

Synthese und Koordinationsverhalten neuer Schiffscher Basen aus 3-Formylacetylaceton und natürlichen L-Aminosäuren

Synthesis and Coordination Behavior of Novel Schiff Base Ligands Derived from 3-Formyl Acetylacetone and Naturally Occuring L-Amino Acids

Andreas Hentsch,^[a] Christoph Wagner,^[a] und Kurt Merzweiler*^[a]

Keywords: Schiff base; Amino acids; Copper; X-ray diffraction

Abstract. Three novel chiral Schiff Base ligands (H_2L) were prepared from the condensation reaction of 3-formyl acetylacetone with the amino acids L-alanine, L-phenylalanine, and L-threonine. X-ray single crystal analyses revealed that the Schiff Base compounds exist as enamine tautomers in the solid state. The molecular structure of the compounds is stabilized by an intramolecular hydrogen bridge between the enamine NH function and a carbonyl oxygen atom of the pentandione residue. Treatment of the ligands H_2L with copper(II) acetate in the presence of pyridine led to the formation of copper complexes

$[CuL(py)]$. In each of the complexes the copper atoms adopt a distorted square-pyramidal coordination. Three of the basal coordination sites are occupied by the doubly deprotonated Schiff Bases L^{2-} which act as tridentate chelating O,N,O-ligands. The remaining coordination sites are occupied by a pyridine ligand at the base and a carboxyl oxygen atom of a neighboring complex at the apical position. The latter coordination is responsible for a catenation of the complexes in the solid state.

Einleitung

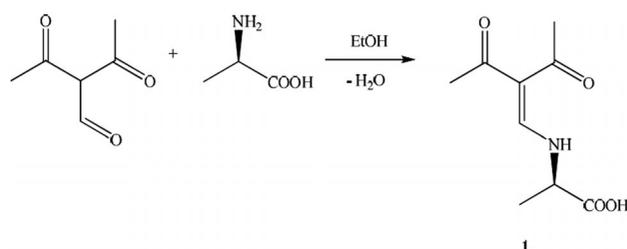
Natürlich vorkommende Aminosäuren sind attraktive Ausgangssubstanzen für die Synthese chiraler Komplexligenanden. Gut bekannt in der Literatur sind Schiffsche Basen, die durch Kondensation von Aminosäuren mit Salicylaldehyd entstehen. Diese Liganden werden häufig in metallkatalysierten Reaktionen eingesetzt, beispielsweise in der enantioselektiven Synthese von Sulfoxiden^[1] und Epoxiden.^[2] Weitere Anwendungen findet man bei Kupferkomplexen, die das aktive Zentrum der Galactose-Oxidase^[3] sowie der Ascorbin-Oxidase^[4] modellieren. In einigen Fällen konnten auch Metallkomplexe mit antimikrobiellen^[5] und cancerostatischen Eigenschaften synthetisiert werden.^[6] Wir interessierten uns nun für Liganden, die durch eine Kondensationsreaktion von 3-Formylacetylaceton mit natürlichen L-Aminosäuren zugänglich sind. Schiffsche Basen des 3-Formylacetylacetons wurden bereits ab Anfang der 1970er Jahre von Jäger et al. beschrieben.^[7] Im Mittelpunkt dieser Untersuchungen standen vor allem salenartige Chelatliganden, die aus Ethylendiamin oder *o*-Phenylendiamin und 3-Formylacetylaceton bzw. Ethoxymethylen- β -dicarbonylen synthetisiert werden. In jüngster Zeit ist dieser Ligandentyp

insbesondere durch Arbeiten von Weber et al.^[8] auf dem Gebiet molekularer Magnete wieder stärker ins Blickfeld gerückt.

Im Folgenden berichten wir über Synthese und Koordinationseigenschaften neuer chiraler Liganden, die durch Umsetzung von 3-Formylacetylaceton mit den Aminosäuren L-Alanin, L-Phenylalanin und L-Threonin zugänglich sind.

Ergebnisse und Diskussion

Setzt man 3-Formylacetylaceton mit L-Alanin in siedendem Ethanol um, so löst sich das Alanin langsam auf und gemäß Schema 1 entsteht die Schiffsche Base H_2L^1 (**1**). Beim Einengen der gelblichen Reaktionslösung erhält man Verbindung **1** in Form farbloser Nadeln, die bei 138 °C schmelzen. Verbindung **1** ist in polaren organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Methanol löslich, in unpolaren unlöslich. L-Phenylalanin und L-Threonin lassen sich analog zu den entsprechenden Schiffschen Basen H_2L^2 (**2**) und H_2L^3 (**3**) umsetzen. Bei der Syn-



Schema 1. Synthese von H_2L^1 (**1**).

* Prof. Dr. K. Merzweiler
E-Mail: kurt.merzweiler@chemie.uni-halle.de

[a] Institut für Chemie
Naturwissenschaftliche Fakultät II
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Kurt Mothes-Str. 2
06120 Halle, Germany

these von **2** und **3** hat es sich dabei als zweckmäßig erwiesen, das bei der Kondensationsreaktion entstehende Wasser durch ein Molekularsieb (3 Å) zu binden.

Aus den NMR-spektroskopischen Untersuchungen ergibt sich, daß die Verbindungen **1–3** (in [D₄]Methanol) als Enamin-Tautomere vorliegen. Im ¹H-NMR-Spektrum des Alaninderivates **1** findet man das Signal der CH-Gruppe der Enamineinheit bei $\delta = 8,08$ ppm und im ¹³C-NMR Spektrum erscheinen die Signale der Kohlenstoffatome der Enamineinheit bei $\delta = 112,4$ und $161,2$ ppm. Nahezu identische Werte findet man auch für die analogen Verbindungen **2** (7,49, 110,6, 160,1 ppm) und **3** (8,06, 112,4, 162,9 ppm). Darüber hinaus zeigen die ¹H-NMR-Spektren ähnliche Verschiebungen für die Signale der Methylgruppen des Acetylacetonfragmentes. Für Verbindung **1** liegen die ¹H-NMR-Verschiebungen bei $\delta = 2,25$ und $2,39$ ppm und im Fall von **2** und **3** beobachtet man die entsprechenden Signale bei 1,92 und 2,34 bzw. 2,25 und 2,40 ppm. Zusätzlich zeigen die NMR-Spektren von **1–3** noch Signale der unterschiedlichen Aminosäurereste HN-CH(COOH)*R* [*R* = Me (**1**), Bz (**2**), CHO₂Me (**3**)].

Zur weiteren Charakterisierung der Verbindungen **1–3** wurden Kristallstrukturanalysen durchgeführt. Details der Kristallstrukturanalysen sind in Tabelle 1 zusammengefasst, Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 2, Daten zu den Wasserstoffbrückenbindungen in Tabelle 3. In Abbildung 1 ist die Molekülstruktur von **1** dargestellt. Verbindung **1** enthält eine nahezu planare 3-(Aminomethylen)pentan-2,4-dion-Einheit, die aus den Atomen C1 bis C6, O1, O2 und N

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /° für die Verbindungen **1–3**.

