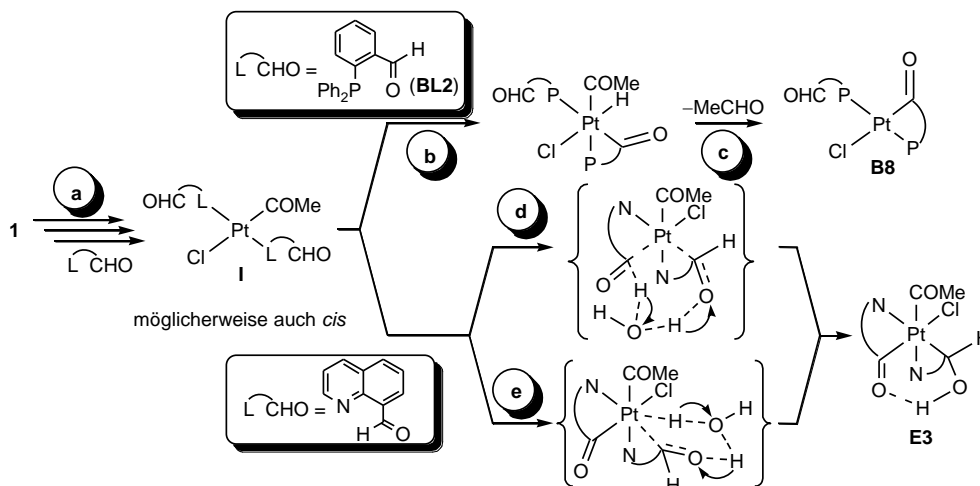
Voranstehend ist klarge­stellt worden, dass die intramolekularen Wasserstoffbrücken in den Iminoacetylplatin(II)-Komplexen **C6–9** die Kon­nektivität N–H⋯O aufweisen. Damit liegen protonierte Iminoacetyl­liganden und deprotonierte Oximliganden vor. Es handelt sich also um Aminocarben­liganden, die durch eine Wasserstoffbrücke stabilisiert sind. Das spiegelt sich auch in NMR-spektroskopischen Parametern und in den Ergebnissen von DFT-Rechnungen wider. Die strukturell ermittelten Pt–C-Bindungslängen in den Komplexen **C6** (2.000(4)–2.03(1) Å) liegen im Bereich von Platin(II)-Komplexen mit (nicht-protonierten) Iminoacetyl­liganden (Median: 2.027 Å; unteres/oberes Quartil 2.001/2.047 Å; $n = 14$ [33]) als auch im Bereich von Aminocarben­liganden (Median: 1.964 Å; unteres/oberes Quartil 1.928/2.047 Å; $n = 10$ [33]).

5. Zum Mechanismus des H/D-Austausches in Oximplatin(II)-Komplexen

In allen Oxim- und Hydrazonplatin(II)-Komplexen mit intramolekularen O–H···O- bzw. N–H···O-Wasserstoffbrücken wird – wie erwartet – ein sofortiger H/D-Austausch der vergleichsweise aciden Protonen der H-Brücken beobachtet. Darüber hinaus zeigen die Di-oximplatin(II)-Komplexe mit Acetyl- (**C5**) und protonierten Iminoacetyligen (C7–9) einen langsameren H/D-Austausch der Methylprotonen: $\text{Pt-C(CH}_3\text{)=O} \rightarrow \text{Pt-C(CD}_3\text{)=O}$ bzw. $\text{Pt-C(CH}_3\text{)=NHR}' \rightarrow \text{Pt-C(CD}_3\text{)=NDR}'$). Das war unerwartet, zumal bei analogen 2-pyridylfunktionalisierten Oximplatinkomplexen **C4** und **C6** sowie bei Hydrazonplatin-komplexen **D4–7** dieser H/D-Austausch nicht beobachtet wurde. Zum Vergleich ist anzumerken, dass ein derartiger H/D-Austausch bei organischen Methylketonen im Allgemeinen nur säurekatalysiert [48] und bei Fischer-Carbenkomplexen wie $[\text{M}\{\text{C(CH}_3\text{)OMe}\}(\text{CO})_5]$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$) nur basenkatalysiert [49] abläuft.

6. Zum Mechanismus der Reaktion des Platina- β -diketons **1** mit *N*- und *P*-funktionalisier-ten Aldehyden

Zahlreiche Untersuchungen belegen [8], dass das dinukleare Platina- β -diketon **1** mit *N*- und *P*-Donoren zunächst unter Spaltung der Pt–Cl–Pt-Brücken reagiert, gefolgt von einer Protonenverschiebung, die formal einer oxidativen Addition entspricht, zu Diacetyl-(hydrido)platin(IV)-Komplexen. Diese können einer reduktiven C–H-Eliminierung unter Abspaltung von Acetaldehyd unterliegen, wobei Acetyl(chlorido)platin(II)-Komplexe gebildet werden. vgl. Schema 1 (S. 5). Im Rahmen dieser Arbeit sind *N*- und *P*-funktionalisierte Aldehyde eingesetzt worden, die dafür bekannt sind, unter oxidativer C–H-Aktivierung zu reagieren [35e], sodass die Bildung der Komplexe **I** nur als mögliche Zwischenverbindungen anzunehmen sind (Schema 10, **a**).



Schema 10

Im Falle des *P*-funktionalisierten Aldehyds **BL2** würde eine oxidative C–H-Addition unter erneuter Bildung eines Hydridoplatin(IV)-Komplexes folgen, der unter reduktiver C–H-Eliminierung von Acetaldehyd zum Produkt **B8** reagiert (Schema 10, **b/c**). Eine C–H-Aktivierung des im Produkt verbleibenden 2-(Diphenylphosphanyl)benzaldehyd- κP -Liganden, der eine reduktive H–Cl-Eliminierung folgen könnte, wurde nicht beobachtet. Setzt man anstelle des Aldehyds $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ (**BL2**) den Dioxalan-geschützten Aldehyd $\text{Ph}_2\text{P-C}_6\text{H}_4\text{CH(O}_2\text{C}_2\text{H}_4)$ (**BL1**) ein, bildet sich ein Komplex vom Typ $[\text{Pt}(\text{COMe})\text{Cl}\{\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-CH(O}_2\text{C}_2\text{H}_4)\text{-}\kappa P\}_2]$ (**B3**). Es findet also keine oxidative C–H-Addition statt, wobei diese bei Dioxalan-geschützten Aldehyden – wenn überhaupt – deutlich schwerer ablaufen.

Im Falle des *N*-funktionalisierten Aldehyds (Chinolin-8-carbaldehyd) kann ebenfalls davon ausgegangen werden, dass ausgehend von einem Acetyl(chlorido)platin(II)-Zwischenkomplex die Bildung des Produktes **E3** auf zweierlei Weise möglich erscheint (Schema 10). Zum einen ist eine elektrophile Aktivierung eines Aldehyds durch das Platinzentrum unter Protonenabspaltung möglich. Das Proton wiederum kann dann den zweiten vorkoordinierten Aldehyden unter Bildung der Hydroxyalkylspezies angreifen (**d**). Zum anderen erscheint eine Chelat-assistierte oxidative Addition eines Aldehyds und Insertion des zweiten vorkoordinierten Aldehyds in die Pt–H-Bindung denkbar (**e**). In den Formel-darstellungen der angenommenen Zwischenverbindungen in Schema 10 ist berücksichtigt, dass die Reaktion nur in Gegenwart von geringen Mengen Wasser abläuft.

