

Metall-Komplexe mit biologisch wichtigen Liganden, XLVII¹⁾

Kupfer-, Nickel-, Palladium- und Platin(II)-Komplexe mit C-Allylglycin und N-(Diphenylmethyl)-C-allylglycinester

Norbert Steiner, Ulrich Nagel²⁾ und Wolfgang Beck*Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 6. Mai 1988

C-Allylglycin reagiert — abhängig vom pH-Wert — mit Ni-, Cu-, Pd- und Pt(II)-Salzen zu den *trans-N,O*-Bischelat-Komplexen $M[\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CO}_2]_2$ **1** ($M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Pd}$) oder zu N,η^2 -C,C-Chelat-Komplexen $\text{Cl}_2\text{MNH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{R})\text{CH}_2\text{C}(\text{R})=\text{CH}_2$ **2** ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}; M = \text{Pd}, \text{Pt}$). *N*-(Diphenylmethyl)-C-allylglycinester setzen sich mit Na_2PdCl_4 oder PtCl_2 zu den *ortho*-metallierten Komplexen **3** um, in denen der Ligand dreizählig über das *ortho*-C(Phenyl)-Atom, das Iminostickstoff-Atom und die C=C-Doppelbindung koordiniert ist. Die Molekülstrukturen von **2a** und **3c** wurden röntgenographisch bestimmt.

Metal Complexes with Biologically Important Ligands, XLVII¹⁾. Copper, Nickel, Palladium, and Platinum(II) Complexes of C-Allylglycine and N-(Diphenylmethylene)-C-allylglycine Ester

C-Allylglycine reacts with Ni, Cu, Pd, and Pt(II) salts — dependent on pH — to give *trans-N,O*-bischelate complexes $M[\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CO}_2]_2$ ($M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Pd}$) **1** or N,η^2 -C,C-chelate complexes $\text{Cl}_2\text{MNH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{R})\text{CH}_2\text{C}(\text{R})=\text{CH}_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}; M = \text{Pd}, \text{Pt}$). The reactions of *N*-(diphenylmethylene)-C-allylglycine ester with Na_2PdCl_4 and PtCl_2 yield *ortho*-metallated complexes **3**, in which the ligand is bound to the *ortho*-C(phenyl) atom, the imino-N atom, and the olefinic double bond. **2a** and **3c** were characterized by X-ray structure analyses.

Ungesättigte Aminosäurederivate finden als spezifische Antagonisten proteinogener Aminosäuren³⁾ und als Hemmstoffe von Enzymen Interesse. C-Allylglycin und das Methylhomologe γ,δ -Didehydroleucin zeigen schon in geringen Konzentrationen wachstumshemmende Eigenschaften an Bakterien³⁾. Ein Oxidationsprodukt von Allylglycin wurde als Hemmstoff der Glutamatdecarboxylase erkannt⁴⁾. Als trifunktionelle Aminosäuren interessierte uns deren komplexchemisches Verhalten.

N,O-Bischelat-Komplexe mit C-Allylglycinat

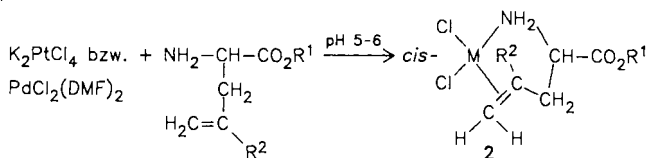
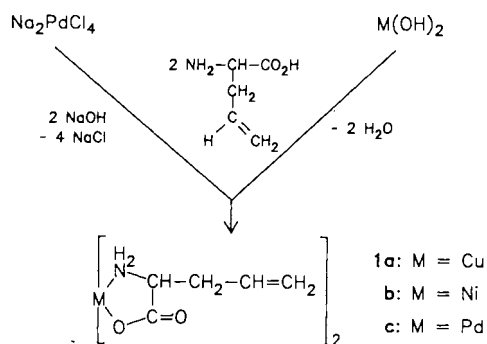
Über Metallkomplexe von γ,δ -Didehydroaminosäuren oder ihren Derivaten ist bisher nur wenig bekannt. Blei(II)-Komplexe mit Allylglycinat wurden in wässriger Lösung nachgewiesen⁵⁾. η^2 -C₃H₅Mo(CO)₃Cl reagiert mit C-Allylglycin zu einem Komplex, in dem das Aminosäure-Anion als Chelatligand *N,O*-koordiniert ist⁶⁾.

Bei der Umsetzung von Kupfer(II)-, Nickel(II)- und Palladiumsalzen mit C-Allylglycin im basischen Medium konnten wir die *N,O*-Bis(allylglycinato)-Komplexe **1** isolieren.

Die Koordination über die Aminogruppe und das Carboxylatsauerstoffatom wird durch die scharfen IR-Banden im NH-Valenzschwingungsbereich und die breiten C=O-Valenzschwingungen bei ca. 1600 cm⁻¹ belegt. Die Lage der C=C-Doppelbindungsbande wird durch die Koordination nicht beeinflusst.

Platin- und Palladium-Komplexe mit N, η^2 -C,C-koordiniertem C-Allylglycin

Von Platin(II) und Palladium(II) gibt es eine Reihe von Komplexen mit zweizähligen Chelatliganden, die als Donorgruppen ein Heteroatom (N, S, As, P) und eine Olefingruppe besitzen⁷⁻¹²⁾. Die dabei gebildeten Metallacyklen können „4₂“¹¹⁾ bis „6₂“⁹⁾-gliedrig sein. Die metallorganischen Produkte eines nucleophilen Angriffs an die koordinierte C=C-Doppelbindung können oft nur dann isoliert werden, wenn die σ -gebundenen Zwischenstufen durch Chelatbildung stabilisiert sind. Platin(II)-Olefin¹³⁾ mit *N,O*-koordinierten α -Aminosäuren sowie Allyl-Palladium-Kom-



| | M | R ¹ | R ² |
|-----------|----|-----------------|-----------------|
| 2a | Pd | H | H |
| b | Pd | H | CH ₃ |
| c | Pd | CH ₃ | H |
| d | Pd | Et | CH ₃ |

| | M | R ¹ | R ² |
|-----------|----|-----------------|-----------------|
| 2e | Pt | H | H |
| f | Pt | H | CH ₃ |
| g | Pt | CH ₃ | H |
| h | Pt | Et | CH ₃ |

plexe¹⁴⁾ mit *O*- oder *N,O*-koordinierten Aminosäuren sind bekannt.

Wir fanden, daß *C*-Allylglycin und dessen Ester unter schwach sauren Reaktionsbedingungen über die Aminogruppe und die olefinische Doppelbindung an Platin(II) und Palladium(II) koordinieren.

Charakteristisch für die Komplexe **2** sind die gegenüber den freien Liganden zu kleineren Wellenzahlen verschobenen (C=C)-Banden¹⁵⁾ (Tab. 1).