	1	2	3
C(1)–C(2)	150,3(2)	151,8(5)	150,5(5)
C(2)–C(3)	144,6(2)	147,6(4)	145,8(4)
C(2)–O(1)	123,5(2)	122,0(4)	123,8(4)
C(3)–C(4)	146,5(2)	144,0(4)	143,9(4)
C(3)–C(6)	140,2(2)	140,3(4)	140,6(4)
C(4)–C(5)	149,4(2)	150,5(4)	149,4(4)
C(6)–N	130,7(2)	132,1(4)	130,9(3)
C(7)–C(8)	152,3(2)	151,1(4)	152,5(4)
C(7)–C(9)	152,5(2)	154,1(5)	154,1(4)
C(7)–N	146,1(2)	145,8(4)	145,0(4)
C(8)–O(3)	120,5(2)	120,4(4)	120,7(3)
C(8)–O(4)	130,7(2)	133,1(4)	132,4(4)
C(1)–C(2)–C(3)	120,3(1)	119,3(3)	120,6(3)
C(1)–C(2)–O(1)	116,7(1)	117,9(3)	117,6(3)
C(3)–C(2)–O(1)	122,9(1)	122,8(3)	121,8(3)
C(2)–C(3)–C(4)	123,3(1)	123,1(3)	123,5(3)
C(6)–C(3)–C(2)	117,8(1)	117,1(3)	117,0(3)
C(6)–C(3)–C(4)	118,9(1)	119,8(3)	119,5(3)
C(3)–C(4)–C(5)	122,1(1)	122,6(3)	123,5(3)
C(3)–C(4)–O(2)	120,2(1)	120,0(3)	120,2(3)
C(5)–C(4)–O(2)	117,7(1)	117,4(3)	116,3(3)
C(3)–C(6)–N	126,4(1)	127,3(3)	125,8(3)
C(8)–C(7)–C(9)	111,9(1)	111,8(3)	111,1(2)
C(9)–C(7)–N	111,7(1)	111,8(3)	112,3(3)
C(8)–C(7)–N	107,5(1)	110,0(3)	107,7(2)
C(7)–C(8)–O(3)	123,2(1)	124,3(3)	123,7(3)
C(7)–C(8)–O(4)	111,4(1)	111,1(3)	111,6(2)
O(3)–C(8)–O(4)	125,3(1)	124,7(3)	124,8(3)
C(6)–N–C(7)	123,3(1)	123,7(3)	124,8(3)

Tabelle 1. Daten zu den Kristallstrukturanalysen von **1–6**.

Verbindung	1	2	3	4	5	6
Formel	C ₉ H ₁₃ NO ₄	C ₁₅ H ₁₇ NO ₄	C ₁₀ H ₁₅ NO ₅	C ₁₄ H ₁₆ CuN ₂ O ₄	C ₂₀ H ₂₀ CuN ₂ O ₄	C ₁₅ H ₁₈ CuN ₂ O ₅
Formelmass	199,20	275,30	229,23	339,83	415,92	369,85
Kristallsystem	tetragonal	orthorhombisch	monoklin	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 4 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁
Gitterkonstanten						
<i>a</i> /pm	918,98(6)	1278,4(2)	545,6(1)	526,30(5)	1484,9(2)	506,4(1)
<i>b</i> /pm	918,98(6)	534,40(5)	1076,8(2)	821,63(6)	1374,6(2)	834,8(1)
<i>c</i> /pm	1206,00(9)	2185,9(3)	956,2(2)	1645,5(2)	933,6(1)	1874,4(4)
α /°	90	90	90	90	90	90
β /°	90	90	98,54(2)	90,24(1)	90	93,09(2)
γ /°	90	90	90	90	90	90
Zellvolumen /pm ³	1018,5(1) × 10 ⁶	1493,3(3) × 10 ⁶	555,6(2) × 10 ⁶	711,6(1) × 10 ⁶	1905,6(4) × 10 ⁶	791,2(3) × 10 ⁶
Formeleinheiten <i>Z</i>	4	4	2	2	4	2
Berechnete Dichte /g·cm ⁻³	1,299	1,225	1,370	1,586	1,450	1,553
Absorptionskoeffizient	0,103	0,089	0,110	1,552	1,174	1,407
μ (Mo- <i>K</i> _α) /mm ⁻¹						
Strahlung	Mo- <i>K</i> _α	Mo- <i>K</i> _α	Mo- <i>K</i> _α	Mo- <i>K</i> _α	Mo- <i>K</i> _α	Mo- <i>K</i> _α
Meßtemperatur /K	220	220	200	220	220	200
Meßbereich θ	2,22–25,89	2,45–25,97	2,87–26,00	2,48–25,81	2,02–25,90	2,67–26,00
Anzahl der gemessenen Reflexe	6822	11754	3836	5489	14326	5025
Anzahl unabh. Reflexe, <i>R</i> (int)	1948, 0,0226	2906, 0,1247	2195, 0,0465	2705, 0,0538	3700, 0,0464	2846, 0,0668
Anzahl unabh. Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	1856	1764	1570	2505	3450	2183
Verfeinerte Parameter	146	189	159	230	244	211
<i>R</i> ₁ [$I \geq 2\sigma(I)$]	0,0266	0,0525	0,0469	0,0369	0,0288	0,0516
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,0676	0,1205	0,0935	0,0877	0,0708	0,1010
Flack-Parameter	–	–	–	0,003(19)	–0,007(11)	–0,01(3)
Messgerät	STOE IPDS	STOE IPDS	STOE IPDS 2T	STOE IPDS	STOE IPDS	STOE IPDS 2T
Rechenprogramme	SIR97 ^[13] , SHELX ^[14] , DIAMOND ^[15]					
CCDC Nummer	963614	963615	963616	963617	963618	963619

besteht. Ein charakteristisches Merkmal der Molekülstruktur von **1** ist eine intramolekulare Wasserstoffbrücke des Typs $S^1_1(6)^{[9]}$ zwischen der NH-Funktion der Enamineinheit und dem Carbonylsauerstoffatom O2 des Pentandionfragmentes [$N\cdots O$: 260,7(2) pm]. Eine ähnliche Konstitution mit intramolekularer N–H \cdots O-Brücke [$N\cdots O$: 262,7(2) pm] wird auch in der Stammverbindung 3-(Aminomethylen)pentan-2,4-dion gefunden.^[10] Die Anordnung der Moleküle im Kristall wird im Wesentlichen durch intermolekulare Wasserstoffbrücken bestimmt, in denen die Hydroxylgruppe der Carbonsäure (O4–H13) als H-Donor und das Carbonylsauerstoffatom O1 der Pentandioneinheit als Akzeptor auftritt [Typ $C^1_1(9)$]. Dies führt zu helicalen Ketten, die sich entlang der kristallographischen 4_1 -Schraubenachse in c -Richtung anordnen (Abbildung 2).

Tabelle 3. Geometrische Parameter /pm,° der Wasserstoffbrücken in den Verbindungen **1**, **2**, **3** und **6**.

