

## Reaktionen von Glycinato-Verbindungen von Platin(II), Palladium(II) und Kupfer(II) mit Amidacetalen: Schiffbase-Komplexe<sup>1)</sup>

Eberhard Ambach, Ulrich Nagel und Wolfgang Beck\*

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

Eingegangen am 27. Mai 1982

Eine Reihe von Schiffbase-Komplexen von Platin(II), Palladium(II) und Kupfer(II) 1–4 wird aus Glycinato-Chelatkomplexen und Amidacetalen erhalten. Die Struktur der Verbindungen wird spektroskopisch, die von  $\text{Cl}(n\text{-Bu}_3\text{P})\text{PtO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}=\text{CHNMe}_2$  (**3a**) durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Bei *trans*-Bis(glycinato)platin(II) wird mit DMF auch Reaktion an der  $\alpha$ -Methylengruppe eines Glycinat-Liganden unter Bildung eines Serinderivats als Liganden (**5**) beobachtet, wobei der Bis(Schiffbase)-Komplex **2a** als Zwischenprodukt isoliert werden kann. Amidacetale greifen (Glycinato)platin(II)-Komplexe primär stets an der Aminogruppe an, erst im zweiten Schritt kann die Reaktion an der  $\alpha$ -Methylengruppe des koordinierten Schiffbase-Liganden erfolgen.

### Reactions of Glycinato Compounds of Platinum(II), Palladium(II), and Copper(II) with Amide Acetals: Schiff Base Complexes<sup>1)</sup>

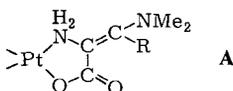
A series of Schiff base complexes of platinum(II), palladium(II), and copper(II) 1–4 has been obtained from glycinato chelate compounds and amide acetals. The structure of the complexes has been determined by their IR and NMR spectra, that of **3a** by an X ray structure analysis. With *trans*-bis(glycinato)platinum(II) also reaction with DMF at the  $\alpha$ -methylene group of a glycinato ligand has been observed to give a serine derivative as ligand (**5**), the Schiff base complex **2a** being isolated as intermediate. The first step of these reactions always is an attack of the amide acetal at the amino group; the coordinated and activated Schiff base ligands may also react at the  $\alpha$ -methylene group.

In Fortführung unserer Arbeiten über Reaktionen an koordinierten Aminosäuren<sup>1,2)</sup> berichten wir im folgenden über Umsetzungen von Glycinato-Komplexen mit Amidacetalen. Es ist lange bekannt, daß die  $\alpha$ -Methylengruppe von Glycinat durch Chelatbindung an ein Metallion aktiviert wird. Aldolkondensationen an der  $\text{CH}_2$ -Gruppe von Kupfer(II)-glycinat wurden erstmals von Akabori et al.<sup>3)</sup> beschrieben. Zunächst wurde für diese Reaktionen ein einfacher, über das Carbanion des koordinierten Glycinats führender Mechanismus angenommen<sup>4,5,\*</sup>). Neuere Arbeiten weisen jedoch darauf hin, daß primär die Aminogruppe des Glycinats angegriffen wird und erst im zweiten Schritt das Carbanion gebildet wird<sup>6–10)</sup>. So konnten bei der Reaktion von Aldehyden mit Kupfer(II)-glycinat Oxazolidin-Komplexe isoliert werden. Bis(glycinato)zink(II) re-

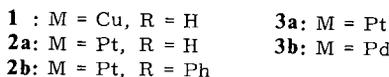
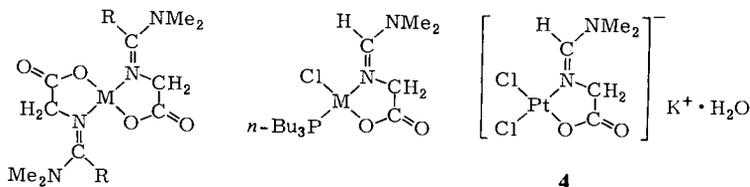
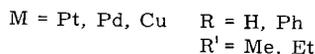
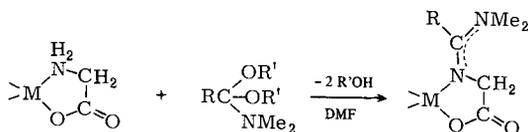
\*) Die in Lit.<sup>5)</sup> beschriebenen Umsetzungen von  $(n\text{-Bu}_3\text{P})\text{Pt}(\text{Cl})(\text{glycinat})$  mit Aldehyden und Alkylierungsmitteln konnten wir unter den angegebenen Bedingungen nicht mehr reproduzieren.

agiert mit Formaldehyd in Abwesenheit von Base ausschließlich an der Aminogruppe<sup>11)</sup>. Die Umsetzung von  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{glycinat})]^{2+}$  mit Formaldehyd liefert dagegen neben einem Makrocyclus den entsprechenden  $\alpha$ -(Hydroxymethyl)serinato-Komplex<sup>12)</sup>; die Aminogruppe bleibt hier ebenso wie bei der *Vilsmeier-Haack*-Reaktion von  $[\text{Co}(\text{tren}(\text{glycinat}))]^{2+}$ , die zu einem Dehydroaminosäure-Liganden führt<sup>13)</sup>, offenbar unbeteiligt.

