

Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, XXXV¹⁾

Nickel-, Cobalt-, Palladium- und Platin-Komplexe mit Schiffbasen von α -Aminosäuren; ein Beitrag zum Mechanismus der Akabori-Reaktion

Eberhard Ambach und Wolfgang Beck*

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

Eingegangen am 11. Juli 1984

Verschiedene Schiffbase-Komplexe von Nickel(II), Cobalt(II), Palladium(II), Platin(II) und Platin(IV) **3–6**, **8–10** werden aus Glycinatometall-Komplexen und Amidacetalen dargestellt. (*N,N*-Dimethylbenzylamin-*C*²,*N*)glycinatopalladium(II) (**2a**) setzt sich mit Formaldehyd zum entsprechenden *N*-Methylen-Schiffbase-Komplex **11** um, der mit weiterem Formaldehyd bzw. Acetaldehyd nach reduktiver Eliminierung von Palladium mit H₂/Pd-C Serin bzw. Threonin liefert. Mit der Isolierung von **11** wird bestätigt, daß bei der Akabori-Reaktion Aldehyde primär am *N*-Atom des Glycinato-Liganden angreifen. Aus K₂PtCl₄ bzw. Na₂PdCl₄ und Aminosäuren bzw. Aminosäurederivaten wird durch Template-Reaktion mit Pyruvat eine Reihe von *N*-(1-Carboxyethyliden)-Schiffbase-Chelatkomplexen **13–16** erhalten. Die Verbindungen werden IR- und NMR-spektroskopisch (¹H, ¹³C, ¹⁹⁵Pt) charakterisiert.

Metal Complexes with Biologically Important Ligands, XXXV¹⁾

Nickel, Cobalt, Palladium, and Platinum Complexes with Schiff Bases of α -Amino Acids.

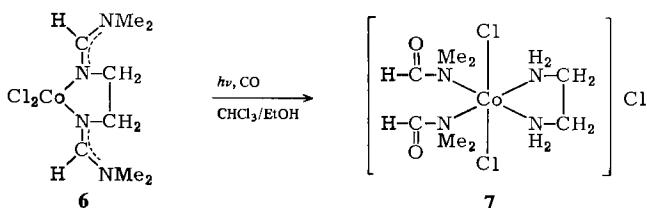
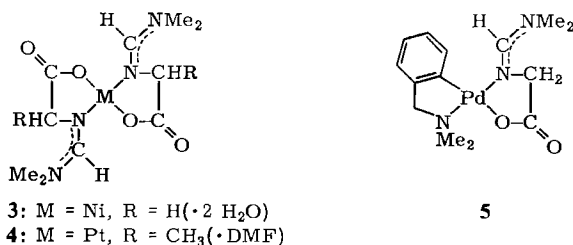
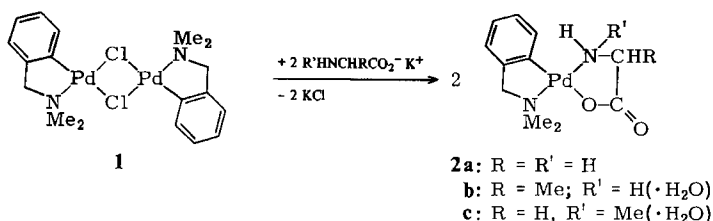
A Contribution to the Mechanism of the Akabori Reaction

Various Schiff base complexes of nickel(II), cobalt(II), palladium(II), platinum(II), and platinum(IV) **3–6**, **8–10** have been prepared from glycinatometal complexes and amide acetals. (*N,N*-Dimethylbenzylamine-*C*²,*N*)glycinatopalladium(II) (**2a**) reacts with formaldehyde to give the corresponding *N*-methylene Schiff base complex **11**. Serine or threonine is formed from **11** and RCHO (R = H, Me) after reductive elimination of palladium using H₂/Pd-C. By isolation of **11** it is confirmed that the Akabori reaction proceeds initially by attack of the aldehyde at the *N*-atom of the glycinato ligand. The template reaction of K₂PtCl₄ or Na₂PdCl₄ and amino acids or amino acid derivatives, respectively, with pyruvate affords a series of *N*-(1-carboxyethylidene) Schiff base complexes **13–16**. The IR and NMR data (¹H, ¹³C, ¹⁹⁵Pt) of the compounds are reported.

In Weiterführung unserer Arbeiten über Reaktionen von Glycinato-Verbindungen mit Amidacetalen²⁾ berichten wir im folgenden über verschiedene Komplexe von Nickel(II), Platin(II), Palladium(II), Cobalt(II) und Platin(IV) mit Schiff-Basen aus α -Aminosäuren und – als Beitrag zum Mechanismus der Akabori-Reaktion³⁾ – über deren Umsetzungen mit Aldehyden.

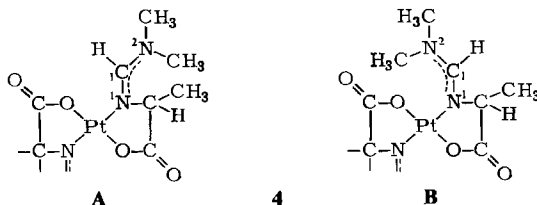
Schiffbase-Komplexe aus Amidacetalen

Neue α -Aminoacidato-Chelatkomplexe **2a–c** mit *o*-metalliertem *N,N*-Dimethylbenzylamin als zweitem Chelat-Liganden sind aus der Cl-verbrückten Verbindung **1**⁴⁾ mit dem Kaliumsalz der α -Aminosäure zugänglich. Komplexe analog **2** mit der Diphenylphosphino-Gruppe anstelle des Aminosubstituenten der α -Aminosäure wurden beschrieben⁵⁾. Die Reaktion der Chelatkomplexe Ni(glycinat)₂, Pt(alaninat)₂ sowie von **2a** mit Dimethylformamid-acetalen führt zu den Schiffbase-Komplexen **3–5**.



Der Nickelkomplex **3** ist nach ¹H-NMR-Messungen paramagnetisch und vermutlich ebenso wie Ni(GlyO)₂(OH)₂⁶⁾ verzerrt oktaedrisch gebaut. Die Pd^{II}- und Pt^{II}-Komplexe besitzen planare Umgebung. Wie für *trans*-Bis{*N*-[(dimethylamino)methylen]glycinato}-platin(II) gefunden²⁾, liegt **4** als Gemisch von *cis*- und *trans*-Isomeren (bezogen auf die Azomethingruppen) vor.

Dies läßt sich durch die ¹H-NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen nachweisen. **4** wurde im Temperaturbereich von -50 bis $+35^\circ\text{C}$ in CD₂Cl₂ vermessen. Die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebungen ist minimal und kann daher vernachlässigt werden. Bei -50°C sind drei Signale für die Dimethylamino-Protonen zu erkennen. Die beiden Peaks bei 3.50 und 2.96 ppm werden dem Isomeren **A**, das Singulett bei 3.04 ppm dem Isomeren **B** zugeordnet. Mit steigender Temperatur werden die zwei Signale für **A** breiter und koaleszieren bei $+30^\circ\text{C}$. Das Singulett für **B** wird gleichzeitig schärfer. Für die anderen Protonen findet man wegen der beiden Isomeren einen doppelten Satz von Signalen (siehe Exp. Teil).



Bei dem Isomeren **A** ist die Rotation um die $C^1 - N^2$ -Achse sterisch gehindert und deshalb bei tiefen Temperaturen eingefroren. Dementsprechend sind für die beiden Methylgruppen an N^2 zwei Signale zu sehen. Oberhalb $30^\circ C$ ist die thermische Energie zur Überwindung der Rotationsbarriere groß genug. Die Rotation um die $C^1 - N^2$ -Bindung wird rasch gegenüber der NMR-Zeitskala, und die beiden Methylsignale fallen zusammen (Koaleszenz). Für die Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger ergibt sich nach Lit.⁷⁾ ein Betrag von 62.4 kJ/mol .

Beim Isomeren **B** kann die Dimethylaminogruppe sterisch ungehindert um die $C^1 - N^2$ -Achse rotieren. Die Rotation ist bei $-50^\circ C$ schon voll angeregt, und die beiden Methylgruppen sind als ein scharfer Peak zu sehen. Im untersuchten Temperaturbereich ist eine Rotation um die $C^1 - N^1$ -Achse nicht zu beobachten. Das Mengenverhältnis der beiden Isomeren **A** und **B** folgt aus den integralen Intensitäten der Signale und beträgt ungefähr 8 : 1. Bei **5** treten im 1H -NMR-Spektrum für die $\alpha\text{-CH}_2$ - und die Benzylprotonen jeweils zwei Dubletts auf. Die Protonen sind offenbar diastereotop, d. h. das Molekül ist nicht völlig planar.

