

Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, LXXXIII [1].

Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe mit 2-Hydroxyiminocarboxylaten und ihren Derivaten

Metal Complexes of Biologically Important Ligands, LXXXIII [1].

Palladium(II) and Platinum(II) Complexes of 2-Hydroxyiminocarboxylates and their Derivatives

Rostislav Lampeka^a, Herbert Wanjek^b, Wolfgang Beck^{b,*}

^a Chemische Fakultät der Universität Kiew, Vladimirska Str. 64, 252033 Kiew, Ukraine

^b Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität, Meiserstr. 1, D-80333 München, Deutschland

Herrn Professor Dr. Henri Brunner zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **51b**, 574–580 (1996); eingegangen am 17. Juli 1995

Palladium(II), Platin(II), 2-Hydroxyiminocarboxylate, Oximes of Pyruvoyl α -Amino Acids

The synthesis and spectroscopic properties of palladium(II) and platinum(II) chelate complexes with carboxylates of 2-hydroxyiminopropionic, 2-hydroxyimino-3-phenylpropionic acids, with the amide and N-methylamide of 2-hydroxyiminopropionic acid, and with oximes of pyruvoylglycine and pyruvoyl-L-phenylalanine are reported.

Einleitung

Das komplexchemische Verhalten verschiedener Derivate von α -Hydroxyiminocarbonsäuren ist wegen der Verwandtschaft mit α -Aminosäuren von Interesse [2]. Dieser Verbindungstyp nimmt einen wichtigen Platz in der von Otteheijm und Horscheid vorgestellten Reihe von „ungewöhnlichen“ Aminosäuren ein [3].

In Fortsetzung unserer Arbeiten über 3d-Metallkomplexe [4–6] und metallorganische Verbindungen [7–9] von α -Hydroxyiminocarboxylaten und deren Derivate berichten wir in folgendem über Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe mit diesen Liganden.

Ergebnisse und Diskussion

Hydroxyiminocarboxylate von Palladium(II) und Platin(II)

Die Palladium-2-Hydroxyiminocarboxylato-Komplexe **1–2** können direkt durch Reaktion des entsprechenden 2-Hydroxyiminocarbonsäure-Anions mit Tetrachloropalladat hergestellt werden (Methode A). Gleichartige Verbindungen **1–5**

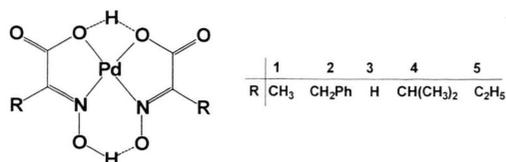
kann man auch durch Umsetzung des *in situ* durch Kondensation des Natriumsalzes von 2-Oxocarbonsäuren mit Hydroxylamin synthetisierten organischen Liganden mit Na_2PdCl_4 erhalten (Methode B). Besonders günstig ist letztere Methode für die Synthese der Komplexverbindungen von Hydroxyiminoglyoxylsäure [7], da hier die freie Säure schwer zugänglich ist [10].

Die Verbindungen **1–5** sind hellgelbe, mikrokristalline Substanzen, die an der Luft beständig sind und sich wenig in Methanol, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid lösen; in Wasser, Ether, Pentan, Toluol sind sie schwerlöslich.

Wie früher gezeigt wurde, führt die Anwesenheit der benachbarten Carboxylat- und Hydroxyiminogruppen zur Bildung des fünfgliedrigen Chelattrings [2,4–9]. Die Koordination der organischen Liganden spiegelt sich in den IR-Spektren der Verbindungen wider. Die $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ - und $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ -Schwingungen treten bei 1640–1660 und 1360–1380 cm^{-1} auf. Die große Wellenzahlendifferenz der genannten Absorptionsbanden kann auf einen stark kovalenten Charakter der Palladium-Sauerstoff Bindung zurückgeführt werden [11]. Es ist bekannt, daß die N-Koordination der Hydroxyiminogruppe eine Verschiebung der $\nu(\text{NO})$ -Absorption zu größeren Wellenzahlen verursacht [4,5,7].

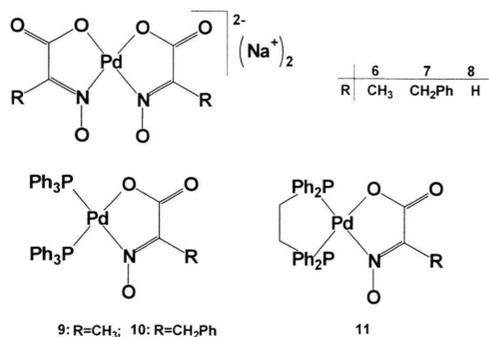
* Sonderdruckanforderungen an Prof. W. Beck.