Da die Reaktivität der Glycinato-Komplexe stark vom Metallion und vom Elektrophil abhängt, erschien es sinnvoll, das Verhalten von Platin(II)-, Palladium(II)- und Kupfer(II)-Komplexen gegenüber Amidacetalen zu untersuchen. Aminosäurekomplexe von Platin sind aufgrund der Stabilität der Pt-N-Bindung besonders für Reaktionen am Aminosäure-Liganden geeignet. Amidacetale besitzen gegenüber Aldehyden den Vorzug größerer Reaktivität<sup>\*</sup>). Gleichzeitig erübrigt sich die Zugabe von Base, da Amidacetale stets im Gleichgewicht mit Alkoholat-Ionen stehen. Diese Reaktion könnte unter Schutz der Aminogruppe einen einfachen Zugang zu Dehydroaminosäuren A ermöglichen.



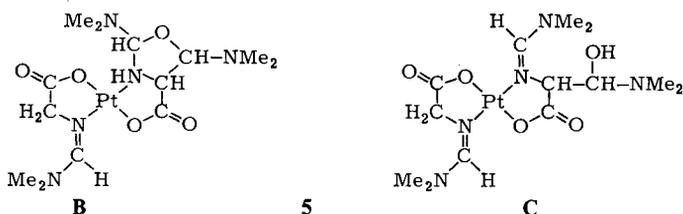
Bei allen untersuchten Komplexen  $\text{M}(\text{glycinat})_2$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Pt}$ ),  $(n\text{-Bu}_3\text{P})\text{ClM}(\text{glycinat})$  ( $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ ) sowie  $\text{K}[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{glycinat})]$  erfolgt der elektrophile Angriff des Amidacetals nicht am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des koordinierten Glycins, sondern am Stickstoffatom. Anstelle von Dehydroaminosäure-Komplexen entstehen die Schiffbase-Komplexe 1–4.



Die Schiffbase-Komplexe 1–3 lösen sich gegenüber den Glycinato-Komplexen wesentlich besser in organischen Solventien. Wohl wegen der Schwerlöslichkeit von *trans*-

<sup>\*</sup>) Schiffbasen aus  $\alpha$ -Aminosäuren und Amidacetalen wurden bereits beschrieben (*J. J. Fitt* und *H. W. Gschwend*, *J. Org. Chem.* **42**, 2639 (1977)).

Bis(glycinato)platin(II) wurden mit dieser Verbindung bisher keine Reaktionen am Chelat-Liganden beschrieben. Durch Einführung von zwei Schiffbase-Gruppen in **2a** wird die Verbindung leichter löslich. Bricht man die Reaktion von Pt(glycinat)<sub>2</sub> mit HC(OMe)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> in DMF nach 9 h ab, so wird der Bis(Schiffbase)-Komplex **2a** als Hauptprodukt erhalten. Nach einer Reaktionszeit von 3 d erhält man dagegen die gelbe Verbindung **5** der Zusammensetzung C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub>Pt. **5** liegt nach der osmometrischen Molmassenbestimmung monomer vor. Bei der gegebenen Zusammensetzung erscheinen zwei Strukturen sinnvoll, wobei offenbar an der α-CH<sub>2</sub>-Gruppe des Glycins mit dem Lösungsmittel DMF eine Aldoladdition erfolgte. Die erste (**B**) enthält, wie bei der Reaktion von Cu(glyO)<sub>2</sub> mit Acetaldehyd gefunden<sup>6)</sup>, einen Oxazolidinring. Bei der Struktur **C** ist der Ring zum Oxazolidin nicht geschlossen.



**5** zeigt im IR-Spektrum keine N-H-, dagegen eine intensive O-H-Bande bei 3440 cm<sup>-1</sup> und ist daher als Komplex mit einem 3-(Dimethylamino)serinato-Liganden zu formulieren. Bemerkenswert erscheint, daß nur die α-Methylengruppe eines Glycinat-Liganden angegriffen wird.