$[(en)_2Co(\text{glycinat})]Cl_2$ reagiert mit Amidacetalen zu dem Bis(Schiffbase)-Komplex **6**. Bei dieser Reaktion wird Co^{III} von überschüssigem Amidacetal zu Co^{II} reduziert. Der Glycinatligand sowie ein Molekül Ethylendiamin werden abgespalten. Formaldehyd gibt mit $[en_2CoGlyO]^{2+}$ einen Komplex mit Hydroxymethyl-serinat und einem Makrocyclus (aus CH_2O und en) als Liganden^{8,9)}. **6** zeigt keine Leitfähigkeit in DMSO. Eine mögliche ionische Struktur $[Co[\text{bis}(\text{Schiffbase})]_2]^{2+} [CoCl_4]^{2-}$ kann somit ausgeschlossen werden. **6** ist auch direkt aus wasserfreiem $CoCl_2$, Ethylendiamin und Dimethylformamid-diethylacetal zugänglich.

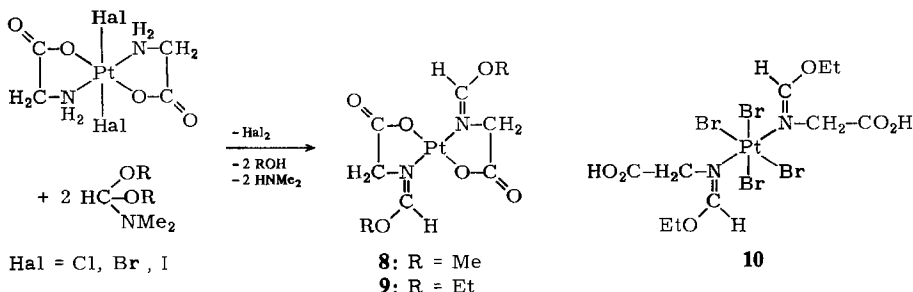
6 besitzt im Gegensatz zu den Aminosäure-Schiffbase-Komplexen keine Carbonylgruppe. Die Banden bei 1635 und 1701 cm^{-1} können daher eindeutig den $C \equiv N$ -Bindungen zugeordnet werden. Die beiden Banden sind möglicherweise den symmetrischen und antisymmetrischen $N \equiv C \equiv N$ -Schwingungen zuzuordnen. Die Aufspaltung könnte aber auch auf eine Kopplung der beiden $C \equiv N$ -Schwingungen über Cobalt hinweg zurückzuführen sein. Die früher diskutierte Bande der Schiffbase-Gruppe bei 1400 cm^{-1} ²⁾ tritt im Spektrum von **6** ebenfalls auf.

Bestrahlt man **6** in Chloroform/Ethanol unter CO -Atmosphäre mit UV-Licht, so erhält man Dichloro(ethylendiamin)bis(dimethylformamid)cobalt(III)-chlorid (**7**) als hellblauen Niederschlag.

Vermutlich wird CO in die $C(\text{Azomethin}) - NMe_2$ -Bindung eingeschoben und die Schiffbase hydrolysiert; daraus abgespaltenes DMF koordiniert an Cobalt. Die Oxidation von Co^{II} zu Co^{III} könnte durch Chlor-Radikale, die bei der Bestrahlung von $CHCl_3$ entstehen, erfolgen.

Im IR-Spektrum von **7** treten die charakteristischen Banden für koordinierte NH_2 -Gruppen bei 3230 und 3170 cm^{-1} auf. Die Carbonylbande (Amid I) bei 1701 cm^{-1} ist im Vergleich zu freiem DMF um 30 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben. Dies deutet auf Koordination von DMF durch das Amidstickstoffatom hin.

Die Umsetzung der Glycinatoplatin(IV)-Komplexe $\text{Hal}_2\text{Pt}(\text{GlyO})_2$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit Amidacetalen führt zu den $[N$ -(Alkoxy-methylen)glycinat]platin(II)-Schiffbase-Komplexen **8** und **9**.



Ebenso wie Co^{III} wird Pt^{IV} von Amidacetalen reduziert. Die Reaktion der Amidacetale mit der Aminogruppe des Glycinatliganden weist jedoch bei Platin(IV)-Verbindungen eine Besonderheit auf. Anstelle einer Dimethylaminomethylengruppe enthält die gebildete Schiffbase eine Alkoxy-methylengruppe.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist vom Halogen abhängig. Sie sinkt in der Reihenfolge $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ stark ab. Mit Iodid fällt das Reaktionsprodukt spontan aus DMF aus, während es mit Chlorid erst nach Tagen und nur in geringer Ausbeute isoliert werden kann. Offenbar verläuft die Reaktion um so rascher, je leichter die reduktive Eliminierung des Halogens erfolgt. Die Bindung zwischen dem weichen Iodid- und dem vergleichsweise harten Pt^{IV} -Ion ist unter den Halogenidliganden die schwächste. Verwendet man für diese Reaktion Amidacetale mit größeren Alkylresten (z. B. $\text{R} = n\text{Bu}$ oder Allyl), so werden wegen der erhöhten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln dunkle Öle erhalten, die sich chromatographisch nicht reinigen lassen. Bis(alaninato)-dibromoplatin(IV) zersetzt sich sofort bei Zugabe von Amidacetalen unter Abscheidung von elementarem Platin.

Die Schiffbase-Gruppen von **4**, **8** und **9** werden von verdünnter Natronlauge rasch unter Bildung der Chelatkomplexe $\text{M}(\text{NH}_2\text{CHRCO}_2)_2$ hydrolysiert. Ein H/D-Austausch an der α -Methylengruppe der Glycinkomponente wird nicht beobachtet. Die bisher besprochenen Schiffbase-Komplexe mit einer Dimethylaminomethylen- oder Alkoxy-methylengruppe sind daher zum Aufbau höherer Aminosäuren aus Glycin wenig geeignet.

4 reagiert mit HCl unter Hydrolyse der Schiffbase-Gruppe und Öffnung des Chelat-rings zum N -koordinierten, offenkettigen Aminosäurekomplex $\text{trans-Cl}_2\text{Pt}(\text{AlaOH})_2$. Führt man die Reaktion in absolutem Ethanol als Lösungsmittel durch, so wird der entsprechende Alanin-ethylester-Komplex $\text{trans-Cl}_2\text{Pt}(\text{AlaOEt})_2$ erhalten. Diese Methode zur Öffnung von Aminosäurechelatrings wurde zum erstenmal von Wallin¹⁰⁾ verwendet.

Bei der Reaktion der Palladiumverbindung **5** mit HCl können die offenkettigen Aminosäure- bzw. Aminosäureesterverbindungen nicht abgefangen werden. Vielmehr endet die Reaktion bei den Ammoniumsalzen der beiden Liganden mit PdCl_4^- als Anion. Benzyl-dimethylammonium-tetrachloropalladat und Glycinium-ethylester-tetrachloropalladat können durch fraktionierte Kristallisation voneinander getrennt werden.

Im Gegensatz zu den Aminomethylen-Schiffbase-Komplexen **4** und **5** werden die Schiffbase-Gruppen der $[N-(\text{Alkoxymethylen})\text{glycinato}]\text{platin(II)}$ -Komplexe **8** und **9** durch wäßrige Halogenwasserstoffsäuren nicht hydrolysiert. **9** reagiert mit HBr in wäßriger Lösung unter Ringöffnung des Glycinato-Chelatliganden. Infolge der Anwesenheit von elementarem Brom erfolgt zusätzlich die oxidative Addition des Halogens. Als Reaktionsprodukt wird *trans*-Tetrabromobis[*N*-(ethoxymethylen)glycin]platin(IV) (**10**) erhalten. Im Vergleich zu den Schiffbase-Komplexen mit einer Dimethylaminomethylengruppe ist der Doppelbindungscharakter der *N*(Aminosäure)–C(Azomethin)-Bindung bei den Alkoxymethylen-Schiffbase-Komplexen erhöht. Dementsprechend ist in den IR-Spektren (Tab. 1) die Bande der Schiffbase-Gruppe von **8** und **9** zu höheren Wellenzahlen verschoben.

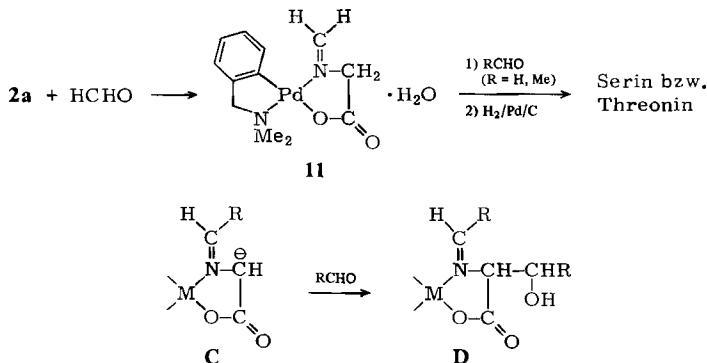
trans-Dichlorobis(glycin)platin(II) reagiert mit Dimethylformamid-dimethylacetal bei Raumtemperatur spontan zu *trans*-Bis(glycinato)platin(II), wobei die mit Amidacetalen im Gleichgewicht befindlichen Alkoholat-Ionen HCl abspalten.