7. Zur Bildung von Halbaminalkomplexen als Zwischenstufen bei der Bildung von Iminplatinkomplexen **B10/E6**

Bei den Umsetzungen des *P*-funktionalisierten Aldehyds **BL2** mit den Diacetylbis(amin)platin(II)-Komplexen **3** konnten die als Zwischenstufe gebildeten Halbaminplatiner(II)-Komplexe **B9** (Schema 8) spektroskopisch eindeutig identifiziert und in einem Fall sogar isoliert und strukturell charakterisiert werden. Im Unterschied dazu gelang dies bei dem *N*-funktionalisierten Aldehyd (Chinolin-8-carbaldehyd) nicht und es wurden sofort die Kondensationsprodukte (Iminplatinkomplexe) **E6** gebildet. Eine mögliche Ursache für diesen Reaktivitätsunterschied könnte in der höheren Flexibilität des *P*-funktionalisierten Aldehyds liegen. Betrachtet man die Struktur des Halbaminplatiner(II)-Komplexes **B9**, erkennt man, dass der sechsgliedrige Pt–P(sp^3)–C(sp^2)–C(sp^2)–C(sp^3)–N(sp^3)-Ring eine Konformation aufweist, in der vier Atome (PC₃) in einer Ebene liegen und die beiden anderen Atome (Pt, N) unterhalb dieser Ebene liegen. Demgegenüber würden die Halbamine der Umsetzungen mit Chinolin-8-carbaldehyd vermutlich sechsgliedrige Pt–N(sp^2)–

$C(sp^2)-C(sp^2)-C(sp^3)-N(sp^3)$ -Ringe bilden. Größtmögliche Orbitalüberlappung vorausgesetzt bedingt das eine Ringkonformation, in der alle Atome, außer dem sp^3 -hybridisierten N-Atom, in einer Ebene liegen (Halbbootkonformation). Das sollte in einer höheren Energie resultieren und es bleibt offen, ob im Falle der Umsetzungen von Chinolin-8-carbaldehyd die Halbaminalkomplexe als Zwischenverbindungen auftreten oder ob die Bildung der Schiff-Base überhaupt Platin-assistiert abläuft.

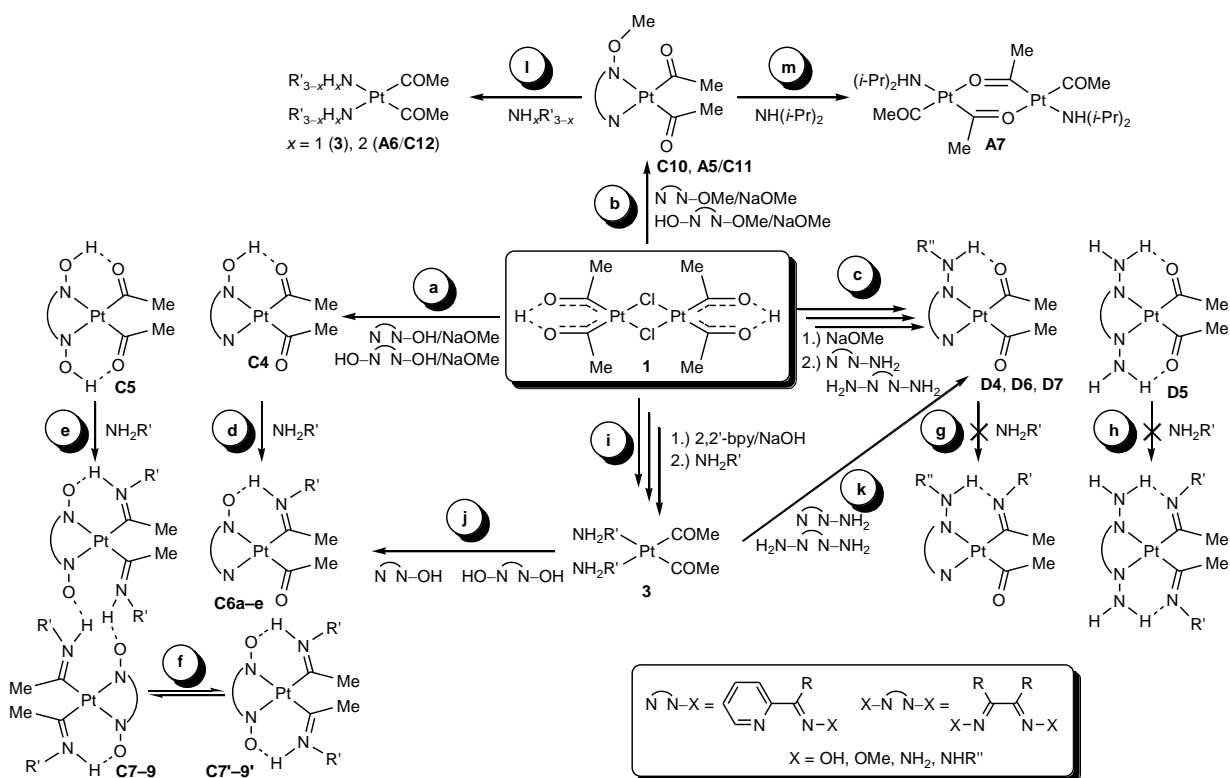
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte am Beispiel von neuartigen Diacetylplatin(II)-Komplexen mit Oxim- und Hydrazonliganden gezeigt werden, dass durch intramolekulare $O-H\cdots O$ - bzw. $N-H\cdots O$ -Wasserstoffbrücken Acetylgruppen aktiviert werden. Im Falle der stärksten Wasserstoffbrücken werden sogar Platin-assistierte Schiff-Base-Reaktionen ermöglicht, die einen neuen Syntheseweg zu Platinkomplexen mit protonierten Iminoacetylgruppen, also Aminocarbenplatinkomplexen, eröffnen. Koordinierte Halbaminale, die als Intermediate in Schiff-Base-Reaktionen von funktionalisierten aromatischen Aldehyden mit Aminen auftreten, wurden unter anderem auch strukturell charakterisiert. Untersuchungen zur Umsetzung eines dinuklearen Platina- β -diketons mit diesen Aldehyden belegen, dass Acetylplatinkomplexe Chelat-assistierte oxidative Additionsreaktionen von Aldehyd-C-H-Bindungen zugänglich sind. Die Ergebnisse dieser Arbeit erweitern die Kenntnisse zur Stabilität und Reaktivität von Acetylplatinkomplexen und zum Ablauf von metallorganischen Elementarschritten.

3 Zusammenfassung

Organoplatinverbindungen sind aufgrund der relativ hohen thermodynamischen und kinetischen Stabilität von Pt–C-Bindungen bzw. von Organoplatinkomplexen dazu prädestiniert, metallorganische Elementarschritte sowie Reaktionen in der Ligandensphäre zu studieren. Dabei eignet sich insbesondere das koordinativ und elektronisch (16 Valenzelektronen) ungesättigte Platina- β -diketon [Pt₂{(COMe)H}₂(μ -Cl)₂] (**1**) als Ausgangsstoff.