*IR-Spektren* (Tab. 1): In den IR-Spektren der Schiffbase-Komplexe **1–4** fehlen im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen die breiten Absorptionen der NH-Valenzschwingungen bei 3100 und 3200 cm<sup>-1</sup> sowie der NH-Deformationsschwingung bei 1580 cm<sup>-1</sup>. Die neu auftretende Bande bei 1400 cm<sup>-1</sup> wird der C=N-Bindung zugeordnet. Weitere charakteristische IR-Absorptionen sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tab. 1. IR-Absorptionen [cm<sup>-1</sup>] von **1–5** (fest in KBr)

Verbindung	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{M}-\text{Cl})$
<b>1</b>	1642 ss	1384 s	1335 s	
<b>2a</b>	1640 ss	1392 s	1330 s	
<b>2b</b>	1647 ss	1394 s	1335 s	
<b>3a</b>	1668 ss, 1650 ss	1400 m	1335 s	330 m
<b>3b</b>	1645 ss	1396 m	1335 s	315 w
<b>4</b>	1646 ss		1358 ss	335 m, 315 m
<b>5</b>	1650 ss	1400 s	1330 s	{ 3592 s (OH) { 3440 s (OH) { 3440 ss OH { 1100 ss (C-OH)

*<sup>1</sup>H-NMR-Spektren* (Tab. 2a): Die <sup>1</sup>H-NMR-Signale der Verbindungen werden durch Vergleich mit den Ausgangsverbindungen und mit Literaturangaben<sup>14)</sup> zugeordnet. Die

Signale der  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Protonen in **2a**, **3a** und **4** sind von <sup>195</sup>Pt-Seitenbanden umgeben, ebenso die Signale der Azomethinprotonen. **2a** liegt als Gemisch von *cis*- und *trans*-Isomeren (bezogen auf die Azomethingruppen) vor. Dies läßt sich aus dem Auftreten von zwei scharfen Singulets mit unterschiedlicher Intensität für die Protonen der Dimethylamino-Gruppen schließen.

Wie bei **2a** kann auch bei **5** *cis-trans*-Isomerie an jeder der beiden Schiffbase-Gruppen auftreten. Zusätzlich besitzt **5** zwei Chiralitätszentren, so daß Diastereomere auftreten können. Erwartungsgemäß zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum jeweils mehrere Signale im Bereich der Azomethin-, der  $\alpha$ -Methylen- und der Dimethylamino-Protonen; eine genaue Zuordnung ist jedoch nicht möglich.

**2b** ist in allen gängigen Lösungsmitteln schwerlöslich, **1** liefert mit dem paramagnetischen Kupfer(II)-Ion keine Signale.

Die <sup>31</sup>P-Spektren (Tab. 2b) von **3a** und der Ausgangsverbindung weisen entsprechend der natürlichen Häufigkeit von <sup>195</sup>Pt (33%) ein Singulett und ein Dublett auf.

Tab. 2a. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von **2a**, **3a**, **b**, **4** und von (*n*-Bu<sub>3</sub>P)MCl(glyO) (M = Pd, Pt) ( $\delta$ -Werte mit TMS als internem Standard)

Verbindung	<i>n</i> -Bu <sub>3</sub> P	$\alpha$ -CH <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N = CH	Lösungsmittel
<b>2a</b>		4.40 m	3.11 s; 3.12 s	7.18 m	CDCl <sub>3</sub>
( <i>n</i> -Bu <sub>3</sub> P)PtCl(glyO)	0.98 t; 1.37–1.95 m	3.52 s			CD <sub>3</sub> OD
( <i>n</i> -Bu <sub>3</sub> P)PdCl(glyO)	0.99 t; 1.36–1.98 m	3.49 s			CD <sub>3</sub> OD
<b>3a</b>	0.94 t; 1.34–1.94 m	4.45 s	3.11 s	7.54 d ( <sup>4</sup> J <sub>P-H</sub> = 3.7 Hz)	CDCl <sub>3</sub>
<b>3b</b>	0.95 t; 1.34–1.95 m	4.43 s	3.07 s	7.25 d ( <sup>4</sup> J <sub>P-H</sub> = 3.7 Hz)	CDCl <sub>3</sub>
<b>4</b>		4.80 s	3.26 s	7.37 s	D <sub>2</sub> O <sup>a)</sup>

a)  $\delta$ -Werte, bezogen auf D<sub>2</sub>O.

Tab. 2b. <sup>31</sup>P-NMR-Daten ( $\delta$ -Werte mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als externem Standard)

Verbindung	$\delta_P$ (ppm)	J <sub>195Pt-31P</sub> (Hz)	Lösungsmittel
( <i>n</i> -Bu <sub>3</sub> P)PtCl(glyO)	-3.04	3597	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO
( <i>n</i> -Bu <sub>3</sub> P)PdCl(glyO)	15.33		(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO
<b>3a</b>	-2.62	3493	CDCl <sub>3</sub>
<b>3b</b>	25.07		CDCl <sub>3</sub>

**Röntgenstruktur von 3a** (Tab. 3, 4)\*): Die  $\pi$ -Elektronen der N<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Schiffbase-Gruppe sind über das Strukturelement N<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-N<sub>2</sub> delocalisiert. Beiden C-N-

