

Dichloropalladium(II)-Komplexe mit α -Aminosäuren, α -Aminosäureestern, Dipeptiden und Dipeptidestern

Ute Taubald, Ulrich Nagel und Wolfgang Beck *

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

Eingegangen am 18. Mai 1983

Eine Reihe von *trans*-Dichloropalladium(II)-Komplexen Cl_2PdL_2 mit ($\text{L} = \alpha$ -Aminosäure, α -Aminosäureester, Dipeptid, Dipeptidester) sowie *cis*- Cl_2Pd (Histidin) wurde dargestellt und spektroskopisch charakterisiert. Die Röntgenstruktur von *trans*- $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{GlyOEt})_2$ (**3b**) wurde bestimmt.

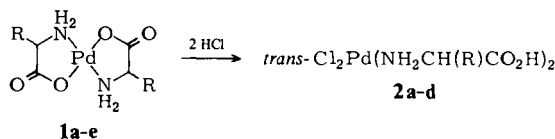
Dichloropalladium(II) Complexes with α -Amino Acids, α -Amino Acid Esters, Dipeptides, and Dipeptide Esters

A series of *trans*-dichloropalladium(II) complexes Cl_2PdL_2 ($\text{L} = \alpha$ -amino acid, α -amino acid ester, dipeptide, dipeptide esters) and *cis*- Cl_2Pd (histidine) has been prepared and spectroscopically characterized. The X-ray structure of *trans*- $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{GlyOEt})_2$ (**3b**) has been determined.

In Fortführung unserer Arbeiten über α -Aminosäure-Platin-Komplexe^{1,2)} berichten wir im folgenden über eine Reihe von Palladium(II)-Verbindungen mit α -Aminosäuren und Dipeptiden. Palladium(II)-Komplexe mit α -Aminosäure-Anionen als Chelatliganden sind schon länger bekannt³⁾. Springer und Curran⁴⁾ berichteten über die Glycinester-Verbindungen $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R})_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$). Vor kurzem wurden Dichloropalladium-Komplexe mit Phenylglycin und Phenylglycinester beschrieben⁵⁾. Einige Palladium-Komplexe zeigten wie entsprechende Platinverbindungen Antitumoraktivität⁶⁾.

Darstellung

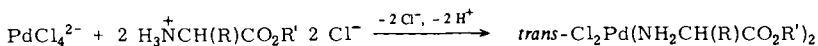
Die Komplexe **2** mit α -Aminosäuren als Liganden werden aus den *trans*-Bis(chelat)-Verbindungen durch Umsetzung mit konz. Salzsäure erhalten. Auf diese Weise wurden von Volshtein und Mitarbb.⁷⁾ die entsprechenden Platin-Komplexe dargestellt.




	R		R
a	H	d	$\text{CH}(\text{R}) \cong \text{Cyclohexyl}$
b	Me	e	$\text{CH}(\text{Me})\text{Et}$
c	CH_2CHMe_2		

Die intensiv gelben Verbindungen **2** sind in Wasser sehr gut löslich. Sie sind als Ausgangsverbindungen für die Dipeptidsynthese am Komplex im Vergleich zu den entsprechenden Platin-Komplexen^{2,8)} zu wenig stabil.

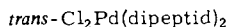
Komplexe **3** mit α -Aminosäureestern als Liganden entstehen in guten Ausbeuten aus $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ und α -Aminosäureester-hydrochloriden in wäßriger Lösung. Es ist hier nicht notwendig, die freien Aminosäureester einzusetzen⁴⁾.



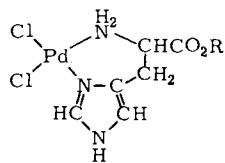
	R	R'		R	R'
3a	H	Me	3d	CH_2CHMe_2	Et
b	H	Et			
c	CH_2Ph	Me	e	$\text{CH}(\text{R}) \triangleq$ 	Et

Versuche, die Dichlorobis(aminosäureester)-Komplexe **3** nach der Methode von Wallin⁹⁾ (für Platin-Verbindungen) aus den entsprechenden Bis(chelat)-Komplexen durch Umsetzung mit HCl-Gas in Ethanol darzustellen, waren in allen Fällen nicht erfolgreich. Einen Oxalato-Komplex $(\text{GlyOEt})_2\text{Pd}(\text{oxalat})$ konnten wir aus $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{oxalat})_2]$ und freiem Glycin-ethylester erhalten.

Entsprechend setzt sich PdCl_4^{2-} mit Dipeptiden bzw. Dipeptidester-hydrochloriden zu Dichlorobis(dipeptid)-Komplexen **4** und **5** um.