$D-H\cdots A$	$d(D-H)$	$d(H\cdots A)$	$d(D\cdots A)$	$D-H\cdots A$
1				
N(1)–H(8) \cdots O(2)	89(2)	192(2)	260,7(2)	133(2)
O(4)–H(13) \cdots O(1) ⁱ	95(2)	164(2)	258,2(2)	168(2)
Symmetrieoperation i: $1+y, 1-x, 0,75+z$				
2				
N(1)–H(8) \cdots O(2)	90(3)	193(3)	262,1(3)	133(3)
O(4)–H(17) \cdots O(2) ⁱ	84(5)	178(6)	261,0(4)	170(8)
Symmetrieoperation i: $-0,5+x, 0,5-y, -z$				
3				
N(1)–H(8) \cdots O(2)	86(3)	194(3)	258,9(4)	132(3)
O(4)–H(15) \cdots O(2) ⁱ	85(3)	178(3)	262,6(3)	177(4)
O(5)–H(11) \cdots O(1) ⁱⁱ	84(4)	203(4)	282,8(4)	159(4)
Symmetrieoperationen i: $-x, 0,5+y, -z$; ii: $-1+x, y, -1+z$				
6				
O(5)–H(10) \cdots O(4) ⁱ	83(5)	195(6)	277,3(6)	168(5)
Symmetrieoperation i: $1+x, y, z$				

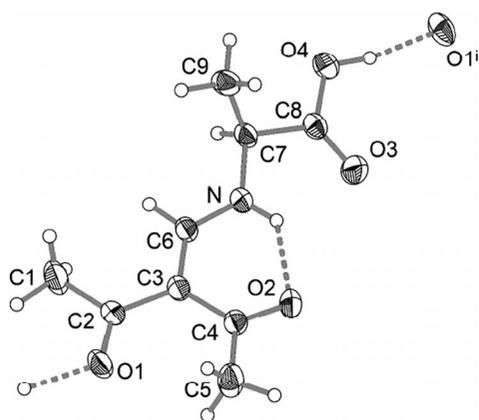


Abbildung 1. Molekülstruktur von Verbindung **1** im Kristall. Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetrieoperation: i: $1+y, 1-x, 0,75+z$.

Das Phenylalanin-Derivat **2** (Abbildung 3) besitzt einen sehr ähnlichen Aufbau wie Verbindung **1**. Charakteristisch dafür ist das nahezu planare 3-(Aminomethylen)pentan-2,4-dion-Grundgerüst mit intramolekularer N–H \cdots O-Brücke [$N\cdots O$: 262,1(3) pm] des Typs $S^1_1(6)$. Vermutlich wird durch den sterischen Einfluss der Benzylgruppe eine Konformation mit einem

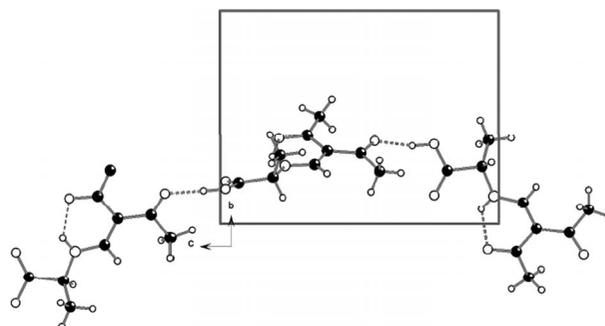


Abbildung 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **1** mit H-Brücken.

größeren Torsionswinkel C6–N–C7–C8 (-126°) begünstigt. Im Vergleich dazu beträgt der entsprechende Torsionswinkel in Verbindung **1** -165° , was einer praktisch coplanaren Anordnung der Atome entspricht. Wie auch in Verbindung **1** ist die Hydroxylgruppe der Carbonsäurefunktion (O4–H13) am Aufbau eines Wasserstoffbrücken-Netzwerkes beteiligt. In diesem Fall bildet die Hydroxylgruppe eine Wasserstoffbrücke zum Sauerstoffatom O2 der Pentandion-Einheit [$O\cdots O$: 261,0(4) pm, Typ $C^1_1(9)$]. Als Resultat entstehen helicale Ketten, die sich entlang der kristallographischen 2_1 -Achse in a -Richtung anordnen (Abbildung 4).

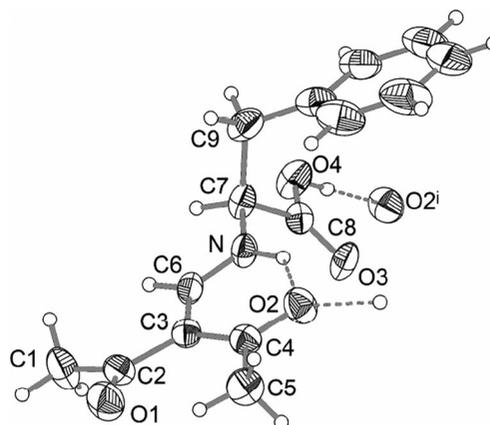


Abbildung 3. Molekülstruktur von Verbindung **2** im Kristall. Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetrieoperation: i: $-0,5+x, 0,5-y, -z$.

Verbindung **3** (Abbildung 5) besitzt ein Grundgerüst, das analog zu **1** und **2** aufgebaut ist. Ähnlich wie im Fall von **2** ist die Aminosäuregruppe aus der 3-(Aminomethylen)pentan-2,4-dion-Ebene herausgedreht. Der Torsionswinkel C6–N–C7–C8 beträgt -119° und entspricht ungefähr dem Wert von **2**. Verbindung **3** enthält zwei Wasserstoffbrücken, die dem Wasserstoffbrücken-Muster in Verbindung **2** entsprechen. Dabei handelt es sich einerseits um die intramolekulare H-Brücke zwischen dem Stickstoffatom der Enamineinheit und dem Sauerstoffatom O2 des Pentandionfragmentes [$N\cdots O$: 258,9(4) pm] und andererseits um eine intermolekulare H-Brücke des Typs $C^1_1(9)$, die die Carboxylgruppe mit dem Sauerstoffatom O2 des Pentandionteils verbindet [$O\cdots O$: 282,8(4) pm]. Zusätzlich trägt auch die OH-Gruppe der Hydroxyethyl-Seitenkette am

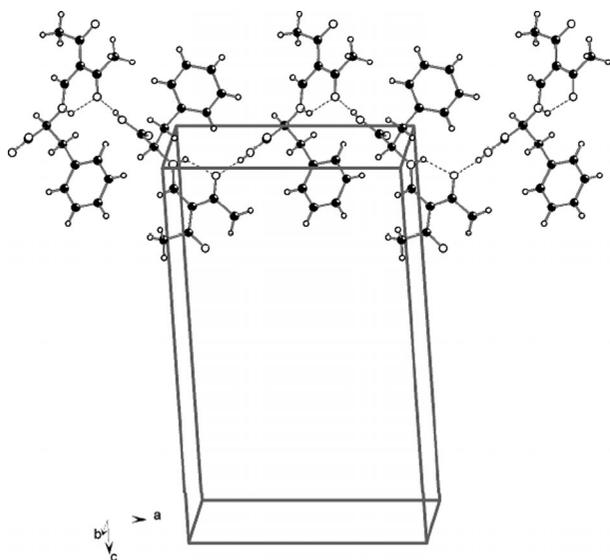


Abbildung 4. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung 2 mit H-Brücken.