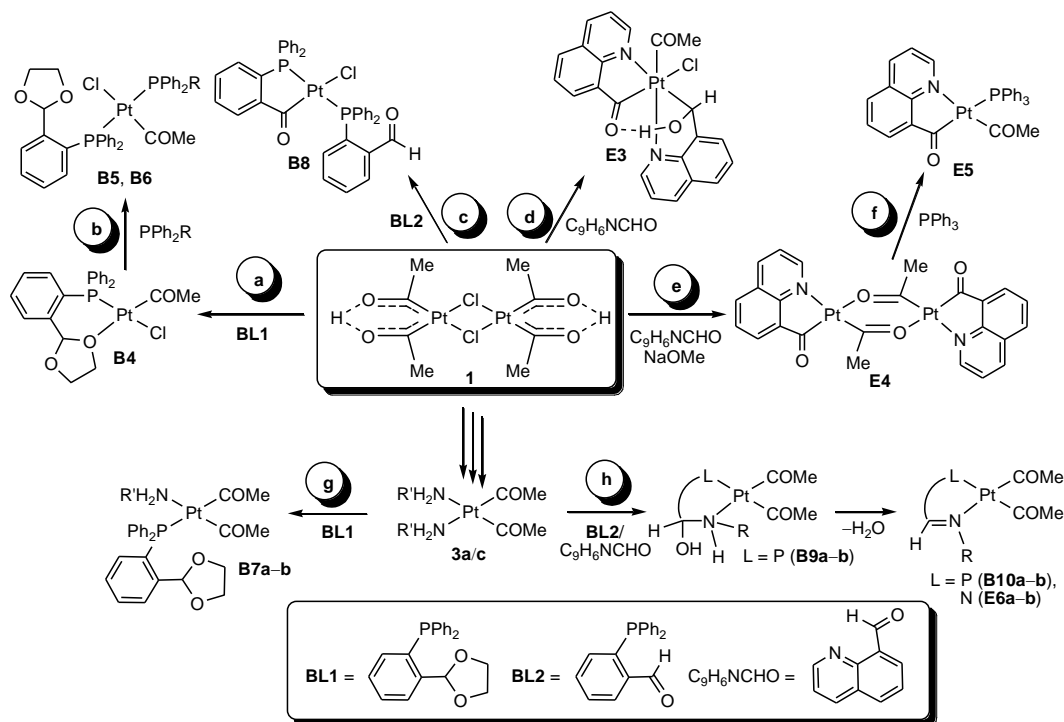
Im Rahmen dieser Arbeit sollten Acetylplatin(II)-Komplexe mit Oxim- und Hydrazonliganden synthetisiert werden und der Einfluss von intramolekularen Wasserstoffbrücken auf die Aktivierung von Acetylgruppen bei Platin-assistierten Schiff-Base-Reaktionen untersucht werden. Weiterhin sollten Chelat-assistierte C–H-Aktivierungen bei Reaktionen von *P*- und *N*-funktionalisierten Aldehyden mit dem Platina- β -diketon **1** studiert werden. Die im Rahmen der Arbeit erzielten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Zur Synthese und Reaktivität von Diacetylplatin(II)-Komplexen mit Oxim- und Hydrazonliganden



1. *Reaktionspfade a–c.* Die Umsetzungen des Platina- β -diketons **1** mit 2-pyridylfunktionalisierten Monoximen 2-pyCR=NOH, Dioximen HON=CR–CR=NOH und *O*-methylierten Oximen unter Zugabe von Natriummethanolat führten zu Diacetylplatin(II)-Komplexen mit den entsprechenden Oximliganden (**a/b**). Strukturell ähnliche Komple-

- xe mit Hydrazonliganden sind durch Umsetzung des Koordinationspolymers [$\{\text{Pt}(\mu\text{-COMe})_2\}_n$] (**2**; hergestellt durch Reaktion von **1** mit NaOMe) mit 2-pyridylfunktionalisierten Monohydrazonen 2-pyCR=NNHR" und dem Dihydrazon $\text{H}_2\text{NN}=\text{CMe}-\text{CMe}=\text{NNH}_2$ erhalten worden (**c**). Spektroskopische und strukturelle Untersuchungen sowie DFT-Rechnungen zeigen, dass alle diese Komplexe starke intramolekulare O–H \cdots O- bzw. mäßig starke N–H \cdots O- Brücken ausbilden, in denen der Acetyl­ligand als H-Akzeptor fungiert.
- Reaktionspfade d–h.* Die starken O–H \cdots O-Wasserstoffbrücken in den Diacetyl(oxim)-platinkomplexen aktivieren die Acetyl­liganden für Schiff-Base-Reaktionen, sodass sich mit primären Amin­en Platin(II)-Komplexe mit protonierten Iminoacetyl­liganden bilden (**d/e**). Im Falle der Dioxime liegen im Festkörper dinukleare Strukturen und in Lösung ein Gleichgewicht zwischen mononuklearen und dinuklearen Einheiten vor (**f**). Im Gegensatz zu den voranstehend beschriebenen O–H \cdots O-Brücken sind die N–H \cdots O-Brücken in den Diacetyl(hydrazon)platinkomplexen schwächer und aktivieren die Acetyl­liganden nicht für Schiff-Base-Reaktionen (**g/h**). Durch elektronenziehende Substituenten am Hydrazonliganden (NNHR") werden die N–H \cdots O-Wasserstoffbrücken zwar gestärkt, aber nicht ausreichend, um Iminoacetyl­platinkomplexe zu synthetisieren.
 - Reaktionspfade i–k.* In Ligandenaustauschreaktionen in flüssigen primären Amin­en lassen sich ausgehend vom Diacetyl(2,2'-bipyridin)platin(II)-Komplex, der leicht aus **1** zugänglich ist, Diacetyl­bis(amin)platin(II)-Komplexe darstellen (**i**). Die nur schwache Koordination der Amin­liganden ermöglicht eine Vielzahl von Ligandensubstitutionsreaktionen: Bei Oximen folgt diesen eine Schiff-Base-Reaktion unter Bildung von Platin(II)-Komplexen mit protonierten Iminoacetyl­liganden (**j**). Im Gegensatz dazu findet mit Hydrazonen nur eine Ligandensubstitution zu den Diacetyl(hydrazon)platin(II)-Komplexen statt, aber keine Schiff-Base-Reaktion (**k**).
 - Reaktionspfade l/m.* Es ließ sich kein Dioximplatin(II)-Komplex mit einem doppelt O-methylierten Oxim darstellen, was die Annahme nahelegt, dass Oxim­liganden in *trans*-Position zu einem Acetyl­liganden nur relativ schwach koordinieren und erst durch H-Brücken stabilisiert werden. Dies wird bestärkt durch die Reaktion der Komplexe mit 2-pyridylfunktionalisierten methylierten Monoxim- (**C10**) und dem einfach methylierten Dioxim­liganden (**A5/C11**) gegenüber Amin­en: Mit primären und einfachen sekundären Amin­en (NHMe₂, NHEt₂) werden Diacetyl­bis(amin)platin(II)-Komplexe gebildet (**l**), während mit dem räumlich anspruchsvolleren Diisopropylamin ein dinuklearer acetylverbrückter Komplex erhalten wird (**m**).