	Dipeptid		Dipeptidester
4a	GlyGlyOH	5a	GlyGlyO- <i>n</i> Bu
b	GlyPheOH	b	GlyPheOEt
c	GlyLeuOH	c	PheGlyOEt
d	GlyValOH		
e	GlyAlaOH		
f	PheLeuOH		



6a: R = H
b: R = Me

Die Dipeptide treten hier als einzähnige Liganden auf. Im alkalischen Medium kann die NH-Gruppe der Peptidbindung deprotoniert werden unter Bildung von Komplexen mit Dipeptiden als dreizähnige Liganden¹⁰⁾.

Histidin bzw. Histidinester und PdCl_4^{2-} (im Molverhältnis 1:1) bilden *cis*-Dichloro-Verbindungen **6** mit Histidin als Chelatliganden.

Mit Histidin im Überschuß wurde der Bis(chelat)-Komplex $[\text{Pd}(\text{HisOH})_2]^{2+}$ erhalten^{11,12)}.

Die Verbindungen **3b** – **d**, **6a**, **6b** sowie $(\text{GlyOEt})_2\text{Pd}(\text{oxalat})$ zeigten nach Untersuchungen der Fa. Bristol-Myers, USA, am L 1210 Leukämie- bzw. B 16 Melanom-Tumor von BDF₁-Mäusen (♀) sowie auch am *in vitro*-Modell (MDA-MB 231-Mammatumorzellen) sehr schwache bzw. keine Antitumorwirkung. **3d** hatte bei Einmalgabe eine ungewöhnliche Toxizität, die bei Mehrfachapplikation nicht auftrat.

Spektroskopische Daten

Charakteristische IR-Absorptionen der Komplexe **2**–**6** sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tab. 1. Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1} , in KBr)

	$\nu(\text{NH})$		$\nu(\text{C}=\text{O})$	Amid (I)	Amid (II)	$\delta(\text{NH}_2)$	$\omega(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{PdCl})$
2a	3262 s 3104 w	3204 s 3040 w	1710 s/b	–	–	1570 w	1245 s/b	350 s
2b	3303 s 3203 s	3268 s 3130 s	1730 sh 1700 s/b	–	–	1579 s	1224 s	337 m
2c	3280 sh 3220 s	3238 sh 3140 m	1720 s/b	–	–	1574 m	1220 m	338 m
2d	3260 m 3142 s	3221 m 3116 s	1718 s	–	–	1590 s	1210 s	355 m (340 m)
3a	3270 s 3143 s	3220 s	1740 s	–	–	1570 s	1236 s	347 m 325 m
3b	3270 s 3140 s	3228 s	1740 s	–	–	1580 s	1220 s	338 m 329 sh
3c	3304 m 3202 b	3278 s 3120 s	1741 s	–	–	1565 s	1225 s	330 s
3d	3295 m 3205 sh	3238 m 3130 m	1738 s	–	–	1580 m	1201 s	335 sh 315 sh
3e	3265 w 3136 m	3198 m	1720 s	–	–	1580 m	1210 s	333 w
4a	3360 s 3230 s	3260 s 3158 s	1713/ 1700 s	1624 s	1546 s	–	–	334 s 310 m
4b	3290 m	3220 m	1738 s	1663/ 1635 s	1538 s	–	1210 s	316 w
4c	3380 m 3206 m	3298 m 3148 m	1735/ 1715 s	1650 s	1545/ 1530 s	–	1200 s	342 m (323 w)
4d	3300 s 3140 w	3240 m 3075 sh	1720 s 1707 sh	1663 s	1550 s	–	1200 m	335 m
4e	3310 s 3230 w	3295 s 3200 m	1720 s	1655 s	1550 s	–	1224 s	336 m
4f	3290 s	3220 s	1725 s	1665 s	1555 s	–	1200 m	335 m
5a	3320 s 3260 s	3290 sh	1713 s	1664/ 1650 s	1560 s	–	1215 s	345 m
5b	3308 s	3218 m	1735 s	1660 s	1550 s	–	1205 s	333 m
5c	3110 w							
6a	3400 s 3260 m 3164 m	3383 m 3220 m 3138 m	1750 sh 1740 s	–	–	1580 m	1200 s	332 s 320 s
6b	3270 s 3125 s	3170 b 3050 m	1738 s	–	–	1588 m	1228/ 1219 s	336 m 310 m

