

N-Dithiocarboxy- α -aminosäure-Komplexe von Nickel, Palladium und Platin(II)¹⁾

Wolfgang Beck*, Michael Girnth, Manuel Castillo*¹⁾ und Horst Zippel

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

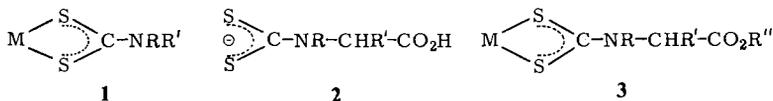
Eingegangen am 24. Juni 1977

Eine Reihe von quadratisch-planaren Dithiocarbamato-Komplexen des Typs $M(\text{CNRCH-R'CO}_2\text{R}'')_2$ ($M = \text{Ni, Pd, Pt}$; $\text{R}'' = \text{H, Et}$) mit verschiedenen α -Aminosäuren als Aminkomponenten wird beschrieben und ¹H-NMR- und IR-spektroskopisch charakterisiert.

N-Dithiocarboxy- α -amino Acid Complexes of Nickel, Palladium, and Platinum(II)¹⁾

A series of square-planar dithiocarbamato complexes $M(\text{CNRCHR'CO}_2\text{R}'')_2$ ($M = \text{Ni, Pd, Pt}$; $\text{R}'' = \text{H, Et}$) with various α -amino acids as amine components is described and characterized by ¹H NMR and IR spectra.

Metallkomplexe von Dithiocarbamaten (1) sind in großer Zahl bekannt²⁾. Mit N-Dithiocarbonsäuren von α -Aminosäuren (2)³⁻⁷⁾, deren Alkali- bzw. Erdalkalisalze in der Veterinärmedizin Verwendung finden^{8,9)}, wurden bisher noch keine Metallkomplexe



*¹⁾ Jetzige Adresse: Departamento Química Inorganica, Facultad de Ciencias, Universidad de Sevilla, Spanien.

¹⁾ 13. Mitteil. über Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden; 12. Mitteil.: P. W. Lednor, W. Beck, H. G. Fick und H. Zippel, Chem. Ber. 111, 615 (1978).

²⁾ Übersichtsartikel: D. Coucouvanis, Prog. Inorg. Chem. 11, 233 (1970); M. M. Delépine und L. Compin, Bull. Soc. Chim. Fr. 27, 469 (1920); M. M. Delépine, ebenda 1958, 5; K. Gleu und R. Schwab, Angew. Chem. 62, 320 (1950); J. Willemsse, J. A. Cras, J. J. Steggerda und C. P. Keijzers, Struct. Bonding (Berlin) 28, 1976.

³⁾ E. Fischer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34, 433 (1901).

⁴⁾ H. Körner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41, 1901 (1908).

⁵⁾ A. L. Levy, J. Chem. Soc. 1950, 404.

⁶⁾ R. Zahradnik und V. Koblre, Coll. Czech. Chem. Commun. 23, 1585 (1958).

⁷⁾ H. Bode, K. J. Tusche und H. F. Wahrhausen, Z. Anal. Chem. 190, 48 (1962).

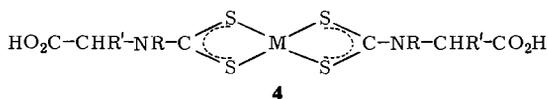
⁸⁾ American Cyanamid Co. (Erf. M. Scalera und J. F. Hosler), US-Pat. 2784223 (5. März 1957) [Chem. Abstr. 51, P 9077c (1957)].

⁹⁾ Dainippon Pharmaceutical Co. (Erf. S. Ose), Japan.-Pat. 6820003 (28. Aug. 1968) [Chem. Abstr. 70, P 88257t (1969)].

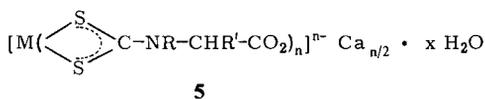
isoliert; solche Komplexe wurden jedoch in Lösung nachgewiesen und als Maskierungsmittel für die Komplexometrie vorgeschlagen^{7, 10-16}.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Reaktionen an koordinierten Aminosäuren¹⁷⁻¹⁹ und über die Modifizierung von optisch aktiven Naturstoffen zum Aufbau neuer Liganden¹ berichten wir im folgenden über Verbindungen des Typs **3** und über Reaktionen am koordinierten Liganden. Die Verbindungen **3** lassen sich als *N*-geschützte α -Aminosäuren auffassen, wobei sich die „Schutzgruppe“ acidolytisch unter Rückgewinnung der α -Aminosäure abspalten lassen sollte.