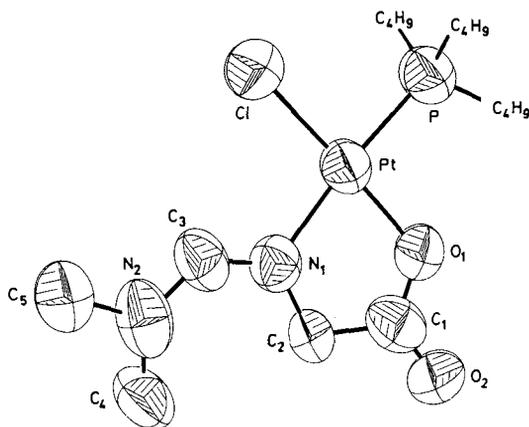
\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50207, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 3. Atomparameter von 3a<sup>a)</sup>

Atom	X/A	Y/B	Z/C	U 11	U 22	U 33	U 23	U 13	U 12
Pt (1)	.89759(4)	.16122(1)	.42728(6)	.1019(4)	.0932(4)	.0828(3)	.0054(2)	.0201(3)	-.0045(3)
P (1)	.8606(4)	.19696(8)	.2409(4)	.140(3)	.108(3)	.101(3)	.013(2)	.019(2)	-.005(2)
Cl (1)	.9356(3)	.19675(8)	.6277(4)	.171(4)	.108(2)	.103(2)	-.005(2)	.016(2)	-.005(2)
N (1)	.9250(7)	.1249(2)	.579(1)	.093(6)	.097(6)	.088(6)	.003(5)	.031(5)	-.004(5)
N (2)	.9963(8)	.1066(3)	.856(1)	.083(7)	.17(1)	.093(7)	.025(7)	.019(6)	.020(7)
O (1)	.8722(7)	.1286(2)	.2623(9)	.138(7)	.098(6)	.082(5)	-.007(4)	.030(5)	-.012(5)
O (2)	.8600(9)	.0800(2)	.220(1)	.20(1)	.091(6)	.122(7)	-.018(5)	.058(7)	-.016(6)
C (1)	.872(1)	.1011(3)	.311(2)	.098(9)	.103(9)	.13(1)	.02(1)	.033(9)	-.005(9)
C (2)	.890(1)	.0969(3)	.494(1)	.13(1)	.088(8)	.074(7)	.012(6)	.037(8)	-.003(9)
C (3)	.9745(9)	.1268(3)	.740(1)	.096(9)	.109(9)	.094(8)	.026(7)	.041(7)	.019(8)
C (4)	1.065(1)	.1159(3)	1.013(1)	.14(1)	.12(1)	.090(8)	.007(8)	.011(8)	.00(1)
C (5)	.956(1)	.0762(3)	.850(2)	.15(1)	.107(9)	.111(1)	.035(7)	.02(1)	-.013(9)
Pt (2)	.41096(4)	.06746(1)	.74406(5)	.0828(3)	.1104(4)	.0843(3)	.0023(2)	.0244(2)	.0028(3)
P (2)	.2952(3)	.0883(1)	.5322(5)	.096(2)	.158(3)	.122(3)	.038(2)	.029(2)	.022(2)
Cl (2)	.2713(3)	.06458(9)	.8739(5)	.101(2)	.178(3)	.127(3)	.012(2)	.49(2)	.12(2)
N (3)	.5236(7)	.0490(2)	.929(1)	.087(6)	.109(6)	.078(5)	.001(4)	.020(5)	.003(5)
N (4)	.5766(8)	.0271(2)	1.196(1)	.133(8)	.098(6)	.085(6)	.002(5)	.024(6)	-.009(6)
O (3)	.5359(7)	.0678(2)	.6349(9)	.090(6)	.145(7)	.084(5)	.005(4)	.039(5)	-.008(5)
O (4)	.7079(7)	.0558(2)	.657(1)	.078(6)	.215(9)	.102(6)	.004(6)	.026(5)	.006(6)
C (21)	.631(1)	.0577(3)	.718(2)	.059(7)	.17(1)	.101(1)	-.018(9)	.008(8)	-.001(8)
C (22)	.6416(9)	.0494(4)	.894(1)	.093(8)	.14(1)	.068(7)	.008(8)	.023(6)	-.012(9)
C (23)	.512(1)	.0376(2)	1.063(1)	.125(9)	.089(8)	.068(7)	.009(6)	.007(7)	-.001(7)
C (24)	.525(1)	.0152(4)	1.325(2)	.15(1)	.13(1)	.08(1)	.008(9)	.03(1)	-.02(1)
C (25)	.698(1)	.0251(4)	1.246(2)	.11(1)	.17(2)	.17(1)	.04(1)	.006(9)	-.02(1)
C (6)	.985(1)	.2182(4)	.234(2)	.160(6)					
C (7)	1.069(1)	.2004(4)	.187(2)	.184(7)					
C (8)	1.186(2)	.2138(5)	.198(3)	.26(1)					
C (9)	1.189(3)	.2337(6)	.091(3)	.35(2)					
C (10)	.766(1)	.2258(3)	.275(2)	.156(5)					
C (11)	.666(7)	.2121(4)	.325(2)	.160(6)					
C (12)	.586(2)	.2364(5)	.349(3)	.24(1)					
C (13)	.496(2)	.2213(5)	.405(3)	.261(9)					
C (14)	.809(1)	.1832(3)	.030(2)	.133(4)					
C (15)	.699(1)	.1698(4)	-.007(2)	.181(6)					
C (16)	.656(3)	.1604(7)	-.239(4)	.30(1)					
C (17)	.693(2)	.1373(6)	-.173(3)	.28(1)					
C (26)	.233(1)	.1219(3)	.579(2)	.181(6)					
C (27)	.309(2)	.1438(4)	.683(2)	.183(6)					
C (28)	.264(2)	.1729(5)	.725(3)	.27(1)					
C (29)	.353(2)	.1937(6)	.827(3)	.32(1)					
C (30)	.356(1)	.0960(3)	.359(2)	.144(5)					
C (31)	.425(2)	.1220(5)	.383(3)	.224(8)					
C (32)	.540(3)	.1178(7)	.253(3)	.28(1)					
C (33)	.460(3)	.1306(9)	.176(5)	.29(3)					
C (34)	.178(1)	.0652(3)	.438(2)	.154(5)					
C (35)	.201(2)	.0379(4)	.365(2)	.195(7)					
C (36)	.099(3)	.0126(9)	.237(5)	.35(2)					
C (37)	.056(4)	.0089(9)	.322(5)	.43(3)					