Kohlenstoffatom C9 zum H-Brückennetzwerk bei. In diesem Fall liegt eine intermolekulare H-Brücke des Typs $C_1^1(9)$ vor, die die OH-Gruppe mit dem Sauerstoffatom O1 eines Nachbarmoleküls verbindet [$O\cdots O$: 262,0(3) pm]. Als Resultat der Vernetzung über beide $C_1^1(9)$ -H-Brücken entstehen gewellte Schichten, die parallel zur (1 0 -1)-Ebene gestapelt sind (Abbildung 6).

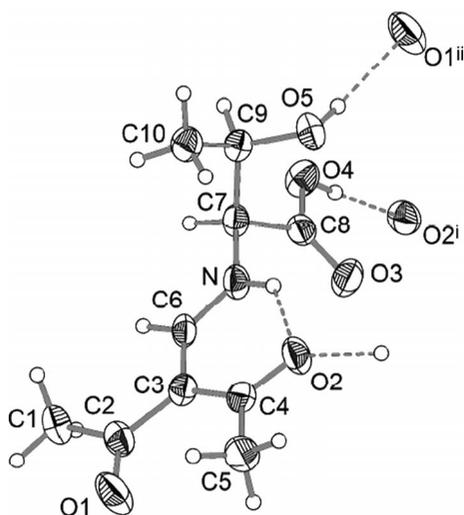


Abbildung 5. Molekülstruktur von Verbindung 3 im Kristall. Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetrieoperationen: i: $-x, 0,5+y, -z$; ii: $-1+x, y, -1+z$.

Zum Studium des Koordinationsverhaltens wurden die Schiffsbasen **1–3** mit Kupfer(II)acetat in Gegenwart von Pyridin in Ethanol als Lösungsmittel umgesetzt. (Schema 2)

Unter diesen Reaktionsbedingungen werden die Verbindungen **1–3** (abgekürzt H_2L^1 , H_2L^2 , H_2L^3) zweifach deprotoniert und es entstehen Komplexe der Zusammensetzung $[CuL^1(Py)]$ (**4**), $[CuL^2(Py)]$ (**5**) und $[CuL^3(Py)]$ (**6**), die Pyridin als Hilfsliganden enthalten. Die Komplexe werden direkt aus der Reak-

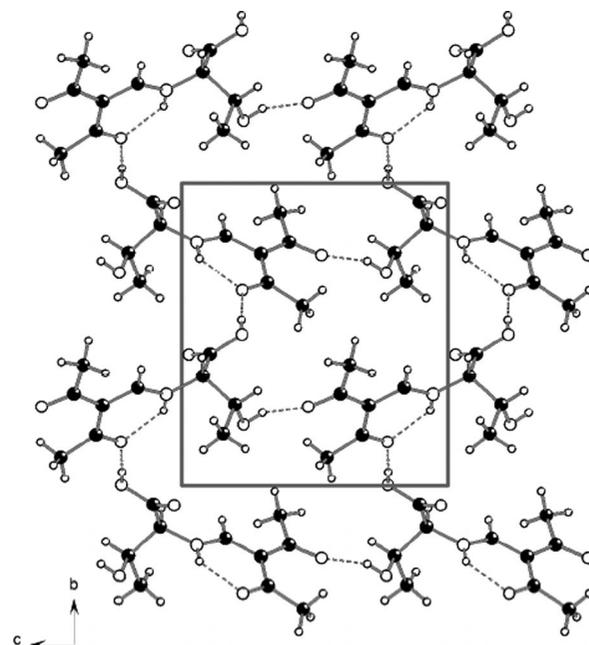
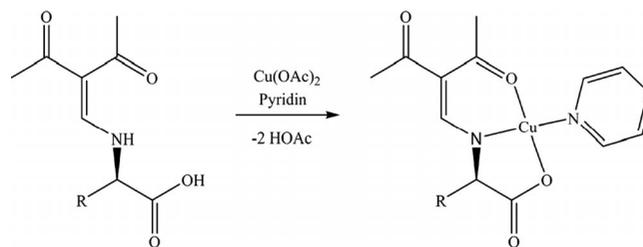


Abbildung 6. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung 3 mit H-Brücken.



(R = Me (**4**), Bz (**5**), CHOHMe (**6**))

Schema 2. Synthese der Kupferkomplexe **4–6**.

tionslösung in Form tiefblauer Kristalle erhalten. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Komplexe **4–6** finden sich in Tabelle 4.

Verbindung **4** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Abbildung 7 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Komplexes **4** dargestellt. Im Komplex agiert die zweifach deprotonierte Schiffsbasis $[L^1]^{2-}$ als dreizähliger Ligand, der über die Atome O2, N1 und O3 an das zentrale Kupferatom gebunden ist. Darüber hinaus ist das Kupferatom an einen Pyridin-Liganden und an ein Carboxylatsauerstoffatom O4ⁱ einer benachbarten Komplexeinheit koordiniert. Der Koordinationspolyeder entspricht einer verzerrten quadratischen Pyramide mit den Atomen O2, N1, O3 und N2 in der Basisfläche und O4ⁱ in der Pyramidenspitze. Ein ähnliches Koordinationsmuster wurde für einen Pyridin-Salicylidenglycinato-Kupfer(II) (CCDC code INAXIE) beobachtet.^[11] In Verbindung **4** betragen die Cu–O-Bindungslängen 195,1 (Cu–O2) und 196,5 pm (Cu–O3). Für den Cu–N-Abstand zum Stickstoffatom des dreizähligen Liganden findet man einen Wert von 191,4 pm und der Cu–

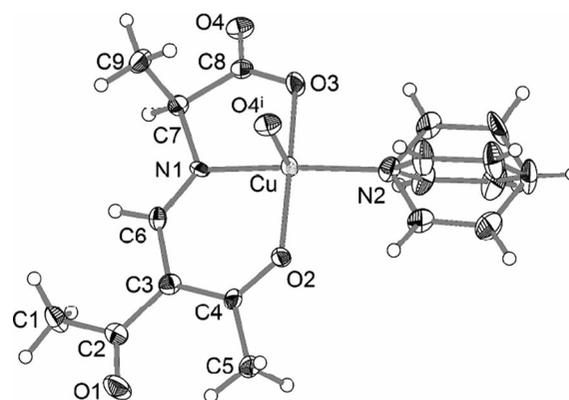
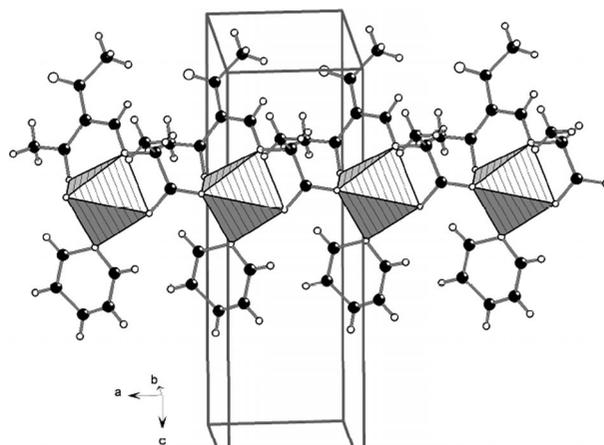
Tabelle 4. Ausgewählte Bindungslängen /pm und –winkel /° für die Verbindungen 4–6.