Schiffbase-Komplexe aus Aldehyden; zum Mechanismus der Akabori-Reaktion

Die Akabori-Reaktion³⁾ ist die Aldoladdition von Aldehyden an die CH_2 -Gruppe von Kupfer(II)-glycinat, wobei β -Hydroxy- α -aminosäuren entstehen.

Bereits die bei der Reaktion von Glycinato-Chelatkomplexen mit Amidacetalen isolierten Schiffbase-Verbindungen lassen vermuten, daß Elektrophile primär an der Aminogruppe des Glycinatliganden angreifen. Es ist jedoch nicht sicher, ob das chemische Verhalten der Amidacetale ohne weiteres verallgemeinert und auf Aldehyde bei der Akabori-Reaktion übertragen werden kann. Es wurde daher versucht, Zwischenprodukte der Reaktion von Glycinato-Komplexen mit Aldehyden zu isolieren. Bei der Umsetzung von Cu^{II} -Glycinat mit Acetaldehyd konnte als Zwischenstufe ein Oxazolidin-Komplex nachgewiesen werden¹¹⁾.

Bei der Reaktion von Chloroglycinato(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) mit Acetaldehyd im stark alkalischen Medium konnten wir kein metallhaltiges Reaktionsprodukt isolieren. Nach reduktiver Entfernung des Platins aus dem Komplex mit Wasserstoff und Pd/C wird Threonin mit 93% Ausbeute (bezogen auf den Gesamtaminosäuregehalt) nachgewiesen.



Die Umsetzung von **2** mit Aldehyden in neutraler, wäßriger Lösung führt zu Schiffbase-Komplexen. Bei der Kondensation von Formaldehyd mit **2a** kann der *N*-Methylen-Schiffbase-Komplex **11** in guter Ausbeute isoliert werden.

Bei der Umsetzung von Zn^{II} -, Co^{II} -, Cu^{II} - und Ni^{II} -Bis(glycinat) mit Formaldehyd (pH 4.5) wurden dagegen Bis(3,5-dioxa-1-azacyclohexyl-*N*)acetato-Metallverbindungen erhalten¹². Beim Erhitzen von **11** in Wasser wird die Schiffbase-Gruppe unter Rückbildung von **2a** hydrolysiert. Setzt man **11** mit Formaldehyd oder Acetaldehyd unter milden Bedingungen (pH 9) mit geringem Aldehydüberschuß (3 Äquivv.) um und entfernt nach kurzer Zeit das Palladium reduktiv mit $H_2/Pd/C$, so können in der Mutterlauge Serin bzw. Threonin in guter Ausbeute (69 bzw. 70%, bezogen auf den Gesamtaminosäuregehalt) nachgewiesen werden. Bei der Umsetzung von **11** mit Acetaldehyd wurde nach Aufarbeitung auch Serin (5%) gefunden. Dies wird darauf zurückgeführt, daß ein Teil von **11** unter Bildung von Formaldehyd hydrolysiert. Formaldehyd kann mit **11** zum Serin-Komplex reagieren. Die Kondensation von Co^{III} -, Cu^{II} - und Ni^{II} -Glycinat mit Formaldehyd liefert dagegen überwiegend α -(Hydroxymethyl)serin⁹. Aus den experimentellen Befunden geht hervor, daß bei der Addition von Aldehyden an die α -Methylengruppe des Glycinato-Chelatkomplexes **2a** als Zwischenstufe ein Schiffbase-Komplex durchlaufen wird. In verschiedenen Arbeiten über Umsetzungen von Glycinato-Komplexen mit Aldehyden^{9,11-14,2} wurde ein primärer Angriff des Aldehyds an der Aminogruppe festgestellt.

Durch den – neben der Metall-Koordination – zusätzlichen Elektronenzug der Azomethingruppe wird, wie früher vorgeschlagen^{13,9}, die α -Methylengruppe soweit aktiviert, daß im schwach alkalischen Medium das Carbanion **C** gebildet werden kann. Dieses greift den Aldehyd nucleophil unter Bildung einer neuen C – C-Bindung in **D** an.

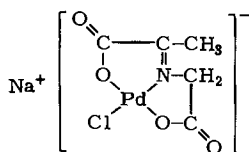
Der Methylen-Schiffbase-Komplex **11** läßt sich mit Methyljodid oder Benzylchlorid auch unter drastischen Bedingungen oder durch Phasentransfer-Katalyse an der CH_2 -Gruppe nicht alkylieren.

Schiffbase-Komplexe mit Pyruvat

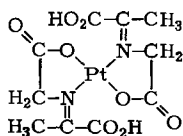
Die Addition von Aldehyden an die acide α -Methylengruppe von *N*-(1-Carboxyethyliden)(glycinato)kupfer(II)¹⁵ unter Bildung von β -Hydroxy- α -aminosäuren ist lange bekannt¹³. Metallhaltige Zwischenstufen dieser Reaktion wurden nicht isoliert. Ebenso besitzt Natrium-chloro[*N*-(1-carboxylatoethyliden)glycinato]palladat(II) (**12**) acide α -Methylenprotonen¹⁶, während sich die α - CH_2 -Gruppe von Bis(*N*-salicylidenglycinester)palladium¹⁷ als nicht reaktiv erwies.

Wegen der größeren kinetischen und thermodynamischen Stabilität sollte der zu **12** analoge Platinkomplex zur Beobachtung von Reaktionen an der α - CH_2 -Gruppe besser geeignet sein. Analog zur Darstellung von **12** wurde K_2PtCl_4 mit Glycin und Natriumpyruvat umgesetzt. Als Reaktionsprodukt erhält man entgegen der Erwartung Bis[*N*-(1-carboxyethyliden)glycinato]platin(II) (**13**). Wegen des großen Raumbedarfs der Schiffbase-Gruppen sind die einander entsprechenden Donoratome der beiden Glycinchelatligenanden vermutlich *trans* zueinander angeordnet.

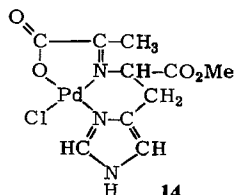
Bei der Umsetzung von Na_2PdCl_4 mit Histidin-methylester-dihydrochlorid und Natriumpyruvat wird der Schiffbase-Komplex **14** erhalten. Versucht man, die zu **14** analoge Platinverbindung darzustellen, so zeigt sich im IR-Spektrum des Reaktionspro-



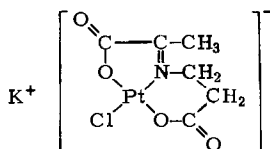
12



13

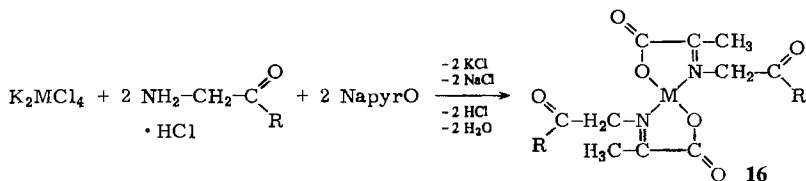


14



15

duktes, daß die Carboxylatfunktion protoniert als freie CO_2H -Gruppe vorliegt. Im Gegensatz zu den Palladiumverbindungen 12 und 14 koordiniert die Carboxylgruppe nicht an Platin. Da sich die Ionenradien von Pd^{II} und Pt^{II} sehr ähnlich sind, muß die geringere Stabilität der $\text{Pt}-\text{O}$ - im Vergleich zur $\text{Pd}-\text{O}$ -Bindung dafür verantwortlich sein. Die $\text{Pt}-\text{O}$ -Bindungsenergie vermag die Ringspannung der beiden kondensierten Fünfringe nicht zu kompensieren. In Metallchelaten ist die Spannung kondensierter Ringe stark von deren Ring-Größe abhängig¹⁵⁾. Bereits die Erweiterung eines Chelatringes um ein Atom reicht aus, um die $\text{Pt}-\text{O}$ -Bindung zu schließen. Die Kombination von kondensierten 5- und 6-Chelatringen ist sterisch günstig¹⁸⁾. Verwendet man β -Alanin anstelle von Glycin, so erhält man Kalium-[*N*-(1-carboxylatoethyliden)- β -alaninato]-chloroplatinat(II) (15) mit zwei koordinierten Carboxylatgruppen.