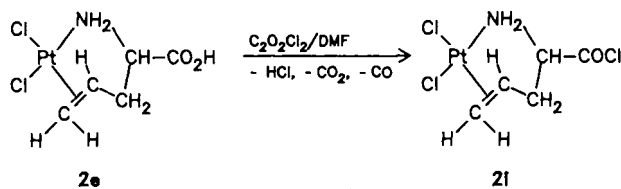
Tab. 1. Charakteristische IR-Absorptionen [cm⁻¹] der Verbindungen **2a**–**i** in KBr

| Verb. | vNH | vC=O | vC=C | ΔNH | vM–Cl |
|-----------|-----------------------------|-----------------------|--------------------|--------|-----------------|
| 2a | 3230 m 3190 m 3115 m | 1710 s | 1528 m Δv = 112 | 1578 m | 338 m 312 m |
| 2b | 3295 m 3200 m 3120 w | 1730 s | 1520 m Δv = 120 | 1575 m | 338 m 305 m |
| 2c | 3230 sh 3218 m 3110 w | 1740 m | 1530 m Δv = 110 | 1565 m | 335 m 310 m |
| 2d | 3280 m 3220 m 3110 w | 1730 s | 1532 m Δv = 108 | 1565 m | 338 m 318 m |
| 2e | 3220 m 3190 m 3110 w | 1710 s | 1500 w Δv = 140 | 1582 m | 320 m 308 m |
| 2f | 3250 m 3170 m 3100 w | 1725 s, br 1715 sh | 1502 w Δv = 138 | 1572 m | 320 m 300 m |
| 2g | 3200 s, br 3110 w | 1735 s, br | 1500 w Δv = 140 | 1570 m | 310 m, br |
| 2h | 3260 m 3210 m 3120 w | 1730 s, br | 1508 m Δv = 132 | 1570 m | 320 sh 305 m |
| 2i | 3240 m 3190 m | 1795 s | 1498 w Δv = 142 | 1582 m | 318 m 308 m |

$$\Delta v = \nu_{\text{olefin}} - \nu_{\text{olefin(Koord.)}}$$

Die ¹³C-NMR-Spektren der Platin-Komplexe **2e** und **2f** zeigen deutliche Hochfeldverschiebungen (Δδ = 50–60) für die Signale der Olefin-Kohlenstoffatome. Die ¹³C-¹⁹⁵Pt-Kopplungen stimmen mit denen im Zeise-Salz fast überein (ca. 195 Hz)¹⁶⁾. Im ¹³C-NMR-Spektrum der Palladium-Verbindung **2d** sind nur geringe Koordinationsverschiebungen zu beobachten.

Der Chelatring in **2e** ist sehr fest an Platin(II) gebunden, wie die Umsetzung zum entsprechenden Säurechlorid²⁰⁾ **2i** beweist; sie verläuft ohne Öffnung des Chelatrings. **2i** kann als Ausgangsverbindung für die Synthese koordinierter *C*-Allylglycinderivate verwendet werden.



Kristallstruktur von **2a**

Die Atomkoordinaten sind in Tab. 2, die Bindungslängen und -winkel zwischen allen Atomen außer Wasserstoff in Tab. 3 wiedergegeben. In **2a** besitzt das Palladiumatom

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope thermische Parameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] von **2a**

| | x | y | z | U |
|-------|----------|----------|----------|--------|
| Pd(1) | 1610(1) | 5130(1) | 8382(1) | 38(1)* |
| Cl(1) | -1246(1) | 6077(1) | 8858(1) | 50(1)* |
| Cl(2) | 3124(1) | 7020(1) | 8189(1) | 57(1)* |
| N(1) | 298(4) | 3457(2) | 8612(2) | 45(1)* |
| C(1) | 967(6) | 1315(3) | 9230(3) | 52(1)* |
| O(1) | -642(4) | 1340(2) | 9539(2) | 69(1)* |
| O(2) | 2253(6) | 372(3) | 9333(4) | 95(2)* |
| C(2) | 1740(5) | 2386(3) | 8641(3) | 48(1)* |
| C(3) | 3882(5) | 2833(3) | 9069(3) | 51(1)* |
| C(4) | 4372(5) | 3991(3) | 8520(3) | 56(1)* |
| C(5) | 3711(7) | 4231(4) | 7496(3) | 63(1)* |
| H(1a) | -882(59) | 3320(36) | 8085(30) | 69(4) |
| H(1b) | -153(55) | 3529(35) | 9306(32) | 69(4) |
| H(2) | 1898(78) | -19(40) | 9642(38) | 69(4) |
| H(2a) | 1676(54) | 2097(34) | 7849(28) | 69(4) |
| H(3a) | 3992(57) | 2994(33) | 9817(26) | 69(4) |
| H(3b) | 4759(53) | 2176(33) | 9019(26) | 69(4) |
| H(4a) | 5264(62) | 4435(41) | 8824(32) | 69(4) |
| H(5a) | 4234(67) | 4865(35) | 7148(35) | 69(4) |
| H(5b) | 2758(58) | 3646(35) | 6975(29) | 69(4) |

* Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] in **2a**

| | | | |
|-------------------|----------|------------------|----------|
| Pd(1)–Cl(1) | 231.6(1) | Pd(1)–Cl(2) | 229.0(1) |
| Pd(1)–N(1) | 203.4(3) | Pd(1)–C(4) | 217.9(4) |
| Pd(1)–C(5) | 217.4(5) | N(1)–C(2) | 148.7(4) |
| C(1)–O(1) | 119.8(5) | C(1)–O(2) | 131.3(5) |
| C(1)–C(2) | 151.6(5) | C(2)–C(3) | 151.3(5) |
| C(3)–C(4) | 149.5(5) | C(4)–C(5) | 136.7(6) |
| Cl(1)–Pd(1)–Cl(2) | 91.9(1) | Cl(1)–Pd(1)–N(1) | 87.7(1) |
| Cl(2)–Pd(1)–N(1) | 177.8(1) | Cl(1)–Pd(1)–C(4) | 158.6(1) |
| Cl(2)–Pd(1)–C(4) | 97.4(1) | N(1)–Pd(1)–C(4) | 82.3(1) |
| Cl(1)–Pd(1)–C(5) | 163.2(1) | Cl(2)–Pd(1)–C(5) | 90.2(1) |
| N(1)–Pd(1)–C(5) | 90.8(1) | C(4)–Pd(1)–C(5) | 36.6(2) |
| Pd(1)–N(1)–C(2) | 113.3(2) | O(1)–C(1)–O(2) | 125.3(3) |
| O(1)–C(1)–C(2) | 123.2(3) | O(2)–C(1)–C(2) | 111.6(3) |
| N(1)–C(2)–C(1) | 109.2(3) | N(1)–C(2)–C(3) | 108.8(3) |
| C(1)–C(2)–C(3) | 115.0(3) | C(2)–C(3)–C(4) | 110.2(3) |
| Pd(1)–C(4)–C(3) | 105.1(2) | Pd(1)–C(4)–C(5) | 71.5(2) |
| C(3)–C(4)–C(5) | 124.7(3) | Pd(1)–C(5)–C(4) | 71.9(2) |

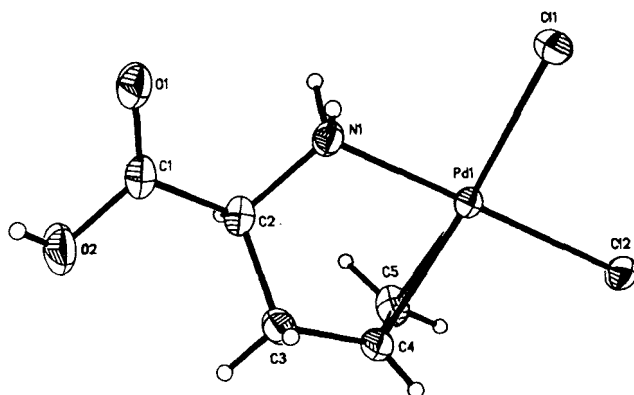


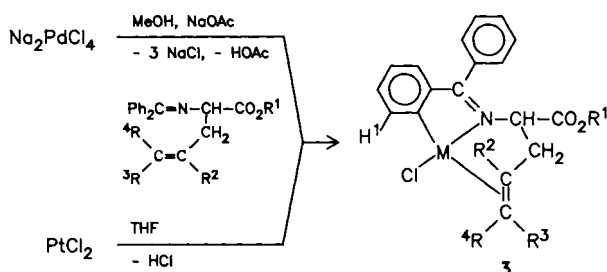
Abb. 1. Struktur von **2a** im Kristall. Thermische Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

eine quadratisch planare Umgebung mit *cis*-ständigen Chloroliganden (Abb. 1). Der 5½-gliedrige Chelatring Pd–N(1)–C(2)–C(3)–C(4) hat eine Briefumschlag-Konformation mit der Methylengruppe an der Spitze. Die Olefingruppe steht annähernd senkrecht auf der Cl–Pd–Cl-Ebene. Die Palladium-Kohlenstoffabstände sind fast gleich lang und mit denen in Cl₂Pd(COD) vergleichbar¹⁷⁾. Die Pd–N- und Pd–Cl-Abstände entsprechen denen in Cl₂Pd(GlyOEt)₂¹⁸⁾ (ca. 203 bzw. 230 pm). Das zum Olefin *trans*-ständige Chloratom (C11) hat einen um 2.6 pm größeren Abstand zum Palladiumatom als das Chloratom C12, was auf den größeren *trans*-Einfluß des Olefins im Vergleich zur Aminogruppe zurückzuführen ist¹⁹⁾. Alle anderen Bindungslängen entsprechen der Erwartung.