	4	5	6
C(1)–C(2)	152,5(6)	151,5(4)	151,0(10)
C(2)–C(3)	145,9(6)	146,7(4)	144,9(9)
C(2)–O(1)	123,1(5)	123,5(3)	123,7(8)
C(3)–C(4)	143,2(6)	142,2(4)	142,2(8)
C(3)–C(6)	144,6(6)	143,7(4)	142,8(8)
C(4)–C(5)	150,5(5)	150,5(3)	150,4(9)
C(6)–N(1)	128,7(5)	129,8(3)	130,7(8)
C(7)–C(8)	153,1(5)	154,2(3)	153,0(8)
C(7)–C(9)	153,3(6)	155,1(3)	154,8(9)
C(7)–N(1)	148,1(5)	146,7(3)	148,4(8)
C(8)–O(3)	128,9(5)	127,7(3)	128,4(7)
C(8)–O(4)	123,9(5)	123,6(3)	125,8(7)
Cu–N(1)	191,4(3)	190,5(2)	191,0(5)
Cu–N(2)	201,3(3)	198,8(2)	199,1(6)
Cu–O(3)	196,5(3)	197,1(2)	195,8(4)
Cu–O(2)	195,1(3)	193,4(2)	192,9(5)
Cu–O(4) ⁱ	242,0(3)	247,2(2)	248,4(5)
<hr/>			
C(1)–C(2)–C(3)	119,2(4)	129,9(2)	119,4(6)
C(1)–C(2)–O(1)	117,1(4)	116,4(3)	117,2(6)
C(3)–C(2)–O(1)	123,7(4)	123,6(3)	123,4(6)
C(2)–C(3)–C(4)	121,9(4)	120,6(2)	121,7(5)
C(6)–C(3)–C(2)	117,9(3)	118,2(2)	118,0(6)
C(6)–C(3)–C(4)	120,2(4)	121,3(2)	120,3(5)
C(3)–C(4)–C(5)	122,9(4)	123,4(2)	123,0(6)
C(3)–C(4)–O(2)	123,8(4)	123,1(2)	123,2(6)
C(5)–C(4)–O(2)	113,2(4)	113,4(2)	113,8(6)
C(3)–C(6)–N(1)	127,0(4)	127,1(2)	126,8(6)
C(8)–C(7)–C(9)	108,8(3)	107,7(2)	107,8(5)
C(9)–C(7)–N(1)	110,8(3)	111,4(2)	113,5(5)
C(8)–C(7)–N(1)	107,0(3)	108,3(2)	105,2(5)
C(7)–C(8)–O(3)	116,0(3)	116,3(2)	118,8(5)
C(7)–C(8)–O(4)	120,4(4)	118,7(2)	119,3(5)
O(3)–C(8)–O(4)	123,6(4)	125,0(2)	121,9(5)
C(6)–N(1)–C(7)	119,1(3)	120,9(2)	117,9(5)
N(1)–Cu–O(2)	90,4(1)	91,65(8)	89,9(2)
N(1)–Cu–O(3)	84,2(1)	84,19(8)	84,1(2)
N(1)–Cu–N(2)	165,6(2)	173,99(9)	177,1(2)
O(2)–Cu–O(3)	167,6(1)	166,68(8)	162,8(2)
N(2)–Cu–O(2)	91,8(2)	91,56(8)	92,4(2)
N(2)–Cu–O(3)	90,8(2)	91,55(8)	93,3(2)
N(1)–Cu–O(4) ⁱ	98,3(1)	96,16(7)	89,1(2)
N(2)–Cu–O(4) ⁱ	95,9(2)	88,39(7)	92,7(2)
O(2)–Cu–O(4) ⁱ	89,0(1)	98,54(7)	94,1(2)
O(3)–Cu–O(4) ⁱ	102,8(1)	94,49(7)	101,9(2)

Symmetrieeoperationen i: (4) : $x+1, y, z$ (5) : $-x+3/2, -y, z+1/2$ (6) : $x+1, y, z$.

N(Pyridin)-Abstand beträgt 201,3 pm. Diese Werte sind direkt vergleichbar mit den für INAXIE berichteten Daten (Cu–O: 192,7 u. 197,6 pm; Cu–N: 194,3 u. 201,3 pm). Im Komplex 4 bildet der Ligand $[L^1]^{2-}$ zwei Chelatringe, die über eine gemeinsame Cu–N-Bindung anneliert sind. Der sechsgliedrige Chelatring aus den Atomen Cu, N1, C6, C3, C4 und O2 ist praktisch planar aufgebaut. Dagegen findet man für den fünfgliedrigen Chelatring aus den Atomen Cu, N1, C7, C8 und O3 eine Briefumschlag-Konformation, wobei sich das Atom C8 an der Spitze des Briefumschlages befindet. Neben den Atomen N1, O2 und O3 ist auch das Carboxylatsauerstoffatom O4 des Liganden an einer Koordination beteiligt. In diesem Fall besetzt das Sauerstoffatom O4 die fünfte Koordinationsstelle einer benachbarten Komplexeinheit. Im Vergleich zu den basalen

Cu–N- und Cu–O-Bindungen ist die apikale Bindung zu O4ⁱ mit 242,0 pm vergleichsweise lang. Diese Art der „4+1-Koordination“ wird in quadratisch-pyramidalen Kupfer(II)komplexen häufig gefunden und auch in der analogen Struktur von INAXIE besitzt die entsprechende Cu–O-Bindung eine praktisch identische Länge von 242,0 pm. Aus der Verknüpfung der Komplexeinheiten über die Carboxylatsauerstoffatome O4 ergeben sich im Kristall Ketten, die parallel zur kristallographischen *a*-Achse orientiert sind (Abbildung 8). Die Translationsperiode der Kette beträgt 526,3 pm und entspricht der Länge der kristallographischen *a*-Achse.

**Abbildung 7.** Koordination des Kupferatoms in Verbindung 4. Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Der Pyridinring ist durch Rotation entlang der Cu–N2-Bindung fehlgeordnet. Symmetrieeoperationen: i: $x+1, y, z$.**Abbildung 8.** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung 4.