	M	R		M	R
16a	Pt	OMe	f	Pt	NH ₂
b	Pt	OEt	g	Pt	NHCH ₂ CO ₂ H
c	Pd	OEt	h	Pt	NHCH ₂ CO ₂ Et
d	Pt	OCH ₂ Ph	i	Pd	NHCH ₂ CO ₂ Et
e	Pt	OrBu			

Für die Bildung der Schiffbase-Komplexe 16 aus Tetrachloropalladat- bzw. -platinat(II), Natriumpyruvat und Glyciner, Glycylglyciner oder Glycinamid wird ein typischer Template-Reaktionsmechanismus vorgeschlagen: zunächst koordiniert das Aminosäurederivat über die NH_2 -Gruppe und Pyruvat über ein Carboxylatsauerstoffatom an das Metall. Die reaktiven Gruppen werden dadurch in nächste Nachbarschaft

gebracht. Nachfolgende intramolekulare Kondensation der Pyruvat- α -Carbonylgruppe mit der Aminogruppe führt zum Schiffbase-Komplex. Analoge Kondensationsreaktionen an Aminokomplexen, welche einen α -Ketocarbonsäureliganden oder einen Liganden mit freier Aldehydgruppe enthalten, wurden in der Literatur bereits beschrieben¹⁹⁾.

Bei Aminosäureestern ist die Ester-Carbonylgruppe nicht zur Koordination an Platin oder Palladium befähigt. Schiffbasen aus Glycinestern und Brenztraubensäure koordinieren zweizählig über das Stickstoff- und ein Carboxylatsauerstoffatom. Andere Glycinderivate, z. B. Glycinamid oder Peptide mit *N*-terminalem Glycin, bilden wie die Ester über N(Aminogruppe) und O(Carboxylat) koordinierte Bis(chelat)-Komplexe. Die Amid-Gruppe wird nicht wie bei Cu^{II} -, Co^{III} - und Ni^{II} -Komplexen²⁰⁾ deprotoniert und an das Metall gebunden.

H/D-Austauschexperimente an **13** zeigen, daß die Protonen der Methylgruppe rascher gegen Deuterium ersetzt werden als die α -Methylenprotonen. Bei den Esterverbindungen **16a**, **b**, **d**, **e** werden sowohl die α - CH_2 - als auch die Methylprotonen rasch ausgetauscht. Die Komplexe färben sich bei Zugabe von Base intensiv rot. Dieser Vorgang ist reversibel und beruht wahrscheinlich auf der Bildung eines mesomerie-

Tab. 1. Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) von **12**–**16** (fest in KBr)

Verb.	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\delta(\text{NH})$	Sonstige
12		1673 ss 1632 ss	1620 sh		$\nu(\text{PdCl})$: 321 m
13		1740 ss 1650 ss	1630 sh		
14	3251 ss	1746 ss 1667 ss	1635 sh	1499 m	$\nu(\text{PdCl})$: 332 m
15		1649 ss 1612 ss	verdeckt		$\nu(\text{PtCl})$: 324 m
16a		1746 ss 1676 ss	1645 sh		
16b		1741 ss 1674 sh	1645 sh		
16c		1744 ss 1670 ss	1626 s		
16d		1740 ss 1678 ss	1650 sh		
16e		1735 ss 1680 ss	1650 sh		
16f	3402 ss 3302 ss	1674 ss	1645 sh	1588 m	
16g	3302 ss	1736 s 1668 ss	1640 sh	1562 m	$\nu(\text{OH})$: 3470 s
16h	3302 ss	1739 ss 1680 sh 1660 ss	1635 sh	1556 m	
16i	3210 ss	1741 ss 1687 sh 1670 ss	1630 sh	1514 m	

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten (δ, ppm) der Verbindungen 13–16 mit TMS als internem Standard

Verb.	α-CH _n	CH ₃ (Carboxy-ethyliden)	Sonstige		Lösungs- mittel
13	4.50 s	2.02 s			D ₂ O
14	5.04 t	2.23 s	NH	12.93 (breit)	[D ₆]DMSO
			OCH ₃	3.58 s	
			N=CH	8.01 m	
			C=CH	7.23 m	
15	4.08 m	2.01 s	β-CH ₂	2.78 m	D ₂ O
16a	4.77 s	2.04 s	OCH ₃	3.74 s	[D ₆]DMSO
16b	4.65 s	2.09 s	OCH ₂	4.29 q	CDCl ₃
			CH ₃ (Et)	1.33 t	
16c	4.44 s	2.11 s	OCH ₂	4.20 q	[D ₆]DMSO
			CH ₃ (Et)	1.24 t	
16d	4.69 s	2.04 s	Ph	7.31 m	CDCl ₃
			PhCH ₂	5.25 s	
16e	4.55 s	2.06 s	<i>t</i> Bu	1.51 s	CDCl ₃
16f	4.52 s	1.98 s	NH ₂	7.72 s; 7.39 s	[D ₆]DMSO
16g	4.85 s (<i>N</i> -term.) 3.92 s (<i>C</i> -term.)	2.22 s			D ₂ O
16h	4.61 s (<i>N</i> -term.) 3.90 d (<i>C</i> -term.)	1.99 s	NH	8.72 t	[D ₆]DMSO
			OCH ₂	4.10 q	
			CH ₃ (Et)	1.19 t	

Tab. 3. ¹³C-NMR-Signale (δ, ppm) von 14 und 16 mit dem Lösungsmittel als internem Standard

Verb.	C=O (Pyruvat)	C=O	C=N	CH ₃ (Pyruvat)	α-C	Sonstige	Lösungs- mittel
14	179.0	171.4	166.7	18.4	52.7	CH ₃ (Ester) 59.0 Imidazol 137.5; 130.1; 115.4	[D ₆]DMSO
16c	180.1	170.2	165.7	17.6	54.1	CH ₃ (Et) 13.8 CH ₂ (Et) 61.5	[D ₆]DMSO
16e	176.9	174.6	164.0	17.5	56.7	^t C(Bu) 84.2 CH ₃ (Bu) 27.9	CDCl ₃
16f	176.1	174.3	165.4	17.2	57.2		[D ₆]DMSO
16g	177.9	176.3(CO ₂ R) 160.4(CO ₂ H)	167.0	17.8	58.0 44.0	(<i>N</i> -term.) (<i>C</i> -term.)	D ₂ O ^{a)}
16h	177.0	174.0(CO ₂ R) 169.2(CON)	164.5	17.3	56.9 40.9	(<i>N</i> -term.) CH ₃ - (Et) 13.9 (<i>C</i> -term.) CH ₂ - (Et) 60.5	[D ₆]DMSO

^{a)} Als Standard wurde CD₃OD zugegeben.

stabilisierten Carbanions aus der Methylgruppe. Die Palladiumverbindungen **16c**, **i** zersetzen sich in Gegenwart von Alkali unter Abscheidung von kolloidalem Metall. Ersatz der Methylgruppe durch höhere Alkylgruppen sollte die Aktivität der Pyruvatprotonen gegenüber der der α -Methylenprotonen zurückdrängen. Verwendet man Natrium-3-oxobutyrat anstelle von Natriumpyruvat, so kann ebenso wie bei der Reaktion von K_2PtCl_4 mit Alaninesterhydrochlorid und Natriumpyruvat – wohl aus sterischen Gründen – kein Schiffbase-Komplex erhalten werden.

Um den stärkeren Elektronenzug von Metallen mit höherer Oxidationsstufe zu nützen, wurde versucht, ausgehend von K_2PtCl_6 die zu **16b** analoge Platin(IV)-Verbindung darzustellen. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen wird Platin(IV) zu Platin(II) reduziert, und **16b** fällt als alleiniges Produkt an.

Der Versuch zur Öffnung der Chelatringe in **15**, **16b**, **c** mit wäßriger Salzsäure führt in allen Fällen zu den Glycinium-Salzen von Tetrachloroplatinat(II)- und -palladat(II). Als Besonderheit fällt auf, daß auch die Pt – N-Bindung unter diesen Reaktionsbedingungen gespalten wird.

Als Nebenprodukte bei der Darstellung der Schiffbase-Komplexe **16** fallen die entsprechenden Dichlorobis(aminosäure)-Komplexe $Cl_2M(NH_2CH_2COR)_2$ ($M = Pd, Pt$; $R = z. B. OEt, NHCH_2CO_2H$) an.

Charakteristische IR-Absorptionen der Verbindungen **12** – **16** zeigt Tab. 1. Die jeweils an zweiter Stelle aufgeführten Carbonylabsorptionen werden der Carboxyethyliden-CO-Gruppe zugeordnet.

Da sich die Lage der Carboxyethyliden-CO-Bande von **13** von der von **16** deutlich unterscheidet, nehmen wir für **13** eine Glycinat-Koordination an.