Zur Reaktivität von *P*- und *N*-funktionalisierten Aldehyden gegenüber Platinkomplexen

5. *Reaktionspfade a–f*. Die Umsetzung von **1** mit dem Dioxalan-geschützten Aldehyd **BL1** führt zur Bildung eines Acetylplatin(II)-Komplexes, in dem der **BL1**-Ligand $\kappa P, \kappa O$ -koordiniert ist (**a**). Durch Zugabe von weiteren Phosphanen wie PPh_3 oder **BL1** selbst wird die nur schwache κO -Koordination aufgebrochen und es bilden sich *trans*-Bis-(phosphan)platin(II)-Komplexe (**b**). Die Reaktionen von **1** mit ungeschützten Aldehyden verlaufen unter Aktivierung der Aldehyd-C–H-Bindung: Im Falle des *P*-funktionalisierten Aldehyds **BL2** wird ein Acylplatin(II)-Komplex gebildet (**c**), während bei der Umsetzung von Chinolin-8-carbaldehyd, einem *N*-funktionalisierten Aldehyd, ein Hydroxylalkylplatin(IV)-Komplex erhalten wurde (**d**). Wird bei der zuletzt genannten Reaktion NaOMe als Base zugesetzt, wird der acetylverbrückte dinukleare Platin(II)-Komplex gebildet (**e**). Stärkere Donoren wie Triphenylphosphan spalten die Acetylbrücke unter Bildung eines Acetyl(phosphan)platin(II)-Komplexes (**f**).
6. *Reaktionspfade g/h*. Während nach Reaktionspfad **a** ein Komplex mit einem $\kappa P, \kappa O$ -gebundenen **BL1**-Liganden erhalten wird, führt die entsprechende Umsetzung von Diacetylbis(amin)platin(II)-Komplexen zu Komplexen mit **BL1**-Liganden, die nur κP -koordiniert sind (**g**). Setzt man bei diesen Umsetzungen die nicht geschützten *P*- und *N*-funktionalisierten Aldehyde **BL1** bzw. Chinolin-8-carbaldehyd ein, verläuft zusätzlich zur Ligandensubstitution eine Schiff-Base-Reaktion ab (**h**). Im Falle des *P*-funktionali-

sierten Aldehyds **BL1** gelang zusätzlich die spektroskopische und strukturelle Charakterisierung der als Intermediat gebildeten Halbaminalplatin(II)-Komplexe.

Alle aufgeführten Komplexe sind in Substanz isoliert und vollständig analytisch sowie IR- und NMR-spektroskopisch (^1H , ^{13}C , ^{195}Pt) charakterisiert worden. Die Anwendung von zweidimensionalen NMR-spektroskopischen Methoden (NOESY, HMQC, HMBC...) führte in den meisten Fällen zu einer vollständigen Signalzuordnung. Des Weiteren sind von mehreren Komplexen mittels Röntgeneinkristallstrukturanalysen auch die Strukturen ermittelt und umfangreich diskutiert worden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte am Beispiel von neuartigen Diacetylplatin(II)-Komplexen mit Oxim- und Hydrazonliganden gezeigt werden, dass durch intramolekulare Wasserstoffbrücken Acetyliliganden so stark aktiviert werden können, dass Platin-assistierte Schiff-Base-Reaktionen möglich werden. Des Weiteren belegen Umsetzungen eines Platina- β -diketons mit funktionalisierten Aldehyden, dass Acetylplatinkomplexe Chelat-assistierte oxidativen C–H-Additionen zugänglich sind, sodass die Ergebnisse dieser Arbeit die Kenntnisse sowohl zur Organometallchemie als auch zum Ablauf von metallorganischen Elementarschritten erweitern.

4 Literaturverzeichnis

- [1] a) J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 974. b) B. D. Karstedt, *US 3.775.452*. **1973**.
- [2] W. C. Zeise, *Pogg. Ann. Phys.* **1827**, 9, 632.
- [3] W. J. Pope, S. J. Peachey, *Proc. Chem. Soc.* **1907**, 23, 86.
- [4] (a) D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, 2. Auflage, Vieweg+Teubner, Wiesbaden 2010. (b) D. Astruc, *Organometallic Chemistry and Catalysis*, Springer, Berlin 2007. (c) R. H. Grubbs (Ed.), *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH, Weinheim 2003.
- [5] (a) C. M. Lukehart, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, 25, 45. (b) C. M. Lukehart, J. V. Zeile, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2365.
- [6] (a) C. M. Lukehart, *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 109. (b) C. M. Lukehart, J. V. Zeile, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2774. (c) C. M. Lukehart, J. V. Zeile, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2369.
- [7] (a) M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla, M. R. Torres, *Organometallics* **2003**, 22, 3600. (b) F. Acha, R. Ciganda, M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla, M. R. Torres, *Dalton Trans.* **2008**, 4602. (c) R. Ciganda, M. A. Garralda, L. Ibarlucea, C. Mendicute-Fierro, M. C. Torralba, M. R. Torres, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 1760.
- [8] (a) D. Steinborn, *Dalton Trans.* **2005**, 2664. (b) D. Steinborn, M. Gerisch, K. Merzweiler, K. Schenzel, K. Pelz, H. Bögel, J. Magull, *Organometallics* **1996**, 15, 2454.
- [9] M. Gerisch, C. Bruhn, A. Vyater, J. A. Davies, D. Steinborn, *Organometallics* **1998**, 17, 3101.
- [10] (a) M. Gerisch, F. W. Heinemann, C. Bruhn, J. Scholz, D. Steinborn, *Organometallics* **1999**, 18, 564. (b) A. Vyater, C. Wagner, K. Merzweiler, D. Steinborn, *Organometallics* **2002**, 21, 4369.
- [11] (a) M. Werner, C. Bruhn, D. Steinborn, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 2369. (b) C. Albrecht, C. Wagner, D. Steinborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2858.
- [12] S. Schwieger, F. W. Heinemann, C. Wagner, R. Kluge, C. Damm, G. Israel, D. Steinborn, *Organometallics* **2009**, 28, 2485.
- [13] (a) E. C. Constable, *Metals and Ligand Reactivity*, 2nd Ed., VCH, Weinheim **1996**. (b) V. Y. Kukushkin, N. A. Bokach, *Russ. J. Gen. Chem.* **2007**, 77, 194. (c) P. S.

- Braterman (Ed.), *Reactions of Coordinated Ligands*, Vol 1; Plenum Press, New York 1986. (d) P. S. Braterman (Ed.), *Reactions of Coordinated Ligands*, Vol 2; Plenum Press, New York 1989.
- [14] A. J. L. Pombeiro, V. Y. Kukushkin, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 1; Elsevier, Oxford 2004, 585.
- [15] (a) J. Vicente, M.-T. Chicote, M.-D. Abrisqueta, R. Guerrero, P. G. Jones, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1203. (b) J. Vicente, M. T. Chicote, R. Guerrero, I. M. Saura-Llamas, P. G. Jones, M. C. Ramírez de Arellano, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 638. (c) J. Vicente, M. T. Chicote, I. Vicente-Hernández, D. Bautista, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9592. (d) J. Vicente, M. T. Chicote, R. Guerrero, I. Vicente-Hernández, P. G. Jones, D. Bautista, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5201.
- [16] (a) M. S. Balakrishna, S. Naik, S. M. Mobin, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 3010. (b) D. Griffith, A. Chopra, H. Müller-Bunz, C. J. Marmion, *Dalton Trans.* **2008**, 6933. (c) V. Chandrasekhar, P. Thilagar, T. Senapati, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1004. (d) A. K. Boudalis, C. P. Raptopoulou, B. Abarca, R. Ballesteros, M. Chadlaoui, J.-P. Tuchagues, A. Terzis, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 432. (e) M. S. Balakrishna, P. P. George, J. T. J. Mague, *Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3388. (f) X.-H. Bu, H. Liu, M. Du, L. Zhang, Y.-M. Guo, M. Shionoya, J. Ribas, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1855. (g) S. Kingsley, A. Vij, V. Chandrasekhar, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6057. (h) C. Bianchini, I. De los Rios, C. Lopez, M. Peruzzini, A. J. Romerosa, *Organomet. Chem.* **2000**, *593–594*, 485.
- [17] (a) M. Bortoluzzi, G. Paolucci, B. Pitteri, P. Zennaro, V. Bertolasi, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2565. (b) M. Hirotsu, N. Ohno, T. Nakajima, C. Kushibe, K. Ueno, I. Kinoshita, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 139. (c) H. Hadadzadeh, M. Daryanavard, C. Rizzoli, H. Farrokhpour, *Polyhedron* **2012**, *43*, 114. (d) J. Vicente, M.-T. Chicote, R. Guerrero, I. Vicente-Hernandez, M. M. Alvarez-Falcon, P. G. Jones, D. Bautista, *Organometallics* **2005**, *24*, 4506. (e) E. V. Rybak-Akimova, A. Y. Nazarenko, S. S. Silchenko, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2974.
- [18] V. Y. Kukushkin, A. J. L. Pombeiro, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1771.
- [19] (a) R. A. Michelin, A. J. L. Pombeiro, M. F. C. Guedes da Silva, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *218*, 75. (b) A. J. L. Pombeiro, M. F. C. Guedes da Silva, R. A. Michelin, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *218*, 43.