Die $\nu(\text{NO})$ -Bande liegt bei den Komplexen **1-5** im Bereich von 1120–1170 cm^{-1} und ist damit gegenüber den unkoordinierten Liganden um 80–130 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben. In den IR-Spektren von **1-5** treten mehrere $\nu(\text{COO})$ - und $\nu(\text{NO})$ -Absorptionen auf, was auf eine *cis*-Anordnung der Liganden – im Gegensatz zu entsprechenden Ni-Komplexen [12] – schließen läßt. In den $^1\text{H-NMR}$ Spektren von **1-5** tritt ein breites Signal bei 17,5 ppm auf, das auf eine intramolekulare Wasserstoffbrücke hindeutet [2]:



Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **4** erwies sich als wenig genau ($R_w = 0,10$); sie zeigt jedoch eindeutig die *cis*-Anordnung der beiden NO-Gruppen [13]. Ähnliche Strukturen wurden für α -Hydroxy-oxim-haltige Komplexe von Nickel(II) festgestellt [14]. Palladium(II)-Bischelatkomplexe mit O-substituierten Oximen von α -Oxocarboxylaten wurden von uns früher beschrieben [15].

Auch die Dianionen von 2-Hydroxyiminocarbonsäuren können als Chelat-Liganden auftreten [8]. Während Versuche, anionische Komplexe des Typs $[\text{NiL}_2]^{2-}$ zu erhalten, erfolglos waren, liefert die Zugabe einer methanolischen Natriummethanolat-Lösung zu **1-3** die anionischen Komplexe $\text{Na}_2[\text{PdL}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**6-8**):



Erwartungsgemäß ist in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser Verbindungen das Signal der $\text{O} \cdots \text{H-O}$ -Gruppierung nicht zu finden. Die Banden im Bereich der $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ -, $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ - und $\nu(\text{NO})$ -Schwingungen weisen darauf hin, daß die *cis*-An-

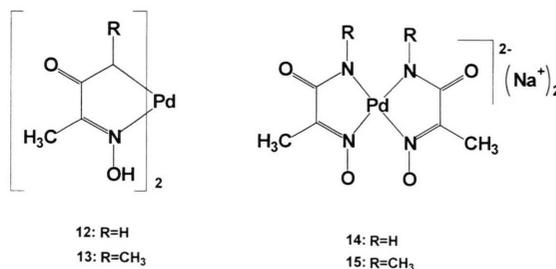
ordnung der Liganden unverändert bleibt. Eine Besonderheit der Verbindungen **6-8** ist die Hochfeldverschiebung aller ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale mit Ausnahme des Signals des Carboxylkohlenstoffatoms, das eine Tieffeldverschiebung zeigt.

Die Substitution der Chloro-Liganden in den Platin(II)-Komplexen $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ und $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{Cl}_2]$ durch das Dianion der 2-Hydroxyiminopropan- bzw. 2-Hydroxyimino-3-phenylpropansäure ergibt die Komplexe **9-11**. Diese Verbindungen sind hellgelbe, mikrokristalline, an der Luft beständige Substanzen, die im Gegensatz zu den Pd(II)-Komplexen **1-5** in Dichlormethan und Chloroform gut löslich sind. Die Koordination der Carboxylat- und N-Hydroxyiminogruppe ergibt sich aus der Lage der Absorptionsbanden der $\nu(\text{COO})$ - und $\nu(\text{NO})$ -Schwingungen, die bei 1610–1640, 1360–1390 bzw. 1150–1200 cm^{-1} auftreten.

Wegen des asymmetrischen Chelat-Liganden werden in den $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren von **9-11** zwei Signale festgestellt: Die Kopplungskonstanten $^2J_{\text{P-P}}$ und $^1J_{\text{Pt-P}}$ liegen im erwarteten Bereich [16]. Die dianionischen Chelat-Liganden in **6-11** lassen sich in ihrem komplexchemischen Verhalten den Dianionen von N-Acyl- und N-Arylsulfonyl- α -Aminosäuren [17,18] an die Seite stellen.

Palladium(II)-Komplexe mit dem Amid und N-Methylamid von 2-Hydroxyiminopropanensäure

Das Amid und N-Methylamid der 2-Hydroxyiminopropanensäure bilden mit Na_2PdCl_4 und Natriummethanolat die Komplexe **12** und **13**:



Die $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren weisen darauf hin, daß diese Verbindungen als geometrische Isomere vorliegen. So werden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **13** zwei Signalsätze im Verhältnis von etwa 4:1 gefunden. Mit überschüssigem Natriummethanolat können die ionogenen Komplexe $\text{Na}_2[\text{PdL}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

(**14,15**) erhalten werden, die sich in Methanol und Wasser gut lösen. Die Abspaltung der Hydroxyiminoprotonen aus **12,13** hat eine starke Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Bande nach kleineren Wellenzahlen zur Folge. Die chemischen Verschiebungen der Azomethinkohlenstoffatome in **14** und **15** unterscheiden sich von denen in **6-8** um 6–10 ppm. Bemerkenswert ist, daß die Verbindungen **14** und **15** isomerenrein entstehen, was aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zu schließen ist (siehe Experimenteller Teil). Beim entsprechenden Ni-Komplex ist die *cis*-Struktur bevorzugt [19].