α -Aminosäuren reagieren im Basischen mit Schwefelkohlenstoff zu *N*-(Dithiocarboxy)-aminosäure-Anionen, die als wasserhaltige Calciumsalze isoliert werden können^{7, 10}. Aus wäßrigen Lösungen solcher Verbindungen aus Glycin, Sarcosin und Prolin lassen sich nach Zugabe von PtCl_4^{2-} , PdCl_4^{2-} - bzw. Ni^{2+} -Salzen und anschließendem Ansäuern die planaren *N*-(Dithiocarboxy)aminosäure-Komplexe **4** ausfällen.

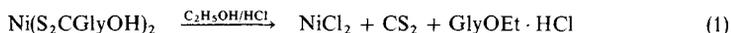


	M	R	R'	
4a	Pt	H	H = Pt (S ₂ CGlyOH) ₂	HGlyOH = Glycin
b	Pd	H	H = Pd(S ₂ CGlyOH) ₂	
c	Ni	H	H = Ni (S ₂ CGlyOH) ₂	
d	Pt	CH ₃	H = Pt (S ₂ CSarOH) ₂	HSarOH = Sarcosin
e	Pd	CH ₃	H = Pd(S ₂ CSarOH) ₂	
f	Ni	CH ₃	H = Ni (S ₂ CSarOH) ₂	
g	Pt	-[CH ₂] ₃ -	= Pt (S ₂ CProOH) ₂	HProOH = Prolin
h	Pd	-[CH ₂] ₃ -	= Pd(S ₂ CProOH) ₂	
i	Ni	-[CH ₂] ₃ -	= Ni (S ₂ CProOH) ₂	

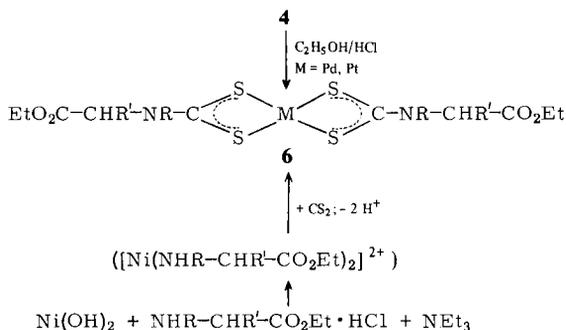


- ¹⁰⁾ A. Musil und K. Irgolic, Z. Anal. Chem. **208**, 352 (1969).
¹¹⁾ W. Haas und P. Winterstein, Mikrochim. Acta **1961**, 787.
¹²⁾ O. Budevski und O. Zakarieva, Izv. Inst. Obsth. Neorg. Khim. Bulg. Akad. Nauk **4**, 15 (1966) [Chem. Abstr. **66**, 119446c (1967)].
¹³⁾ O. Budevski, E. Russeva und T. Sotyrova, Talanta **13**, 277 (1966); **15**, 629 (1968).
¹⁴⁾ F. M. Tulyupa, Yu. J. Usatenko und V. A. Pavlichenko, Khim. Tekhnol. (Kharkov), **18**, 144 (1971) [Chem. Abstr. **76**, 90851z (1972)].
¹⁵⁾ V. M. Byr'ko, L. G. Karalashvili, L. I. Shepel, T. I. Tikhonova und Z. I. Levina, Soobshch. Akad. Nauk Gruz. SSR **70**, 81 (1973) [Chem. Abstr. **81**, B 111953e (1974)].
¹⁶⁾ V. M. Byr'ko, L. G. Karalashvili und N. G. Armeeva, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. **18**, 717 (1975) [Chem. Abstr. **83**, 121731m (1975)].
¹⁷⁾ W. Beck, B. Purucker und E. Strissel, Chem. Ber. **106**, 1781 (1973); B. Purucker und W. Beck, Z. Naturforsch., Teil B **27**, 1140 (1972).
¹⁸⁾ W. Beck und M. Girnth, Chem. Ber. **109**, 965 (1976).
¹⁹⁾ W. Beck, B. Purucker, M. Girnth, H. Schönenberger, H. Seidenberger und G. Ruckdeschel, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 832 (1976).