Platin(II)- und Palladium(II)-Komplexe mit N-(Diphenylmethyl)-C-allylglycinestern

Die Cyclometallierung ist in der metallorganischen Chemie ein wichtiges Reaktionsprinzip^{21,22)} und findet breite Anwendung in der organischen Synthese. Grigg et al.²³⁾ synthetisierten *ortho*-metallierte Palladium-Komplexe mit α-(Benzylidenamino)carbonsäureestern als Liganden. Auch von den aromatischen Aminosäuren Phenylalanin²⁴⁾ und Phenylglycin²⁵⁾ konnten *ortho*-metallierte Komplexe dargestellt werden.

N-(Diphenylmethyl)-C-allylglycinester²⁶⁾ reagieren mit Platin(II)-chlorid in THF bei 70°C oder mit Natriumtetrachloropalladat in Methanol mit Natriumacetat als Base zu den Komplexen 3, in denen der Ligand über das *ortho*-Phenyl-C-Atom, das Imino-Stickstoff-Atom und die olefinische Doppelbindung gebunden ist.



| | M | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|----|----|-----------------|-----------------|------------------------------------|-----------------|
| 3a | Pt | Et | H | H | H |
| b | Pt | CH ₃ | CH ₃ | H | H |
| c | Pt | Et | CH ₃ | H | H |
| d | Pt | Et | H | CH ₃ | CH ₃ |
| e | Pt | Et | H | H, CO ₂ CH ₃ | |
| f | Pd | Et | CH ₃ | H | H |

trum durch die typische Hochfeldverschiebung des Signals des Protons in *ortho*-Stellung zum Metall nachweisen²⁵⁾.

Die im Vergleich mit dem Zeise-Salz¹⁶⁾ um 70–80% kleineren Platin-Olefin-Kohlenstoff-Kopplungskonstanten sind auf den starken *trans*-Einfluß der koordinierten Phenylgruppe zurückzuführen²⁷⁾.

Kristallstrukturanalyse von 3c

In Tab. 4 sind die Atomkoordinaten und in Tab. 5 die Bindungsabstände und -winkel wiedergegeben.

Die trikline Elementarzelle enthält zwei symmetrieunabhängige Moleküle. Jedes Platinatom besitzt eine quadratisch planare Umgebung (Abb. 2). Das Aminosäurederivat fungiert als dreizähliger Ligand, wobei ein 5- und ein 5½-gliedriger Chelatring ausgebildet wird. Die Olefingruppe steht – wie bei Pd(II)- und Pt(II)-Komplexen üblich – nahezu senkrecht auf der Cl–Pt–C–N-Ebene. Die nicht koordi-

Tab. 4. Atomkoordinaten (× 10⁴) und isotrope thermische Parameter [pm² × 10⁻¹] von 3c

| | x | y | z | U |
|--------|-----------|------------|-----------|----------|
| Pt (1) | 4482 (1) | 2137 (1) | 454 (1) | 49 (1) * |
| Cl (1) | 2348 (3) | 1840 (2) | 153 (2) | 75 (1) * |
| C (1) | 4664 (10) | 3755 (8) | 4 (7) | 58 (2) |
| C (2) | 4757 (10) | 3171 (8) | -713 (7) | 63 (3) |
| C (3) | 6009 (9) | 3110 (8) | -768 (7) | 59 (2) |
| C (4) | 6989 (9) | 3111 (7) | 252 (7) | 53 (2) |
| C (5) | 7676 (10) | 4174 (8) | 926 (7) | 59 (2) |
| C (6) | 9120 (12) | 5888 (10) | 1089 (9) | 88 (4) |
| O (1) | 7686 (8) | 4335 (6) | 1739 (6) | 82 (2) |
| O (2) | 8309 (7) | 4859 (6) | 492 (5) | 71 (2) |
| C (7) | 9955 (13) | 6472 (11) | 555 (10) | 103 (4) |
| N (1) | 6322 (7) | 2322 (6) | 739 (5) | 53 (2) |
| C (8) | 6794 (9) | 1647 (7) | 1229 (7) | 56 (2) |
| C (9) | 4649 (6) | 937 (4) | 1256 (4) | 54 (2) |
| C (10) | 3732 | 245 | 1555 | 63 (3) |
| C (11) | 4054 | -488 | 2162 | 70 (3) |
| C (12) | 5294 | -529 | 2470 | 77 (3) |
| C (13) | 6212 | 163 | 2171 | 67 (3) |
| C (14) | 5889 | 896 | 1564 | 51 (2) |
| C (15) | 8290 (6) | 792 (4) | 1019 (4) | 65 (3) |
| C (16) | 9528 | 817 | 1155 | 79 (3) |
| C (17) | 10585 | 1704 | 1678 | 79 (3) |
| C (18) | 10404 | 2567 | 2063 | 76 (3) |
| C (19) | 9167 | 2542 | 1927 | 72 (3) |
| C (20) | 8110 | 1655 | 1405 | 56 (2) |
| Pt (2) | 4494 (1) | 7115 (1) | 4110 (1) | 49 (1) * |
| Cl (2) | 2412 (3) | 6992 (2) | 3213 (2) | 85 (1) * |
| C (21) | 4898 (10) | 8792 (8) | 4779 (7) | 65 (3) |
| C (22) | 4933 (10) | 8181 (8) | 5531 (7) | 64 (3) |
| C (23) | 6139 (9) | 8021 (8) | 6198 (7) | 55 (2) |
| C (24) | 7066 (9) | 7941 (7) | 5734 (7) | 52 (2) |
| N (2) | 6289 (7) | 7161 (6) | 4818 (5) | 49 (2) |
| C (25) | 7817 (10) | 8958 (8) | 5441 (8) | 64 (3) |
| C (26) | 9230 (14) | 10739 (11) | 6124 (11) | 112 (5) |
| O (3) | 7893 (7) | 9088 (6) | 4656 (6) | 80 (2) |
| O (4) | 8364 (8) | 9665 (6) | 6250 (6) | 85 (2) |
| C (27) | 9893 (18) | 11345 (14) | 7087 (12) | 150 (7) |
| C (28) | 6649 (9) | 6423 (7) | 4529 (7) | 53 (2) |
| C (29) | 4455 (6) | 5828 (4) | 3349 (4) | 56 (2) |
| C (30) | 3446 | 5138 | 2551 | 70 (3) |
| C (31) | 3639 | 4327 | 2092 | 76 (3) |
| C (32) | 4841 | 4207 | 2432 | 79 (3) |
| C (33) | 5849 | 4897 | 3229 | 69 (3) |
| C (34) | 5656 | 5708 | 3688 | 55 (2) |
| C (35) | 8044 (6) | 5468 (5) | 5498 (5) | 62 (3) |
| C (36) | 9246 | 5360 | 5927 | 84 (4) |
| C (37) | 10332 | 6118 | 5874 | 87 (4) |
| C (38) | 10215 | 6983 | 5393 | 110 (5) |
| C (39) | 9012 | 7091 | 4964 | 87 (4) |
| C (40) | 7927 | 6333 | 5017 | 62 (3) |
| C (41) | 3634 (11) | 2703 (9) | -1725 (8) | 80 (3) |
| C (42) | 3839 (11) | 7820 (9) | 5842 (8) | 80 (3) |