Pd(II)- und Pt(II)-Komplexe von Pyruvoylaminosäure-Oximen

Die Peptid-Bindung läßt sich bekanntlich durch Pd(II)- oder Pt(II)-Ionen deprotonieren [20,21]. Pyruvoylaminosäure-oxime, die als strukturelle Analoga von Dipeptiden aufgefaßt werden können [22], reagieren in wäßriger Lösung mit $[\text{MCl}_4]^{2-}$ (M = Pd, Pt) ohne Zusatz einer Base unter Bildung der Komplexe **16-18**:

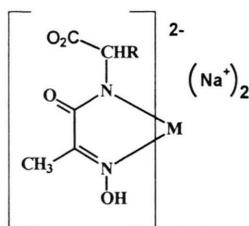
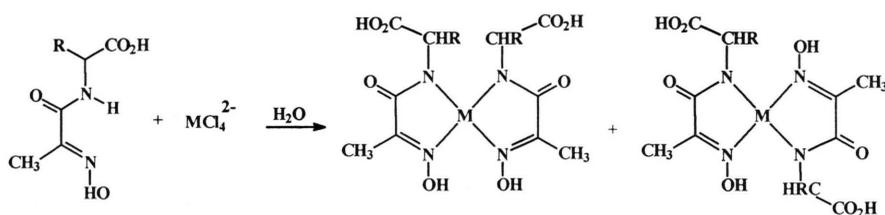
Aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren geht hervor, daß zwei geometrische Isomere (*cis/trans* ~ 1:1) entstehen. Die IR-Spektren zeigen die Absorptionsbande der freien Carboxylgruppe im Bereich von 1710–1740 cm^{-1} . Die Amid-I-Bande tritt bei 1580–1590 cm^{-1} auf, was die N-Koordination der deprotonierten Peptidbindung an das Metallatom bestätigt [22]. *Cis-* oder *trans*-Anordnung der Liganden in der Koordinationssphäre des Me-

tall(II)-Ions hat eine recht große Differenz in den chemischen Verschiebungen von ^1H -NMR-Signale zur Folge ($\Delta\delta(\text{CH}_2)$ von **16** beträgt z.B. 0,33 ppm). Im ^1H -NMR-Spektrum von **17** treten für die CH- und CH_2 -Gruppen 24 Signale auf, was auf *cis-trans*-Isomere und magnetische Nichtäquivalenz der Methylenprotonen zurückgeführt werden kann.

Die Deprotonierung der Carboxylprotonen von Komplex **16** führt zu der ionogenen Verbindung **19**, die wie **16-18** als Gemisch der *cis-* und *trans*-Isomeren entsteht.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden, soweit notwendig, in getrockneten Stickstoff-gesättigten Lösungsmitteln unter N_2 als Schutzgas durchgeführt. Alle Substanzen wurden im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeuten sind nicht optimiert. Die Ausgangskomplexe $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ [23] und $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{Cl}_2]$ [24] wurden ebenso wie die 2-Hydroxyiminosäuren [11], 2-Hydroxyiminopropionsäureamid [25], dessen N-Methylderivat [26] sowie die N(2-Hydroxyiminopropionyl)-aminosäuren [27] nach Literaturvorschriften synthetisiert. Die NaOMe-Lösung wurde durch Auflösen von Natrium in Methanol erhalten und ihre Konzentration durch Titration bestimmt. NMR-Spektren: Jeol EX-400, GSX-270; als Standard diente TMS (^1H und ^{13}C) bzw. H_3PO_4 (^{31}P), δ -



19

| | 16 | 17 | 18 |
|---|----|------------------------|------------------------|
| M | Pd | Pd | Pt |
| R | H | CH_2Ph | CH_2Ph |

Werte [ppm]. IR-Spektren: Perkin Elmer 841 und Nicolet 520 FT [cm⁻¹].

Darstellung von 1-2 (Methode A)

Zu einer Lösung von 1 mmol der 2-Hydroxyiminocarbonsäure in Methanol/Wasser (1:1) wurde eine wäßrige Lösung von 0.5 mmol Na₂PdCl₄ tropfenweise zugesetzt. Der gelbe Niederschlag wurde abzentrifugiert, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vak. bei 70 °C getrocknet.

[Pd{CH₃C(NO₂)COO}2]·2H₂O (**1**): Hellgelbes Pulver. – Ausb. 140 mg (81%). IR (KBr): ν = 3566 br (OH), 1684 s (C=N), 1639 vs (COO, as.), 1360 s (COO, sy.), 1188, 1170 s (N-O), 593 m, 531 m. - ¹H-NMR (DMS-d₆): 1,90 (s, 3H, CH₃), 17,7 (s, br, 1/2H, O...H-O). - ¹³C-NMR (100,5 MHz, DMS-d₆), ppm: 12,90 (CH₃), 148,63 (C=N), 171,08 (COO).