- [20] (a) C. A. Schalley, F. Vögtle, K. H. Dötz, *Templates in Chemistry II*, Springer, Berlin, 2004. (b) N. V. Gerbeleu, V. B. Arion, J. Burgess, *Template Synthesis of Macrocyclic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999. (c) P. D. Frischmann, M. J. Mac Lachlan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 871. (d) J.-C. Chambron, J.-P. Sauvage, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 49. (e) P. G. Edwards, F. E. Hahn, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10278. (f) C. D. Swor, D. R. Tyler, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2860. (g) J. A. Faiz, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 422. (h) A. W. Kleij, *Chem.-Eur. J.* **2008**, *14*, 10520.
- [21] H. Ahlbrecht, V. Baumann, *Synthesis* **1993**, 981.
- [22] U. Iserloh, D. P. Curran, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4711.
- [23] (a) Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *Coord. Chem. Rev.* **1972**, *8*, 225. (b) J. Vicente, J.-A. Abad, J. López-Serrano, P. G. Jones, C. Nájera, L. Botella-Segura, *Organometallics* **2005**, *24*, 5044. (c) J. Vicente, I. Saura-Llamas, J.-A. García-López, D. Bautista, *Organometallics* **2009**, *28*, 448. (d) R. Frutos-Pedreño, P. González-Herrero, J. Vicente, P. G. Jones, *Organometallics* **2013**, *32*, 1892. (e) M.-J. Oliva-Madrid, J.-A. García-López, I. Saura-Llamas, D. Bautista, J. Vicente, *Organometallics* **2012**, *31*, 3647. (f) G. Qiu, Q. Ding, J. Wu, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5257. (g) M. Morishita, H. J. Amii, *Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 620. (h) A. Antinolo, S. Garcia-Yuste, A. Otero, E. Villasenor, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4436. (i) F. De Angelis, S. Fantacci, A. Sgamellotti, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1497. (j) M. Knorr, I. Jourdain, P. Braunstein, C. Strohmann, A. Tiripicchio, F. Ugozzoli, *Dalton Trans.* **2006**, 5248. (k) L. L. Anderson, J. A. R. Schmidt, J. Arnold, R. G. Bergman, *Organometallics* **2006**, *25*, 3394. (l) A. M. Martins, J. R. Ascenso, C. G. de Azevedo, A. R. Dias, M. T. Duarte, J. F. da Silva, L. F.; Veiros, S. S. Rodrigues, *Organometallics* **2003**, *22*, 4218. (m) J. Vicente, I. Saura-Llamas, *Comments Inorg. Chem.* **2007**, *28*, 39.
- [24] (a) T. Marx, I. Pantenburg, L. Wesemann, *Organometallics* **2001**, *20*, 5241. (b) R. D. W. Kemmitt, P. McKenna, D. R. Russell, L. J. S. Prouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 345.
- [25] (a) P. M. Pihko (Ed.), *Hydrogen Bonding in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim **2009**. (b) P. R. Schreiner, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 289. (c) A. Dondoni, A. Massi, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4716.

- [26] (a) A. Berkessel, H. Gröger, *Asymmetric Organocatalysis*, Wiley-VCH, Weinheim 2005. (b) M. S. Taylor, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1520. (c) P. M. Pihko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2062. (d) P. I. Dalko (ed.), *Enantioselective Organocatalysis*, Wiley-VCH, Weinheim 2007. (e) A. G. Doyle, E. N. Jacobsen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5713. (f) B. List (ed.), *Asymmetric Organocatalysis* Springer-Verlag, Berlin 2010.
- [27] (a) B. Lippert, P. J. S. Miguel, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4475. (b) J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, 2nd ed., Wiley, Chichester 2009. (c) D. M. P. Mingos (ed.), *Supramolecular Assembly via Hydrogen Bonds II*, Springer, Berlin 2004.
- [28] (a) J. Reedijk, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1776. (b) D. Natale, J. C. Mareque-Rivas, *Chem. Commun.* **2008**, 425.
- [29] (a) G. N. Schrauzer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 417. (b) G. N. Schrauzer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 233.
- [30] (a) R. L. Shook, A. S. Borovik, *Chem Commun.* **2008**, 6095. (b) A. S. Borovik, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 54.
- [31] T. Gosavi, E. Rusanov, H. Schmidt, D. Steinborn, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 1781.
- [32] (a) G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford 1997. (b) T. Steiner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 48.
- [33] Cambridge Structural Database (CSD), Cambridge University Chemical Laboratory, Cambridge **2006**.
- [34] (a) M. Gerisch, C. Bruhn, A. Porzel, D. Steinborn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1655. (b) D. Steinborn, M. Gerisch, F. W. Heinemann, C. Bruhn, *Chem. Commun.* **1997**, 843.
- [35] (a) G. Dyker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1698. (b) V. Ritleng, C. Sirlin, M. Pfeffer, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1731. (c) J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, *417*, 507. (d) Y. J. Park, J.-W. Park, C.-H. Jun, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 222. (e) M. A. Garralda, *Dalton Trans* **2009**, 3635. (f) M. C. Willis, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 725.
- [36] T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1045.
- [37] (a) P. S. Pregosin, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *44*, 247. (b) R. G. Kidd, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1991**, *23*, 85.

-
- [38] (a) K. Krogmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1969**, 8, 35. (b) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 597.
- [39] (a) T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, 10, 335. (b) T. G. Appleton, M. A. Bennett, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 738. (c) P. K. Sajith, C. H. Suresh, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 2086.
- [40] N. G. Connelly, T. Damhus, R. M. Hartshorn, A. T. Hutton (eds.), *Nomenclature of Inorganic Chemistry, IUPAC Recommendations 2005*, International Union of Pure and Applied Chemistry, RSC Publishing, Cambridge (UK) 2005.
- [41] (a) E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.* **2011**, 83, 1619 und 1637. (b) G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 52.
- [42] (a) M. W. Feyereisen, D. Feller, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 2993. (b) W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemists Guide to Density Functional Theory*; Wiley-VCH: Weinheim, 2000.
- [43] D. Steinborn, S. Schwieger, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 9668.
- [44] F. Hibbert, J. Emsley, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1991**, 26, 255.
- [45] L. Jänicke, *BIOspektrum* **2007**, 13, 578 und 683.
- [46] K. Schwetlick, *Organikum*, 23. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim 2009.
- [47] A. Streitwieser, C. H. Heathcock, E. M. Kosower, *Organische Chemie*, 2 Auflage, Wiley-VCH, Weinheim 1994.
- [48] (a) J. Atzrodt, V. Derdau, T. Fey, J. Zimmermann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 7744. (b) C. Rappe, W. H. Sachs, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 3700.
- [49] C. G. Kreiter, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 390.