Die Bande der C=N-Doppelbindung wird von den intensiveren Carbonylbanden verdeckt und ist nur als Schulter bei 1640 cm^{-1} zu erkennen. Die 1H - und ^{13}C -NMR-

Tab. 4. ^{195}Pt -NMR-Daten (δ , ppm) von **4**, **8**, **9**, **15**, **16** und einiger Vergleichsverbindungen^{a)} (bezogen auf Pt = 19.175228 MHz)

Verbindung	^{195}Pt	Lösungsmittel
4	3238	$[D_6]DMSO$
$(nBu_3P(Cl)Pt(GlyO))^{27)}$	1054 d [$^1J(Pt-P) = 3613\text{ Hz}$]	$[D_6]DMSO$
$(nBu_3P)(Cl)PtO_2CCH_2N=CHNMe_2^{2)}$ (95% ^{15}N)	1352 [$^1J(Pt-P) = 3498\text{ Hz}$; $^1J(Pt-^{15}N) = 223.4\text{ Hz}$]	$CDCl_3$
$K[Cl_2Pt(GlyO)]^{28)}$	2919 s ^{b)}	D_2O
$K[Cl_2PtO_2CCH_2N=CHNMe_2]^{2)}$	3028 s	D_2O
8	2967	D_2O
9	2983	$CDCl_3$
15	3374	D_2O
16b	2641	$[D_6]DMSO$
16e	2647	$CDCl_3$
16f	2628	$[D_6]DMSO$
16g	2634	D_2O
16h	2606	$[D_6]DMSO$

a) Jeol FX 90. – b) Diese Arbeit $\delta\ ^{195}Pt = 2939$.

Spektren (Tab. 2 und 3) sind in Einklang mit den angegebenen Strukturen. Die Signale wurden durch Vergleich mit Literaturdaten zugeordnet²¹). In den ¹H-NMR-Spektren von **13**, **15**, **16a**, **b**, **d** – **h** sind die Signale der CH₃(Carboxyethyliden)- und der α-Methylen-gruppe von ¹⁹⁵Pt-Satelliten umgeben. Die Kopplungskonstanten ⁴J(¹H-¹⁹⁵Pt) betragen 11 Hz und ³J(¹H-¹⁹⁵Pt) 33 Hz.

¹⁹⁵Pt-NMR-Spektren

Von **4**, **8**, **9**, **15**, **16b**, **e** – **h** sowie von einigen Vergleichsverbindungen wurden auch die ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektren²²) aufgenommen (Tab. 4). Die chemische Verschiebung ist stark von der Art der Liganden abhängig; die Signale sind wegen des Quadrupolmoments des benachbarten ¹⁴N-Atoms breit (Halbhöhenbreite etwa 500 Hz). Wesentlich schärfere Signale (Halbhöhenbreite 25 Hz) werden für den mit ¹⁵N-angereicherten Schiffbase-Komplex (*n*Bu₃P)(Cl)Pt(O₂CCH₂N=CHNMe₂)²) erhalten, wobei hier die relativ kleine Kopplungskonstante J(Pt-¹⁵N) charakteristisch für die *trans*-Stellung P – Pt – N ist^{23–26}).

Unser herzlicher Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*, die diese Arbeit durch Sachmittel und ein Doktorandenstipendium an E. A. förderten. Herrn *W. Straßhofer*, Max-Planck-Institut für Biochemie, Martinsried, danken wir für Messungen mit dem Aminosäureanalysator.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer Modell 297 und 325. – NMR-Spektren: Varian FT 80, Jeol FX 90 und Bruker WP 200. – Schmelzpunkte und Analysen der dargestellten Komplexe enthält Tab. 5.

[2-[(Dimethylamino)methyl]phenyl]glycinatopalladium(II) = (N,N-Dimethylbenzylamin-C²,N)-glycinatopalladium(II) (2a): Zu 2.0 g (3.6 mmol) Di-μ-chlorobis(*N,N*-dimethylbenzylamin-C²,*N*)-dipalladium(II) (**1**)⁴) wird eine Lösung von 1.6 g (14.5 mmol) Kaliumglycinat in 4 ml Wasser gegeben. Nach 10 min kräftigem Rühren bei Raumtemp. saugt man den farblosen Niederschlag ab, wäscht ihn 3mal mit wenig eiskaltem Wasser, 2mal mit je 5 ml Ethanol und zuletzt mit 5 ml Ether und kristallisiert aus viel heißem Wasser um. Ausb. 940 mg (83 %). – IR (KBr): 3310 s, 3046 s ν(NH₂), 1639 ss ν(C=O), 1595 cm⁻¹ s δ(NH). – ¹H-NMR (D₂O): δ = 7.15 [m, 4, C₆H₄], 4.79 [t, 2, NH₂], 4.01 [s, 2, PhCH₂], 3.51 [t, 2, α-CH₂], 2.83 [s, 6, N(CH₃)₂].

2b und **c** werden, wie für **2a** beschrieben, erhalten. **2b**: Reaktionszeit 4 h. Für **2c** erhält man nach 10 h Rühren bei 20°C eine klare, farblose Lösung, aus der beim Einengen **2c** ausfällt.

Alaninato-[2-[(dimethylamino)methyl]phenyl]palladium(II) · H₂O = Alaninato(N,N-dimethylbenzylamin-C²,N)palladium(II) · H₂O (2b): IR (KBr): 3272 s ν(NH), 1650 ss ν(C=O), 1600 cm⁻¹ sh δ(NH). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 6.93 [m, 4, C₆H₄], 5.17 [m, 2, NH₂], 4.08 – 3.59 [m, 2, PhCH₂], 2.76 – 2.46 [m, 6, N(CH₃)₂].

[2-[(Dimethylamino)methyl]phenyl](N-methylglycinato)palladium(II) · H₂O = (N,N-Dimethylbenzylamin-C²,N)(N-methylglycinato)palladium(II) · H₂O (2c): IR (KBr): 3282 s, 3213 s ν(NH₂), 1625 ss ν(C=O), 1589 cm⁻¹ s δ(NH). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 6.85 [m, 4, C₆H₄], 4.90, 4.30 [m, 2, NH₂], 3.87 [s, 2, PhCH₂], 3.31 [m, 1, α-CH], 2.71 [s, 6, N(CH₃)₂], 1.31 [d, 3, CCH₃].

trans-Bis[N-[(dimethylamino)methylen]glycinato]nickel(II) · 2H₂O (3): Die Suspension von 0.80 g (3.9 mmol) *trans*-Bis(glycinato)nickel(II)²⁸) in 6 ml DMF wird mit 3.2 ml (18.7 mmol) Dimethylformamid-diethylacetal (Fa. EGA, 92proz.) versetzt. Nach 3 d Rühren bei 60°C engt man die

dunkelgrüne Lösung i. Vak. zur Trockene ein, löst den öligen Rückstand in 13 ml CH_2Cl_2 und fällt das Reaktionsprodukt mit 30 ml Ether. Der hellgrüne Niederschlag wird abzentrifugiert, 2mal mit je 10 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 960 mg (70%). – IR (KBr): 3400 ss $\nu(\text{OH})$, 1648 ss $\nu(\text{C}=\text{O}, \text{C}=\text{N})$, 1394 s ($\text{N}\equiv\text{C}\equiv\text{NMe}_2$), 1300 cm^{-1} s $\nu(\text{C}-\text{O})$.

trans-Bis{*N*-[(dimethylamino)methylen]alaninato}platin(II)·DMF (4): Die Suspension von 0.40 g (1.1 mmol) *trans*-Bis(alaninato)platin(II)²⁹ in 10 ml DMF wird mit 0.8 ml (4.7 mmol) Dimethylformamid-diethylacetal versetzt und 1 d bei 70°C gerührt. Nach Filtrieren wird die Lösung i. Vak. vollständig eingeeengt, der hellgelbe Rückstand 2mal mit je 10 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. 4 ist leichtlöslich in polaren organischen Lösungsmitteln und in Wasser. Ausb. 450 mg (74%). – ¹H-NMR (CD_2Cl_2), –50°C, TMS: Isomeres A: $\delta = 7.16$ [s, 1, N=CH], 4.07 [q, 1, CH], 3.50 [s, 3, NCH₃], 2.96 [s, 3, NCH₃], 1.75 [d, 3, CCH₃]. – Isomeres B: $\delta = 6.99$ [s, 1, N=CH], 4.07 [q, 1, CH], 3.04 [s, 6, NMe₂], 1.49 [d, 3, CCH₃]. – ¹H-NMR (CD_2Cl_2), Raumtemp., TMS: Isomeres A: $\delta = 7.58$ [s, 1, N=CH], 4.11 [q, 1, CH], 3.38 [br, 6, NMe₂], 1.66 [d, 3, CCH₃]. – Isomeres B: $\delta = 6.87$ [s, 1, N=CH], 4.11 [q, 1, CH], 3.06 [s, 6, NMe₂], 1.41 [d, 3, CCH₃].