C₆H₈N₂O₆Pd·2H₂O (346,6)

Ber. C 20,79 H 3,49 N 8,08%,
Gef. C 20,37 H 2,99 N 7,94%.

[Pd{PhCH₂C(NO₂)COO}2]·3H₂O (**2**): Hellgelbes Pulver. – Ausb. 175 mg (76%). IR (KBr), cm⁻¹: ν = 1638 vs (COO, as.), 1367 s (COO, sy.), 1114 m (NO), 698 m. - ¹H-NMR (DMS-d₆): 3,69 (s, 2H, CH₂), 7,18–7,32 (m, 5H, C₆H₅), 17,6 (s, br, 1/2H, O...H-O). - ¹³C-NMR (DMS-d₆): 32,33 (CH₂), 126,62 (*p*-C₆H₅), 128,58, 128,78 (*o,m*-C₆H₅), 135,95 (*ipso*C₆H₅), 150,45 (C=N), 170,92 (COO).

C₁₈H₁₆N₂O₆Pd·3H₂O (516,8)

Ber. C 41,83 H 4,29 N 5,42%,
Gef. C 41,37 H 3,79 N 5,94%.

Darstellung von 3-5 (Methode B):

0,4 mmol des Natriumsalzes der 2-Oxocarbonsäure und 27 mg (0,4 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid wurden in 10 ml Methanol/Wasser (1:1) gelöst und mit einer Methanol-Lösung von 0,4 mmol NaOMe versetzt. Nach 48 h Rühren wurde die Lösung in Vak. zur Trockne eingeeengt und der Rückstand im Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine wäßrige Lösung von 59 mg (0,2 mmol) Na₂PdCl₄ tropfenweise zugesetzt. Der gelbe Niederschlag wurde abzentrifugiert, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vak. bei 70 °C getrocknet.

[Pd{HC(NO₂)COO}2]·H₂O·NaCl (**3**): Hellgelbes Pulver. – Ausb. 50 mg (70%). IR (Nujol), cm⁻¹: ν = 3560 s, 3465 m (OH), 1695 s (C=N), 1663 vs, 1644 s (COO, as.), 1376 s, 1366 s (COO, sy.), 1098 w, 1199 s (N-O), 528 m, 432 m. ¹H-NMR

(DMS-d₆): 7,37 (s, 1H, CH), 17,3 (s, br, 1/2H, O...HO). - ¹³C-NMR (DMS-d₆): 140,15 (C=N), 170,78 (COO).

C₄H₄N₂O₆Pd·H₂O·NaCl (359,0)

Ber. C 13,38 H 1,69 N 7,80%,
Gef. C 13,21 H 1,67 N 7,70%.

[Pd{(CH₃)₂CHC(NO₂)COO}2]·2H₂O (**4**): Hellgelbes Pulver. – Ausb. 51%. – IR (KBr), cm⁻¹: ν = 3400 br (OH), 1660–1610 br, vs (COO as., C=N). - ¹H-NMR (2.70 MHz, DMS-d₆): 1,11 (d, 6H, CH₃), 3,12 (m, 1H, CH).

C₁₀H₁₆N₂O₆Pd·2H₂O (404,7)

Ber. C 29,87 H 5,49 N 6,92%,
Gef. C 28,99 H 5,01 N 6,93%.

[Pd{(C₂H₅)C(NO₂)COO}2]·2H₂O (**5**): Hellgelbes Pulver. – Ausb. 78%. – IR (KBr), cm⁻¹: ν = 3450 br (OH), 1645 vs (C=N), 1618 vs (COO, as.). - ¹H-NMR (D₂O): 0,94 (t, 3H, CH₃), 2,31 (q, 2H, CH₂).

C₈H₁₂N₂O₆Pd·2H₂O (374,7)

Ber. C 25,64 H 4,31 N 7,48%,
Gef. C 26,57 H 3,19 N 7,53%.

Darstellung von 6-8

Eine methanolische Lösung von 0,1 mmol **1-3** wurde mit einer methanolischen Lösung von 0,2 mmol NaOMe versetzt. Der anfallende Niederschlag wurde abzentrifugiert, mit kaltem Methanol gewaschen und im Vak. getrocknet.

Na₂[Pd{CH₃C(NO)COO}2]·2H₂O (**6**): Hellgelbes Pulver. – Ausb. 65 mg (83%). IR (KBr); cm⁻¹: ν = 3500 br (OH), 1660 s, 1636 vs, 1616 vs (COO, as.), 1540 s (C=N), 1374 s, 1346 s, (COO, sy.), 1221 s, 1212 s, 1190 m, 1176 s, 1168 s (N-O), 586 w, 525 w, 360 m. - ¹H-NMR (DMS-d₆): 1,90 (s, CH₃).

