

Metallkomplexe von biologisch wichtigen Liganden, CVI [1]. Metallkomplexe von Donor-substituierten Oxazolin-5-onen sowie von Bis(oxazolin-5-onen)

Metal Complexes of Biologically Important Ligands CVI [1].

Metal Complexes of Donor Substituted Oxazolones and of Bis(oxazolones)

Markus Prem, Werner Bauer, Kurt Polborn, Wolfgang Beck*

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

Herrn Professor Hans-Dietrich Stachel zum 70. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **53 b**, 965–972 (1998); eingegangen am 11. Mai 1998

Oxazolones, Nickel, Palladium, Platin, Copper, Ruthenium

A series of chelate complexes **1–12** of Cu(II), Ni(II), Pd(II), and Ru(III) with the anion of 2-(2'-hydroxyphenyl)-5(4H)-oxazolone and with 2-(2'-aminophenyl)-5(4H)-oxazolone were prepared from metal salts or from chloro-bridged complexes $[(R_3P)MCl_2]_2$ ($M = Pd, Pt$) and $[(p\text{-cymene})RuCl_2]_2$. Nucleophilic addition of α -amino acid esters to the bis-chelate complexes $M(\text{oxophenyloxazolone})_2$ ($M = Ni, Cu$) gave the dipeptide derivatives **13–18**. Dinuclear Pd(II) and Pt(II) chelate complexes **19–23** were obtained from phenylene- and ethylene-bridged bis(oxazolones). The structures of $(Et_3P)(Cl)Pd(O,N\text{-oxophenyloxazolone})$ (**6**) and of $Cl_2(Et_3P)Pt(2,2'\text{-phenylene-bis(4-methyloxazolone)})Pt(PEt_3)Cl_2$ (**20**) were determined by X-ray diffraction. In complex **20** a close proximity of two phenylene H atoms to the metal is observed.

Im Zuge unserer Arbeiten über metallorganische Verbindungen von α -Aminosäuren und Peptiden interessierte uns auch das komplexchemische Verhalten von Oxazolin-5-onen, die sich als aktivierte Aminosäurederivate auffassen lassen [2]. Vor kurzem haben wir über Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe von 2-Phenyloxazolin-5-on [3] sowie über eine Reihe von metallorganischen 2-Phenyloxazolin-5-onen und Reaktionen an diesen Liganden

berichtet [4]. Im folgenden werden Metallkomplexe von Donor-substituierten Oxazolin-5-onen sowie von phenylen- und ethylen-verbrückten Oxazolin-5-onen vorgestellt.

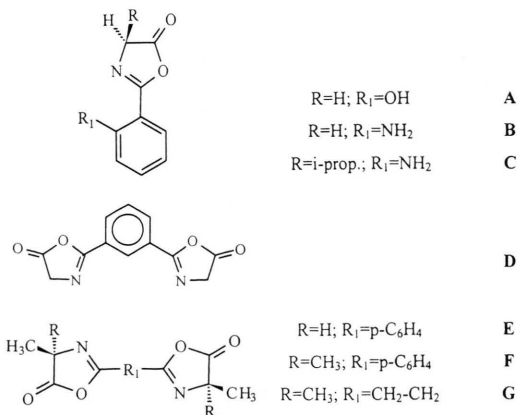
Ergebnisse und Diskussion

Als Liganden wurden die 2R-4R-Oxazolin-5-one **A–G** eingesetzt.

1. Metallkomplexe von 2-(2'-Hydroxyphenyl)-oxazolin-5-on (**A**) und 2-(2'-Aminophenyl)-4-R-oxazolin-5-on (**B, C**)

Durch Umsetzung dieser Oxazolin-5-one mit Metallacetaten, Na_2PdCl_4 , Metallchloriden oder mit den chloroverbrückten Verbindungen $[(R_3P)(Cl)M(\mu\text{-Cl})_2]$ ($M = Pd, Pt$) und $[(p\text{-Cymol})(Cl)Ru(\mu\text{-Cl})_2]$ wurden die Chelat-Komplexe **1–12** erhalten.