Die Verbindungen **2**–**5** zeigen meist nur eine $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ -Bande entsprechend der *trans*-Struktur; jedoch finden sich auch Ausnahmen (**3a**, **3d**, **4a**). Die *cis*-Dichlorohistidin-Komplexe **6** zeigen wie erwartet zwei $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ -Absorptionen. Im Gegensatz zu den *cis*-Dichloroplatin-Verbindungen kann bei den *cis*-Dichloropalladium-Komplexen keine Aufspaltung der $\nu(\text{C}=\text{O})$ - und der $\delta(\text{NH}_2)$ -Banden beobachtet werden, wie schon von *Hartley* berichtet wurde¹³⁾.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten, a) in $[\text{D}_6]$ Aceton als Lösungsmittel und internem Standard; b) in $[\text{D}_6]$ DMSO als Lösungsmittel und internem Standard

3b ^{a)}	CH_3 1.23 t, CH_2CH_3 4.17 q, NH_2CH_2 3.52 s
3c ^{a)}	CH_3 3.62 s, $\text{CH}-\text{CH}_2$ 3.33 t, $\text{CH}-\text{CH}_2$ 2.82 m, C_6H_5 7.31 s, b
3d ^{a)}	CH_3 1.26 t, CH_2CH_3 4.19 q, $\text{NH}_2\text{CH}-\text{CH}_2$ 2.76 m, $\text{NH}_2\text{CH}-\text{CH}_2$ 1.74 m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 1.01 2 Dubletts
4a ^{b)}	CH_2CO 3.58 s, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 3.84 d, $\text{CONH}-\text{CH}_2$ 8.40 t
4b ^{b)}	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ 3.51 s, $\text{NHCH}-\text{CO}_2\text{H}$ 4.44 m, $\text{NH}-\text{CHCO}_2\text{H}$ 8.44 d, CHCH_2Ph 3.00 m, C_6H_5 7.22 s, b
4c ^{b)}	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ 3.57 s, $\text{NHCH}-\text{CO}_2\text{H}$ 4.23 t, $\text{NH}-\text{CHCO}_2\text{H}$ 8.31 d, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 1.54 m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 0.88 d, b
4d ^{b)}	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ 3.62 s, $\text{NHCH}-\text{CO}_2\text{H}$ 4.22 m, $\text{NH}-\text{CHCO}_2\text{H}$ 8.21 d, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 2.06 m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 0.91 d und 0.83 d
4e ^{b)}	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ 3.55 s, $\text{NHCH}-\text{CO}_2\text{H}$ 4.26 t, b, $\text{NH}-\text{CHCO}_2\text{H}$ 8.31, CHCH_3 1.28 d und 1.24 d
4f ^{b)}	NH_2CH 3.11 m, NHCH 4.23 t, $\text{NH}-\text{CH}$ 8.43 d, NH_2CHCH_2 3.11 m, C_6H_5 7.30 s, b, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 1.60 m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 0.92 d und 0.86 d
5a ^{b)}	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ 3.97 m, NHCH_2CO_2 3.44 d, OCH_2 4.06 t, b, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 1.43 m, CH_2CH_3 0.87 t
5b ^{b)}	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ 3.29 s, $\text{NHCH}-\text{CH}_2$ 2.97 t, b, CH_2Ph 2.91 d, C_6H_5 7.23 s, b, CH_2CH_3 1.09 t, OCH_2 4.02 q
5c ^{b)}	$\text{NH}_2\text{CH}-\text{CH}_2$ 3.10 m, CH_2Ph 3.89 d, C_6H_5 7.30 s, b, NHCH_2CO 3.29 s, CH_2CH_3 1.19 t, OCH_2 4.00 q
6a ^{b)}	NH_2CHCH_2 2.96, $\text{NH}_2\text{CH}-\text{CH}_2$ 4.41, = $\text{CHNH}-\text{CH} =$ 4.90, $\text{NHCH} = \text{C}$ 7.12, $\text{NHCH} = \text{N}$ 8.13

Tab. 3. $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten (in $[\text{D}_6]$ DMSO als Lösungsmittel und interner Standard, Protonen-entkoppelt). * Von Lösungsmittelsignal verdeckt