C₆H₆N₂Na₂O₆Pd·2H₂O (390,6)

Ber. C 18,45 H 2,58 N 7,17%,
Gef. C 17,41 H 2,49 N 7,72%.

Na₂[Pd{PhCH₂C(NO)COO}2]·H₂O (**7**): Hellgelbes Pulver. – Ausb. 40 mg (78%). IR (Nujol), cm⁻¹: ν = 1635 vs, 1610 vs (COO, as.), 1520 s (C=N), 1376 s (COO; sy.), 1220 s, 1127 m (N-O), 528 m, 355 m. - ¹H-NMR (DMS-d₆): 3,51 (s, 2H, CH₂), 7,09–7,20 (m, 5H, C₆H₅). - ¹³C-NMR (100,5 MHz, DMS-d₆): 31,91 (CH₂), 125,32 (*p*-C₆H₅), 127,76, 128,61 (*o,m*-C₆H₅), 139,34 (*ipso*C₆H₅), 145,02 (C=N), 174,68 (COO).

C₁₈H₁₄N₂Na₂O₆Pd·H₂O (524,7)

Ber. C 41,20 H 3,07 N 5,34%,
Gef. C 41,10 H 2,97 N 5,37%.

$\text{Na}_2\{\text{Pd}\{\text{HC}(\text{NO})\text{COO}\}_2\}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**8**): Hellgelbes Pulver. - Ausb. 25 mg (83%). $^1\text{H-NMR}$ (DMS-d_6): 6,89 (s, CH).

$\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_6\text{Pd}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (335,5)
Ber. C 14,32 H 0,90 N 8,35%,
Gef. C 14,53 H 1,11 N 8,73%.

Darstellung von 9-11

0,1 mmol $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ bzw. $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{Cl}_2]$, und 0,1 mmol 2-Hydroxyiminocarbonsäure wurden in 10 ml Methanol (für **11** in Methanol/Chloroform (3:1)) suspendiert und mit einer methanolischen Lösung von 0,2 mmol Natriummethanolat versetzt und 2 h gerührt. Die klare Lösung wurde im Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand mit 5 ml Chloroform (und evtl. einigen Tropfen Methanol) gerührt. Der fast weiße, unlösliche Anteil wurde durch Zentrifugieren abgetrennt, das Produkt durch Zugabe von ca. 50 ml Pentan oder Ether ausgefällt und im Vak. bei 70 °C getrocknet.

$[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\{\text{CH}_3\text{C}(\text{NO})\text{COO}\}]$ (**9**): Hellgelbes Pulver. - Ausb. 70 mg (85%). - IR (Nujol): $\nu = 1640$ vs (COO, as.), 1504 s (C=N), 1374 s (COO, sy.), 1241 s, 1184 m (N-O), 364 m. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,80 (d, $^5J_{(\text{P-H})} = 1$ Hz, 3H, CH_3), 7,24–7,75 (m, 30H, C_6H_5). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 12,94 (d, $^4J_{(\text{P-C})} = 1,5$ Hz, CH_3), 128,45, 131,15, 134,47 (drei dd, *o,m,p*- C_6H_5), 146,53 (d, $^3J_{(\text{P-C})} = 5,3$ Hz, C=N), 178,33 (d, $^3J_{(\text{P-C})} = 4,2$ Hz, COO). $^{31}\text{P-NMR}$ (109 MHz, CDCl_3): 10,77, 11,83 (dd, $^2J_{(\text{P-P})} = 25,5$ Hz, $^1J_{(\text{Pt-P})} = 3017$ und 3986 Hz).

$\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{NO}_3\text{P}_2\text{Pt}$ (820,7)
Ber. C 57,07 H 4,05 N 1,71%,
Gef. C 55,88 H 4,01 N 1,65%.

$[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\{\text{PhCH}_2\text{C}(\text{NO})\text{COO}\}]\cdot 1,5\text{CHCl}_3$ (**10**): Hellgelbes Pulver. - Ausb. 88 mg (81%). - IR (Nujol): $\nu = 1614$ vs (COO, as.), 1494 s (C=N), 1375 s (COO, sy.), 1214 s, 1184 m (N-O), 444 m, 299 m. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3,61 (s, 2H, CH_2), 7,10–7,50 (m, 35H, C_6H_5). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 32,10 (CH_2), 77,42 (CHCl_3), 125,57 (*p*- C_6H_5 vom Anion), 128,00, 129,63 (*o,m*- C_6H_5 vom Anion), 139,46 (*ipso*- C_6H_5 vom Anion), 128,4, 131,2, 134,6 (drei dd, *o,m,p*- C_6H_5 vom Phosphan), 148,69 (d, $^3J_{(\text{P-C})} = 4,2$ Hz, C=N), 177,72 (COO). - $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): 11,7, 12,10 (dd, $^2J_{(\text{P-P})} = 25,5$ Hz, $^1J_{(\text{Pt-P})} = 3028$ und 3964 Hz).