Unterbleibt das Ansäuern, so fallen beim Eindunsten der Lösung die Salze **5** mit stark wechselndem Wassergehalt aus. Neben Ni^{II}-, Pd^{II}- und Pt^{II}-Verbindungen lassen sich solche Komplexsalze **5** auch mit Fe^{III}, Co^{II}, Cu^{II} und Rh^{III} gewinnen. IR-Spektren und Analysen beweisen das Vorliegen solcher Verbindungen mit $n = 2$ und 3 ; der Wassergehalt ist jedoch kaum reproduzierbar. So wurden z. B. Substanzen der Zusammensetzung $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{CProO})_2]\text{Ca} \cdot 5 - 6\text{H}_2\text{O}$ (**5a**), $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CProO})_2]\text{Ca} \cdot 3 - 5\text{H}_2\text{O}$ (**5b**) und $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CGlyO})_3]_2\text{Ca}_3 \cdot 4 - 6\text{H}_2\text{O}$ (**5c**) isoliert. Mit verdünnten Mineralsäuren läßt sich **5** nur mit $M = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}$ zu **4** protonieren, in den übrigen Fällen tritt – zumindest teilweise – Zersetzung ein. Die Pd- und Pt-Verbindungen **4** lassen sich mit Ethanol in Gegenwart von HCl verestern, wobei die *N*-(Dithiocarboxy)-aminosäureester-Komplexe **6** entstehen. Dagegen zersetzen sich die Nickel-Komplexe unter diesen Bedingungen nach Gl. (1).



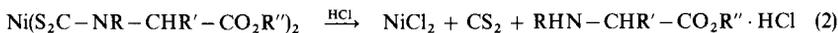
Die gelbgrünen Nickel-Verbindungen **6** sind jedoch durch Umsetzung der aus Nickel(II)-hydroxid, Aminosäureester-hydrochlorid und Triethylamin erhaltenen blauen Lösung mit Schwefelkohlenstoff zugänglich. Offenbar schiebt sich das CS₂ in die Ni – N-Bindung von Nickel(II)- α -aminosäureester-Komplexen ein.



	M	R	R'
6a	Pt	H	H = Pt(S ₂ CGlyOEt) ₂
b	Pd	H	H = Pd(S ₂ CGlyOEt) ₂
c	Ni	H	H = Ni(S ₂ CGlyOEt) ₂
d	Pt	CH ₃	H = Pt(S ₂ CSarOEt) ₂
e	Ni	CH ₃	H = Ni(S ₂ CSarOEt) ₂
f	Pt	-[CH ₂] ₃ -	= Pt(S ₂ CProOEt) ₂
g	Ni	-[CH ₂] ₃ -	= Ni(S ₂ CProOEt) ₂

Versuche zur Peptidsynthese am Komplex, z. B. durch Umsetzung von Pt(S₂CGlyOH)₂ mit GlyOEt unter Verwendung von Dicyclohexylcarbodiimid oder Triphenylphosphin/Tetrachlorkohlenstoff als Kupplungsreagentien, schlugen fehl. Offenbar erfolgt der elektrophile Angriff des Kupplungsreagens nicht am Sauerstoff- sondern am Schwefelatom und führt damit zur Zersetzung des Komplexes.

Die Abspaltung des Liganden und Rückgewinnung des entsprechenden Aminosäurederivats gelingt bei den Nickelverbindungen durch Umsetzung von **4c**, **f**, **i** mit konz. Salzsäure bzw. von **6c**, **e**, **g** mit ethanolischer HCl [Gl. (2)].



Die Pt- und Pd-Komplexe sind unter diesen Bedingungen stabil.