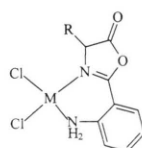
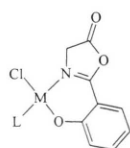
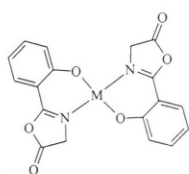
Die Komplexe **1–3** sowie **8–11** sind in den gängigen Lösemitteln kaum löslich und liegen im Festkörper vermutlich unter Erhöhung der Koordinationszahl von 4 auf 6 als Koordinationspolymere vor. In den IR-Spektren von **1–12** sind die intensiven Absorptionen der Carbonyl- (1850 cm^{-1}) und



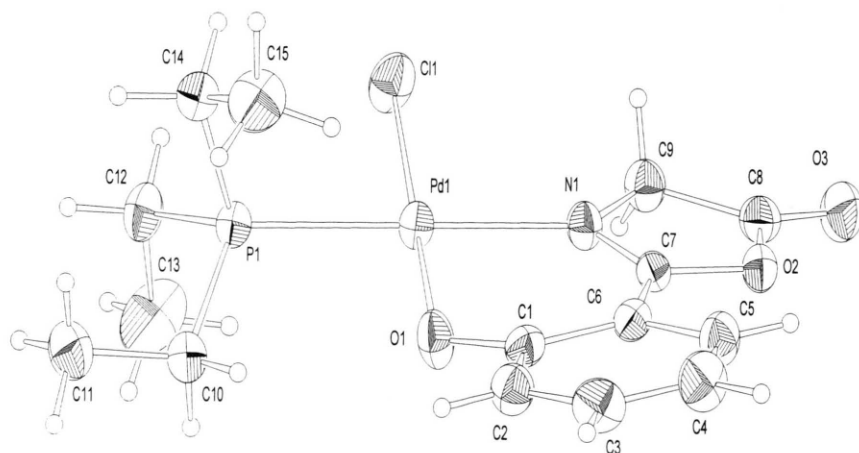
* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Beck;
E-Mail: wbe@anorg.chemie.uni-muenchen.de.

Tab. I. Ausgewählte Bindungsparameter von **6**.

Bindungsabstände in Å:					
Pd(1)-Cl(1)	2.008(2)	Pd(1)-N(1)	2.071(3)	Pd(1)-P(1)	2.2494(11)
O(1)-C(1)	1.315(4)	N(1)-C(7)	1.293(4)	Pd(1)-O(1)	2.008(2)
N(1)-C(9)	1.448(4)	C(8)-C(9)	1.497(5)	O(3)-C(8)	1.186(4)
O(2)-C(8)	1.387(4)	O(2)-C(7)	1.378(4)		
Bindungswinkel in °:					
O(1)-Pd(1)-N(1)	89.04(10)	O(1)-Pd(1)-P(1)	89.23(7)	N(1)-Pd(1)-Cl(1)	91.94(8)
P(1)-Pd(1)-Cl(1)	89.68(4)	N(1)-Pd(1)-P(1)	177.82(8)	O(1)-Pd(1)-Cl(1)	175.62(9)
C(1)-O(1)-Pd(1)	124.9(2)				
Torsionswinkel in °:					
N(1)-Pd(1)-O(1)-C(1)	27.6(3)	Pd(1)-N(1)-C(7)-O(2)	176.3(2)	O(2)-C(8)-C(9)-N(1)	-3.5(4)
C(7)-O(2)-C(8)-C(9)	3.5(4)	Pd(1)-N(1)-C(7)-C(6)	-5.0(5)	O(1)-C(1)-C(6)-C(7)	6.0(5)
C(7)-N(1)-C(9)-C(8)	2.2(4)	Pd(1)-N(1)-C(9)-C(8)	-174.0(2)	C(2)-C(1)-C(6)-C(7)	-177.1(3)
C(5)-C(6)-C(7)-O(2)	13.3(5)	C(1)-C(6)-C(7)-N(1)	12.6(5)	C(8)-O(2)-C(7)-N(1)	-2.3(4)



Verb.	M	Verb.	L	M	Verb.	R	M
1	Ni	4	Et ₃ P	Pt	8	CH(CH ₃) ₂	Ni
2	Cu	5	nBu ₃ P	Pd	9	CH(CH ₃) ₂	Cu
3	Pd	6	Et ₃ P	Pd	10	H	Cu
		7	p-Cymol	Ru	11	H	Pd
					12	CH(CH ₃) ₂	Pd

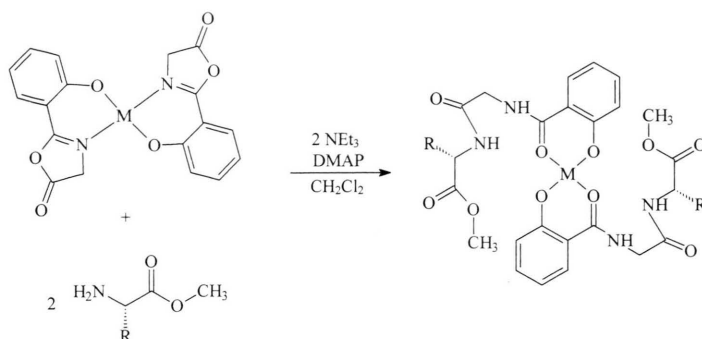
Abb. 1. Molekülstruktur von **6** im Kristall.