$\text{C}_{45}\text{H}_{37}\text{NO}_3\text{P}_2\text{Pt}\cdot 1,5\text{CHCl}_3$ (1075,9)
Ber. C 51,91 H 3,61 N 1,30%,
Gef. C 52,35 H 3,83 N 1,28%.

$[\text{Pt}(\text{PhP}_2\text{CH}_2)_2\{\text{PhCH}_2\text{C}(\text{NO})\text{COO}\}]\cdot \text{CHCl}_3$ (**11**): Aus Chloroform/Pentan hellgelbe Kristalle. - Ausb. 60 mg (35%). - IR (Nujol): $\nu = 1635$ vs (COO, as.), 1496 s (C=N), 1364 s (COO, sy.), 1205 s, 1189 m (N-O), 534 vs, 484 s, 279 m. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2,20–2,50 (m, 4H, CH_2 vom Phosphan), 3,80 (s; 2H, CH_2), 7,10–7,90 (m, 25H, C_6H_5). - $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): 27,87, 31,39 (dd, $^2J_{(\text{P-P})} = 10,1$ Hz, $^1J_{(\text{Pt-P})} = 2950$ und 3806 Hz).

$\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{NO}_3\text{P}_2\text{Pt}\cdot \text{CHCl}_3$ (890,0)
Ber. C 48,58 H 3,62 N 1,57%,
Gef. C 49,26 H 3,69 N 1,51%.

Darstellung von 12 und 13

Eine konzentrierte methanolische Lösung von 88 mg (0,3 mmol) Na_2PdCl_4 wurde mit der methanolischen Lösung von 0,6 mmol des entsprechenden Amids und 0,6 mmol Natriummethanolat versetzt. Schon während des Zutropfens schied sich ein gelbes Pulver aus, das nach 1 h Rühren abzentrifugiert, mit wenig Methanol gewaschen und im Vak. bei ca. 70 °C getrocknet wurde.

$[\text{Fd}\{\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{CONH}\}_2]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**12**): Hellgelbes Pulver. - Ausb. 56 mg (59%). - IR (Nujol): $\nu = 3361$ s, 3295 s, 3221 s (OH, NH), 1685 s, 1645 s (C=N), 1603 vs, 1583 vs (Amid I), 1096 s, 1112 s, 1145 s, 1200 sh (N-O), 520 s, 423 m, 347 w.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4\text{Pd}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (317,6)
Ber. C 22,69 H 3,49 N 17,64%,
Gef. C 22,88 H 3,26 N 17,23%.

$[\text{Pd}\{\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{CONMe}\}_2]\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (**13**): Hellgelbes Pulver. - Ausb. 60 mg (55%). - IR (Nujol): $\nu = 3252$ s, 3164 s (OH), 1603 vs (Amid I), 1020 s, 1107 s, 1151 s, 1184 s (N-O), 526 s, 497 m, 397 s. - $^1\text{H-NMR}$ (DMSd_6): 1,84, 1,86 (3H, CH_3), 2,66, 2,75 (3H, N- CH_3), 11,6, 18,6 br (1H, O-H).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4\text{Pd}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (363,7)
Ber. C 26,42 H 4,71 N 15,41%,
Gef. C 26,90 H 4,17 N 14,91%.

Darstellung von 14

Eine konzentrierte methanolische Lösung von 62 mg (0,6 mmol) des 2-Hydroxyiminopropionsäureamids und 1,2 mmol NaOMe in Methanol wurde mit der methanolischen Lösung von 88 mg (0,3 mmol) Na_2PdCl_4 versetzt. Die klare, gelbe Lösung wurde nach 2 h Rühren zur Trockne eingengt, dreimal mit wässrigem Ethanol gewaschen und im Vak. bei ca. 70 °C getrocknet.

$\text{Na}_2[\text{Pd}\{\text{CH}_3\text{C}(\text{NO})\text{CONH}\}_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**14**): Hellgelbes Pulver. – Ausb. 100 mg (94%). – IR (Nujol): $\nu = 3392$ s (NH), 3326 s, br (OH), 1582 vs (Amid I), 1123 s, 1142 vs (N-O), 573 s, 387 m. – $^1\text{H-NMR}$ (D_2O): 1,81 (s, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O): 13,90 (CH_3), 157,52 (C=N), 178,55 (CO).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4\text{Na}_2\text{O}_4\text{Pd}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (478,7)

Ber. C 15,05 H 4,63 N 11,70%,
Gef. C 15,01 H 4,21 N 11,53%.

Darstellung von 15

Zu einer methanolischen Suspension von 48 mg (0,14 mmol) **13** wurden 0,3 mmol Natriummethanolat in Methanol zugesetzt. Nach Auflösen der festen Substanz wurde das Produkt aus der klaren gelben Lösung durch Zugabe von Ether ausgefällt, mit wenig Methanol/Ether gewaschen und im Vak. bei *ca.* 70 °C getrocknet.