Komplex 5 (Abbildung 9) zeigt erwartungsgemäß eine Struktur, die der von Verbindung 4 sehr stark ähnelt. Auch hier ist das Kupferatom von den Atomen O2, N1 und O3 des dreizähligen Liganden koordiniert, zusätzlich wird die Koordinationssphäre durch einen Pyridinliganden und durch das Carboxylatsauerstoffatom O4ⁱ einer benachbarten Komplexeinheit vervollständigt. Wie in Komplex 4 bilden die Atome O2, O3, N1 und N2 die Basisfläche und das Atom O4ⁱ die Spitze einer verzerrten quadratischen Pyramide. Die Bindungslängen (Cu–N1: 190,5; Cu–N2: 198,8; Cu–O2: 193,4; Cu–O3: 197,1; Cu–

O4ⁱ: 247,2 pm) sind mit den Werten in Verbindung 4 vergleichbar. Wie in Verbindung 4 ordnen sich die Komplexeinheiten im Kristall zu einer Kettenstruktur, die sich in diesem Fall in Richtung der kristallographischen *c*-Achse erstreckt (Abbildung 10). Die Translationsperiode der Kette beträgt 933,6 pm. Die starke Streckung der Kette im Vergleich zu Komplex 4 ist dabei auf den erhöhten sterischen Anspruch der Benzylgruppe am α -Kohlenstoffatom des Aminosäurerestes zurückzuführen.

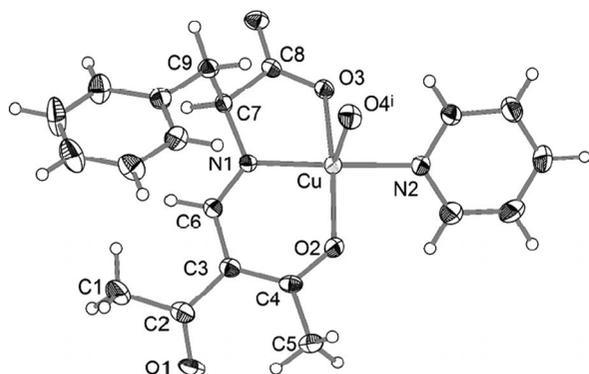


Abbildung 9. Koordination des Kupferatoms in Verbindung 5. Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetrieeoperationen: *i*: $-x+3/2, -y, z+1/2$.

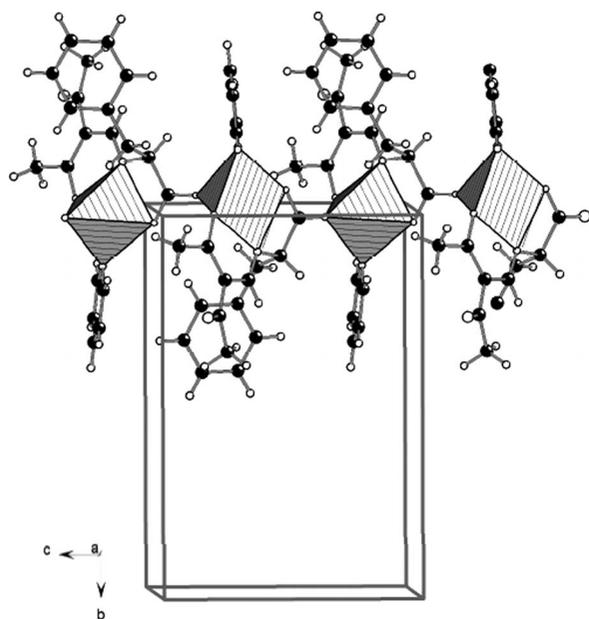


Abbildung 10. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung 5.

Der Aufbau des Komplexes 6 (Abbildung 11, Abbildung 12) fügt sich nahtlos in die Strukturen von 4 und 5 ein. Die Bindungslängen (Cu–N1: 191,0 pm, Cu–N2: 199,1 pm, Cu–O2: 192,9 pm, Cu–O3: 195,8 pm, Cu–O4ⁱ: 248,4 pm) zeigen dabei kaum Unterschiede zu den Werten in 4 und 5. Eine Besonderheit der Kristallstruktur von 6 ist jedoch, dass die OH-Gruppe des Aminosäurerestes eine intramolekulare Wasserstoffbrücke des Typs R₁(6) zum Carboxylatsauerstoffatom O4ⁱ eingeht (O···O: 277,3 pm). O4 ist zusätzlich an der Verknüpfung der Komplexeinheiten zu Ketten beteiligt. Die Ketten sind ähnlich

aufgebaut wie im Fall von 4 und 5. Hinsichtlich der Länge der Translationseinheit ähnelt Verbindung 6 mit 506,4 pm Verbindung 4.

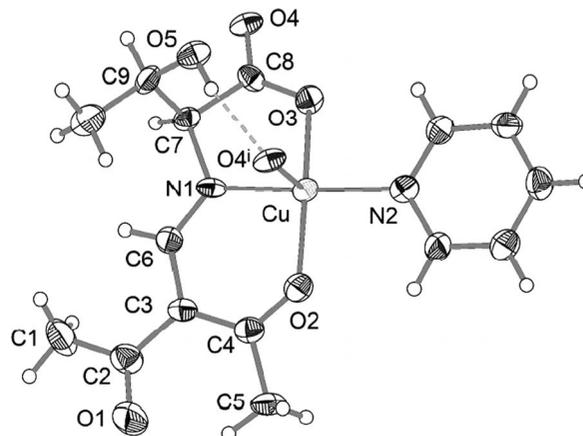


Abbildung 11. Koordination des Kupferatoms in Verbindung 6. Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetrieeoperationen: *i*: $x+1, y, z$.

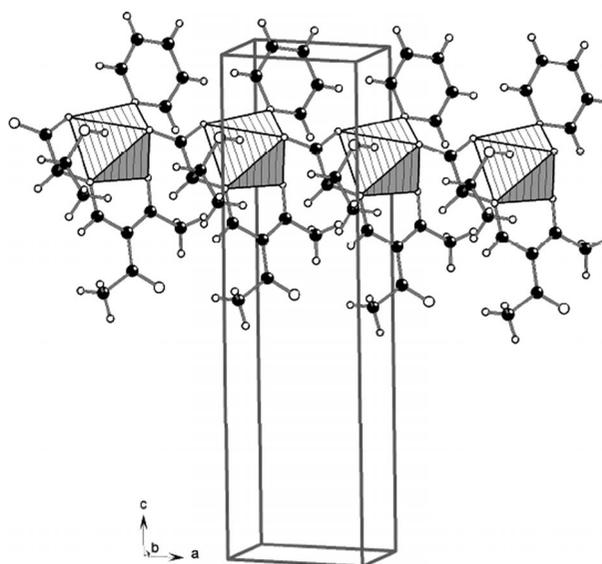


Abbildung 12. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung 6.