Imin-Gruppen (1630 cm^{-1}) charakteristisch (vgl. experimentellen Teil).

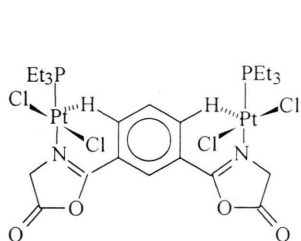
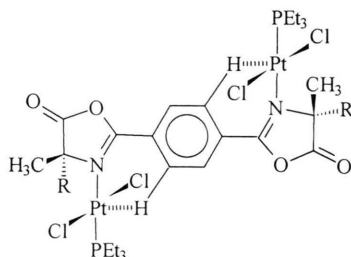
Für **4–12** werden in den IR-Spektren auch die $\nu(\text{Metall-Cl})$ -Banden beobachtet. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7** lassen sich die diastereotopen α -Methylenprotonen des Oxazolinonringes sehr gut unterscheiden.

Zu **1–6** analoge Komplexe wurden von Bolm [5] sowie Gómez-Simon *et al.* [6] mit 4,5-Dihydro-2-(2'-hydroxyphenyl)-oxazolinen beschrieben.

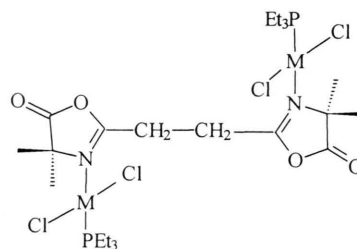
Die Kristallstruktur von **6** wurde röntgenographisch bestimmt (Tab. I, Abb. 1). Im Molekül von **6** (Abb. 1) mit annähernd quadratisch planarer Umgebung am Pd-Atom sind die N- und P-



Verb.	R	M
13	H	Ni
14	CH ₃ (S)	Ni
15	CH ₂ Ph (S)	Ni
16	H	Cu
17	CH ₂ CH(CH ₃) ₂ (S)	Cu
18	CH ₂ CH ₂ SCH ₃ (S)	Cu

**19**

20: R = H
21: R = CH₃



22: M = Pt
23: M = Pd

Atome *trans* angeordnet. Diese Struktur wurde auch für (Ph₃P)(Cl)Pd(4,5-dihydro-2-(2'-oxophenyl)oxazolin) mit sehr ähnlichen Pd-Ligand-Bindungslängen gefunden [6]. Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß der Phenylring des Chelat-Liganden gegen den Oxazolinon-Ring verdreht ist.

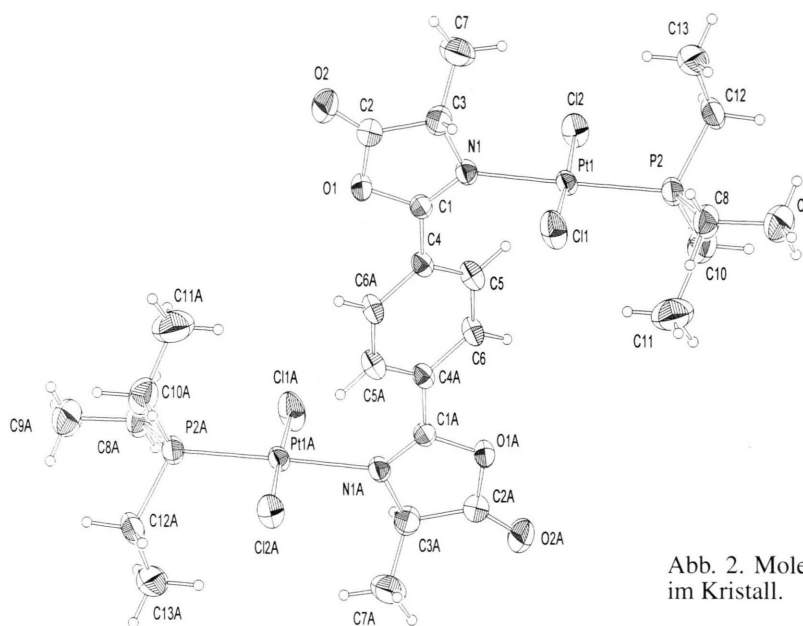
Durch nucleophilen Angriff von α -Aminosäureestern an 2-Oxazolin-5-one sind Dipeptide zugänglich [7]. Wie mit Iridium-metallierten Oxazolinonen [4] gelingt auch die Ringöffnung der koordinierten Oxazolinone in **1-3** mit α -Aminosäureestern, wobei die O,O-Chelat-Komplexe **13-18** gefaßt werden. Bei diesen Reaktionen wurde nach Steglich [7] DMAP (*p*-Dimethylaminopyridin) als Katalysator zugesetzt.