NMR-Spektren

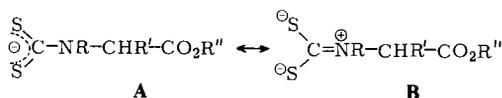
Die ^1H -NMR-Spektren von **6a**–**g** in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ zeigen die erwarteten Signale: Vom Ethylrest der Estergruppe erscheint ein Triplett bei $\delta = 1.20$ – 1.23 sowie ein Quadruplett bei $\delta = 4.17$ – 4.20 (Kopplungskonstante 7 Hz). Die $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppe des Glycins in **6a**–**c** liegt bei der gleichen chemischen Verschiebung wie die Ester- CH_2 -Gruppe und wird vom Proton am benachbarten Stickstoff mit der Kopplungskonstante von ebenfalls 7 Hz zum Dublett aufgespalten, so daß aus Quadruplett und Dublett ein verzerrtes Quadruplett resultiert. Die Deuterierung der N–H-Gruppe durch Zugabe von $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ reduziert das Signal der $\alpha\text{-CH}_2$ -Protonen zu einem Singulett.

Die $\alpha\text{-CH}_2$ - bzw. N– CH_3 -Gruppen des Sarcosins geben Singulett bei $\delta = 4.46$ – 4.48 bzw. 3.18 – 3.22 . Die Signale des Azolidinrings in den Prolin-Komplexen unterliegen einem komplizierten Aufspaltungsschema.

Mit den Nickelkomplexen ist keine paramagnetische Verschiebung des DMSO-Protonen-Signals zu beobachten; dies beweist diamagnetisches Nickel(II) und damit wie bei allen bekannten Nickel(II)-dithiocarbamaten²⁾ planar-quadratische Struktur.

IR-Spektren

Die *N*-(Dithiocarboxy)aminosäure-Liganden lassen sich mit den Resonanzformeln **A** und **B** beschreiben.



Die Lage der C–N-Streckschwingung im IR-Spektrum kann zur Abschätzung des Beitrags von **A** und **B** herangezogen werden. Sie liegt in Dithiocarbamato-Komplexen **1** bei 1480 – 1550 cm^{-1} und damit zwischen der C–N-Einfach- (1250 – 1350 cm^{-1}) und der C=N-Doppelbindung (1640 – 1690 cm^{-1})^{20, 21)}. Der Anteil von **B** wird durch elektronenschiebende Reste R und R' sowie durch Ladungsabzug vom Schwefel durch die Metallkoordination erhöht. Dementsprechend steigt die C–N-Bindungsordnung von den Glycin- (R = H) zu den Sarcosinkomplexen (R = CH_3) an, was sich in einer Verschiebung der $\nu\text{C-N}$ -Bande nach höheren Wellenzahlen zeigt (Tab. 1).

Von den verwendeten Metallen bewirkt Nickel als kleinstes Ion den stärksten Elektronenabzug vom Schwefel und dadurch Stabilisierung von **B**. Andererseits bildet Platin als

²⁰⁾ K. Nakamoto, J. Fujita, R. A. Condrate und Y. Morimoto, J. Chem. Phys. **39**, 423 (1963).

²¹⁾ J. Chatt, L. A. Duncanson und L. M. Venanzi, Nature (London) **177**, 1042 (1956).

weiches Zentralatom starke Bindungen zum Schwefel aus. Damit läßt sich die Abstufung der $\nu\text{C}-\text{N}$ -Schwingung in der Reihe $\text{Pt} > \text{Ni} \geq \text{Pd}$ nach höheren Wellenzahlen erklären.

Der Doppelbindungscharakter der $\text{C}-\text{S}$ - bzw. $\text{C}-\text{N}$ -Bindung sollte sich umgekehrt proportional verändern. Tatsächlich wird bei den verschiedenen Komplexen mit einer Abnahme der $\nu\text{C}-\text{N}$ - eine Zunahme der $\nu\text{C}-\text{S}$ -Frequenz festgestellt. Die Bandenlage der $\nu\text{C}-\text{S}$ -Schwingung zwischen 604 und 670 cm^{-1} entspricht weitgehend einer $\text{C}-\text{S}$ -Einfachbindung und trägt damit dem großen Anteil von **B** an der Gesamtstruktur Rechnung.