$\text{Na}_2[\text{Pd}\{\text{CH}_3\text{C}(\text{NO})\text{CONMe}\}_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**15**): Hellgelbes Pulver. – Ausb. 50 mg (82%). – IR (Nujol): $\nu = 3347$ s, br (HOH), 1572 vs (Amid I), 1151 s, 1184 vs, 1198 vs (N-O), 526 s, 398 s, 317 s. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): 1,99 (s, 3H, CH_3), 2,91 (s, 3H, N- CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD): 12,00 (CH_3), 34,00 (N- CH_3), 152,68 (C=N), 173,62 (CO).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Na}_2\text{O}_4\text{Pd}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (434,7)

Ber. C 22,10 H 4,17 N 11,89%,
Gef. C 22,43 H 4,16 N 11,65%.

Darstellung von 16-18

Eine konzentrierte wäßrige Lösung von 0,4 mmol der entsprechenden N-(2-Hydroxyimino-propionyl)-aminosäure wurde mit der wäßrigen Lösung von 0,2 mmol Na_2PdCl_4 bzw. K_2PtCl_4 versetzt. Schon während des Zutropfens (im Fall der Pt-Verbindung nach 12 h) fiel ein gelber Niederschlag an, der abzentrifugiert, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vak. bei *ca.* 70 °C getrocknet wurde.

$[\text{Pd}\{\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{O})\text{NCH}_2\text{COOH}\}_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (**16**): Hellgelbes Pulver. – Ausb. 70 mg (79%). – IR (Nujol): $\nu = 3208$ m, 3116 m (OH), 2674 w, 2559 w (COOH), 1706 vs (C=O, COOH), 1651 w (C=N), 1617 vs, 1585 vs (Amid I + Amid II), 1082 w, 1110 sh (N-O), 722 m, 587 w, 415 w, 373 w. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): 2,07, 2,10 (3H, CH_3), 3,79, 4,12 (2H, CH_2).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_8\text{Pd}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (442,7)

Ber. C 27,13 H 3,64 N 12,65%,
Gef. C 27,20 H 3,82 N 12,83%.

$[\text{Pd}\{\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{O})\text{NCH}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{COOH}\}_2]\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (**17**): Hellgelbes Pulver. Ausb. 75 mg

(60%). – IR (Nujol): $\nu = 3470$ sh, 3312 m (OH, 2728 m, 2637 m (COOH), 1742 vs, 1700 sh (C=O, COOH), 1650 sh (C=N), 1596 sh, 1573 vs (Amid I + Amid II), 1098 m, 1165 s (N-O), 564 m, 525 m, 421 w. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): 1,93, 2,02 (3H, CH_3), 2,81–3,47 (4xdd, 2H, CH_2), 4,68, 4,81 (2xdd, 1H, CH), 7,11–7,35 (m, 5H, C_6H_5). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD): 10,05, 12,52 (CH_3), 37,45, 38,80 (CH_2), 57,23, 58,80 (CH), 127,13, 128,07 (*p*- C_6H_5), 129,03, 129,74, 130,18, 130,74 (*o,m*- C_6H_5), 138,34, 140,23 (*ipso*- C_6H_5), 146,61, 155,75 (C=N), 170,60, 172,31 (C=O), 174,92, 176,08 (COOH).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_8\text{Pd}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (631,9)

Ber. C 45,61 H 4,62 N 8,87%,
Gef. C 45,77 H 4,69 N 8,90%.

$[\text{Pt}\{\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{O})\text{NCH}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{COOH}\}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**18**): Gelbes Pulver. – Ausb. 60 mg (42%). – IR (Nujol): $\nu = 3371$ sh, 3258 m (OH), 2620 br (COOH), 1742 vs, 1724 s (C=O, COOH), 1662 m (C=N), 1596 br (Amid I + Amid II), 1091 w, 1181 m (N-O), 554 w, 505 w, 417 w. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$): 1,94, 2,00 (3H, CH_3), 2,8–3,5 (m, 2H, CH_2), 4,7–5,0 (m, 1H, CH), 7,1–7,4 (m, 5H, C_6H_5).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_8\text{Pt}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (729,6)

Ber. C 39,50 H 4,14 N 7,68%,
Gef. C 38,26 H 3,78 N 7,32%.

Darstellung von 19

Zu einer methanolischen Suspension von 50 mg (0,08 mmol) **17** wurden 0,16 mmol Natriummethanolat in Methanol zugesetzt. Das Produkt wurde aus der klaren gelben Lösung mit Ether ausgefällt und im Vak. bei *ca.* 70 °C getrocknet.

$\text{Na}_2[\text{Pd}\{\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{O})\text{NCH}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{COO}\}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**19**): Hellgelbes Pulver. Ausb. 45 mg (82%). – IR (Nujol): $\nu = 3400$ br, 3300 br (OH), 1580 br (C=N + Amid I + Amid II), 1082 m, 1098 m, 1156 s (N-O), 564 m, 536 m, 401 w. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): 1,71, 1,91 (3H, CH_3), 2,9–3,5 (m, 2H, CH_2), 4,2–4,7 (m, 1H, CH), 7,10–7,40 (m, 5H, C_6H_5).