Das Ende der Reaktion zu **13-18** läßt sich IR-spektroskopisch am Verschwinden der Oxazoli-

non-Absorption bei 1850 cm⁻¹ und dem Auftreten einer neuen Amid-Bande bei 1600 cm⁻¹ feststellen. Die Komplexe **13-18** zeigen im IR-Spektrum drei charakteristische Absorptionen: Die Bande der „freien“ Esterfunktion (1730-1750 cm⁻¹), die Absorption der nicht koordinierten Carbonylgruppe im für Peptide typischen Bereich (um 1650 cm⁻¹) sowie die Absorption bei 1600 cm⁻¹, die durch Koordination der Benzoyl-CO-Funktion deutlich nach kleineren Wellenzahlen verschoben ist [8].

In den ¹H-NMR-Spektren von **13-15** lassen sich keine Diastereomeren erkennen. Die ¹H-NMR-Signale können eindeutig zugeordnet werden (vgl. experimentellen Teil).

Auch die ¹³C-NMR-Spektren von **13** und **14** zeigen die erwarteten Signale.

Abb. 2. Molekülstruktur von **20** im Kristall.Tab. II. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von **20**.

Pt(1)-N(1)	2.117(5)	N(1)-C(3)	1.486(8)
Pt(1)-C(5)	3.518(2)	Pt(1)-P(2)	2.219(2)
C(1)-C(4)	1.456(9)	Pt(1)-H(5) (ber.)	2.889(7)
Pt(1)-Cl(1)	2.285(2)	C(4)-C(6)	1.386(8)
N(1)-C(1)	1.281(8)	Pt(1)-Cl(2)	2.302(2)
C(4)-C(5)	1.387(9)	C(5)-C(6)	1.371(9)
C(6)-C(4)	1.386(8)	O(2)-C(2)	1.183(8)
N(1)-Pt(1)-P(2)	178.47(14)	C(10)-P(2)-C(8)	106.3(4)
N(1)-Pt(1)-H(5)	66.6(2)	N(1)-Pt(1)-Cl(1)	85.66(14)
C(12)-P(2)-C(8)	105.0(4)	P(2)-Pt(1)-H(5)	114.9(2)
P(2)-Pt(1)-Cl(1)	93.79(7)	C(10)-P(2)-Pt(1)	111.9(3)
Cl(1)-Pt(1)-H(5)	116.92(14)	N(1)-Pt(1)-Cl(2)	91.77(14)
C(8)-P(2)-Pt(1)	115.2(3)	Cl(2)-Pt(1)-H(5)	63.93(13)
P(2)-Pt(1)-Cl(2)	88.72(6)	C(1)-N(1)-C(3)	107.9(5)
C(10)-P(2)-C(12)	105.0(4)	Cl(1)-Pt(1)-Cl(2)	176.53(7)
C(6)-C(4)-C(5)	119.4(6)	C(6)-C(4)-C(1)	119.4(6)
C(5)-C(4)-C(1)	121.1(5)	C(6)-C(5)-C(4)	120.3(6)
C(5)-C(6)-C(4)	120.2(6)		

Im ^1H -NMR-Spektrum von **19** - **21** werden deutliche Tieffeld-Verschiebungen für die Signale der aromatischen CH-Gruppen gegenüber den freien Liganden beobachtet. Dies deutet auf eine räumliche Nähe der C-H-Bindungen zum Platin-Atom hin [3, 9]. Ebenso sind die ^{13}C -NMR-Signale der aromatischen C-Atome von **19** - **21** tieffeldverschoben.