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

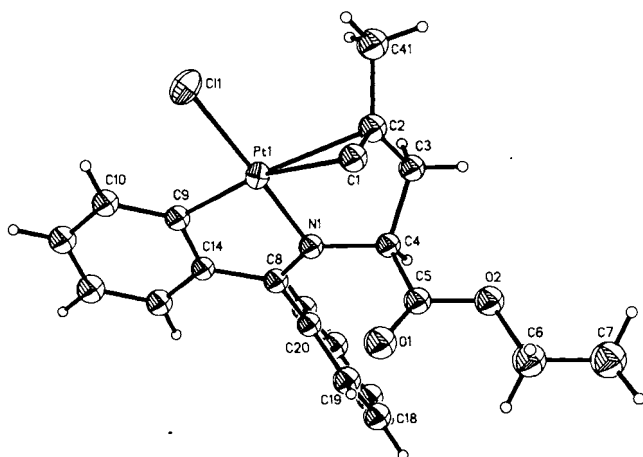


Abb. 2. Struktur von **3c** im Kristall. Thermische Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Tab. 5. Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von **3c**

| | | | |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| Pt(1)–C1(1) | 230.2(3) | Pt(1)–C(1) | 226.3(11) |
| Pt(1)–C(2) | 226.7(11) | Pt(1)–N(1) | 199.7(9) |
| Pt(1)–C(9) | 203.8(6) | C(1)–C(2) | 135.7(17) |
| C(2)–C(3) | 153.7(18) | C(2)–C(41) | 155.5(13) |
| C(3)–C(4) | 153.4(12) | C(4)–C(5) | 153.6(13) |
| C(4)–N(1) | 146.7(13) | C(5)–O(1) | 119.8(14) |
| C(5)–O(2) | 131.7(13) | C(6)–O(2) | 146.9(13) |
| C(6)–C(7) | 150.6(21) | N(1)–C(8) | 131.3(14) |
| C(8)–C(14) | 145.3(12) | C(8)–C(20) | 148.2(14) |
| Pt(2)–C1(2) | 229.9(3) | Pt(2)–C(21) | 229.3(11) |
| Pt(2)–C(22) | 231.0(11) | Pt(2)–N(2) | 199.0(8) |
| Pt(2)–C(29) | 203.1(7) | C(21)–C(22) | 138.1(16) |
| C(22)–C(23) | 150.4(15) | C(22)–C(42) | 146.1(19) |
| C(23)–C(24) | 150.4(17) | C(24)–N(2) | 149.4(10) |
| C(24)–C(25) | 154.3(14) | N(2)–C(28) | 131.8(15) |
| C(25)–O(3) | 119.2(15) | C(25)–O(4) | 133.0(13) |
| C(26)–O(4) | 154.8(16) | C(26)–C(27) | 143.2(21) |
| C(28)–C(34) | 143.6(9) | C(28)–C(40) | 147.4(12) |
| C1(1)–Pt(1)–C(1) | 88.9(3) | C1(1)–Pt(1)–C(2) | 100.3(3) |
| C(1)–Pt(1)–C(2) | 34.9(4) | C1(1)–Pt(1)–N(1) | 177.0(2) |
| C(1)–Pt(1)–N(1) | 94.1(4) | C(2)–Pt(1)–N(1) | 82.3(4) |
| C1(1)–Pt(1)–C(9) | 96.9(2) | C(1)–Pt(1)–C(9) | 163.1(3) |
| C(2)–Pt(1)–C(9) | 155.7(4) | N(1)–Pt(1)–C(9) | 80.1(3) |
| Pt(1)–C(1)–C(2) | 72.7(7) | Pt(1)–C(2)–C(1) | 72.4(7) |
| Pt(1)–C(2)–C(3) | 102.3(7) | C(1)–C(2)–C(3) | 125.9(8) |
| Pt(1)–C(2)–C(41) | 110.6(7) | C(1)–C(2)–C(41) | 122.5(11) |
| C(3)–C(2)–C(41) | 109.8(10) | C(2)–C(3)–C(4) | 112.2(9) |
| C(3)–C(4)–C(5) | 115.9(9) | C(3)–C(4)–N(1) | 107.5(7) |
| C(5)–C(4)–N(1) | 110.1(8) | C(4)–C(5)–O(1) | 125.2(9) |
| C(4)–C(5)–O(2) | 109.1(9) | O(1)–C(5)–O(2) | 125.6(9) |
| O(2)–C(6)–C(7) | 107.5(11) | C(5)–O(2)–C(6) | 115.6(9) |
| Pt(1)–N(1)–C(8) | 116.6(6) | Pt(1)–N(1)–C(8) | 118.3(7) |
| C(4)–N(1)–C(8) | 124.4(10) | N(1)–C(8)–C(14) | 113.0(9) |
| N(1)–C(8)–C(20) | 122.7(9) | Pt(1)–C(9)–C(10) | 128.4(2) |
| Pt(1)–C(9)–C(14) | 111.5(2) | C(8)–C(14)–C(9) | 116.8(5) |
| C(8)–C(14)–C(13) | 123.2(5) | C(8)–C(20)–C(15) | 120.1(4) |
| C(8)–C(20)–C(19) | 119.8(4) | C1(2)–Pt(2)–C(21) | 89.3(3) |
| C1(2)–Pt(2)–C(22) | 101.2(3) | C(21)–Pt(2)–C(22) | 34.9(4) |
| C1(2)–Pt(2)–N(2) | 176.5(3) | C(21)–Pt(2)–N(2) | 93.7(4) |
| C(22)–Pt(2)–N(2) | 82.3(4) | C1(2)–Pt(2)–C(29) | 96.3(2) |
| C(21)–Pt(2)–C(29) | 165.1(4) | C(22)–Pt(2)–C(29) | 154.1(3) |
| N(2)–Pt(2)–C(29) | 80.3(3) | Pt(2)–C(21)–C(22) | 73.2(7) |
| Pt(2)–C(22)–C(21) | 71.9(7) | Pt(2)–C(22)–C(23) | 100.1(8) |
| C(21)–C(22)–C(23) | 123.2(11) | Pt(2)–C(22)–C(42) | 108.9(6) |
| C(21)–C(22)–C(42) | 120.4(11) | C(23)–C(22)–C(42) | 115.3(10) |
| C(22)–C(23)–C(24) | 116.6(9) | C(23)–C(24)–N(2) | 106.2(7) |
| C(23)–C(24)–C(25) | 117.1(10) | N(2)–C(24)–C(25) | 107.8(8) |
| Pt(2)–N(2)–C(24) | 116.6(7) | Pt(2)–N(2)–C(28) | 118.2(5) |
| C(24)–N(2)–C(28) | 124.6(8) | C(24)–C(25)–O(3) | 127.4(9) |
| C(24)–C(25)–O(4) | 105.6(9) | O(3)–C(25)–O(4) | 127.0(10) |
| O(4)–C(26)–C(27) | 106.6(13) | C(25)–O(4)–C(26) | 113.7(10) |
| N(2)–C(28)–C(34) | 112.7(8) | N(2)–C(28)–C(40) | 123.8(7) |
| Pt(2)–C(29)–C(30) | 128.9(2) | Pt(2)–C(29)–C(34) | 111.0(2) |
| C(28)–C(34)–C(29) | 117.6(6) | C(28)–C(34)–C(33) | 122.4(6) |
| C(28)–C(40)–C(35) | 119.9(5) | C(28)–C(40)–C(39) | 120.0(5) |

nierte Phenylgruppe ist deutlich aus der Koordinations-ebene des Metalls herausgedreht. Besonders auffällig sind die großen Platin–Olefin-Kohlenstoff-Abstände (Tab. 5), die

auf den starken *trans*-Einfluß der koordinierten Phenylgruppe zurückzuführen sind. Alle übrigen Bindungsabstände entsprechen der Erwartung (Tab. 5).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Knoll A. G., Ludwigshafen, danken wir für großzügige Förderung, Herrn M. Steimann für Mithilfe bei der Kristallstrukturanalyse.