{*N*-[(Dimethylamino)methylen]glycinato}{2-[(dimethylamino)methyl]phenyl}palladium(II) = {*N*-[(Dimethylamino)methylen]glycinato}{*N,N*-dimethylbenzylamin-*C*²,*N*}palladium(II) (5): Eine Suspension von 0.50 g (1.6 mmol) (*N,N*-Dimethylbenzylamin-*C*²,*N*)glycinatopalladium(II) (2a) in 30 ml DMF und 1.2 ml (7.0 mmol) Dimethylformamid-diethylacetal wird 16 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend erhitzt man die fast klare Lösung 10 min auf 60°C, filtriert und engt das Filtrat zur Trockene ein. Der farblose Rückstand wird 3mal mit je 6 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. 5 kann aus sehr wenig Isopropylalkohol umkristallisiert werden. – IR (KBr): 1654 ss, 1630 ss, 1616 ss $\nu(\text{C}=\text{O}, \text{C}=\text{N})$, 1404 s $\nu(\text{N}\equiv\text{C}\equiv\text{NMe}_2)$, 1346 cm^{-1} s $\nu(\text{C}-\text{O})$. – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 7.22$ [s, 1, N=CH], 6.68–7.01 [m, 4, C₆H₄], 4.69 [d, 1, PhCH], 4.20 [d, 1, α -CH], 3.85 [d, 1, PhCH], 3.45 [d, 1, α -CH], 2.67–3.20 [m, 6, N(CH₃)₂].

Dichloro{*N,N'*-bis[(dimethylamino)methylen]ethylendiamin}cobalt(II) (6)

Methode A: Die Suspension von 0.80 g (2.5 mmol) Bis(ethylendiamin)glycinatocobalt(II)-dichlorid³⁰ in 6 ml DMF wird mit 2.1 ml (12.2 mmol) Dimethylformamid-diethylacetal versetzt und 5 d bei 60°C gerührt. Die Farbe des Reaktionsgemisches ändert sich dabei von Ziegelrot nach Tiefblau. Man filtriert und destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der blaue ölige Rückstand wird durch Verrühren mit Ether pulverisiert und aus Isopropylalkohol umkristallisiert. 6 kristallisiert beim langsamen Abkühlen der Lösung in tiefblauen Nadeln aus.

Methode B: Die Lösung von 0.40 g (3.1 mmol) wasserfreiem CoCl_2 in 5 ml Ethanol wird mit 0.22 ml (3.1 mmol) Ethylendiamin und 1.2 ml (7.0 mmol) Dimethylformamid-diethylacetal versetzt und 5 d bei 60°C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter Methode A beschrieben. Beim Umkristallisieren aus Isopropylalkohol wird 6 als dunkelblaues Pulver erhalten. – IR (KBr): 1701 s, 1660 sh, 1635 ss $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$; 1402 cm^{-1} m $\nu(\text{N}\equiv\text{C}\equiv\text{N})$.

Dichloro(ethylendiamin)bis(dimethylformamid)cobalt(III)-chlorid (7): Eine Lösung von 0.10 g (0.30 mmol) 6 in 30 ml Chloroform wird mit 0.1 ml Ethanol versetzt und unter CO -Atmosphäre 2.5 h mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (TQ 150, Original Hanau, mit wassergekühltem Tauchrohr aus Quarz) bestrahlt. Während der Bestrahlung leitet man langsam CO in die Lösung. Der hellblaue Niederschlag von 7 wird abzentrifugiert, 3mal mit je 3 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. 7 ist leicht löslich in Methanol und Wasser. – IR (KBr): 3230 s, 3170 s $\nu(\text{NH}_2)$, 1701 cm^{-1} ss $\nu(\text{C}=\text{O})$. – ¹H-NMR (CD_3OD): $\delta = 8.06$ [s, 2, CH], 3.66 [s, 4, CH₂], 3.29 [s, 6, N(CH₃)], 3.12 [s, 6, N(CH₃)], 7.21 [breit, 4, NH₂]. – ¹³C-NMR (CD_3OD): $\delta = 157.0$ (CH), 46.9 (CH₂), 43.0 (CH₃), 36.1 (CH₃).

trans-Bis[N-(methoxymethylen)glycinato]platin(II) (**8**): 0.50 g (1.0 mmol) *trans*-Dibromobis-(glycinato)platin(IV)¹⁰ werden in 10 ml DMF suspendiert. Nach Zugabe von 0.9 ml (5.3 mmol) Dimethylformamid-dimethylacetal wird 5 d bei 40°C gerührt. Das farblose feinkristalline Reaktionsprodukt wird abzentrifugiert und zuerst 2mal mit je 5 ml DMF, danach 3mal mit je 3 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Aus Wasser kristallisiert **8** in farblosen Nadeln. – IR (KBr): 1686 ss, 1676 ss $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1657 ss $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$; 1258 cm^{-1} ss $\nu(\text{C}-\text{O})$. – ¹H-NMR (D₂O): δ = 7.68 [s, 2, CH], 4.22 [m, 10, CH₃, CH₂]. – ¹³C-NMR (D₂O/CD₃OD): δ = 182.9 (C=O), 168.4 (CH), 48.9 (CH₂), 27.3 (CH₃).

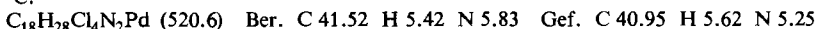
trans-Bis[N-(ethoxymethylen)glycinato]platin(II) (**9**): Darstellung analog zu **8**, jedoch mit Dimethylformamid-diethylacetal. Umkristallisieren des farblosen Produkts ist nicht erforderlich. – IR (KBr): 1687 sh, 1675 ss $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1658 ss $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, 1222 cm^{-1} ss $\nu(\text{C}-\text{OR})$. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.58 [t, 2, CH], 4.37 [q, 4, OCH₂], 4.04 [d, 4, CH₂], 1.43 [t, 6, CH₃]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 182.8 (C=O), 165.6 (CH), 72.6 (OCH₂), 51.7 (CH₂), 16.3 (CH₃).

Zur Darstellung von **8** und **9** kann auch von Bis(glycinato)diiodoplatin(IV) ausgegangen werden. Die Reaktion ist nach 15 min bei Raumtemp. vollständig. Gegenüber der Synthese aus Dibromobis(glycinato)platin(IV) sind die Ausbeuten etwas geringer.

trans-Bis(alanin)dichloroplatin(II) aus 4: Die Lösung von 0.20 g (0.40 mmol) **4** in 3 ml konz. Salzsäure wird 30 min auf 60°C erwärmt. Anschließend engt man die klare Lösung i. Vak. zur Trockene ein und pulverisiert den gelben, öligen Rückstand durch Verrühren mit Ether.

trans-Bis(alanin-ethylester)dichloroplatin(II) aus 4: Eine Lösung von 0.20 g (0.40 mmol) **4** in 5 ml Ethanol wird zum Sieden erwärmt. Dann leitet man langsam ca. 30 min trockenes HCl durch die Lösung, erwärmt weitere 30 min und engt zur Trockene ein. Durch langes Verrühren mit Ether (16 h) wird der blaßgelbe Rückstand pulverisiert.

Benzyl-dimethylammonium-tetrachloropalladat und Glycinium-ethylester-tetrachloropalladat aus 5: 0.30 g (0.80 mmol) **5** werden wie oben beschrieben mit Ethanol und HCl zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Das erhaltene braune Pulver ist ein Gemisch aus (PhCH₂NHMe₂)₂[PdCl₄] und (NH₃CH₂CO₂Et)₂PdCl₄. Die Substanzen werden durch fraktioniertes Umkristallisieren aus Ethanol getrennt. [NH₃CH₂CO₂Et]₂[PdCl₄] kristallisiert zuerst aus, Zers.-P. 216 bis 217°C.



trans-Tetrabromobis[N-(ethoxymethylen)glycin]platin(IV) (**10**): Zu einer Suspension von 0.25 g (0.50 mmol) **9** in 5 ml Ether gibt man 0.1 ml (2 mmol) Brom, rührt 30 min bei Raumtemp. und leitet dann weitere 30 min langsam HBr ein. Der orangefarbene Feststoff wird abzentrifugiert, 3mal mit je 5 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 230 mg (59%). Zers.-P. 175°C. – IR (KBr): 3000 ss breit $\nu(\text{OH})$, 1728 ss $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1640 ss $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, 1240 ss $\nu(\text{C}-\text{OR})$, 237 cm^{-1} $\nu(\text{Pt}-\text{Br})$. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.58 s, 2.28 d [2, CH], 4.83–4.19 [m, 8, CH₂, OCH₂], 1.34 t, 1.31 [t, 6, CH₃].