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Na}_2\text{O}_8\text{Pd}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (684,9)

Ber. C 42,09 H 4,12 N 8,18%,
Gef. C 42,42 H 4,30 N 8,00%.

Dank

Der Alexander von Humboldt-Stiftung (Post-Doktoranden-Stipendium an R.L.), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG, Frankfurt, gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung.

- [1] LXXXII. Mitteilung: K. Severin, D. Koch, K. Polborn, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck*.
- [2] R. D. Lampeka, Z. D. Uzakbergenova, V. V. Skopenko, *Z. Naturforsch.* **48b**, 409 (1993).
- [3] H. C. J. Ottenheijm, J. D. M. Herscheid, *Chem. Rev.* **86**, 697 (1986).
- [4] R. D. Lampeka, V. V. Skopenko, T. Yu. Sliva, H. Hennig, *Ukr. Khim. Zh. (Russ.)* **54** (7), 675 (1988).
- [5] V. V. Skopenko, R. D. Lampeka, T. Yu. Sliva, D. A. Stakhov, *Ukr. Khim. Zh. (Russ.)* **56** (7), 675 (1990).
- [6] V. V. Skopenko, T. Yu. Sliva, Yu. A. Simonov, A. A. Dvorkin, M. D. Masus, R. D. Lampeka, T. I. Malinovskii, *Russ. J. Inorg. Chem.* **35** (7), 993 (1990).
- [7] R. Lampeka, R. Bergs, R. Krämer, K. Polborn, W. Beck, *Z. Naturforsch.* **49b**, 225 (1994).
- [8] R. Bergs, R. Lampeka, Ch. Robl, W. Beck, *Z. Naturforsch.* **49b**, 483 (1994).
- [9] R. Lampeka, R. Bergs, R. F. de Bobadilla, K. Polborn, S. Mihan, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **491**, 203 (1995).
- [10] A. Ahmad, I. D. Spenser, *Can. J. Chem.* **39**, 1340 (1961).
- [11] K. Nakamoto, *Infrared und Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York (1986).
- [12] R. D. Lampeka, N. M. Dudarenko, V. V. Skopenko, *Acta Crystallogr.* **C50**, 706 (1994).
- [13] H. Wanjek, Dissertation Universität München, (1987).
- [14] M. E. Keeney, K. Osseo-Asare, *Polyhedron* **3**, 641 (1984).
- [15] R. Krämer, H. Wanjek, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **126**, 2421 (1993).
- [16] J. G. Verkade und L. D. Quin, *Phosphorus-31 NMR-Spectroscopy in Stereochemical Analysis: Organic Compounds and Metal Complexes*, VCH, Weinheim (1987).
- [17] R. D. W. Kemmitt, S. Mason, J. Fawcett, D. R. Russell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1165 (1992); D. B. Grotjahn, T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 6969 (1994); R. D. W. Kemmitt, S. Mason, D. R. Russell, *J. Organomet. Chem.* **415**, C9 (1991).
- [18] G. Battistuzzi, E. Gazzoli, M. Borsari, L. Menabue, M. Saladini, M. Sola, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 285 (1994) und dort zitierte Literatur.
- [19] I. O. Fritskii, T. Glowiak, T. S. Iskenderov, R. Lampeka, in *Vorbereitung*.
- [20] E. W. Wilson, R. B. Martin, *Inorg. Chem.* **9**, 528 (1970); H. C. Freeman, M. L. Golomb, *Chem. Commun.* 1523 (1970).
- [21] H. C. Freeman, in G. L. Eichhorn (ed.): *Inorganic Biochemistry*, Vol. I, p.121, Elsevier, Amsterdam (1973); L. D. Pettit, M. Bezer, *Coord. Chem. Rev.* **61**, 97 (1985); A. Iakovidis, N. Hadjiliadis, *Coord. Chem. Rev.* **135/136**, 17 (1994).
- [22] I. O. Fritskii, R. D. Lampeka, V. V. Skopenko, Yu. A. Simonov, A. A. Dvorkin, T. I. Malinovskii, *Z. Naturforsch.* **48b**, 270 (1993).
- [23] L. Malatesta, C. Cariello, *J. Chem. Soc.* 2323 (1958).
- [24] T. G. Appleton, M. A. Bennett, I. B. Tomkins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 439 (1976).
- [25] A. Hantzsch, *J. Urbahn, Ber.* **28**, 753 (1895).
- [26] M. W. Tjihuis, J. D. M. Herscheid, H. C. J. Ottenheijm, *Synth. Comm.* 891 (1980).
- [27] D. Schemin, R. M. Herbst, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1951 (1938).