Die Röntgenstrukturanalyse (Tab. II, Abb. 2) von **20** zeigt, daß das Molekül ein Symmetriezentrum besitzt. Der Abstand $\text{Pt}\cdots\text{H-5}$ liegt mit 289 pm in einem Bereich, wie er für andere Komplexe mit $\text{Pt}\cdots\text{HC}(\text{Phenyl})$ -Wechselwirkung gefunden wurde [3, 9].

Experimenteller Teil

Die chlorverbrückten Komplexe $[(\text{R}_3\text{P})(\text{Cl})\text{M}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ [10] und $[(p\text{-Cymol})(\text{Cl})\text{Ru}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ [11] wurden nach Literaturangaben hergestellt.

Die 2-Oxazolin-5-one **A** - **G** wurden in Anlehnung an Literaturvorschriften [12] erhalten.

Allgemeine Synthesevorschrift für die Komplexe **1** - **3**

Es werden nacheinander 0.50 mmol Metallacetat ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}$) und 1.00 mmol Oxazolinon **A** (177 mg) in ein Schlenkrohr eingewogen und mit ca. 15 - 20 ml Methanol versetzt. Man erhält eine milchige Suspension, die ca. 3 h bei R. T. gerührt wird. Der Niederschlag wird mittels Zentrifugieren pelletiert, mit Ether und Pentan gewaschen und bei 60 °C 5 h im Vak. getrocknet.

1: Grünes Pulver. - IR (KBr): $\nu = 1859\text{s}, 1834\text{s}$ ($\text{C}=\text{O}$), 1626s ($\text{C}=\text{N}$) cm^{-1} .

2. Metallkomplexe mit verbrückten Bis(oxazolin-5-onen) **D** - **G**

Die Umsetzungen dieser Oxazolin-5-one mit den chlorverbrückten Komplexen $[(\text{R}_3\text{P})(\text{Cl})\text{M}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) liefern die Verbindungen **19** - **23**.

Die Komplexe zeigen im IR-Spektrum die charakteristische Absorption der Carbonyl- (um 1850 cm^{-1}) und der $\text{C}=\text{N}$ -Gruppen (um 1650 cm^{-1}). Im Bereich von 350 cm^{-1} erscheint die starke Bande der ν_{as} -Schwingung der *trans*-Cl-Pt-Cl-Gruppierung.

C₁₈H₁₂N₂NiO₆ (411.0)

Ber. C 52.60 H 2.94 N 6.82 %,

Gef. C 51.98 H 3.00 N 6.67 %.

2: Grünes Pulver. – IR (KBr): ν = 1848s, 1829s (C=O), 1627s (C=N) cm⁻¹.**C₁₈H₁₂CuN₂O₆ (415.5)**

Ber. C 51.98 H 2.88 N 6.73 %,

Gef. C 51.97 H 3.04 N 6.73 %.

3: Hellgelbes Pulver. – IR (KBr): ν = 1859s, 1834s (C=O), 1628s (C=N) cm⁻¹.**C₁₈H₁₂N₂O₆Pd (458.7)**

Ber. C 47.13 H 2.64 N 6.11 %,

Gef. C 46.84 H 2.80 N 6.12 %.

Allgemeine Synthesevorschrift für die Komplexe 4 - 7

Es werden nacheinander 0.50 mmol des entsprechenden chloroverbrückten Metallkomplexes, 1.00 mmol des Oxazolinons **A** (177 mg) und 1.00 mmol Natriumacetat (82 mg) in ein Schlenkrohr eingewogen, mit 10–20 ml Dichlormethan versetzt und 15 h bei R. T. gerührt. Der gebildete Niederschlag (NaCl) wird abzentrifugiert und verworfen. Die so erhaltene klare Lösung engt man im Vak. ein und suspendiert den Rückstand in Pentan. Der Niederschlag wird mittels Zentrifugieren pelletiert, mit Pentan und Ether gewaschen und bei 60 °C 5 h im Vak. getrocknet.