<sup>a)</sup> Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle. Der anisotrope Temperaturfaktor  $T$  ist definiert durch:  

$$T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)].$$



Struktur von 3a

Tab. 4. Wichtige Abstände und Winkel in 3a<sup>a)</sup>

Bindungsabstände in pm		Winkel in Grad	
Pt - P	221,6 (4)	P - Pt - Cl	89,4 (1)
Pt - O <sub>1</sub>	200,0 (8)	P - Pt - O <sub>1</sub>	93,5 (2)
Pt - Cl	228,9 (4)	Cl - Pt - N <sub>1</sub>	96,9 (3)
Pt - N <sub>1</sub>	206,1 (9)	N <sub>1</sub> - Pt - O <sub>1</sub>	80,4 (3)
O <sub>1</sub> - C <sub>1</sub>	130 (1)	Pt - O <sub>1</sub> - C <sub>1</sub>	118,5 (8)
O <sub>2</sub> - C <sub>1</sub>	120 (2)	O <sub>1</sub> - C <sub>1</sub> - O <sub>2</sub>	123 (1)
C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub>	152 (2)	O <sub>1</sub> - C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub>	116 (1)
C <sub>2</sub> - N <sub>1</sub>	147 (1)	O <sub>2</sub> - C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub>	121 (1)
N <sub>1</sub> - C <sub>3</sub>	134 (1)	C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub> - N <sub>1</sub>	110 (1)
C <sub>3</sub> - N <sub>2</sub>	131 (2)	Pt - N <sub>1</sub> - C <sub>2</sub>	113,1 (7)
N <sub>2</sub> - C <sub>4</sub>	147 (2)	Pt - N <sub>1</sub> - C <sub>3</sub>	122,8 (8)
N <sub>2</sub> - C <sub>5</sub>	147 (2)	C <sub>2</sub> - N <sub>1</sub> - C <sub>3</sub>	124,2 (9)
		N <sub>1</sub> - C <sub>3</sub> - N <sub>2</sub>	132 (1)
		C <sub>3</sub> - N <sub>2</sub> - C <sub>4</sub>	117 (1)
		C <sub>3</sub> - N <sub>2</sub> - C <sub>5</sub>	129 (1)
		C <sub>4</sub> - N <sub>2</sub> - C <sub>5</sub>	114 (1)

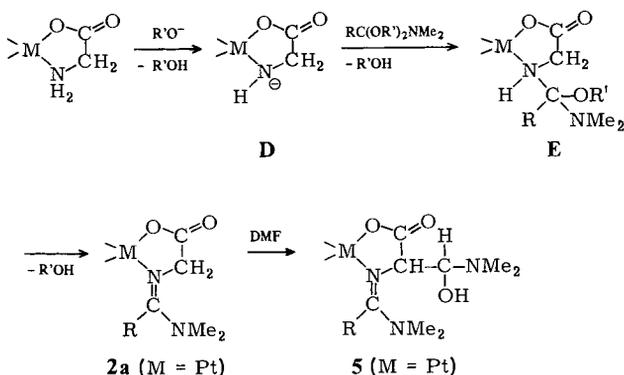
<sup>a)</sup> Die Werte sind aus den beiden kristallographisch unabhängigen Molekülen gemittelt.