Anhang – Publikationen zur Arbeit

- A** T. Kluge, M. Bette, C. Vetter, J. Schmidt, D. Steinborn, *J. Organomet. Chem.* **2012**, 715, 93–101.
“*Synthesis and Characterization of Diacetyl Platinum(II) Complexes With Two Primary and Secondary Amine Ligands*“
- B** T. Kluge, C. Mendicute-Fierro, M. Bette, A. Rodríguez-Diéguez, M. A. Garralda, D. Steinborn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 5418–5427.
“*On the Reactivity of Platina- β -diketone and Acetyl Platinum(II) Complexes Toward 2-(Diphenylphosphino)benzaldehyde and Its Dioxolane Derivative*“
- C** T. Kluge, M. Bette, T. Ruffer, C. Bruhn, C. Wagner, D. Ströhl, J. Schmidt, D. Steinborn, *Organometallics* **2013**, 32, 7090–7106.
“*Activation of Acetyl Ligands through Hydrogen Bonds: A New Way to Platinum(II) Complexes Bearing Protonated Iminoacetyl Ligands*“
- D** T. Kluge, E. Bette, M. Bette, J. Schmidt, D. Steinborn, *J. Organomet. Chem.* **2014**, 762, 48–57.
“*Hydrazone–Diacetyl Platinum(II) Complexes: Substituent Effect on Intramolecular N–H \cdots O Hydrogen-Bond Strength*“
- E** I. Zumeta, T. Kluge, C. Mendicute-Fierro, C. Wagner, L. Ibarlucea, T. Ruffer, V. San Nacienceno, D. Steinborn, M. A. Garralda, *Organometallics* **2014**, 33, 788–795.
“*On the Reactivity of Quinoline-8-carbaldehyde Toward Platina- β -diketone and Acetylamineplatinum(II) Complexes. The Formation of Acylhydroxyalkylplatinum(IV).*“

Weitere Veröffentlichungen, bei denen durch Anfertigung von quantenchemischen Rechnungen beigetragen wurde:

- M. Block, T. Kluge, M. Bette, J. Schmidt, D. Steinborn, *Organometallics* **2010**, 29, 6749.
“*On the Reactivity of Rhodium(I) Complexes with κ P-Coordinated γ -Phosphino-Functionalized Propyl Phenyl Sulfide Ligands: Routes to Cyclic Rhodium Complexes with κ C, κ P- and κ P, κ S-Coordinated Ligands as Well as Bis(diphenylphosphino)methanide Ligands*“
- M. Bette, T. Kluge, J. Schmidt, D. Steinborn, *Organometallics* **2013**, 32, 2216.
“*Diacetylplatinum(II) Complexes with κ^2 -Coordinated Tris(pyridyl)methanol and Tris(pyridyl)methyl Ether Ligands: Structural Insight into the Ligand Dynamics in Solution*“

Synthesis and characterization of diacetyl platinum(II) complexes with two primary and secondary amine ligands

Tim Kluge^a, Martin Bette^a, Cornelia Vetter^a, Jürgen Schmidt^b, Dirk Steinborn^{a,*}

^a*Institute of Chemistry – Inorganic Chemistry, Martin Luther University Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes-Straße 2, D-06120 Halle, Germany*

^b*Department of Bioorganic Chemistry, Leibniz Institute of Plant Biochemistry, Weinberg 3, D-06120 Halle, Germany*

Abstract. [Pt(COMe)₂(bpy)] (**2**; bpy = 2,2'-bipyridine) and [Pt(COMe)₂{H(Me)dmg}] (**5**; H(Me)dmg = MeO–N=C(Me)–C(Me)=N–OH) were found to react with primary and secondary amines yielding diacetylplatinum(II) complexes with two monodentate amine ligands [Pt(COMe)₂(NH₂R)₂] (R = Bn, **3a**; CH₂CH₂Ph, **3b**; Et, **3c**; *i*-Pr, **3d**; CH₂CH=CH₂, **3e**; Cy, **3f**; Bn = benzyl, Cy = cyclohexyl) and [Pt(COMe)₂(NHR₂)₂] (R = Me, **6a**; Et, **6b**), respectively. The equilibrium of these ligand exchange reactions was investigated by NMR experiments and DFT calculations showing that complex **5** is the more preferable starting complex and a large excess of the amine has to be used. The sterically demanding diisopropylamine was found to react with **5** yielding a thermally highly unstable dinuclear bis(acetyl) bridged complex [$\{Pt(COMe)\{NH(i-Pr)_2\}\}_2(\mu-COMe)_2$] (**7**). Analogous reactions with ethylenediamine derivatives resulted in the formation of [Pt(COMe)₂(N^N)] (N^N = ethylenediamine, en, **8a**; *N,N'*-dimethylethylenediamine, **8b**; *N,N*-dimethylethylenediamine **8c**; tetramethylethylenediamine, TMEDA, **8d**). All complexes were fully characterized by microanalysis/high-resolution ESI mass spectrometry, by NMR (¹H, ¹³C, ¹⁹⁵Pt) and IR spectroscopies as well as by single-crystal X-ray diffraction measurements (**3a/3d**). Due to the high trans influence of the acetyl ligands, the Pt–N bonds were found to be relatively long (2.164(2)–2.182(3) Å). The resulting weak coordination of the amines gave rise to a decomposition of complexes **3** under CO extrusion yielding carbonyl–methyl complexes.

DOI: [10.1016/j.jorganchem.2012.05.043](https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2012.05.043)

On the Reactivity of Platina- β -diketone and Acetyl Platinum(II) Complexes Toward 2-(Diphenylphosphino)benzaldehyde and Its Dioxolane Derivative

Tim Kluge^a, Claudio Mendicute-Fierro^b, Martin Bette^a, Antonio Rodríguez-Diéguez^c,
Maria A. Garralda^{b,*}, Dirk Steinborn^{a,*}

^a *Institute of Chemistry, Martin Luther University Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes-Straße 2, D-06120 Halle, Germany.*

^b *Faculty of Chemistry at San Sebastian, University of the Basque Country, UPV/EHU, P^o Manuel Lardizábal, 3, 20018, San Sebastian, Spain.*

^c *Faculty of Science, University of Granada, Avda. Fuenteventura s/n, 18071 Granada, Spain.*