4: Eduktkomplex [PtCl₂(PEt₃)₂]. Hellgelbes Pulver. – IR (KBr bzw. Polyethylen): ν = 1850s, 1833s (C=O), 1626s (C=N), 337m (Pt-Cl) cm⁻¹. – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 7.72 (d, C₆H₄), 7.34 (dd, ³J = 5.2 Hz, C₆H₄), 6.86 (d, ³J = 8.7 Hz, C₆H₄), 6.64 (dd, ³J = 6.9 Hz, C₆H₄), 4.79 (s, NCH₂), 1.90 (dq, PEt₃), 1.27 (m, PEt₃). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 170.3 (d, ³J_{P-C} = 4.6 Hz, O-C=N), 167.2 (C=O), 160.2 (d, ³J_{P-C} = 4.5 Hz, C₆H₄), 134.8, 128.9, 122.4, 116.3, 108.0 (C₆H₄), 51.8 (NCH₂), 13.05, 7.5 (je d, PEt₃).

C₁₅H₂₁ClNO₃PPt (524.8)

Ber. C 34.33 H 4.03 N 2.67 %,

Gef. C 33.83 H 4.00 N 2.63 %.

5: Eduktkomplex: [PdCl₂(PnBu₃)₂]. Gelboranges Pulver. – IR (KBr bzw. Polyethylen): ν = 1846s (C=O), 1625s (C=N), 374m (Pd-Cl) cm⁻¹. – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 7.64 (dd, ³J = 8.2 Hz, C₆H₄), 7.29 (dd, ³J = 6.7 Hz, C₆H₄), 6.81 (dd, ³J = 8.7 Hz, C₆H₄), 6.62 (dt, ³J = 7.0 Hz, C₆H₄), 4.63 (s, NCH₂), 1.84 (m, PnBu₃), 1.69 (m, PnBu₃), 1.50 (m, PnBu₃), 0.96 (t, ³J = 7.2 Hz, PnBu₃). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 171.2 (d, ³J_{P-C} = 4.6 Hz, O-C=N), 168.5 (C=O), 163.2 (d, ³J_{P-C} = 4.5 Hz, C₆H₄), 135.1, 129.4, 122.3, 115.2, 107.9 (C₆H₄), 52.6 (NCH₂), 25.8s, 24.3d, 21.5d, 13.6s (PnBu₃).

C₂₁H₃₃ClNO₃PPd (519.9)

Ber. C 48.47 H 6.34 N 2.69 %,

Gef. C 48.65 H 6.35 N 2.96 %.

6: Eduktkomplex: [PdCl₂(PEt₃)₂]. Gelbes Pulver. – IR (KBr bzw. Polyethylen): ν = 1845s, 1827s (C=O), 1630s (C=N), 373m (Pd-Cl) cm⁻¹. – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 7.57 (d, ³J = 8.2 Hz, C₆H₄), 7.24 (dd, ³J = 7.0 Hz, C₆H₄), 6.77 (d, ³J = 8.6 Hz, C₆H₄), 6.55 (t, ³J = 7.5 Hz, C₆H₄), 4.55 (s, NCH₂), 1.84 (dq, PEt₃), 1.24 (dt, PEt₃). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 170.3 (d, ³J_{P-C} = 4.6 Hz, O-C=N), 168.8 (C=O), 163.5 (d, ³J_{P-C} = 3 Hz, C₆H₄), 135.4, 129.7, 122.7, 115.6, 108.2 (C₆H₄), 52.8 (NCH₂), 14.2 (d, PEt₃), 8.0 (s, PEt₃).

C₁₅H₂₁ClNO₃PPd (436.2)

Ber. C 42.97 H 5.33 N 3.08 %,

Gef. C 42.88 H 5.25 N 3.42 %.

7: Eduktkomplex: [(*p*-Cymol)RuCl₂]₂. Rotorangefarbiges Pulver. – IR (KBr bzw. Polyethylen): ν = 1844s, 1826s (C=O), 1635s (C=N), 273m (Ru-Cl) cm⁻¹. – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 7.36 (dd, ³J_{P-C} = 8.2 Hz, C₆H₄), 7.35–7.18 (m, C₆H₄), 6.94 (d, ³J = 8.2 Hz, C₆H₄), 6.44 (dt, ³J = 8.0 Hz, C₆H₄), 5.48–5.22 (m, *p*-Cymol), 4.73 (d, ²J = 15.6 Hz, NCHH'), 4.77 (d, ²J = 15.6 Hz, NCHH'), 2.86 (sept., ³J = 7.0, CH(CH₃)₂), 2.20 (s, CH₃), 1.26 (d, ³J = 6.9 Hz, (CH₃)₂).

C₁₉H₂₀ClNO₃Ru (446.6)

Ber. C 51.05 H 4.47 N 3.13 %,

Gef. C 50.75 H 4.62 N 3.46 %.