Experimenteller Teil

Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte Mel-Temp.-Apparat der Firma Laboratory Devices. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Modell 325. – ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Joel FX 90. – Analysendaten siehe Tab. 6.

Tab. 6. Analysendaten der Verbindungen **1–3**

| | Summenformel (Molmasse) | Analyse (%) | | | Schmp. [°C] | Farbe Ausb. [%] |
|-----------|--|--------------------------|--------------|----------------------------|--------------------|--------------------|
| | | C | H | N | | |
| 1a | C ₁₀ H ₁₆ CuN ₂ O ₄ (291.8) | Ber. 41.16 Gef. 39.52 | 5.53 5.50 | 9.60 9.26 | >250 (Zers.) | hellblau 91 |
| 1b | C ₁₀ H ₁₆ N ₂ NiO ₄ (287.0) | Ber. 41.86 Gef. 40.98 | 5.62 5.86 | 9.76 9.35 | >250 (Zers.) | hellgrün 87 |
| 1c | C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₄ Pd (334.7) | Ber. 35.89 Gef. 35.65 | 4.82 4.85 | 8.37 8.39 | 232–234 (Zers.) | hellgelb 71 |
| 2a | C ₅ H ₉ Cl ₂ NO ₂ Pd (292.4) | Ber. 20.54 Gef. 20.68 | 3.10 2.96 | 4.79 4.70 | 153 (Zers.) | gelb 71 |
| 2b | C ₆ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂ Pd (306.5) | Ber. 23.52 Gef. 24.46 | 3.62 3.76 | 4.57 4.46 | 148 (Zers.) | gelb 67 |
| 2c | C ₆ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂ Pd (306.5) | Ber. 23.52 Gef. 24.33 | 3.62 3.99 | 4.57 4.51 | 83 (Zers.) | gelb 57 |
| 2d | C ₈ H ₁₃ Cl ₂ NO ₂ Pd (334.5) | Ber. 28.72 Gef. 28.91 | 4.52 4.60 | 4.19 4.21 | 151 (Zers.) | hellgelb 72 |
| 2e | C ₃ H ₉ Cl ₂ NO ₂ Pt (381.1) | Ber. 15.76 Gef. 15.84 | 2.38 2.63 | 3.68 3.58 | 160 (Zers.) | hellgelb 69 |
| 2f | C ₆ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂ Pt (395.2) | Ber. 18.24 Gef. 19.11 | 2.84 2.90 | 3.54 3.60 | 157 (Zers.) | hellgelb 53 |
| 2g | C ₆ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂ Pt (395.2) | Ber. 18.24 Gef. 18.11 | 2.81 2.90 | 3.54 3.48 | 135 (Zers.) | hellgelb 61 |
| 2h | C ₅ H ₉ Cl ₂ NO ₂ Pt (423.2) | Ber. 22.57 Gef. 22.88 | 3.81 3.79 | 3.31 3.41 | 110–113 (Zers.) | hellgelb 90 |
| 2i | C ₃ H ₉ Cl ₂ NO ₂ Pt (399.6) | Ber. 15.03 Gef. 15.07 | 2.02 2.20 | 3.51 3.42 | 163–164 (Zers.) | gelbgrün 70 |
| 3a | C ₂₀ H ₂₀ ClNO ₂ Pt (536.9) | Ber. 44.74 Gef. 44.52 | 3.75 3.82 | 2.61 2.57 | 195–196 | orange 85 |
| 3b | C ₂₀ H ₂₀ ClNO ₂ Pt (536.9) | Ber. 44.74 Gef. 44.26 | 3.75 3.77 | 2.61 2.56 | 251–253 | orange 80 |
| 3c | C ₂₁ H ₂₂ ClNO ₂ Pt (551.0) | Ber. 45.78 Gef. 45.95 | 4.02 4.22 | 2.54 ^{a)} 2.66 | 196–198 | orange 90 |
| 3d | C ₂₂ H ₂₄ ClNO ₂ Pt (565.0) | Ber. 46.77 Gef. 45.92 | 4.28 3.90 | 2.48 2.45 | 183–185 (Zers.) | orange 75 |
| 3e | C ₂₂ H ₂₂ ClNO ₂ Pt (595.0) | Ber. 44.41 Gef. 44.35 | 3.73 3.79 | 2.35 2.40 | 226–228 (Zers.) | orange 80 |
| 3f | C ₂₁ H ₂₂ ClNO ₂ Pd (494.3) | Ber. 53.46 Gef. 52.85 | 5.30 5.17 | 2.83 2.84 | 232 (Zers.) | hellgelb 60 |

^{a)} Cl Ber. 6.43, Gef. 6.33.

Bis(*DL*-C-allylglycinato-*N,O*)kupfer(II) und -nickel(II) (**1a,b**): Zu einer frisch hergestellten, wäßrigen Suspension von 98 mg (1.0 mmol) Kupfer(II)-hydroxid bzw. 93 mg (1.0 mmol) Nickel(II)-hydroxid in 5 ml Wasser werden 230 mg (2.0 mmol) C-Allylglycin^{26a)} gegeben. Dann wird 4 h bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abgefrittet, mit 5 ml Wasser, 5 ml Methanol und 5 ml Ether gewaschen und i.Hochvak. bei 100°C getrocknet. – IR (Nujol): **1a**: $\tilde{\nu}$ = 3300 cm⁻¹ s, 3230 s, 3130 m (NH), 1640 w (C=C), 1615 s, br (C=O), 1580 m (NH); **1b**: $\tilde{\nu}$ = 3355 cm⁻¹ s, 3270 s, 3210 sh (NH), 1640 w (C=C).

Bis(DL-C-allylglycinato-N,O)palladium(II) (**1c**): 294 mg (1.0 mmol) Na_2PdCl_4 werden mit 230 mg (2.0 mmol) *C*-Allylglycin in 5 ml Wasser gelöst. Nach Zugabe von 2 ml 1 N NaOH (2.0 mmol) färbt sich die zuerst braunrote Lösung sofort gelb. Nach Zugabe von 3 ml Ethanol fällt ein blaßgelber Niederschlag aus, der nach Abfiltrieren mit 2 ml Wasser, 10 ml Ethanol und 10 ml Ether gewaschen wird. Trocknen i.Hochvak. bei Raumtemp. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3240 \text{ cm}^{-1}$ s, 3150 s (NH), 1630 s, br (C=O).

(DL-C-Allylglycin-N, η^2 -C,C)-cis-dichloropalladium(II) (**2a**): Eine Suspension von 177 mg (1.0 mmol) PdCl_2 in 6 ml DMF wird 2 h bei 60°C gerührt, bis alles PdCl_2 in Lösung gegangen ist. Dann gibt man 115 mg (1.0 mmol) *C*-Allylglycin^{26a} in einem Zeitraum von 30 min zu und läßt die Lösung langsam abkühlen. Die entstandene gelbe Lösung versetzt man 10 ml Ether und kühlt 3 h auf -25°C, worauf sich ein gelber, kristalliner Feststoff abscheidet. Nach Abfiltrieren wird mit 20 ml Ether gewaschen und i.Hochvak. 2 d bei Raumtemp. getrocknet. Analog werden die Komplexe **2b** und **2c** durch Umsetzung von PdCl_2 mit DL- γ,δ -Didehydroleucin³ bzw. DL-*C*-Allylglycin-methylester-hydrochlorid^{26a} in DMF erhalten.