Bindungen kommt eine Bindungsordnung von etwa 1,5 zu. Dies folgt aus der Gleichheit der Bindungsabstände N<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> (134 pm) und C<sub>3</sub> - N<sub>2</sub> (131 pm); sie sind gegenüber einer N - C-Einfachbindung (147 pm) deutlich verkürzt. Der Glycinat-Chelatring ist weitgehend planar gebaut. Der größere Abstand der Pt - N<sub>1</sub>- gegenüber der Pt - O<sub>1</sub>-Bindung kann auf den stärkeren *trans*-Einfluß des Phosphan-Liganden zurückgeführt werden. Die übrigen Abstände (Pt - Cl, Pt - P sowie im Glycinat) und Winkel entsprechen der Erwartung.

**Reaktionsmechanismus:** Durch die Koordination an ein Metallatom sollte die NH<sub>2</sub>-Gruppe des Glycins vor elektrophilem Angriff geschützt sein. Für die dennoch erfolgende Reaktion mit dem elektrophilen Kohlenstoffatom des Amidacetals wird nachste-

hender Mechanismus vorgeschlagen (Schema 1): Amidacetale reagieren alkalisch, sie stehen mit Alkoholat-Ionen im Gleichgewicht. Diese Base vermag aus der NH<sub>2</sub>-Gruppe ein Proton zu abstrahieren. Intermediär entsteht das Amid-Anion **D**, welches jetzt dem elektrophilen Angriff des Amidacetals zugänglich ist. Nach Ausbildung einer C–N-Einfachbindung (**E**) wird noch ein Molekül Alkohol abgespalten; es entsteht der Schiffbase-Komplex.

Schema 1



Zu **D** analoge Nickel-Komplexe mit *N*-deprotonierten Glycinat-Liganden konnten in Substanz isoliert werden. Unter drastischen Bedingungen gelang im System Kaliumamid/flüssiges Ammoniak die Darstellung von  $\text{KNi}(\text{NHCH}_2\text{CO}_2)(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)$  und  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{NHCH}_2\text{CO}_2)_2$  aus  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2$ <sup>15)</sup>.

Die Schiffbase-Gruppe bewirkt eine zusätzliche Aktivierung. Erst jetzt ist die  $\alpha$ -Methylengruppe zur Reaktion mit Elektrophilen befähigt. Im alkalischen Medium wird von **2a** ein Proton abstrahiert, das entstandene Carbanion reagiert mit dem Lösungsmittel DMF zu **5**.

Die Glycinato-Chelatkomplexe zeigten mit Orthoestern (z. B.  $\text{HC}(\text{OMe})_3$ ) keine Reaktion. Bei Sarkosinato-Komplexen ist die Aminogruppe vor Kondensation mit Amidacetalen geschützt. Damit steht einzig die  $\alpha$ -Methylengruppe für einen elektrophilen Angriff zur Verfügung. Auch bei Zusatz von Kalium-*tert*-butylat wurde jedoch keine Reaktion mit Amidacetalen beobachtet. Die Verwendung von *N,N*-Dimethylformamid-chlorid als Elektrophil führte zur Zersetzung der Chloro(tri-*n*-butylphosphan)glycinato- und -sarkosinato-Komplexe von Platin(II) und Palladium(II). Als Produkte konnten Di- $\mu$ -chloro-dichlorobis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) und -palladium(II) isoliert werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir herzlich für die Förderung unserer Arbeiten, Herrn Dr. C. Herdeis für wertvolle Diskussionen und Herrn Steimann für wertvolle Mitarbeit bei der Röntgenstrukturanalyse. E. A. ist dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktoranden-Stipendium zu besonderem Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Analysenwerte bzw. Zersetzungspunkte und Ausbeuten sind in Tab. 5 aufgeführt. Es wurde nicht versucht, die Ausbeuten zu optimieren. – Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte: Mel-Temp-Apparat der Firma Laboratory Devices, nicht korrigiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-IR-Doppelstrahlphotometer 325. – NMR-Spektren: Bruker WP 200 und Jeol FX 90 Q.

Tab. 5. Analysendaten von 1–5

Verb.	Farbe	Schmp. [°C] Ausb. [%]	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
				C	H	N	
1	violett	189 (Zers.) 78	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cu (321.8)	Ber.	37.32	5.64	17.41
				Gef.	37.89	5.60	17.48
2a	hellgelb	230 (Zers.) 62	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Pt (453.4)	Ber.	26.49	4.00	12.36
				Gef.	26.12	4.27	12.27
2b	hellgelb	257 (Zers.) 60	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Pt (605.6)	Ber.	43.64	4.33	9.25
				Gef.	43.80	4.58	9.40
3a	hellgelb	109–110 73	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PPt (562.0)	Ber.	36.33	6.46	4.98
				Gef.	36.67	6.80	4.95
3b	gelb	81–82 84	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PPd (473.3)	Ber.	43.14	7.67	5.92
				Gef.	43.74	7.74	5.99
4	orange	175 (Zers.) 68	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> KN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pt (452.3)	Ber.	13.28	2.45	6.19
				Gef.	13.81	2.24	6.23
5	hellgelb	168 (Zers.) 85	C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub> O <sub>5</sub> Pt (526.5)	Ber.	29.66	4.79	13.30 <sup>a)</sup>
				Gef.	29.40	4.96	13.20