Allgemeine Synthesevorschrift für die Komplexe 8 - 12

1.0 mmol MCl₂ (M = Ni, Cu) werden in ca. 5 ml Methanol gelöst. Dazu gibt man eine Lösung von 1.0 mmol der Oxazolinone **B** (176 mg) bzw. **C** (218 mg) in 10 ml THF. Man rührt einige min bei R. T., wobei ein flockiger Niederschlag ausfällt. Dieser wird abzentrifugiert, zweimal mit ca. 10 ml THF gewaschen und bei 60 °C 5 h im Vak. getrocknet. Die Verbindungen sind in den gängigen Lösungsmitteln schwerlöslich.

8: NiCl₂, Lösung in THF, Oxazolinon **C**. Hellgrünes Pulver. – IR (KBr bzw. Polyethylen): ν = 1839s, 1814s (C=O), 1638s, 1610m (C=N), 256s, 231m (Ni-Cl) cm⁻¹.

C₁₂H₁₄Cl₂N₂NiO₂ × 2H₂O (383.9)

Ber. C 37.51 H 4.69 N 7.29 %,

Gef. C 37.36 H 4.10 N 6.86 %.

9: Oxazolinon **C**. Hellgrünes Pulver. – IR (KBr bzw. Polyethylen): ν = 1858s, 1844m (C=O), 1630s, 1609m (C=N), 290s, 275m (Cu-Cl) cm⁻¹.

C₁₂H₁₄Cl₂CuN₂O₂ (352.7)

Ber. C 40.85 H 3.97 N 7.84 %,

Gef. C 41.10 H 4.32 N 7.54 %.

10: Oxazolinon **B**. Grünes Pulver. – IR (KBr): ν = 1853s, 1832m (C=O), 1632s, 1611m (C=N) cm⁻¹.

C₉H₈Cl₂CuN₂O₂ (310.6)

Ber. C 34.78 H 2.57 N 9.01 %,

Gef. C 34.90 H 3.14 N 9.04 %.

11: Oxazolinon **B**, Herstellung wie für **12**. Gelbes Pulver. – IR (KBr bzw. Nujol): $\nu = 1855\text{s}, 1825\text{m} (\text{C=O}), 1632\text{s}, 1611\text{m} (\text{C=N}), 344\text{s}, 331\text{m} (\text{Pd-Cl}) \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{Pd}$ (353.5)

Ber. C 30.56 H 2.21 N 7.92 %,

Gef. C 30.50 H 2.61 N 7.86 %.

12: Zu 1.0 mmol (294 mg) Na_2PdCl_4 in *ca.* 5 ml Methanol gibt man 1.0 mmol des Oxazolinons **C** (218 mg) in 10 ml THF. Nach 1 h Rühren bei R. T. engt man im Vak. zur Trockene ein und nimmt den Rückstand in 20 ml Methylchlorid auf. Die entstandene Suspension wird filtriert und das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Man wäscht zweimal mit Ether und trocknet bei 60°C 5 h im Vak. Das Produkt fällt als hellrotes Pulver an. – IR (KBr bzw. Polyethylen): $\nu = 1862\text{s}, 1837\text{m} (\text{C=O}), 1637\text{s}, 1610\text{m} (\text{C=N}), 335\text{s}, 322\text{m} (\text{Pd-Cl}) \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.97\text{--}7.58 \text{ m} (\text{C}_6\text{H}_4)$, 4.91 (s, NHCO), 3.10 (sep., $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.88 (s, NH_2), 1.10 (dd, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 171.6 (\text{C=O}), 162.7 (\text{O=C=N}), 137.0, 132.3, 128.7, 125.5, 120.4 (\text{C}_6\text{H}_4)$, 69.1 (NCH), 32.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 18.5, 15.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{Pd}$ (395.5)

Ber. C 36.41 H 3.54 N 7.08 %,

Gef. C 36.75 H 3.90 N 7.18 %.

Allgemeine Synthesevorschrift für die Komplexe **13** - **18**

Zunächst werden je 0.50 mmol der Komplexe **1** bzw. **2**, 1.00 mmol Aminosäureesterhydrochlorid sowie eine Spatelspitze DMAP in ein Schlenkrohr gegeben und mit *ca.* 20 ml Methylchlorid versetzt. Anschließend wird noch 1.00 mmol Triethylamin (139,1 μl) zupipettiert und die so erhaltene grüne Suspension 15 h bei R. T. gerührt. Die erhaltene Lösung wird durch Abzentrifugieren von Eduktresten befreit, im Vak. eingengt und der Rückstand anschließend zweimal mit Wasser gewaschen. Nach dem letzten Abzentrifugieren wird der Niederschlag bei 60°C 5 h im Vak. getrocknet.