3b	CH_3 13.90, CH_2CH_3 60.55, NH_2CH_2 45.05, CO_2 168.62
3d	CH_3 14.39, CH_2CH_3 62.01, NH_2CH 43.86, $\text{NH}_2\text{CH}-\text{CH}_2$ 56.10, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 25.76, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 22.46 und 23.27, CO_2Et 172.68
4a	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ 168.62, $\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 170.74, NH_2CH_2 46.62, $\text{NH}-\text{CH}_2$ 45.70
4b	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ 168.16, $\text{NHCH}-\text{CO}_2\text{H}$ 172.36, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ 45.62, $\text{NH}-\text{CHCO}_2\text{H}$ 53.61, $\text{NHCH}-\text{CH}_2$ 39.96*, Ph 137.26, 129.65, 129.00, 128.10, 127.40, 126.34
4c	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ 168.16, $\text{NHCH}-\text{CO}_2\text{H}$ 173.50, NH_2CH_2 45.65, $\text{NH}-\text{CHCH}_2$ 50.25, $\text{NHCH}-\text{CH}_2$ 40.04*, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 24.12, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 22.65 und 21.27
4d	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ 168.55, $\text{NHCH}-\text{CO}_2\text{H}$ 172.42, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ 45.65, $\text{NH}-\text{CHCO}_2\text{H}$ 57.19, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 29.78, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 18.91 und 17.78
4e	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ 165.42, $\text{NHCH}-\text{CO}_2\text{H}$ 173.55, NH_2CH_2 56.43, $\text{NH}-\text{CHCH}_3$ 47.44, $\text{NHCH}-\text{CH}_3$ 17.15
4f	$\text{NH}_2\text{CH}-\text{CO}$ 167.97, $\text{NHCH}-\text{CO}_2\text{H}$ 173.55, NH_2CHCH_2 50.42, $\text{NH}-\text{CHCH}_2$ 53.15, $\text{NHCH}-\text{CH}_2$ 39.90*, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 24.06, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 22.71 und 21.27, Ph 134.71, 129.46, 129.21, 128.37, 128.02, 127.02
5a	CH_2CONH 166.42, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Bu}$ 169.30, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ 47.52, $\text{NH}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Bu}$ 39.95*, OCH_2 64.18, OCH_2CH_2 30.05, CH_2CH_3 18.43, CH_2CH_3 13.42
5b	CH_2CONH 168.22, $\text{CH}-\text{CO}_2\text{Et}$ 170.90, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ 45.51, $\text{NH}-\text{CHCO}_2\text{Et}$ 53.16, OCH_2 60.38, OCH_2CH_3 13.74, CHCH_2Ph 39.90*, Ph 136.72, 136.53, 128.92, 126.62, 128.08, 126.42
5c	$\text{CH}-\text{CONH}$ 168.95, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ 170.84, NH_2CHCO 46.90, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ 58.79, OCH_2 60.44, OCH_2CH_3 13.85, $\text{CH}-\text{CH}_2\text{Ph}$ 39.74*, Ph 134.68, 129.35, 129.05, 128.29, 128.21, 126.94
6a	$\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$ 170.92, $\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$ 50.65, $\text{NH}_2\text{CH}-\text{CH}_2$ 28.04, = $\text{N}-\text{C}=\text{CH}$ 131.86, $\text{NH}-\text{CH}=\text{N}$ 136.90, $\text{HNCH}=\text{C}$ 114.31

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (Tab. 2 und 3) sind in allen Fällen im Einklang mit den angegebenen Strukturen. Die Zuordnung der Signale erfolgte in Anlehnung an Literaturdaten^{14,15}. In den ^{13}C -Spektren werden jeweils die Signale aller C-Atome der Liganden gefunden.

Röntgenstruktur von 3b

3b besitzt *trans*-Struktur (Abb. 1). Das Molekül hat eine Punktsymmetrie mit dem Palladiumatom auf dem Inversionszentrum. Wie häufig beobachtet, nehmen die anisotropen thermischen Atomparameter in Richtung der Kettenenden der Glycin-ethyl-ester-Liganden zu (Tab. 4). Die Pd–N- und Pd–Cl-Abstände (Tab. 5) sind denen in $\text{Pd}(\text{Gly})(\text{GlyOH})\text{Cl}^{16}$ (Pd–N 211, 201 pm, Pd–Cl 229 pm) sehr ähnlich. Die Pd–Cl-Abstände stimmen z. B. überein mit denen in *trans*-Dichlorobis(imidazol)palladium(II)¹⁷. Bei den Bindungslängen und -winkeln des Glycinesterliganden sind unter Berücksichtigung der großen thermischen Parameter keine auffälligen Abweichungen von den erwarteten Werten festzustellen.