Abstract. The dinuclear platina- β -diketone [Pt₂{(COMe)₂H}₂(μ -Cl)₂] (**1**) reacts with four and two equivalents of 2-[2-(diphenylphosphino)phenyl]-1,3-dioxolane (**L1**) yielding [Pt(COMe)Cl{PPh₂{*o*-C₆H₄CH(O₂C₂H₄)}- κ P}]₂ (**3**) and [Pt(COMe)Cl{PPh₂{*o*-C₆H₄CH(O₂C₂H₄)}- κ P, κ O}] (**4**), respectively. The weak Pt–O bond in **4** can be easily broken up by stronger donors. Thus, complex **4** was found to react with PPh₃ yielding [Pt(COMe)Cl(PPh₃){PPh₂{*o*-C₆H₄CH(O₂C₂H₄)}- κ P}] (**5**) and [Pt(COMe)Cl(PPh₃)₂] (**6**) as well as with **L1** yielding **3**. Diacetyl-bis(amine)platinum(II) complexes (*cis*-[Pt(COMe)₂(NH₂R)₂]; R = Bn, **2a**; Et, **2b**; Bn = benzyl) react with **L1** under substitution of one amine ligand yielding [Pt(COMe)₂(NH₂R){PPh₂{*o*-C₆H₄CH(O₂C₂H₄)}- κ P}] (R = Bn, **7a**; Et, **7b**). The non protected 2-(diphenylphosphino)benzaldehyde (**L2**) reacts with the platina- β -diketone **1** under oxidative C–H addition followed by reductive elimination of acetaldehyde forming [PtCl{PPh₂(*o*-C₆H₄CO)- κ P, κ C}{PPh₂(*o*-C₆H₄CHO)- κ P}] (**8**). On the other hand, the reactions of diacetyl-bis(amine)platinum(II) complexes **2a/b** and **L2** proceeded under Schiff base formation, thus, yielding complexes bearing hemiaminal-phosphane ligands [Pt(COMe)₂{PPh₂{*o*-C₆H₄CH(OH)(NHR)}- κ P, κ N}] (R = Bn, **9a**; Et, **9b**) and imine-phosphane ligands [Pt(COMe)₂{PPh₂(*o*-C₆H₄CH=NR)- κ P, κ N}] (R = Bn, **10a**; Et, **10b**). The identities of all platinum complexes were unambiguously proved by microanalyses and high resolution mass spectrometric investigations, by NMR (¹H, ¹³C, ³¹P, ¹⁹⁵Pt) and IR spectroscopy as well as by single-crystal X-ray diffraction analyses (**4**, **9a**). The differences in the reactivity of the aldehyde-phosphane **L2** and its acetal protected derivative **L1** are discussed.

DOI: [10.1002/ejic.201300779](https://doi.org/10.1002/ejic.201300779).

Activation of Acetyl Ligands Through Hydrogen Bonds – A New Way to Platinum(II) Complexes Bearing Protonated Iminoacetyl Ligands

Tim Kluge[†], Martin Bette[†], Tobias Ruffer[‡], Clemens Bruhn[§], Christoph Wagner[†], Dieter Ströhl[†], Jürgen Schmidt^{||}, Dirk Steinborn^{†*}

[†] *Institute of Chemistry, Martin Luther University Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes-Straße 2, D-06120 Halle, Germany.*

[‡] *Institute of Chemistry, Chemnitz University of Technology, Straße der Nationen 62, D-09111 Chemnitz, Germany.*

[§] *Institute of Chemistry, University of Kassel, Heinrich-Plett-Straße 40, D-34132 Kassel, Germany.*

^{||} *Department of Bioorganic Chemistry, Leibniz Institute of Plant Biochemistry, Weinberg 3, D-06120 Halle, Germany.*

Abstract. The dinuclear platina- β -diketone $[\text{Pt}_2\{(\text{COMe})_2\text{H}\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (**1**) reacted with 2-pyridyl functionalized monoximes and with dioximes in the presence of NaOMe to yield oxime–diacetyl platinum(II) complexes $[\text{Pt}(\text{COMe})_2(2\text{-pyCR}=\text{NOH})]$ (R = H, **4a**; Me, **4b**; Ph, **4c**) and $[\text{Pt}(\text{COMe})_2(\text{HON}=\text{CR}-\text{CR}=\text{NOH})]$ (R/R = Me/Me, **5a**; Ph/Ph, **5b**; $(\text{CH}_2)_4$, **5c**; NH_2/NH_2 , **5d**), respectively. The strong intramolecular O–H \cdots O hydrogen bonds in these complexes give rise to an activation of the acetyl ligands for Schiff-base type reactions, thus, forming with primary amines iminoacetyl platinum complexes $[\text{Pt}(\text{COMe})(\text{CMe}=\text{NHR}')(2\text{-pyCR}=\text{NO})]$ (R/R' = H/Bn, **6a**; Me/Bn, **6b**; Ph/Bn, **6c**; H/ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$, **6d**; H/ $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, **6e**; Bn = benzyl) and $[\{\text{Pt}(\text{CMe}=\text{NHR}')_2(\text{ON}=\text{CR}-\text{CR}=\text{NO})\}_2]$ (R/R = Me/Me, **7a–d**; Ph/Ph, **8a–d**; $(\text{CH}_2)_4$, **9a**; R' = Bn, **a**; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$, **b**; $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, **c**; CH_2OH , **d**). The intramolecular N–H \cdots O hydrogen bonds in type **6–9** complexes make clear that protonated iminoacetyl ligands (i.e. aminocarbene ligands) and deprotonated oxime ligands are present. These complexes could also be obtained in reactions of $[\text{Pt}(\text{COMe})_2(\text{NH}_2\text{R}')_2]$ (**3**) with pyridyl functionalized monoximes and with dioximes where type **4/5** complexes were found to be intermediates. In solution, the bis(iminoacetyl) complexes **7–9** were found to be present as dimers (as also **8a** in the solid state) with smaller amounts of monomers. The importance of hydrogen bonds for activation of acetyl ligands was further evidenced by synthesis of complexes $[\text{Pt}(\text{COMe})_2(2\text{-pyCH}=\text{NOMe})]$ (**10**) and $[\text{Pt}(\text{COMe})_2(\text{HON}=\text{CMe}-\text{CMe}=\text{NOMe})]$ (**11**) bearing *O*-methylated oxime ligands and their reactivity toward amines. The hydrogen-bond activated acetyl and iminoacetyl ligands in type **5**, **7**, and **8** complexes were found to undergo in CD_3OD solutions facile

H/D exchange reactions resulting in complexes bearing $C(CD_3)=O/C(CD_3)=NDR'$ ligands. The constitution of all complexes was unambiguously confirmed analytically, spectroscopically and in part by single-crystal X-ray diffraction analyses. Structural and NMR parameters as well as DFT calculations gave evidence for relatively strong intramolecular hydrogen bonds.

DOI: [10.1021/om400812w](https://doi.org/10.1021/om400812w)

Hydrazone–Diacetyl Platinum(II) Complexes: Substituent Effect on Intramolecular N–H···O Hydrogen-Bond Strength

Tim Kluge^a, Eileen Bette^{a,b}, Martin Bette^a, Jürgen Schmidt^b, Dirk Steinborn^{a,*}

^a*Institute of Chemistry – Inorganic Chemistry, Martin Luther University Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes-Straße 2, D-06120 Halle, Germany.*

^b*Department of Bioorganic Chemistry, Leibniz Institute of Plant Biochemistry, Weinberg 3, D-06120 Halle, Germany.*