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass 3-Formylacetylaceton mit den natürlichen Aminosäuren L-Alanin, L-Phenylalanin und L-Threonin zu entsprechenden Schiffsbasen H₂L reagiert, die in Lösung und im Feststoff als Enamin-Tautomere vorliegen. Die Kondensationsprodukte H₂L verfügen über zwei acide Protonen, die bei einer Umsetzung mit Cu^{II}acetat in Gegenwart von Pyridin leicht abgespalten werden. Dabei resultiert die Bildung von Komplexen der Zusammensetzung [CuL(Py)]. In allen drei untersuchten Kristallstrukturen befindet sich das Kupferatom in einer quadratisch-pyramidalen Umgebung. Dabei trägt die zweifach deprotonierte Schiffsbasis mit dem Stickstoffatom der Enaminein-

heiten, einem Sauerstoffatom einer Ketogruppe und einem Carboxylatsauerstoffatom zur Koordination bei. Diese Atome befinden sich zusammen mit dem Stickstoffatom eines Pyridinliganden in der Basisfläche einer verzerrt quadratischen Pyramide. Die apikale Position wird durch das Sauerstoffatom einer benachbarten Komplexeinheit besetzt. Dadurch kommt es zu einer Verkettung der Komplexeinheiten zu einem Koordinationspolymer. Das Ziel weiterer Untersuchungen wird sein, die katalytischen Eigenschaften der chiralen Komplexe zu testen und zu überprüfen, ob eine enantioselektive Reaktionsführung (z.B. bei Michael-Additionen) möglich ist.

Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen L-Alanin, L-Phenylalanin, L-Threonin, Kupfer(II)-acetat-Monohydrat sowie Pyridin wurden kommerziell erworben. 3-Formylacetylacetone wurde nach der Literaturvorschrift^[12] synthetisiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Bruker Tensor 27 (Diamant-ATR) und die Elementaranalysen an einem vario EL (Elementar Analysensysteme GmbH) angefertigt. Die NMR-Spektren wurden an einem VRX 400 (Varian) aufgenommen.

Darstellung von H₂L¹ (1): L-Alanin (2,1 g, 23 mmol) und 3-Formylacetylacetone (3,0 g, 23 mmol) werden für 3 h in Ethanol (100 mL) unter Rückfluss erhitzt. Dabei geht das L-Alanin langsam in Lösung und die Reaktionsmischung färbt sich gelb. Nach Einengen der Reaktionslösung erhält man Verbindung **1** als farbloses Pulver. Ausbeute: 3,0 g (65%); Smp.: 138 °C. C₆H₁₃O₄N (199 g·mol⁻¹): C 53,3 (ber. 54,3) H 5,6 (6,6) N 6,9 (7,0)%. **MS:** *m/z*: 199 (M⁺), 184, 154, 142, 126. **¹H NMR** (400 MHz, [D₄]Methanol, 27 °C): δ = 1,54 (d, 3 H, ³J_{H,H} = 7,2 Hz, CH₃), 2,25 (s, 3 H, CH₃), 2,39 (s, 3 H, CH₃), 4,33 (q, 1 H, ³J_{H,H} = 7,2 Hz, CH), 8,08 (s, 1 H, CH). **¹³C NMR** ([D₄]Methanol): δ = 19,8 (CH₃), 27,1 (CH₃), 31,8 (CH₃), 58,0 (CH), 112,4 (C), 161,2 (CH), 174,2 (COOH), 197,8 (CO), 201,5 (CO). **IR:** ν̄ = 3182 (vw), 3005 (w), 2928 (vw), 1712 (s), 1647 (s), 1540 (vs), 1392 (m), 1354 (m), 1224 (s), 1190 (m), 1126 (s), 979 (m), 921 (m), 851 (m), 799 (s), 747 (m), 616 (m), 564 (s), 442 (m), 408 (s), 344 (m), 263 (s) cm⁻¹.

Darstellung von H₂L² (2): L-Phenylalanin (5,2 g, 31 mmol) und 3-Formylacetylacetone (4,0 g, 31 mmol) werden für 3 h in abs. Ethanol (150 mL) unter Schutzgasatmosphäre am Rückfluss erhitzt. Über eine Umlauffritte wird das Lösungsmittel fortlaufend mit 100 g Molekularsieb (3 Å) getrocknet. Das L-Phenylalanin löst sich während der Reaktion langsam auf und die Lösung färbt sich rot. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird der rote Feststoff zweimal mit wenig *n*-Pentan gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Verbindung **2** scheidet sich in Form von hellgelben Kristallen ab. Ausbeute: 7,5 g (88%); Smp.: 112 °C. C₁₅H₁₇O₄N (275 g·mol⁻¹): C 65,9 (ber. 65,4) H 6,4 (6,2) N 4,6 (5,1)%. **MS:** *m/z*: 275 (M⁺), 260, 230, 212, 184, 166, 138, 126. **¹H NMR** (400 MHz, [D₄]Methanol, 27 °C): δ = 1,92 (s, 3 H, CH₃), 2,34 (s, 3 H, CH₃), 3,01 (dd, 1 H, ²J_{H,H} = 13,8, ³J_{H,H} = 9,2 Hz, CHH), 3,35 (dd, 1 H, ²J_{H,H} = 13,8, ³J_{H,H} = 4,3 Hz, CHH), 4,49 (dd, 1 H, ³J_{H,H} = 4,3, ³J_{H,H} = 9,2 Hz, CH), 7,25 (m, 5 H, Ph-H), 7,49 (s, 1 H, CH). **¹³C NMR** ([D₄]Methanol): δ = 25,4 (CH₃), 30,4 (CH₃), 39,7 (CH₂) 62,9 (CH), 110,6 (C), 127,0 (Ph), 128,4 (Ph), 129,5 (Ph), 135,8 (Ph), 160,1 (CH), 171,4 (COOH), 196,2 (CO), 200,1 (CO). **IR:** ν̄ = 2930 (w), 1721 (s), 1623 (s), 1530 (s), 1399 (s), 1351 (m), 1244 (s), 1186 (vs), 1098 (m), 1024 (w), 983 (s), 928 (w), 875 (w), 789 (m), 743 (m), 699 (s), 628 (s), 564 (m), 494 (w), 434 (m), 271 (s) cm⁻¹.

Darstellung von H₂L³ (3): L-Threonin (4,4 g, 37 mmol) und 3-Formylacetylacetone (4,4 g, 34 mmol) werden für 3 h in abs. Ethanol

(200 mL) unter Schutzgasatmosphäre am Rückfluss erhitzt. Über eine Umlauffritte wird das Lösungsmittel fortlaufend mit 100 g Molekularsieb (3 Å) getrocknet. Das L-Threonin geht dabei in Lösung und diese färbt sich gelb. Beim Einengen der Reaktionslösung erhält man Verbindung **3** als hellgelbes Pulver. Abschließend wäscht man mit wenig Diethylether und kristallisiert aus Methanol um. Ausbeute: 7,8 g (87%); Smp.: 174 °C (zers.). C₁₀H₁₅O₅N (229 g·mol⁻¹): C 49,9 (ber. 52,4) H 6,8 (6,6) N 5,3 (6,1)%. **MS:** *m/z*: 229 (M⁺), 214, 185, 170, 152, 139, 126. **¹H NMR** (400 MHz, [D₄]Methanol, 27 °C): δ = 1,21 (d, 3 H, ³J_{H,H} = 6,4 Hz, CH₃), 2,25 (s, 3 H, CH₃), 2,40 (s, 3 H, CH₃), 4,11 (d, 1 H, ³J_{H,H} = 3,2 Hz, CH), 4,31 (dq, 1 H, ³J_{H,H} = 6,4, ³J_{H,H} = 3,2 Hz, CH), 8,06 (s, 1 H, CH). **¹³C NMR** ([D₄]Methanol): δ = 20,4 (CH₃), 27,0 (CH₃), 31,8 (CH₃), 68,6 (CH), 68,8 (CH), 112,4 (C), 162,9 (CH), 172,6 (COOH), 198,0 (CO), 201,6 (CO). **IR:** ν̄ = 3414 (m), 3168 (w), 2990 (w), 2944 (w), 2913 (w), 1731 (s), 1624 (vs), 1545 (s), 1416 (s), 1361 (w), 1339 (w), 1301 (m), 1254 (s), 1215 (s), 1137 (m), 1076 (w), 996 (m), 941 (m), 869 (w), 822 (m), 702 (w), 667 (s), 561 (m), 525 (m), 450 (s), 314 (m), 277 (m), 227 (w) cm⁻¹.