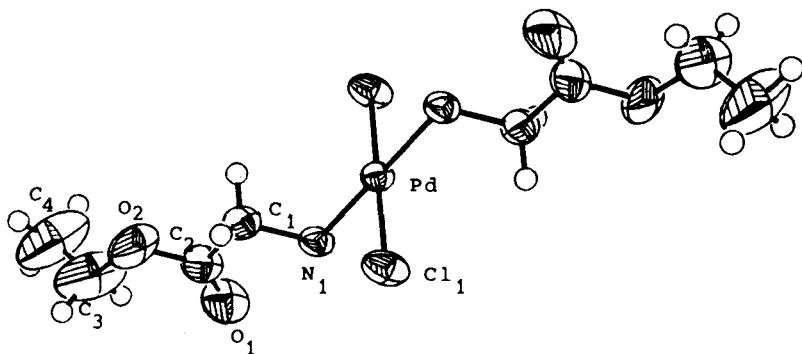


Abb. 1. Molekülstruktur von **3b**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Der *Wilhelm-Sander-Stiftung*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, danken wir herzlich für die Förderung unserer Arbeiten, Herrn Prof. H. *Schönenberger* und Frau Dr. *Beate Wappes* (Universität Regensburg) für die Ausführung von in vitro-Tests, Herrn *M. Steimann* für wertvolle Mitarbeit.

Experimenteller Teil

Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte: Mel-Temp-Apparat der Firma Laboratory Devices. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-IR-Doppelstrahlphotometer 325. – NMR-Spektren: Jeol FX 90 Q.

1) *Bis(chelat)-Komplexe 1*: Die in der Literatur³) angegebene Methode wurde etwas modifiziert.

Beispiel: *Bis(glycinato)palladium(II)* (**1a**): Die Lösung von 1.0 mmol (0.29 g) Na_2PdCl_4 und 10 mmol (0.75 g) Glycin in 5 ml Wasser wird gerührt. Nach etwa 1/2 h tritt ein hellgelber Niederschlag auf, der nach 3 h abgefrittet, mit 5 ml Wasser gewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet wird.

Die Synthese von **1b**–**e** erfolgt analog.

2) Bis(α -aminosäure)dichloropalladium(II)-Komplexe 2

Beispiel: *Dichlorobis(glycin)palladium(II)* (**2a**): Die Lösung von 1.0 mmol (0.25 g) **1a** in 5 ml konz. Salzsäure wird gerührt. Es tritt sofort eine Farbvertiefung nach dunkelgelb ein. Nach 12 h Rühren wird der Niederschlag abgefrittet und zweimal mit je 2 ml kalter 2 N HCl und einmal mit kaltem Wasser gewaschen. Trocknen im Ölpumpenvak.

Die Darstellung von **2b** und **c** erfolgt analog. **2d** und **6a** werden wie die Verbindungen **3** aus Na_2PdCl_4 und der entsprechenden α -Aminosäure erhalten.

3) Bis(α -aminosäureester)dichloropalladium(II)-Komplexe 3

Beispiel: *Dichlorobis(glycin-ethylester)palladium(II)* (**3b**): Aus einer Lösung von 1.0 mmol (0.29 g) Na_2PdCl_4 und 2.0 mmol (0.28 g) Glycin-ethylester-hydrochlorid in 4 ml Wasser fällt nach 1 h ein gelber Niederschlag an, der abgefrittet, zweimal mit einigen ml Wasser, mit 5 ml Ether gewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet wird. Analog erfolgt die Darstellung von **3a**–**e**.

Bei Verbindung **6b** wird Na_2PdCl_4 und Histidin-methylester-dihydrochlorid im Molverhältnis 1:1 eingesetzt.

4) Dichlorobis(dipeptid)palladium(II)-Komplexe 4, 5

Beispiel: *Dichlorobis(glycylglycin-butylester)palladium(II)* (**5a**): Die Lösung von 2.0 mmol (0.59 g) Na_2PdCl_4 und 4.0 mmol (0.75 g) Glycylglycin-butylester in 7 ml Wasser wird gerührt. Nach etwa 1 h beginnt sich ein hellgelber Niederschlag abzuscheiden. Nach 12 h Rühren frittet man ab, wäscht zweimal mit einigen ml Wasser und trocknet im Ölpumpenvak.

Die Synthese von **4a**–**f** und **5b**, **c** erfolgt analog.

5) Bis(glycin-ethylester)(oxalato)palladium(II)

Eine Lösung von 1.0 mmol (0.36 g) Natrium-bis(oxalato)palladium(II) und 2.0 mmol (0.20 ml) freiem Glycin-ethylester in 3 ml Wasser wird 2 h gerührt. Der gelbe Niederschlag wird abgefrittet, zweimal mit je 1 ml Wasser gewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet. Zers. 185 bis 190°C. Ausb. 44%. – IR (KBr): 3263, 3220, 3195 sh, 3135 (vNH); 1745, 1730 sh (vCO-Ester), 1700, 1680 cm^{-1} (vCO-Oxalat).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_8\text{Pd}$ (400.7) Ber. C 29.99 H 4.53 N 7.00 Gef. C 29.77 H 4.36 N 7.14

Röntgenstrukturanalyse von **3b***)

Kristalldaten: $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}$, $M = 383.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, monoklin $P2_1/c$, $a = 942.0(3)$, $b = 1221.1(4)$, $c = 612.8(2) \text{ pm}$, $\beta = 80.77(3)^\circ$, $V = 0.6957(4) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{ber}} = 1.83 \text{ g/cm}^3$, $d_{\text{gef}} = 1.833 \text{ g/cm}^3$.