Abstract. Bis(benzylamine)diacetylplatinum(II) (**3**) reacted with 2-pyridyl-functionalized hydrazones and with diacetyl dihydrazone to yield diacetyl platinum(II) complexes [Pt(COMe)₂(2-pyCR=NNH₂)] (R = H, **4a**; Me, **4b**; Ph, **4c**) and [Pt(COMe)₂(H₂NN=CMe–CMe=NNH₂)] (**5**). These complexes showed weak intramolecular N–H···O hydrogen bonds where the hydrazone and the acetyl ligand act as H donor and H acceptor, respectively. Using hydrazones 2-pyCR=NNHR' substituted with electron-withdrawing groups R' resulted in complexes [Pt(COMe)₂(2-pyCR=NNHR')] (R/R' = H/C₆H₄-*p*-F, **6d**; Me/C₆H₄-*p*-F, **6e**; H/COMe, **7a**; Me/COMe, **7b**; H/COPh, **7c**; Me/COPh, **7d**; H/CO(C₆H₄-*p*-F), **7e**; Me/CO(C₆H₄-*p*-F), **7f**) with stronger intramolecular N–H···O hydrogen bonds. The isolation of the analogous phenylhydrazone complexes (R' = Ph) failed on this way, but reactions of the 1D coordination polymer [{Pt(COMe)₂}]_n (**2**) with phenylhydrazones resulted in the formation of the desired complexes [Pt(COMe)₂(2-pyCR=NNHR')] (R/R' = H/Ph, **6a**; Me/Ph, **6b**; Ph/Ph, **6c**; H/C₆F₅, **6f**). The constitution of all complexes was unambiguously confirmed analytically, spectroscopically and, in part, by single-crystal X-ray diffraction analyses. Structural and NMR parameters gave evidence that the strength of the N–H···O hydrogen bond is increased in the order **5** ≈ **4a–c** < **6a–e** < **6f** ≈ **7a–f**. This goes parallel with an activation of the acetyl ligand, but in no case the reaction with amines resulted in the formation of iminoacetyl platinum(II) complexes as it was found in analogous oxime–diacetyl complexes [Pt(COMe)₂(2-pyCR=NOH)] which have stronger (even than in type **6f/7a–f** complexes) intramolecular O–H···O hydrogen bonds.

DOI: [10.1016/j.jorganchem.2014.03.030](https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2014.03.030)

On the Reactivity of Quinoline-8-carbaldehyde Toward Platina- β -diketone and Acetylamineplatinum(II) Complexes. The Formation of Acylhydroxyalkylplatinum(IV).

Itziar Zumeta^a, Tim Kluge^b, Claudio Mendicute-Fierro^a, Christoph Wagner^b, Lourdes Ibarlucea^a, Tobias Ruffer^c, Virginia San Nacianceno^a, Dirk Steinborn^{b,*}, María A. Garralda^{a,*}.

^a Faculty of Chemistry at San Sebastian, University of the Basque Country, UPV/EHU, P^o Manuel Lardizábal, 3, 20018, San Sebastián, Spain.

^b Institute of Chemistry, Martin Luther University Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes-Straße 2, D-06120 Halle, Germany.

^c Institute of Chemistry, Chemnitz University of Technology, Straße der Nationen 62, D-09111 Chemnitz, Germany

The reaction of the platina- β -diketone [Pt₂{(COMe)₂H}₂(μ -Cl)₂] (**1**) with quinoline-8-carbaldehyde (C₉H₆NCHO) in MeOH/H₂O (Pt/C₉H₆NCHO = 1/2) leads to the cleavage of the chloride bridges in **1** with acetaldehyde displacement and to the formation of the acetylacyl(hydroxyalkyl)platinum(IV) complex [Pt(COMe)Cl(C₉H₆NCO- κ N, κ C)(C₉H₆N-CHOH- κ N, κ C)] (**3**) as a single diastereomer (*OC*-6-46). Water-assisted activation of the OC-H bond of one aldehyde and H transfer to the oxygen atom of the second aldehyde occurs. In the presence of sodium methoxide, dehydrochlorination of the platinum starting material affords the dinuclear [Pt₂(C₉H₆NCO- κ N, κ C)₂(μ -COMe)₂] (**4**) with acetyl bridges in a head-to-tail fashion. Pyridine or tetrahydrofuran fail to cleave the acetyl bridges, which are readily cleaved by triphenylphosphane to afford the mononuclear [Pt(C₉H₆NCO- κ N, κ C)(COMe)(PPh₃)] (**5**) with the two acyl groups in cis positions. The reaction of the diacetylbis(amine)platinum(II) complexes [Pt(COMe)₂(NH₂R)₂] (R = CH₂Ph (**2a**), Et (**2b**)) with quinoline-8-carbaldehyde produced the Schiff base products [Pt(COMe)₂(C₉H₆N-CH=NR- κ N, κ N')] (R = CH₂Ph (**6a**), Et (**6b**)). The complexes have been fully characterized, and X-ray diffraction structures of **3** and **4** are reported.

DOI: [10.1021/om4011774](https://doi.org/10.1021/om4011774)

Danksagung

An meinen sehr verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. D. Steinborn, möchte ich an dieser Stelle ein besonderes Wort des Dankes richten. Er hat durch die Überlassung des sehr interessanten und ergiebigen Themas, dessen freie Gestaltung, die zahlreichen Anregungen und Diskussionen bei der Anfertigung der Publikationen sowie der Arbeit maßgeblich zum Erfolg beigetragen. Darüber hinaus möchte ich mich auch für die Ermöglichung des Forschungsaufenthaltes in Spanien bedanken.

Frau Prof. Dr. M. A. Garralda danke ich für die Einladung zum Forschungsaufenthalt an der University of the Basque Country, San Sebastian.

Bei Herrn Dr. M. Bette bedanke ich mich für die sehr gute Zusammenarbeit im Labor- und Arbeitsalltag, den regen Meinungsaustausch sowie die Anfertigung der vielen Röntgeneinkristallstrukturanalysen.

Besonderer Dank gilt Frau M. Sc. E. Bette und M. Sc. I. Zumeta die im Rahmen Ihrer Masterarbeit bzw. Ihres Forschungsaufenthaltes mit viel Fleiß Teile des hier vorgestellten Themas bearbeitet haben.

Bei dem NMR-Team um Herrn Dr. D. Ströhl bedanke ich mich für die Anfertigung der zahlreichen NMR-Spektren sowie die Möglichkeit diese selbständig aufzunehmen.

Mein Dank gilt ebenfalls den Kristallographen Herr Dr. T. Rüffer, Dr. C Bruhn und Dr. C. Wagner für die mühevoll Suche nach geeigneten Kristallen und die zeitaufwendige Anfertigung der Röntgeneinkristallstrukturanalysen.

Herrn Dr. J. Schmidt danke ich für die Anfertigung der hochauflösenden ESI-MS-Spektren.

Bei der Arbeitsgruppe um Prof. Steinborn möchte ich mich für die generelle Unterstützung, die Diskussionsbereitschaft und das angenehme, lockere Arbeitsklima bedanken. Außerdem danke ich allen Mitgliedern des Institutes, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Meiner Verlobten, Silke, danke ich, dass sie mir den Rücken frei gehalten hat und sich so liebevoll um unseren Sohn Luca gekümmert hat. Meinen Eltern und der gesamten Familie danke ich für die grenzenlose Unterstützung und den Rückhalt in meinem Leben. Ohne Sie wäre die Anfertigung dieser Arbeit nicht möglich gewesen.

Lebenslauf

Name	Tim Kluge
Geburtsdatum	12.04.1984
Geburtsort	Halle (Saale)
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	Ledig, ein Kind (2013)
Wohnanschrift	Pfälzer Str. 10, 06108 Halle
10.2009 – 11.2013	Wissenschaftlicher Mitarbeiter (Promotionsstudium) an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg in der Arbeitsgruppe von Prof. D. Steinborn
04.2012 – 06.2012	Forschungsaufenthalt bei Frau Prof. M. A. Garralda in San Sebastian (Spanien), University of the Basque Country UPV/EHU.
10.2004 – 08.2009	Diplomstudium der Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Abschluss: Diplom-Chemiker
08.1995 – 06.2004	Allgemeine Hochschulreife, J. G. Herder Gymnasium Halle

Halle (Saale), 10. Februar 2014

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Diese Arbeit wurde bisher an keiner anderen Universität oder Hochschule vorgelegt.

Halle (Saale), 10. Februar 2014