2a: ¹H-NMR (CD_3OD): $\delta = 6.15$ (m, 1H; -CH=), 5.46 (d, 1H; ³ $J_{1,3} = 15$ Hz; =CH), 5.19 (d, 1H; ³ $J_{1,2} = 8$ Hz), 4.05 (m, 1H; α -CH), 3.08 (m, 1H; β -CH), 2.48 (m, 1H; β -CH).

2b: ¹H-NMR (CD_3OD): $\delta = 5.21$ (s, 1H; =CH), 5.03 (s, 1H; =CH), 3.60 (m, 1H; α -CH), 2.72 (m, 1H; β -CH), 2.44 (m, 1H; β -CH), 2.12 [s, 3H; (CH₃)C=].

2c: ¹H-NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 6.26$ (m, 1H; -CH=), 5.50 (d, 1H; ³ $J_{1,3} = 15$ Hz; =CH), 5.25 (d, 1H; ³ $J_{1,2} = 8$ Hz; =CH), 4.21 (m, 1H; α -CH), 3.74 (s, 3H; OCH₃), 3.06 (m, 1H; β -CH), 2.44 (m, 1H; β -CH).

cis-Dichloro(DL- γ,δ -didehydroleucin-ethylester-N, η^2 -C,C)palladium(II) (**2d**): Die Lösung von 294 mg (1.0 mmol) Na_2PdCl_4 und 193 mg (1.0 mmol) DL- γ,δ -Didehydroleucin-ethylester-hydrochlorid^{26a} in 4 ml Wasser wird 5 h bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene zitronengelbe Niederschlag wird abgefrittet, mit 2 ml Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Die erhaltenen, hellgelben Kristalle werden mit 5 ml Ether gewaschen und i.Hochvak. getrocknet. — ¹H-NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 5.39$ (s, 1H; =CH), 5.04 (s, 1H; =CH), 4.20 (q, 2H; OCH₂), 3.01 (m, 1H; β -CH), 2.45 (m, 1H; β -CH), 2.15 [s, 3H; (CH₃)C=], 1.24 (t, 3H; CH₃). — ¹³C-NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 169.8$ (C=O), 135.4 (-C=), 115.6 (=CH₂), 62.0 (OCH₂), 51.45 (α -CH), 38.75 (β -CH₂), 21.5 (CH₃), 13.4 (CH₂CH₃).

(DL-C-Allylglycin-N, η^2 -C,C)-cis-dichloroplatin(II) (**2e**): Die Lösung von 415 mg (1.0 mmol) K_2PtCl_4 und 115 mg (1.0 mmol) *C*-Allylglycin^{26a} in 5 ml Wasser wird 12 h bei 60°C gerührt. Der entstandene blaßgelbe Niederschlag wird nach Abkühlen auf Raumtemp. abgefrittet, mit 3 ml Wasser gewaschen und im Hochvak. über P_2O_5 getrocknet. — ¹H-NMR (CD_3OD): $\delta = 4.54$ (d, 1H; ³ $J_{1,3} = 8$ Hz; =CH), 4.35 (d, 1H; ³ $J_{1,3} = 13$ Hz; =CH), 3.80 (m, 1H; α -CH), 2.50 (m, 1H; β -CH), 2.01 (m, 1H; β -CH). — ¹³C-NMR ($[\text{D}_7]\text{DMF}$): $\delta = 170.8$ (C=O), 87.8 ($J_{\text{PtC}} = 199$ Hz; -C=), 64.95 ($J_{\text{PtC}} = 199$ Hz; =CH₂), 55.1 (α -CH), 35.95 (β -CH₂).

cis-Dichloro(DL- γ,δ -didehydroleucin-N, η^2 -C,C)platin(II) (**2f**): Die Lösung von 415 mg (1.0 mmol) K_2PtCl_4 und 127 mg (1.0 mmol) γ,δ -Didehydroleucin³ in 5 ml Wasser wird 12 h bei 60°C gerührt. Die entstandene blaßgelbe Lösung wird zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit 5 ml THF extrahiert. Die blaßgelbe THF-Lösung wird zur Hälfte eingengt und mit 10 ml Ether versetzt. Der entstandene gelbe Niederschlag wird abgefrittet, mit 5 ml Ether gewaschen und i.Hochvak. getrocknet. — ¹H-NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 4.46$ (s, 1H; =CH), 4.42 (s, 1H; =CH), 2.31–2.08 (m, 2H; β -

CH₂), 1.88 [s, 3H; (CH₃)C=]. — ¹³C-NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 171.3$ (C=O), 105.3 ($J_{\text{PtC}} = 196$ Hz; -C=), 64.5 ($J_{\text{PtC}} = 195$ Hz; =CH₂), 56.0 (α -CH), 42.3 (β -CH₂), 25.9 (CH₃).

(DL-C-Allylglycin-methylester-N, η^2 -C,C)-cis-dichloroplatin(II) (**2g**): Die Lösung von 415 mg (1.0 mmol) K_2PtCl_4 und 163 mg (1.0 mmol) DL-*C*-Allylglycin-methylester-hydrochlorid^{26a} und 82 mg (1.0 mmol) Natriumacetat in 5 ml Wasser wird 12 h bei 50°C gerührt. Die entstandene blaßgelbe Suspension wird abgefrittet, der Feststoff mit 5 ml Wasser gewaschen und i.Hochvak. getrocknet. Analog wird der Komplex **2h** durch Umsetzung von K_2PtCl_4 mit DL- γ,δ -Didehydroleucin-ethylester-hydrochlorid^{26d} und Natriumacetat als Base dargestellt.

2g: ¹H-NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 4.84$ (m, 1H; -CH=), 4.47 (d, 1H; =CH, ³ $J = 8$ Hz), 4.40 (d, 1H; =CH, ³ $J = 14$ Hz), 4.10 (m, 1H; α -CH), 3.75 (s, 3H; OCH₃), 2.81 (m, 1H; β -CH), 2.63 (m, 1H; β -CH).

2h: ¹H-NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 4.49$ (s, 1H; ² $J_{\text{PtH}} = 34$ Hz; =CH), 4.43 (s, 1H; ² $J_{\text{PtH}} = 32$ Hz; =CH), 4.21 (q, 2H; OCH₂), 3.92 (t, 1H; α -CH), 2.62 (m, 1H; β -CH), 2.31 (m, 1H; β -CH), 1.90 [s, 3H; ³ $J_{\text{PtH}} = 18$ Hz; (CH₃)C=], 1.24 (t, 3H; CH₃).

(DL-C-Allylglycylchlorid-N, η^2 -C,C)-cis-dichloroplatin(II) (**2i**): Zu einer Suspension von 381 mg (1.0 mmol) **2e** in 5 ml CH_2Cl_2 und einem Tropfen DMF als Katalysator werden bei 0°C 135 ml (1.1 mmol) frisch destilliertes Oxalylchlorid gegeben. Dann wird 48 h bei Raumtemp. gerührt, die blaßgelbe Suspension mit 2 ml CH_2Cl_2 verdünnt, abgefrittet, mit 5 ml CH_2Cl_2 gewaschen und i.Hochvak. getrocknet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Verbindungen 3a–e: Zu einer Suspension von 266 mg (1.0 mmol) PtCl_2 in 10 ml THF gibt man 1.0 mmol *N*-[(Diphenylmethyl)amino]- γ,δ -didehydrocarbonsäureester²⁶ und erhitzt 16 h unter Rückfluß. Die entstandene orangefarbene Lösung wird i.Hochvak. bis zur Trockne eingengt. Der zurückbleibende Feststoff wird aus Methanol umkristallisiert.

3a: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1732 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1572, 1542, 1490 (C=N, C=C, C=C arom.), 325 (PtCl). — ¹H-NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 7.98$ –7.04 (m, 8H; arom.), 6.53 (dd, 1H; *ortho*-H arom.), 5.54 (m, 1H; -CH=), 4.58 (dd, 1H; α -CH), 4.19 (q, 2H; OCH₂), 2.84 (m, br, 2H; β -CH₂), 1.30 (t, 3H; CH₃).