Ein orangefarbener Kristall von 0.15 mm \times 0.2 mm \times 0.4 mm wurde auf einem Syntex-R3-Diffraktometer vermessen; $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 71.069 \text{ pm}$, Graphitmonochromator, ω -Scan, $\Delta\omega = 0.7^\circ$; $3^\circ \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$, $4^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$, 1533 Reflexe ($I \geq 2\sigma(I)$). Die Absorption wurde korrigiert ($\mu = 17.07 \text{ cm}^{-1}$). Die Strukturlösung erfolgte mit dem SHELX-Programmsystem und führte bei $R_1 = 0.064$ und $R_w = 0.066$ zu den in den Tabellen angegebenen Werten.

$$R_w = \frac{\sum |F_o - F_c| \sqrt{w}}{\sum F_o \sqrt{w}}; w = [\sigma^2(F_o) + 0.0002 F_o^2]^{-1}.$$

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50478, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die Wasserstoffatome wurden in die berechneten Lagen eingesetzt. Die Restelektronendichte war nach der abschließenden Verfeinerung $< 0.8 \cdot 10^{-6} e \cdot \text{pm}^{-3}$.

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) von **3b**

	x/a	y/b	z/c
Pd	0	0	0
Cl(1)	-172(2)	1333(1)	-2595(3)
N(1)	1225(6)	1019(4)	1619(9)
C(1)	2745(8)	744(6)	1150(14)
C(2)	3617(9)	1400(7)	2616(17)
O(1)	3170(7)	2026(5)	3977(10)
O(2)	5018(7)	1131(6)	1950(17)
C(3)	6016(17)	1643(10)	3277(41)
C(4)	6895(17)	1077(11)	3954(25)

Anisotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^4$)^{a)}

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pd	40(1)	32(1)	39(1)	-2(1)	-17(1)	-1(1)
Cl(1)	76(1)	43(1)	55(1)	13(1)	-32(1)	-13(1)
N(1)	46(3)	33(2)	51(3)	2(2)	-22(2)	-4(2)
C(1)	54(4)	42(3)	85(5)	-13(3)	-35(4)	2(3)
C(2)	61(5)	55(4)	116(7)	8(5)	-59(5)	-6(4)
O(1)	89(4)	78(4)	74(4)	-17(3)	-39(3)	-14(3)
O(2)	76(5)	76(4)	270(11)	-47(6)	-109(6)	23(3)
C(3)	152(13)	91(8)	499(32)	-66(13)	-251(19)	24(8)
C(4)	183(14)	138(11)	190(14)	-82(10)	-146(13)	79(10)

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

Tab. 5. Bindungsabstände (Å) in **3b**

Pd-Cl(1)	2.299(2)	Pd-N(1)	2.057(6)
N(1)-C(1)	1.454(9)	C(1)-C(2)	1.536(13)
C(2)-O(1)	1.160(11)	C(2)-O(2)	1.358(11)
O(2)-C(3)	1.477(23)	C(3)-C(4)	1.203(24)

Tab. 6. Bindungswinkel ($^\circ$) in **3b**

Cl(1)-Pd-N(1)	90.7(2)	C(1)-C(2)-O(1)	126.7(8)
N(1)-Pd-Cl(1a)	89.3(2)	C(1)-C(2)-O(2)	106.4(7)
N(1)-Pd-N(1a)	180.0	O(1)-C(2)-O(2)	126.8(9)
Cl(1)-Pd-Cl(1a)	180.0	C(2)-O(2)-C(3)	114.0(10)
Pd-N(1)-C(1)	112.1(4)	O(2)-C(3)-C(4)	118.7(12)
N(1)-C(1)-C(2)	111.5(6)		