Reaktion von trans-Dichlorobis(glycin)platin(II) mit Dimethylformamid-dimethylacetal: Die Lösung von 0.20 g (0.5 mmol) *trans*-Dichlorobis(glycin)platin(II)³¹ in 4 ml DMF wird mit 0.2 ml (1.6 mmol) Dimethylformamid-dimethylacetal versetzt. Der weiße Niederschlag von Pt(GlyO)₂ wird sofort abgesaugt, mehrmals mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Synthese von Threonin durch Reaktion von Cl(nBu₃P)Pt(GlyO) mit Acetaldehyd: Die Suspension von 0.25 g (0.50 mmol) Cl(nBu₃P)Pt(GlyO)²⁶ in 6 ml THF wird mit 0.070 g (0.50 mmol) Lithium-tetramethylpiperidid und 0.16 ml (3.0 mmol) Acetaldehyd versetzt und 10 h bei Raumtemp. gerührt. Nun destilliert man das Lösungsmittel i. Vak. vollständig ab. Zum braunen, öligen Rückstand gibt man eine Spatelspitze Pd/Aktivkohle sowie 10 ml konz. Salzsäure und erwärmt auf 70–80°C. Unter starkem Rühren wird 40 min ein kräftiger Wasserstoffstrom eingeleitet. An-

schließend filtriert man das zähe schwarze Öl ab und engt das Filtrat i. Vak. zur Trockene ein. Der Rückstand wird mit einem Aminosäureanalysator (Durrum 500) untersucht.

$[2-[(\text{Dimethylamino})\text{methyl}]\text{phenyl}](N\text{-methylglycinate})\text{palladium(II)} \cdot \text{H}_2\text{O} = (N,N\text{-Dimethylbenzylamin}-C^2,N)(N\text{-methylglycinate})\text{palladium(II)} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**11**): 0.10 g (0.30 mmol) **2a** wird mit 1 ml 40proz., wäßriger Formaldehyd-Lösung versetzt und 1 min bei Raumtemp. gerührt. Nun gibt man 1 ml Wasser zu und rührt 1 weitere min bei 40°C. Sofort danach wird die klare, gelbliche Lösung filtriert und 2 h ruhig stehengelassen. Bereits nach wenigen min beginnen erste farblose Kristalle von **11** auszufallen. Das Reaktionsprodukt wird in einer Fritte gesammelt, 2mal mit kaltem Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 90 mg (87%). – IR (KBr): 3182 ss (H_2O), 1605 cm^{-1} vs ($\text{C}=\text{O}$). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7.71, 7.35$ [m, 2, $\text{N}=\text{CH}_2$], 6.95 [m, 4, C_6H_4], 4.41 [m, 2, $\alpha\text{-CH}_2$], 3.94 [s, 2, PhCH_2], 2.70 [s, 6, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$]. – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 173.5$ ($\text{C}=\text{O}$), 164.6 ($\text{C}=\text{N}$), 148.4, 147.7, 131.7, 125.1, 124.1, 121.6 (C_6H_4), 71.6 (CH_2), 68.5 (CH_2).

Synthese von Serin bzw. Threonin durch Reaktion von 11 mit Formaldehyd bzw. Acetaldehyd: Zu 0.13 ml (1.7 mmol) einer 40proz., wäßrigen Formaldehydlösung [bzw. 0.10 ml (1.7 mmol) Acetaldehyd] werden 5 ml Wasser gegeben. Die Lösung wird mit 2 N NaOH auf pH 9 eingestellt, mit 0.20 g **11** versetzt und 10 h bei Raumtemp. gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak., nimmt den Rückstand in 5 ml konz. Salzsäure auf und gibt eine Spatelspitze Pd/Aktivkohle zu. Bei 60°C wird 20 min ein kräftiger H_2 -Strom eingeleitet. Anschließend filtriert man und engt das Filtrat zur Trockene ein. Im Rückstand wird Serin bzw. Threonin mit einem Aminosäureanalysator (Durrum 500) nachgewiesen.

Aminosäureverteilung (% , bezogen auf den Gesamtaminosäuregehalt) nach der Reaktion von **11** mit Aldehyden

Aldehyd	Glycin	Serin	Threonin
Formaldehyd	30.6	69.4	–
Acetaldehyd	25.2	4.6	70.2

*Bis[N -(1-carboxyethyliden)glycinate]platin(II) (**13**):* Die Lösung von 0.20 g (0.50 mmol) K_2PtCl_4 , 0.11 g (1.0 mmol) Natriumpyruvat und 0.070 g (1.0 mmol) Glycin in einem Gemisch aus 1 ml Wasser und 0.15 ml Ethanol wird 14 h bei 40°C gerührt. Anschließend kühlt man das Reaktionsgemisch auf -5°C ab, rührt 15 min bei dieser Temp. und zentrifugiert den gelbgrünen Niederschlag ab. Dieser wird nach Trocknen i. Vak. aus viel Wasser umkristallisiert. Die gelben Nadeln werden abgesaugt, der Reihe nach mit Wasser, Ethanol und Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

*[N -(1-Carboxylatoethyliden)histidin-methylester]chloropalladium(II) (**14**) und Komplexe vom Typ Bis[N -(1-carboxylatoethyliden)glycinderivat]platin(II) und -palladium(II) (**16**):* Zur Lösung von 0.21 g (0.50 mmol) K_2PtCl_4 bzw. 0.15 g (0.50 mmol) Na_2PdCl_4 , 0.22 g (2.0 mmol) Natriumpyruvat und 1.0 mmol des jeweiligen Aminosäurederivats (**14**: 0.24 g HisOMe \cdot 2 HCl, **16a**: 0.13 g GlyOMe \cdot HCl, **16b** und **c**: 0.14 g GlyOEt \cdot HCl, **16d**: 0.34 g GlyOCH₂Ph \cdot *p*-CH₃C₆H₄-SO₃H, **16e**: 0.17 g GlyOtBu \cdot HCl, **16f**: 0.11 g GlyNH₂ \cdot HCl, **16g**: 0.13 g GlyGlyOH, **16h** und **i**: 0.20 g GlyGlyOEt \cdot HCl) in 2 ml Wasser gibt man 0.2 ml Ethanol, filtriert und läßt die rote Lösung bei Raumtemp. stehen. Nach 3–5 d werden die gelben, kristallinen Reaktionsprodukte abgesaugt, zuerst 3mal mit Wasser, dann 2mal mit Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Zusätzlich wird **14** aus Acetonitril umkristallisiert. Beim Umkristallisieren von **16c** aus Aceton scheiden sich zuerst orangefarbene Kristalle von *trans*-Dichlorobis(glycin-ethylester)palladium(II)¹⁹ ab. **16f** kristallisiert aus DMF als Addukt **16f** \cdot 2DMF aus.