Darstellung der Kupfer(II)komplexe [CuL¹⁻³(Py)] (4–6): Kupfer(II)acetat-Monohydrat (0,20 g, 1,0 mmol) und H₂L¹⁻³ **1–3** (1,0 mmol) werden in jeweils 25 mL Ethanol gelöst und vereinigt. Die blaue Lösung wird für 15 min auf 50 °C erwärmt und anschließend mit Pyridin (0,13 mL, 1,6 mmol) versetzt. Nach dem Rühren über Nacht wird die Lösung auf 10 mL eingengt und mit 30 mL Diethylether überschichtet. Innerhalb von Stunden fallen die Komplexe **4–6** in Form von tiefblauen Kristallen aus.

[CuL¹(Py)] (4): Ausbeute: 0,31 g (92%); Smp.: 165 °C. C₁₄H₁₆O₄N₂Cu (339 g·mol⁻¹): C 48,8 (ber. 49,5) H 4,6 (4,8) N 8,0 (8,2)%. **IR:** ν̄ = 2973 (m), 1590 (vs), 1468 (w), 1447 (m), 1389 (s), 1350 (m), 1261 (s), 1219 (w), 1129 (m), 1077 (m), 1044 (m), 986 (m), 950 (m), 924 (w), 879 (m), 798 (w), 761 (m), 720 (w), 692 (s), 656 (m), 641 (w), 603 (w), 579 (m), 532 (m), 445 (m), 348 (s) cm⁻¹.

[CuL²(Py)] (5): Ausbeute: 0,37 g (88%); Smp.: 178 °C. C₂₀H₂₀O₄N₂Cu (416 g·mol⁻¹): C 57,3 (ber. 57,8) H 4,7 (4,9) N 6,6 (6,7)%. **IR:** ν̄ = 2928 (w), 1639 (m), 1580 (vs), 1447 (w), 1383 (s), 1278 (s), 1218 (w), 1103 (m), 1070 (w), 1031 (w), 992 (m), 938 (m), 840 (w), 756 (s), 693 (s), 641 (m), 610 (m), 565 (w), 529 (m), 500 (m), 447 (w), 429 (w), 345 (s), 276 (w), 252 (w) cm⁻¹.

[CuL³(Py)] (6): Ausbeute: 0,30 g (83%); Smp.: 195 °C (Zers.). C₁₅H₁₈O₅N₂Cu (369 g·mol⁻¹): C 47,1 (ber. 48,7) H 4,9 (4,9) N 7,3 (7,6)%. **IR:** ν̄ = 3355 (m), 2963 (w), 2914 (w), 1612 (vs), 1416 (s), 1276 (m), 1183 (m), 1100 (w), 1075 (m), 1046 (m), 995 (m), 945 (m), 857 (w), 791 (w), 768 (w), 698 (m), 626 (s), 505 (m), 455 (m), 427 (m), 374 (m), 337 (m), 250 (m) cm⁻¹.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ in Großbritannien, unter der Angabe der Hinterlegungsnummern CCDC-963614, CCDC-963615, CCDC-963616, CCDC-963617, CCDC-963618 und CCDC-963619, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Crystallographic data (excluding structure factors) for the structures in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK. Copies of the data can be obtained free of charge on quoting the depository numbers CCDC-963614, CCDC-963615, CCDC-963616, CCDC-963617, CCDC-963618, and CCDC-963619 for **1–6** (Fax: +44-1223-336-033; E-Mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk, http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Literatur

- [1] a) K. Nakajima, M. Kojima, K. Toriumi, K. Saito, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 760; b) R. Ando, H. Inden, M. Sugino, H. Ono, D. Sakaeda, T. Yagyu, M. Maeda, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1337.
- [2] A. Chandan, B. Rajesh, D. Buddhadeb, *Polyhedron* **2008**, *27*, 1556.
- [3] R. J. Butcher, O. McKern, G. M. Mockler, *J. Chem. Crystallogr.* **2003**, *33*, 891.
- [4] Z. Moradi-Shoeili, Z. Amini, D. M. Boghaei, B. Notash, *Polyhedron* **2013**, *53*, 76.
- [5] a) A. P. Gulya, K. S. Lozan-Tyrshu, V. I. Tsapkov, Y. M. Chumakov, E. Zhanno, V. F. Rudik, *Russ. J. Gen. Chem.* **2013**, *83*, 530; b) S. Alghool, M. S. Zoromba, H. F. A. El-Halim, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2013**, *112*, 671; c) S. Alghool, M. S. Zoromba, H. F. A. El-Halim, *J. Rare Earths* **2013**, *31*, 715.
- [6] J. Zuo, C. Bi, Y. Fan, D. Buac, C. Nardon, K. G. Daniel, Q. P. Dou, *J. Inorg. Biochem.* **2013**, *118*, 83.
- [7] L. Wolf, E.-G. Jäger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *346*, 76.
- [8] a) B. Weber, H. Görls, M. Rudolph, E.-G. Jäger, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *337*, 247; b) B. Weber, I. Käpplinger, H. Görls, E.-G. Jäger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *14*, 2794; c) B. Weber, E.-G. Jäger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *4*, 465; d) B. Weber, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2432; e) W. Bauer, W. Scherer, S. Altmannshofer, B. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2803; f) C. Lochenie, W. Bauer, S. Schlamp, P. Thoma, B. Weber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 98; g) S. Schlamp, P. Thoma, T. Bauer, R. Kempe, B. Weber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1763 und dort zitierte Literatur.
- [9] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N. L. Chang, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1689.
- [10] M. Gróf, V. Milata, J. Kozisek, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2006**, *62*, o4464.
- [11] R. J. Butcher, G. M. Mockler, O. McKern, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2003**, *59*, m1104.
- [12] L. R. Claisen, *Chem. Ber.* **1893**, *26*, 2731.
- [13] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115.
- [14] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112.
- [15] Diamond, *Visual Crystal Structure Information System*, G. Bergerhoff, K. Brandenburg, Bonn, **1996**.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Oktober 2013
Online veröffentlicht: 7. Januar 2014