Tab. 7. Analysendaten

Verbindung	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	Farbe	Schmp. (°C)	Ausb. (%)
Pd(GlyO) ₂ 1a	C ₄ H ₉ N ₂ O ₄ Pd (254.5)	Ber. 18.88 Gef. 18.88	3.17 3.02	11.01 10.88	hellgelb	170–174	80
Pd(AlaO) ₂ 1b	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₄ Pd (282.6)	Ber. 25.50 Gef. 25.83	4.28 4.68	9.91 9.84	zartgelb	232–238	43
Pd(L-LeuO) ₂ 1c	C ₁₂ H ₂₄ N ₂ O ₄ Pd (366.7)	Ber. 39.30 Gef. 39.84	6.60 7.14	7.64 7.28	hellgelb	203–205	56
Pd(c-LeuO) ₂ 1d	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ Pd (362.7)	Ber. 39.74 Gef. 39.35	5.56 5.73	7.72 7.84	hellgelb	223–227	66
Pd(IleO) ₂ 1e	C ₁₂ H ₂₄ N ₂ O ₄ Pd (366.7)	Ber. 39.30 Gef. 39.08	6.60 6.79	7.64 7.66	hellgelb	242–245	53
PdCl ₂ (GlyOH) ₂ 2a	C ₄ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ₄ Pd (327.4)	Ber. 14.67 Gef. 14.63	3.08 3.28	8.56 8.47	kräftig gelb	188–194	65
PdCl ₂ (AlaOH) ₂ 2b	C ₆ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₄ Pd (353.5)	Ber. 20.39 Gef. 20.54	3.99 3.95	7.93 7.84	kräftig gelb	176–181	28
PdCl ₂ (LeuOH) ₂ 2c	C ₁₂ H ₂₆ Cl ₂ N ₂ O ₄ Pd (439.7)	Ber. 32.78 Gef. 32.09	5.96 6.21	6.37 6.14	gelb	140–145	31
PdCl ₂ (c-LeuOH) ₂ 2d	C ₁₂ H ₂₂ Cl ₂ N ₂ O ₄ Pd (435.6)	Ber. 33.09 Gef. 33.43	5.09 5.14	6.43 6.40	gelb- orange	222–225	30
PdCl ₂ (GlyOMe) ₂ 3a	C ₆ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₄ Pd (355.5)	Ber. 20.27 Gef. 20.57	3.97 4.40	7.88 7.93	gelb	178–180	46
PdCl ₂ (GlyOEt) ₂ 3b	C ₈ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₄ Pd (383.6)	Ber. 25.05 Gef. 25.11	4.73 4.68	7.30 7.36	gelb	169–172	65
PdCl ₂ (PheOMe) ₂ 3c	C ₂₀ H ₂₆ Cl ₂ N ₂ O ₄ Pd (535.7)	Ber. 44.84 Gef. 44.51	4.89 5.05	5.23 5.38	hellgelb	106–108	37
PdCl ₂ (LeuOEt) ₂ 3d	C ₁₆ H ₂₄ Cl ₂ N ₂ O ₄ Pd (495.8)	Ber. 38.76 Gef. 39.09	6.91 6.94	5.65 5.44	zartgelb	75–78	38

Tab. 7 (Fortsetzung)

Verbindung	Summenformel (Molmasse)	Analysen C H N	Farbe	Schmp. (°C)	Ausb. (%)
$\text{PdCl}_2(\text{c-LeuOEt})_2$ 3e	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}$ (491.7)	Ber. 39,08 Gef. 37,79 Ber. 6,15 Gef. 6,17 Ber. 5,70 Gef. 5,31	weißgelb	143 – 147	10
$\text{PdCl}_2(\text{GlyGlyOH})_2$ 4a	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{Pd}$ (441.5)	Ber. 21,76 Gef. 22,27 Ber. 3,65 Gef. 4,26 Ber. 12,69 Gef. 12,34	gelb	206 – 209	98
$\text{PdCl}_2(\text{GlyPheOH})_2$ 4b	$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{Pd}$ (621.8)	Ber. 42,50 Gef. 42,69 Ber. 4,54 Gef. 5,14 Ber. 9,01 Gef. 8,74	gelb	195 – 198	74
$\text{PdCl}_2(\text{GlyLeuOH})_2$ 4c	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{Pd}$ (553.8)	Ber. 34,70 Gef. 34,78 Ber. 5,82 Gef. 6,24 Ber. 10,12 Gef. 10,15	gelb	206 – 209	72
$\text{PdCl}_2(\text{GlyValOH})_2$ 4d	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{Pd}$ (525.7)	Ber. 31,99 Gef. 31,78 Ber. 5,37 Gef. 6,24 Ber. 10,66 Gef. 10,63	gelb	222 – 227	50
$\text{PdCl}_2(\text{GlyAlaOH})_2$ 4e	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{Pd}$ (469.6)	Ber. 25,38 Gef. 23,26 Ber. 4,29 Gef. 4,33 Ber. 10,93 Gef. 10,84	zartgelb	185 – 188	85
$\text{PdCl}_2(\text{PheLeuOH})_2$ 4f	$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{Pd}$ (734.0)	Ber. 49,09 Gef. 48,87 Ber. 6,04 Gef. 6,09 Ber. 7,40 Gef. 7,40	gelb	142 – 150	86
$\text{PdCl}_2(\text{GlyGlyOBu})_2$ 5a	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{Pd}$ (553.8)	Ber. 34,70 Gef. 33,84 Ber. 5,82 Gef. 5,62 Ber. 10,12 Gef. 9,97	gelb	175 – 178	62
$\text{PdCl}_2(\text{GlyPheOEt})_2$ 5b	$\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{Pd}$ (677.9)	Ber. 46,07 Gef. 45,30 Ber. 5,35 Gef. 5,56 Ber. 8,30 Gef. 7,60	gelb	122 – 125	35
$\text{PdCl}_2(\text{PheGlyOEt})_2$ 5c	$\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{Pd}$ (677.9)	Ber. 46,07 Gef. 46,09 Ber. 5,35 Gef. 5,60 Ber. 8,30 Gef. 8,17	gelb	135 – 140	40
$\text{PdCl}_2(\text{HisOH})_2$ 6a	$\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{Pd}$ (331.4)	Ber. 21,74 Gef. 21,82 Ber. 2,34 Gef. 2,93 Ber. 12,68 Gef. 12,51	gelb- orange	200 – 205	98
$\text{PdCl}_2(\text{HisOMe})$ 6b	$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{Pd}$ (346.5)	Ber. 24,27 Gef. 24,26 Ber. 3,20 Gef. 3,39 Ber. 12,13 Gef. 12,09	gelb- orange	270 – 278	98