Tab. 1. Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Verbindungen **4**, **5** und **6** (fest in KBr)

Nr.	Formel	$\nu\text{C}=\text{O}$	$\nu\text{C}-\text{N}$	$\nu\text{C}-\text{S}$	$\nu\text{M}-\text{S}$
4a	$\text{Pt}(\text{S}_2\text{CGlyOH})_2$	1732 m 1703 s	1501 s	630 m	346 w
4b	$\text{Pd}(\text{S}_2\text{CGlyOH})_2$	1733 m 1704 s	1491 s	631 m	346 m
4c	$\text{Ni}(\text{S}_2\text{CGlyOH})_2$	1735 m 1704 s	1492 s	637 m	390 m
5c	$[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CGlyO})_3]_2\text{Ca}_3$	1580 sb	1505 s		
6a	$\text{Pt}(\text{S}_2\text{CGlyOEt})_2$	1735 sh 1726 s	1522 s	627 m	339 w
6b	$\text{Pd}(\text{S}_2\text{CGlyOEt})_2$	1740 sh 1733 s	1515 s	630 m	367 w
6c	$\text{Ni}(\text{S}_2\text{CGlyOEt})_2$	1736 sh 1726 s	1520 s	632 m	385 m
4d	$\text{Pt}(\text{S}_2\text{CSarOH})_2$	1737 sh 1710 s	1512 s	613 w	346 w
4e	$\text{Pd}(\text{S}_2\text{CSarOH})_2$	1720 sh 1708 s	1500 s	617 m	352 m
4f	$\text{Ni}(\text{S}_2\text{CSarOH})_2$	1718 sh 1708 s	1502 s	619 m	383 m
6d	$\text{Pt}(\text{S}_2\text{CSarOEt})_2$	1743 s	1525 s	604 w	341 m
6e	$\text{Ni}(\text{S}_2\text{CSarOEt})_2$	1741 s	1519 s	607 w	384 m
4g	$\text{Pt}(\text{S}_2\text{CProOH})_2$	1755 sh 1704 s	1491 s	647 w	340 w
4h	$\text{Pd}(\text{S}_2\text{CProOH})_2$	1752 sh 1705 s	1483 s	645 w	335 m
4i	$\text{Ni}(\text{S}_2\text{CProOH})_2$	1750 sh 1703 s	1485 s	645 w	385 m
5a	$[\text{Pt}(\text{S}_2\text{CProO})_2]_2\text{Ca}$	1591 sb	1503 s	664 w	338 m
5b	$[\text{Co}(\text{S}_2\text{CProO})_2]_2\text{Ca}$	1592 sb	1480 s		
6f	$\text{Pt}(\text{S}_2\text{CProOEt})_2$	1736 s	1496 s	666 w	338 m
6g	$\text{Ni}(\text{S}_2\text{CProOEt})_2$	1736 s	1492 s	670 w	386 m

s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter, b = breit.

Die Banden bei $340-390\text{ cm}^{-1}$ (Tab. 1) ordnen wir Schwingungen mit überwiegend ν -Metall-Schwefel-Charakter zu. In diesem Bereich treten auch die Metall-Schwefel-Valenzschwingungen analoger Dithiocarbamat- und Xanthogenat-Komplexe auf²²⁾. Eine breite Bandengruppe bei $2500-3000\text{ cm}^{-1}$ im Spektrum der Verbindungen **4**, die freie $-\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppen tragen, weist auf Wasserstoffbrückenbindungen hin. Die zugehörige $\nu\text{C}=\text{O}$ -Bande liegt bei $1703-1710\text{ cm}^{-1}$, mit einer Schulter bei höheren Wellenzahlen. Wie zu erwarten, findet sich die Ester- $\nu\text{C}=\text{O}$ gegenüber **4** in **6** bei höheren (1726 bis 1743 cm^{-1}) sowie die Carboxylat- νCO in den anionischen Komplexen **5** bzw. den Calciumsalzen von **2** bei niedrigeren (1592 bzw. 1580 cm^{-1}) Wellenzahlen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die Förderung unserer Arbeiten.

²²⁾ D. A. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, E. Arnold Ltd., London 1967.

Experimenteller Teil

$M(S_2CNRCHR'CO_2H)_2$ ($M = Ni, Pd, Pt$) (**4**): 10 mmol des Metallsalzes ($K_2PtCl_4, Na_2PdCl_4, NiCl_2 \cdot 6H_2O$) werden in 1 *N* HCl gelöst und tropfenweise mit einer wäßrigen Lösung von 20 mmol Calciumsalz der *N*-(Dithiocarboxy)aminosäure^{7,10}) versetzt. Der gebildete Niederschlag wird abgesaugt und mit 1 *N* HCl, Wasser und Ether gewaschen.