<sup>a)</sup> Ber. Pt 37.06 O 15.19 Gef. Pt 37.3 O 15.1

*trans*-Bis[*N*-[(dimethylamino)methylen]glycinato]kupfer(II) (1): 0.75 g (3.5 mmol) Bis(glycinato)kupfer(II)<sup>16)</sup> werden mit 6 ml absol. DMF und 3 ml (17.5 mmol) *N,N*-Dimethylformamid-dimethylacetal (Fa. EGA) versetzt und 3 d bei 60°C gerührt. Der violette Niederschlag wird 2mal mit je 10 ml absol. DMF und 2mal mit je 10 ml absol. Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

*trans*-Bis[*N*-[(dimethylamino)methylen]glycinato]platin(II) (2a): Eine Suspension von 0.2 g (0.6 mmol) *trans*-Bis(glycinato)platin(II)<sup>17)</sup> in 10 ml DMF wird bei Raumtemp. 3 d mit Glaskugeln kräftig gerührt. Danach wird die Suspension auf 75–80°C erhitzt, bei Erreichen dieser Temperatur gibt man 0.4 ml (3.0 mmol) *N,N*-Dimethylformamid-dimethylacetal zu. Nach 9 h wird die Lösung filtriert und i. Vak. zur Trockne eingedampft. Der bräunliche Feststoff wird 4mal mit je 20 ml siedendem Aceton gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

*trans*-Bis[*N*-[(dimethylamino)phenylmethylen]glycinato]platin(II) (2b): 0.5 g (1.5 mmol) *trans*-Bis(glycinato)platin(II)<sup>17)</sup> werden mit 7 ml absol. DMF und 1 ml *N,N*-Dimethylbenzamid-dimethylacetal<sup>18)</sup> versetzt und 7 d auf 80–90°C erhitzt. Die Lösung wird heiß filtriert und über Nacht zum Abkühlen stehengelassen. Der ausgefallene gelbe Feststoff wird mit Aceton gewaschen und aus DMF umkristallisiert.

Chloro[*N*-[(dimethylamino)methylen]glycinato](*tri-n*-butylphosphan)platin(II) (3a): Zu 0.5 g (1.0 mmol) Chloro(glycinato)(*tri-n*-butylphosphan)platin(II)<sup>5)</sup> in 3 ml DMF wird 1 ml (8.0 mmol) *N,N*-Dimethylformamid-dimethylacetal (EGA, 92%) gegeben. Nach 3 d Rühren bei Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch i. Vak. bei 20°C zur Trockne eingedampft. Der Feststoff wird aus Ether umkristallisiert. Die blaßgelben, luftstabilen Nadeln werden mit wenig kaltem Ether gewaschen.

*Chloro* [N-[(dimethylamino)methylen]glycinato](tri-*n*-butylphosphan)palladium(II) (**3b**): 0.5 g (1.2 mmol) Chloro(glycinato)(tri-*n*-butylphosphan)palladium(II)<sup>5</sup> werden in 15 ml DMF gelöst und mit 0.5 ml (4.0 mmol) *N,N*-Dimethylformamid-dimethylacetal versetzt. Nach 24 h wird filtriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne eingedampft. Das zurückbleibende gelbe Öl wird mit 5 ml Pentan versetzt. Anschließend tropft man unter Rühren bis zur beginnenden Kristallisation Ether zu. Nach 15 min wird die flüssige Phase abpipettiert. Das hellgelbe Pulver wird 3mal mit je 5 ml Pentan gewaschen und aus Ether umkristallisiert.

*Kalium-cis-dichloro* [N-[(dimethylamino)methylen]glycinato]platinat(II)-monohydrat (**4**): 0.5 g (1.32 mmol) Kalium-dichloro(glycinato)platinat(II)<sup>14</sup> werden in 6 ml DMF gelöst und mit 1.5 ml (12 mmol) *N,N*-Dimethylformamid-dimethylacetal versetzt. Nach 10 d bei 40 °C fällt man das Reaktionsprodukt durch Zugabe von 40 ml Ether. Der Niederschlag wird abgetrennt und aus wenig Wasser umkristallisiert. Die orangefarbenen Kristalle werden mit Ethanol und Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

*trans*-[3-(Dimethylamino)-*N*-[(dimethylamino)methylen]serinato]{*N*-[(dimethylamino)methylen]glycinato}platin(II) (**5**): 0.5 g (1.5 mmol) *trans*-Bis(glycinato)platin(II)<sup>17</sup> werden in 5 ml absol. DMF suspendiert. Bei 80 °C gibt man innerhalb von 62 h portionsweise 1.2 ml (9.0 mmol) *N,N*-Dimethylformamid-dimethylacetal zu. 10 h nach der letzten Zugabe wird die Reaktionslösung filtriert und i. Vak. zur Trockne eingengt. Der zurückbleibende bräunliche Feststoff wird in 25 ml absol. Aceton gelöst, filtriert und die Lösung mit 150 ml absol. Ether versetzt. Das Reaktionsprodukt fällt als gelber, hygroskopischer Niederschlag aus. Dieser wird abzentrifugiert, 3mal mit je 25 ml absol. Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