3b: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1735 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1575, 1545, 1488 (C=N, C=C, C=C arom.), 330 (PtCl). — ¹H-NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.95$ –7.00 (m, 8H; arom.), 6.77 (dd, 1H; *ortho*-H arom.), 4.69 (s, 1H; =CH), 4.60 (t, 1H; α -CH), 4.44 (s, 1H; =CH), 3.79 (s, 3H; OCH₃), 3.21 (d, br, 1H; β -CH), 2.42 (dd, 1H; β -CH), 2.10 [s, 3H; ³ $J_{\text{PtH}} = 16$ Hz; C(CH₃)=]. — ¹³C-NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 186.1$ (C=N), 170.25 (C=O), 85.3 (¹ $J_{\text{PtC}} = 34$ Hz, δ -C), 68.03 (² $J_{\text{PtC}} = 40$ Hz, α -C), 53.5 (OCH₃), 40.4 (β -C), 27.5 (CH₃C=).

3c: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1735 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1578, 1545, 1490 (C=N, C=C, C=C arom.), 335 (PtCl). — ¹H-NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.85$ –7.05 (m, 8H; arom.), 6.77 (dd, 1H; *ortho*-H arom.), 4.69 (s, 1H; =CH), 4.56 (dd, 1H; α -CH), 4.50 (s, 1H; =CH), 4.26 (q, 2H; OCH₂), 3.07 (d, br, 1H; β -CH), 2.41 (dd, 1H; β -CH), 2.10 (s, ³ $J_{\text{PtH}} = 16$ Hz, 3H; CH₃C=), 1.28 (t, 3H; CH₃). — ¹³C-NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 185.8$ (C=N), 170.1 (C=O), 85.3 (¹ $J_{\text{PtC}} = 34$ Hz, δ -C), 67.9 (² $J_{\text{PtC}} = 40$ Hz, α -C), 62.9 (OCH₂), 39.9 (β -CH₂), 27.5 (CH₃C=), 13.99 (CH₃).

3d: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1735 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1575, 1543, 1488 (C=N, C=C, C=C arom.), 325 (PtCl). — ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 7.91$ –7.10 (m, 8H; arom.), 6.45 (dd, 1H; *ortho*-H arom.), 5.43 (m, 1H; CH=), 5.01 (t, 1H; α -CH), 4.16 (q, 2H; OCH₂), 2.89 (dd, 2H; β -CH₂), 2.12 [s, 3H; =C(CH₃)], 2.07 [s, 3H; =C(CH₃)], 1.20 (t,

3H; CH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 186.5 (C=N), 169.5 (C=O), 104.3 (¹³J_{PIC} = 33 Hz, δ-C), 73.35 (²J_{PIC} = 56 Hz, α-C), 62.0 (OCH₂), 34.1 (β-CH₂), 27.1, 20.2 [=C(CH₃)₂], 14.0 (CH₃).

3e: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1730 cm⁻¹ (C=O); 1578, 1547, 1490 (C=N, C=C, C=C arom.), 330 (PtCl). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.93–7.01 (m, 8H; arom.), 6.77 (dd, 1H; ortho-H arom.), 6.25 (d, br, 1H; =C~H), 5.38 (m, br, 1H; -CH=), 4.65 (dd, 1H; α-CH), 4.26 (q, 2H; OCH₂), 3.78 (s, 3H; OCH₃), 2.83 (dd, 2H; β-CH₂), 1.27 (t, 3H; CH₃). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 186.2 (C=N), 170.0 (CO₂C₂H₅), 166.0 (²J_{PIC} = 9.5 Hz, CO₂CH₃), 113.1 (¹J_{PIC} = 56 Hz, γ-C), 89.85 (¹J_{PIC} = 23 Hz, δ-C), 67.8 (²J_{PIC} = 41 Hz, α-C), 63.1 (OCH₂), 51.7 (OCH₃), 33.9 (β-CH₂), 14.0 (CH₃).

Chloro[*N*-(diphenylmethyl)-DL-γ,δ-didehydroleucin-ethylester-*C,N,η*²-*C,C*]palladium(II)] (3f): Zu einer Lösung von 294 mg (1.0 mmol) Na₂PdCl₄ in 5 ml Methanol gibt man 321 mg (1.0 mmol) \bar{N} -(Diphenylmethyl)-(D,L)-γ,δ-didehydroleucin-ethylester^{26d}) und 82 mg wasserfreies Natriumacetat. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wird die Reaktionslösung mit 5 ml Wasser verdünnt, der entstehende blaßgelbe Feststoff abgefrittet, zweimal mit je 5 ml Wasser gewaschen und i.Hochvak. über P₂O₅ getrocknet. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1728 cm⁻¹ (C=O); 1585, 1560, 1485 (C=N, C=C, C=C arom.), 330 (PdCl). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 7.89–6.99 (m, 8H; arom.), 6.65 (dd, 1H; ortho-H arom.), 5.06 (s, 1H; =CH), 5.00 (s, 1H; =CH), 4.46 (dd, 1H; α-CH), 4.20 (q, 2H; OCH₂), 3.13 (d, br, 1H; β-CH), 2.62 (dd, 1H; β-CH), 2.06 [s, 3H; (CH₃)C=], 1.31 (t, 3H; CH₃).

Kristallstrukturbestimmung von 2a²⁸): 2a wurde aus Methanol durch Eindiffundieren von Diethylether kristallisiert und ein Bruchstück der Größe 0.4 · 0.15 · 0.15 mm³ i. Vak. in ein Markröhrchen eingeklebt. — Kristalldaten: C₅H₉Cl₂NO₂Pd, *M* = 292.5 g/mol, Raumgruppe *P*2₁/*c*, *a* = 660.9(1), *b* = 1070.6(2), *c* = 1311.7(3) pm, β = 99.33(2)°, *V* = 0.9153(3) nm³, *Z* = 4, ρ_{ber} = 2.13 g · cm⁻³, μ(Mo-K_α) = 25.43 cm⁻¹. — Datensammlung und Auswertung: Nicolet-R3-Diffraktometer, Meßtemperatur 30°C, ω-Scan, 2θ-Bereich 4–50°, Scangeschwindigkeit 4–30°/min (Minimum bei *I* < 400, Maximum bei *I* > 3000 counts/s), 5616 Reflexe gemessen (±*h*, ±*k*, ±*l*) zu 1604 unabhängigen gemittelt (*R*_{Merge} = 0.018), davon 1455 beobachtet [*I* > 2σ(*I*)], empirische Absorptionskorrektur anhand von 324 Messungen im ψ-Scan (min. relative Transmission 0.790). — Strukturanalyse und Verfeinerung: Lösung mit dem SHELXTL-Programmsystem, Patterson und Fourier-Recycling, 128 Parameter verfeinert, die Wasserstoffatome mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert, *R* = 0.0222, *R*_w = 0.0225 [*w* = 1/(σ²(*F*) + 0.00022 · *F*²)], maximale Restelektronendichte 0.32 · 10⁻⁶ e · pm⁻³, minimale Restelektronendichte -0.38 · 10⁻⁶ e · pm⁻³.