Die Reinigung kann durch Auflösen in wenig 1 *N* NaOH und vorsichtiger Fällung mit 1 *N* HCl erfolgen. Ausb. 90–95%.

$[M(S_2CNRCHR'CO_2)_n]^{n-} \cdot Ca_{n/2} \cdot xH_2O$ ($M = Cu, Ni, Co, Fe, Rh, Pd, Pt$) (**5**): 10 mmol des Metallsalzes ($CuCl_2 \cdot 2H_2O, NiCl_2 \cdot 6H_2O, CoCl_2 \cdot 2H_2O, FeCl_3 \cdot 6H_2O, RhCl_3 \cdot xH_2O,$

Tab. 2. Analysenwerte der Verbindungen **4** bis **6**

	Summenformel (Molmasse)	Analyse				Zers.-P. (°C)	
		C	H	N	Metall		
4a	$C_6H_8N_2O_4PtS_4$ (495.4)	Ber.	14.56	1.63	5.65	39.38	235–236
		Gef.	14.86	1.78	5.55	38.59	
4b	$C_6H_8N_2O_4PdS_4$ (406.8)	Ber.	17.71	1.98	6.89		220–222
		Gef.	17.00	2.06	6.63		
4c	$C_6H_8N_2NiO_4S_4$ (359.1)	Ber.	20.07	2.24	7.80	16.35	201–203
		Gef.	20.04	2.39	7.79	15.34	
4d	$C_8H_{12}N_2O_4PtS_4$ (524.5)	Ber.	18.32	2.31	5.34		259–260
		Gef.	18.37	2.54	5.37		
4e	$C_8H_{12}N_2O_4PdS_4$ (434.8)	Ber.	22.09	2.78	6.44		237
		Gef.	21.96	2.86	6.47		
4f	$C_8H_{12}N_2NiO_4S_4$ (387.2)	Ber.	24.82	3.12	7.23	13.25	226
		Gef.	25.27	3.15	7.25	11.89	
4g	$C_{12}H_{16}N_2O_4PtS_4$ (575.6)	Ber.	25.04	2.80	4.87		309–312
		Gef.	24.82	2.89	4.79		
4h	$C_{12}H_{16}N_2O_4PdS_4$ (486.9)	Ber.	29.60	3.31	5.75		282
		Gef.	28.92	3.65	5.28		
4i	$C_{12}H_{16}N_2NiO_4S_4$ (441.2)	Ber.	32.81	3.67	6.39		278–279
		Gef.	32.96	3.64	6.36		
5a	$C_{12}H_{14}CaN_2O_4PtS_4 \cdot 6H_2O$ (721.8)	Ber.	19.97	3.63	3.88		
		Gef.	19.96	3.75	3.66		
5b	$C_{12}H_{14}CaCoN_2O_4S_4 \cdot 4H_2O$ (522.6)	Ber.	27.58	4.24	5.36		
		Gef.	28.40	4.52	4.89		
5c	$C_{18}H_{18}Ca_3N_6O_{12}Rh_2S_{12} \cdot 5H_2O$ (1311.3)	Ber.	16.48	2.15	6.41		
		Gef.	16.18	2.35	6.65		
6a	$C_{10}H_{16}N_2O_4PtS_4$ (551.5)	Ber.	21.78	2.92	5.08		202–203
		Gef.	21.46	2.86	5.17		
6b	$C_{10}H_{16}N_2O_4PdS_4$ (462.9)	Ber.	25.94	3.48	6.05		183
		Gef.	25.48	3.72	5.93		
6c	$C_{10}H_{16}N_2NiO_4S_4$ (415.2)	Ber.	24.82	3.12	7.23	14.13	225–227
		Gef.	25.27	3.15	7.25	13.82	
6d	$C_{12}H_{20}N_2O_4PtS_4$ (579.7)	Ber.	24.86	3.48	4.83	33.66	224–225
		Gef.	25.36	3.48	4.87	33.32	
6e	$C_{12}H_{20}N_2NiO_4S_4$ (443.3)	Ber.	32.51	4.55	6.32	13.25	173
		Gef.	32.92	5.00	6.24	11.89	
6f	$C_{16}H_{24}N_2O_4PtS_4$ (631.7)	Ber.	30.42	3.83	4.43		210–211
		Gef.	31.59	4.12	4.17		
6g	$C_{16}H_{24}N_2NiO_4S_4$ (495.3)	Ber.	38.79	4.88	5.66	11.85	185
		Gef.	38.88	4.73	5.46	10.50	