- 1) XXIX. Mitteil. von W. Beck und Mitarbb. über Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden; XXVIII. Mitteil.: J. Meder, W. Petri und W. Beck, Chem. Ber. 117, 827 (1984).
- 2) 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).
- 3) R. Condrate und K. Nakamoto, J. Chem. Phys. 42, 7, 2590 (1964); J. F. Jackovitz, J. A. Durkin und J. L. Walter, Spectrochim. Acta, Part A 23, 67 (1967); J. F. Jackovitz und J. L. Walter, Spectrochim. Acta 22, 1393 (1966); R. J. Hooper, T. J. Lane und J. L. Walter, Inorg. Chem. 3, 1568 (1964).
- 4) M. P. Springer und C. Curran, Inorg. Chem. 2, 6, 1270 (1963).
- 5) S. Mylonas, A. Valavanidis und V. Vonkonvalidis, Inorg. Chim. Acta 55, 125 (1981).
- 6) D. S. Gill und B. Rosenberg, Abstracts 183rd ACS National Meeting, Las Vegas 1982; G. R. Newkome, F. R. Fronczak, V. K. Gupta, W. E. Puckett, D. C. Pantaleo und H. E. Kiefer, J. Am. Chem. Soc. 104, 1782 (1982).
- 7) L. M. Volshtein, Koord. Khim. 1, 595 (1975) [Chem. Abstr. 83, 107416 (1975)].
- 8) W. Beck, B. Purucker und E. Strissel, Chem. Ber. 106, 1781 (1973).
- 9) G. Wallin, Öfvers. Akad. Stockholm 49, 21 (1892).
- 10) L. E. Nance, A. F. Schreiner und H. G. Frye, Bioinorg. Chem. 3, 135 (1974).
- 11) H. C. Freeman in Inorganic Biochemistry, Vol. 1, S. 121, Edit. G. L. Eichhorn, Elsevier, Amsterdam 1973.
- 12) N. N. Chonova, V. V. Strukov, G. B. Avetikyan und V. N. Chernozhkin, Zh. Neorg. Khim. 25, 1569 (1980); Russ. J. Inorg. Chem. 25, 872 (1980).
- 13) F. R. Hartley, The Chemistry of Platinum and Palladium, Applied Science Publishers Ltd., London 1973.
- 14) L. Erickson, J. McDonald, J. Howie und R. Clow, J. Am. Chem. Soc. 90, 6371 (1968).
- 15) W. Horsley, H. Sternlicht und J. S. Cohen, J. Am. Chem. Soc. 92, 680 (1970).
- 16) I. A. Baidina, N. V. Podberezskaya, S. V. Borisov und E. V. Golubovskaya, Zh. Strukt. Khim. 21, 188 (1980) [Chem. Abstr. 93, 86019t (1980)].
- 17) M. C. Navarro-Ranninger, S. Martinez-Carrera und S. Garcia-Blanco, Acta Crystallogr., Part C 39, 186, 188 (1983).

[182/83]