Kristallstrukturbestimmung von 3c²⁸): 3c wurde aus Methanol durch Verdunsten des Lösungsmittels kristallisiert und ein Bruchstück der Größe 0.4 · 0.5 · 0.1 mm³ i. Vak. in ein Markröhrchen eingeklebt. — Kristalldaten: C₂₁H₂₂ClNO₂Pt, *M* = 552 g/mol, Raumgruppe *P* $\bar{1}$, *a* = 1182.0(2), *b* = 1354.0(3), *c* = 1459.5(3) pm, α = 90.90(2), β = 110.42(2), γ = 108.37(2)°, *V* = 2056.8(7) pm³, *Z* = 4 (2 unabhängige Moleküle), ρ_{ber} = 1.78 g · cm⁻³, μ(Mo-K_α) = 70.34 cm⁻¹. — Datensammlung und Auswertung: Nicolet-R3-Diffraktometer, Meßtemperatur 30°C, ω-Scan, 2θ-Bereich 4–50°, Scangeschwindigkeit 4–30°/min (Minimum bei *I* < 400, Maximum bei *I* > 3000 counts/s), 12977 Reflexe gemessen (±*h*, ±*k*, ±*l*), zu 7032 unabhängigen gemittelt (*R*_{Merge} = 0.012), davon 5698 beobachtet [*I* > 2σ(*I*)], Absorptionskorrektur anhand von 395 Messungen im ψ-Scan (min. relative Transmission 0.331). — Strukturanalyse und Verfeinerung: Lösung mit dem SHELXTL-Programmsystem, Patterson und Fourier-Recycling, 181 Parameter

verfeinert, Phenylringe als regelmäßige Sechsecke, H-Atome an der C=C-Doppelbindung vernachlässigt, die anderen H-Atome in berechnete Lagen eingesetzt, *R* = 0.0505, *R*_w = 0.0504 [*w* = 1/(σ²(*F*) + 0.0004 · *F*²)], maximale Restelektronendichte 1.79 · 10⁻⁶ e · pm⁻³, minimale Restelektronendichte -1.82 · 10⁻⁶ e · pm⁻³.

CAS-Registry-Nummern

1a: 115289-39-9 / 1b: 115289-40-2 / 1c: 115289-41-3 / 2a: 115289-42-4 / 2b: 115289-43-5 / 2c: 115289-44-6 / 2d: 115289-45-7 / 2e: 115289-46-8 / 2f: 115289-47-9 / 2g: 115289-48-0 / 2h: 115289-49-1 / 2i: 115289-50-4 / 3a: 115305-52-7 / 3b: 115305-53-8 / 3c: 115289-51-5 / 3d: 115289-52-6 / 3e: 115289-53-7 / 3f: 115289-54-8 / Ph₂C=NCH(CO₂Et)CH₂CH=CH₂: 115289-57-1 / Ph₂C=NCH(CO₂Me)CH₂C(CH₃)=CH₂: 115289-58-2 / Ph₂C=NCH(CO₂Et)CH₂C(CH₃)=CH₂: 115289-59-3 / Ph₂C=NCH(CO₂Et)CH₂CH=CH₂: 115289-60-6 / Ph₂C=NCH(CO₂Et)CH₂CH=CHCO₂Me: 115289-61-7 / Cu(OH)₂: 20427-59-2 / Ni(OH)₂: 12054-48-7 / Na₂PdCl₄: 13820-53-6 / PdCl₂: 7647-10-1 / K₂PtCl₄: 10025-99-7 / DL-C-Allylglycin: 7685-44-1 / DL-γ,δ-Didehydroleucin: 28024-78-4 / DL-C-Allylglycin-methylester-hydrochlorid: 115289-55-9 / DL-γ,δ-Didehydroleucin-ethylester-hydrochlorid: 115289-56-0 / Oxalylchlorid: 79-37-8

- 1) XLVI. Mitteilung: H. Wanjek, M. Steimann, W. Beck, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1417.
- 2) Röntgenstrukturanalyse.
- 3) K. Dittmer, H. L. Goering, I. Goodman, S. J. Cristol, *J. Am. Chem. Soc.* **70** (1948) 2499.
- 4) D. F. Reingold, M. Orłowski, *Fed. Proc.* **37** (1978) 575.
- 5) *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Blei Teil C4, S. 1656, Verlag Chemie, Weinheim 1971; J. J. Fraustro Da Silva, A. Romar Dias, *Rev. Port. Quim.* **8** (1966) 1.
- 6) H. Wanjek, U. Nagel, W. Beck, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1021.
- 7) G. R. Newkome, W. E. Puckett, V. K. Gupta, G. E. Kiefer, *Chem. Rev.* **86** (1986) 451, und dort zitierte Literatur.
- 8) R. McCrindle, G. Ferguson, M. A. Khan, A. J. McAlees, B. L. Ruhl, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 986; R. McCrindle, E. C. Alyea, S. A. Dias, A. J. McAlees, *ibid.* **1979**, 640; R. McCrindle, G. Ferguson, A. L. McAlees, B. L. Ruhl, *J. Organomet. Chem.* **204** (1981) 273.
- 9) R. N. Hazeldine, R. J. Lunt, R. V. Parish, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3705.
- 10) D. C. Goodall, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 887; M. A. Bennett, W. R. Kneen and R. S. Nyholm, *Inorg. Chem.* **7** (1968) 556; M. A. Bennett, J. Chatt, G. J. Erskine, J. Lewis, R. F. Long, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 501.
- 11) L. N. Essen, T. N. Bukhtiyarova, *Russ. J. Inorg. Chem.* **14** (1969) 242.
- 12) R. G. Denning, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1963**, 3241; D. V. Claridge and L. M. Venanzi, *ibid.* **1964**, 3419.
- 13) J. A. Kieft, K. Nakamoto, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30** (1968) 3103; J. Fujita, K. Konya, K. Nakamoto, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 2794; K. Konya, J. Fujita, K. Nakamoto, *Inorg. Chem.* **10** (1971) 1699; P. Cavoli, R. Graziani, U. Casellato, P. Uguagliati, *Inorg. Chim. Acta* **111** (1986) L35.
- 14) E. Benedetti, G. Maglio, Palumbo, C. Pedone, *J. Organomet. Chem.* **60** (1973) 189; Y. Nakagawara, K. Kikukwa, M. Takagi and T. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50** (1977) 2748.
- 15) *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6, p. 354, 654 (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Eds.), Pergamon, Oxford 1982, und dort zitierte Literatur.
- 16) D. B. Powell, N. Sheppard, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2519.
- 17) L. Benčekroun, P. Herpin, *J. Organomet. Chem.* **128** (1975) 275.
- 18) U. Taubald, U. Nagel, W. Beck, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1003.
- 19) D. M. Adams, P. J. Chandler, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 588.
- 20) N. Steiner, E. Ehrenstorfer, J. Chen, W. Beck, *Chem. Ber.* **121** (1988) 275.
- 21) G. W. Parshall, *Accounts Chem. Res.* **3** (1970) 139; J. Dehand, M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.* **18** (1976) 327; M. I. Bruce, *Angew. Chem.* **89** (1977) 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 73; I. Omac, *Chem. Rev.* **79** (1979) 287; *Coord. Chem. Rev.* **28** (1979) 97; **32** (1980) 235; **42** (1982) 245; R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **85** (1985) 245.

- ²²⁾ A. D. Ryabov, *Usp. Khim.* **54** (1985) 253.
²³⁾ R. Grigg, J. Devlin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 631.
²⁴⁾ L. F. Krylova, L. D. Dikanskaya, A. V. Podoplelov, *Sov. Coord. Chem.* **8** (1982) 1517.
²⁵⁾ A. D. Ryabov, V. A. Polyakov, A. K. Yatsimirsky, *Inorg. Chim. Acta* **91** (1984) 59.
²⁶⁾ ^{26a)} M. J. O'Donnell, K. Wojciechowski, *Synthesis* **1984**, 313;
^{26b)} M. J. O'Donnell, R. L. Polt, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 2663;
^{26c)} M. Joucla, M. ElGoumzili, B. Fouchet, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 1677; ^{26d)} D. Ferroud, J. P. Genet, R. Kiolle, *ibid.* **27** (1986) 23.
²⁷⁾ R. C. Elder, R. D. Pete Cruca, R. F. Morrison, *Inorg. Chem.* **15**, 7 (1976) 1623, und dort zitierte Literatur.
²⁸⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53114 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[113/88]