Na_2PdCl_4 , K_2PtCl_4 , K_2PtCl_6) werden in Wasser gelöst und tropfenweise mit einer wäßrigen Lösung von $[\text{S}_2\text{CNRCHR}'\text{CO}_2]\text{Ca}$ versetzt. Beim Eindunsten fallen die Komplexsalze mit unterschiedlichem Wassergehalt aus. Ausb. 70–80%.

$M(\text{S}_2\text{CNRCHR}'\text{CO}_2\text{Et})_2$ ($M = \text{Pd}, \text{Pt}$) (**6a, b, d, f**): **4a, b, d** bzw. **g** wird in absol. Ethanol suspendiert und durch die Suspension für 10 min ein HCl-Strom geleitet, wobei kurzzeitig eine gelbe Lösung entsteht, aus der das Produkt **6** ausfällt, das abfiltriert und mit wenig Ether gewaschen wird. Ist die Reaktion unvollständig, wird die Umsetzung wiederholt unter zusätzlichem 1 stdg. Rückflußkochen nach der HCl-Einleitung. Ausb. ca. 90%.

$\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNRCHR}'\text{CO}_2\text{Et})_2$ (**6c, e, g**): 10 mmol eines Nickelsalzes, z. B. NiCl_2 , werden in Wasser gelöst und mit NaOH versetzt. Der Nickelhydroxid-Niederschlag wird nach Waschen mit Wasser und Ether in absol. Ethanol aufgenommen. Bei Zugabe von 20 mmol Aminosäure-ethylesterhydrochlorid und 10 mmol Triethylamin entsteht eine blaue Lösung eines Nickelaminkomplexes, dessen Färbung beim Zutropfen von CS_2 in Ethanol nach Grün umschlägt. Nach dem Abfiltrieren ungelöster Nickelsalze läßt sich mit Wasser ein grüner oder grüngelber Niederschlag ausfällen, der abfiltriert und mit Wasser und wenig kaltem Ether gewaschen wird. Ausb. 70–80%.

Die Verbindungen **4–6** sind bei Raumtemp. einige Wochen, bei Lichtausschluß praktisch unbegrenzt luftstabil. Die Platin-Komplexe sind gelb bis orange gelb, die Palladiumkomplexe hellgelb bis braungelb und die Nickelkomplexe grüngelb. Die freien Säuren **4** sind gut löslich in alkalischer wäßriger Lösung, DMF und Aceton, wenig löslich in Wasser und Ethanol und unlöslich in saurem Medium und unpolaren Lösungsmitteln. Die Verbindungen **5** lösen sich in neutralem oder basischem wäßrigem Medium. Die Ester **6** sind löslich in Aceton und DMF, wenig löslich in Ethanol und Ether und unlöslich in Wasser.

Abspaltung der Liganden: **4c, f** bzw. **i** wird mit wenig konz. Salzsäure auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand mit absol. Ethanol verrieben, wobei NiCl_2 in Lösung geht und Glycin- (aus **4c**), Sarcosin- (aus **4f**) bzw. Prolin-hydrochlorid (aus **4i**) als farblose Kristalle abfiltriert werden können. Identifikation durch Analyse, Schmelzpunkt und IR. **6c, e** bzw. **g** wird in absol. Ethanol suspendiert und ein HCl-Strom durchgeleitet. Es bildet sich eine blaue Lösung, aus der beim Erkalten farblose Kristalle ausfallen, die abfiltriert und mittels Analyse und IR als Glycin- (aus **6c**), Sarcosin- (aus **6e**) bzw. Prolin-ethylester-hydrochlorid (aus **6g**) identifiziert werden.

[206/77]