Tab. 5. Analysendaten der erhaltenen Komplexe

	Farbe	Schmp. (°C) Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
				C	H	N	
2a	farblos	208 (Zers.) 83	$C_{11}H_{16}N_2O_2Pd$ (314.7)	Ber.	41.99	5.13	8.90
				Gef.	41.30	5.26	8.86
2b	farblos	218 (Zers.) 78	$C_{12}H_{20}N_2O_3Pd$ (346.7)	Ber.	41.57	5.81	8.08
				Gef.	41.34	5.90	8.02
2c	farblos	225 (Zers.) 71	$C_{12}H_{20}N_2O_3Pd$ (346.7)	Ber.	41.57	5.81	8.08
				Gef.	41.43	5.72	8.04
3	hellgrün	190 (Zers.) 70	$C_{10}H_{22}N_4NiO_6$ (353.0)	Ber.	34.02	6.28	15.87
				Gef.	34.25	6.63	15.96
4	hellgelb	219 (Zers.) 73	$C_{15}H_{29}N_5O_5Pt$ (554.5)	Ber.	32.49	5.27	12.63
				Gef.	32.44	5.27	12.61
5	farblos	170 (Zers.) 95	$C_{14}H_{21}N_3O_2Pd$ (369.7)	Ber.	45.48	5.73	11.37
				Gef.	45.73	5.89	11.36
6	dunkelblau	277 (Zers.) 88	$C_8H_{18}Cl_2CoN_4$ (300.1)	Ber.	32.02	6.05	18.67
				Gef.	32.02	5.92	18.68
7	hellblau	250 91	$C_8H_{22}Cl_3CoN_4O_2$ (371.6)	Ber.	25.86	5.97	15.08
				Gef.	25.90	5.40	14.93
8	farblos	274 – 275 (Zers.) 61	$C_8H_{12}N_2O_6Pt$ (427.3)	Ber.	22.49	2.83	6.56
				Gef.	22.94	3.06	6.60
9	farblos	260 – 265 (Zers.) 78	$C_{10}H_{16}N_2O_6Pt$ (455.3)	Ber.	26.38	3.54	6.15
				Gef.	26.76	3.74	6.28
10	orange	175 (Zers.) 58	$C_{10}H_{18}Br_4N_2O_6Pt$ (777.0)	Ber.	15.46	2.34	3.61
				Gef.	15.85	2.54	3.60
11	farblos	175 (Zers.) 90	$C_{12}H_{18}N_2O_3Pd$ (344.7)	Ber.	41.48	5.26	8.13
				Gef.	42.13	5.36	8.10
13	kräftig gelb	193 (Zers.) 56	$C_{10}H_{12}N_2O_8Pt$ (483.3)	Ber.	24.85	2.50	5.80
				Gef.	24.52	2.53	5.83
14	gelb- orange	238 (Zers.) 73	$C_{10}H_{12}ClN_3O_4Pd$ (380.1)	Ber.	31.60	3.18	11.06
				Gef.	30.96	3.18	11.20
15	kräftig gelb	265 (Zers.) 63	$C_6H_7ClKNO_4Pt$ (426.8)	Ber.	16.89	1.65	3.28
				Gef.	17.35	1.58	3.27
16a	kräftig gelb	239 – 240 (Zers.) 65	$C_{12}H_{16}N_2O_8Pt$ (511.4)	Ber.	28.19	3.15	5.48
				Gef.	27.72	2.80	5.42
16b	kräftig gelb	204 (Zers.) 78	$C_{14}H_{20}N_2O_8Pt$ (539.4)	Ber.	31.17	3.74	5.19
				Gef.	30.62	3.63	5.10
16c	gelb	181 – 182 (Zers.) 76	$C_{14}H_{20}N_2O_8Pd$ (450.7)	Ber.	37.31	4.47	6.22
				Gef.	37.78	4.59	6.14
16d	kräftig gelb	173 (Zers.) 60	$C_{24}H_{24}N_2O_8Pt$ (663.6)	Ber.	43.44	3.65	4.22
				Gef.	43.20	3.07	4.08
16e	gelb	263 (Zers.) 59	$C_{18}H_{28}N_2O_8Pt$ (595.5)	Ber.	36.30	4.74	4.70
				Gef.	35.62	4.17	4.71
16f	hellgelb	334 (Zers.) 72	$C_{10}H_{14}N_4O_6Pt$ (481.3)	Ber.	24.95	2.93	11.64
				Gef.	24.60	2.98	11.46
16g	gelb	279 (Zers.) 75	$C_{14}H_{20}N_4O_{11}Pt$ (615.4)	Ber.	27.32	3.28	9.10
				Gef.	27.18	3.06	9.02
16h	kräftig gelb	240 (Zers.) 86	$C_{18}H_{26}N_4O_{10}Pt$ (653.5)	Ber.	33.08	4.01	8.57
				Gef.	32.72	4.10	8.43
16i	gelb	184 – 185 (Zers.) 80	$C_{18}H_{26}N_4O_{10}Pd$ (564.8)	Ber.	38.28	4.64	9.92
				Gef.	38.01	4.85	9.72

Kalium-[N-(1-carboxylatoethyliden)-β-alaninato]chloroplatinat(II) (15): Die Lösung von 0.50 g (1.2 mmol) K_2PtCl_4 , 0.11 g (1.2 mmol) β-Alanin und 0.13 g (1.2 mmol) Natriumpyruvat in 3.5 ml Wasser wird 17 h bei 40°C gerührt. Nach Abkühlen im Eisbad wird der gelbgrüne Niederschlag abzentrifugiert und aus wenig Wasser umkristallisiert. Die gelben Nadeln werden mit wenig kaltem Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Glycinium-ethylester-tetrachloroplatinat(II) aus 13: 0.20 g (0.40 mmol) **13** werden wie für die Reaktion mit **4** beschrieben mit Ethanol und HCl umgesetzt und aufgearbeitet. Dabei fällt das Salz als rosafarbenes Pulver an. 1H -NMR (D_2O): $\delta = 4.03$ [s, 2, α -CH₂], 4.38 [q, 2, OCH₂], 1.37 [t, 3, CH₃].

$C_8H_{20}Cl_4N_2O_4Pt$ (545.2) Ber. C 17.63 H 3.70 N 5.14 Gef. C 17.66 H 3.36 N 5.16

- ¹⁾ XXXIV. Mitteil.: *Y. Rosopulos, U. Nagel und W. Beck*, Chem. Ber. **118**, 931 (1985).
- ²⁾ *E. Ambach, U. Nagel und W. Beck*, Chem. Ber. **116**, 659 (1983).
- ³⁾ *M. Sato, K. Okawa und S. Akabori*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **30**, 937 (1957); *Y. Kutani, T. Okuda und S. Akabori*, ebenda **33**, 582 (1960).
- ⁴⁾ *A. C. Cope und E. C. Friedrich*, J. Am. Chem. Soc. **90**, 909 (1968).
- ⁵⁾ *P. Braunstein, D. Matt, J. Fischer, L. Ficard und A. Mitschler*, Nouv. J. Chim. **4**, 493 (1980); *P. Braunstein, D. Matt, Y. Dusausoy, J. Fischer, A. Mitschler und L. Ricard*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 5115 (1981).
- ⁶⁾ *H. C. Freeman und J. M. Guss*, Acta Crystallogr., Sect. B **24**, 1133 (1968).
- ⁷⁾ *H. Shanan-Atidi und K. H. Bar-Eli*, J. Phys. Chem. **74**, 961 (1970).
- ⁸⁾ *R. J. Geue, M. R. Snow, J. Springborg, A. J. Herlt, A. M. Sargeson und D. Taylor*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 285.
- ⁹⁾ *C. Casella, A. Pasini, R. Ugo und M. Visca*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1980**, 1655, und dort zit. Lit.
- ¹⁰⁾ *G. Wallin*, Öfvers. Akad. Stockholm **49**, 21 (1982).
- ¹¹⁾ *J. P. Aune, P. Maldonado, G. Larcheres und M. Pierrot*, J. Chem. Soc. D **1970**, 1351.
- ¹²⁾ *S.-B. Teo, S. G. Teoh und M. R. Snow*, Inorg. Chim. Acta **85**, L 1 (1984); *S. B. Teo und S.-G. Teoh*, ebenda **91**, L 17 (1984), und dort zit. Lit.
- ¹³⁾ *T. Ichikawa, S. Maeda, T. Okamoto, Y. Araki und Y. Ishido*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **44**, 2779 (1971).
- ¹⁴⁾ *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).
- ¹⁵⁾ *A. Nakahara, H. Yamamoto und H. Matsumoto*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **37**, 1137 (1964); *Y. Nakao und A. Nakahara*, ebenda **46**, 187 (1973).
- ¹⁶⁾ *H. Yoneda, Y. Morimoto, Y. Nakao und A. Nakahara*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **41**, 225 (1968).
- ¹⁷⁾ *P. H. Chapman, P. P. Houghton und C. S. Williams*, J. Chem. Soc. C **1970**, 1183.
- ¹⁸⁾ *H. C. Freeman und M. L. Golomb*, J. Chem. Soc. D **1970**, 1523.
- ¹⁹⁾ *P. J. Lawson, M. G. Mc Carthy und A. M. Sargeson*, J. Am. Chem. Soc. **104**, 6710 (1982); *P. D. Ford, K. B. Nolan und D. C. Povey*, Inorg. Chim. Acta **61**, 189 (1982).
- ²⁰⁾ *O. Uyama, Y. Nakao und A. Nakahara*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **46**, 496 (1973).
- ²¹⁾ *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); *U. Taubald, U. Nagel und W. Beck*, Chem. Ber. **117**, 1003 (1984).
- ²²⁾ Review: *P. S. Pregosin*, Coord. Chem. Rev. **44**, 247 (1982).
- ²³⁾ *S. J. S. Kerrison und P. J. Sadler*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 861.
- ²⁴⁾ *P. S. Pregosin, H. Omura und L. M. Venanzi*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2047 (1973).
- ²⁵⁾ *H. van der Poel, G. van Koten, D. M. Grove, P. S. Pregosin und K. A. Ostoja Starzewski*, Helv. Chim. Acta **64**, 1174 (1981).
- ²⁶⁾ *L. Olgemöller und W. Beck*, Chem. Ber. **117**, 1241 (1984), und dort zit. Lit.
- ²⁷⁾ *W. Beck und M. Girnith*, Chem. Ber. **109**, 965 (1976).
- ²⁸⁾ *D. N. Sen, S. J. Mizushima, C. Curran und J. V. Quagliano*, J. Am. Chem. Soc. **77**, 211 (1955).
- ²⁹⁾ *F. W. Pinkard, E. Sharrat, W. Wardlaw und E. G. Cox*, J. Chem. Soc. **1934**, 1012.
- ³⁰⁾ *J. Meisenheimer*, Liebigs Ann. Chem. **438**, 266 (1924).
- ³¹⁾ *L. M. Volshtein und J. O. Volodina*, Russ. J. Inorg. Chem. **5**, 949 (1960).