*Röntgenstrukturanalyse von 3a*: Kristalle von **3a** wurden durch Umkristallisieren aus Ether erhalten. Ein Bruchstück von 0.5 × 0.2 × 0.2 mm wurde auf einem Syntex-R3-Diffraktometer vermessen;  $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 71.069$  pm, Graphit-Monochromator,  $\omega$ -Scan,  $\Delta\omega = 0.6^\circ$ ,  $1^\circ \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $3.5 \leq 2\Theta \leq 40.75^\circ$ , 4081 Reflexe ( $I \leq 2\sigma(I)$ ). Die Absorption wurde korrigiert ( $\mu = 63.4 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Strukturlösung erfolgte mit dem SHELX-Programmsystem und führte bei  $R_1 = 0.042$  und  $R_w = 0.046$  zu den in Tab. 3 angegebenen Daten;  $R_w = \sum |F_o - F_c|w / \sum F_o \cdot w$ ,  $w = (\sigma^2(F_o) + 0.0003 F_o^2)^{-1}$ . Die Wasserstoffatome wurden in die berechneten Positionen eingesetzt, ihre Atomparameter sind in Tab. 3 weggelassen. Die Restelektronendichte betrug nach der abschließenden Verfeinerung  $<0.6 e \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ .

Kristalldaten: C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PpT, M = 562.0, monoklin P2<sub>1</sub>/c,  $a = 1254.2$  (4),  $b = 4487$  (1),  $c = 846.0$  (1) pm,  $\beta = 104.25$  (2)°,  $V = 4.615 \text{ nm}^3$ ,  $Z = 8$  (2 unabhängige Moleküle),  $d_{\text{ber.}} = 1.62 \text{ g/cm}^3$ ,  $d_{\text{gemessen}} = 1.61$  (2) g/cm<sup>3</sup>.

<sup>1)</sup> XXII. Mitteil. über Komplexe mit biologisch wichtigen Liganden; XXI. Mitteil.: *W. Beck, H. Bissinger, M. Girth-Weller, B. Purucker, G. Thiel, H. Zippel, H. Seidenberger, B. Wappes und H. Schönenberger*, Chem. Ber. **115**, 2256 (1982).

<sup>2)</sup> *B. Purucker und W. Beck*, Chem. Ber. **107**, 3476 (1974); *W. Beck*, in Transition Metal Chemistry, S. 307–335, ed. *A. Müller und E. Diemann*, Verlag Chemie, Weinheim 1981.

<sup>3)</sup> *M. Sato, K. Okawa und S. Akabori*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **30**, 937 (1957).

<sup>4)</sup> *F. Basolo und R. G. Pearson*, Mechanisms of Inorganic Reactions, S. 633, Wiley, New York, N. Y. 1967.

<sup>5)</sup> *W. Beck und M. Girth*, Chem. Ber. **109**, 965 (1976).

<sup>6)</sup> *J. P. Aune, P. Maldonado, G. Larcheres und M. Pierrot*, J. Chem. Soc. D **1970**, 1351.

<sup>7)</sup> *J. R. Brush, R. J. Magee, M. J. O'Connor, S. B. Teo, R. J. Geue und M. R. Snow*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2034 (1973).

<sup>8)</sup> *D. A. Phipps*, Inorg. Chim. Acta **27**, L 103 (1978).

<sup>9)</sup> *S. B. Teo und S. G. Teoh*, Inorg. Chim. Acta **44**, L 269 (1980).

- 10) L. Casella, A. Pasini, R. Ugo und M. Visca, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1655.
- 11) S. B. Teo, S. G. Teoh, J. R. Rogers und M. R. Snow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 141.
- 12) R. J. Geue, M. R. Snow, J. Springborg, A. J. Herlt, A. M. Sargeson und D. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 285.
- 13) W. G. Jackson, A. M. Sargeson, P. A. Tucker und A. D. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 533 (1981).
- 14) L. E. Erickson, J. W. Mc Donald, J. K. Howie und R. P. Clow, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6371 (1968); L. E. Erickson, M. D. Erickson und B. L. Smith, *Inorg. Chem.* **12**, 412 (1973).
- 15) G. W. Watt und J. F. Knifton, *Inorg. Chem.* **6**, 1010 (1967).
- 16) B. W. Delf, R. D. Gillard und P. O'Brien, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1301.
- 17) F. W. Pinkard, E. Sharrat, W. Wardlaw und E. G. Cox, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1012.
- 18) H. Brederbeck, G. Simchen, S. Rebsdatt, W. Kantlehner, P. Horn, R. Wahl, H. Hoffmann und P. Grieshaber, *Chem. Ber.* **101**, 41 (1968).

[166/82]