13: Komplex **1** und Glycinmethylester-hydrochlorid. Rotbraunes Pulver. – IR (KBr): $\nu = 1728\text{s} (\text{CO}_2\text{Me}), 1655\text{s}, 1649\text{s} (\text{C=O}), 1597\text{s} (\text{koord. C=O}) \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.84 (\text{d}, ^3J = 13.2 \text{ Hz}, \text{C}_6\text{H}_4)$, 7.42 (d, $^3J = 7.6 \text{ Hz}, \text{C}_6\text{H}_4$), 6.94–6.91 (C_6H_4), 4.14 (s, NCH_2CO_2), 4.00 (s, NHCH_2), 3.74 (s, CO_2CH_3). $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{NiO}_{10}$ (590.2)

Ber. C 48.84 H 4.44 N 9.49 %,

Gef. C 49.59 H 4.99 N 9.48 %.

14: Komplex **1** und L-Alaninmethylester-hydrochlorid. Rotes Pulver. – IR (KBr): $\nu = 1736\text{s} (\text{CO}_2\text{Me}), 1648\text{s} (\text{C=O}), 1610\text{s} (\text{koord. C=O}) \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 12.00 (\text{NHCH}_2)$, 7.82 (d, $^3J = 7.6 \text{ Hz}, \text{C}_6\text{H}_4$), 7.39 (t, $^3J = 7.4 \text{ Hz}, \text{C}_6\text{H}_4$), 6.91 (m, C_6H_4), 4.48 (q, $^3J = 7.3 \text{ Hz}, \text{CHCH}_3$), 4.11 (d, $^3J = 7.5 \text{ Hz}, \text{NHCH}_2$), 3.73 (s, CO_2CH_3), 1.41 (d, $^3J = 7.3 \text{ Hz}, \text{CHCH}_3$). – $^{13}\text{C-NMR}$

(100.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 174.9 (\text{CO}_2\text{CH}_3)$, 135.1, 129.6, 125.1, 120.3 (C_6H_4), 52.9 (CO_2CH_3), 43.5 (NHCH_2), 17.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)$).

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{NiO}_{10}$ (639.7)

Ber. C 50.59 H 4.90 N 9.08 %,

Gef. C 50.81 H 5.28 N 8.78 %.

15: Komplex **1** und L-Phenylalaninmethylester-hydrochlorid. Rotbraunes Pulver. – IR (KBr): $\nu = 1743\text{m} (\text{CO}_2\text{Me}), 1679\text{m}, 1640\text{m} (\text{C=O}), 1615\text{s} (\text{koord. C=O}) \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.78 (\text{d}, ^3J = 6.5 \text{ Hz}, \text{C}_6\text{H}_4)$, 7.39 (s, C_6H_4), 7.29–7.18 (m, Ph), 6.91 (d, $^3J = 7.1 \text{ Hz}, \text{C}_6\text{H}_4$), 4.72 (t, $^3J = 5.8 \text{ Hz}, \text{NHCH}(\text{CH}_2\text{Ph})$), 4.04 (s, NHCH_2), 3.69 (s, CO_2CH_3), 3.12 (d, $^3J = 4.8 \text{ Hz}, \text{CH}_2\text{Ph}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 173.6 (\text{CO}_2\text{CH}_3)$, 163.0 (CONH), 135.3, 130.5, 129.7, 128.3, 120.4, 118.7 (C_6H_4), 138.1, 130.6, 129.8, 128.2 (Ph), 55.3 (NHCH_2CO), 52.9 (CO_2CH_3), 43.6 (NHCH_2RCO), 38.5 (CH_2Ph).

$\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{NiO}_{10}$ (769.4)

Ber. C 59.24 H 4.94 N 7.27 %,

Gef. C 59.37 H 5.58 N 7.86 %.

16: Komplex **2** und Glycinmethylester-hydrochlorid. Grünes Pulver. – IR (KBr): $\nu = 1728\text{s} (\text{CO}_2\text{Me}), 1654\text{s}, 1646\text{s} (\text{C=O}), 1599 (\text{koord. C=O}) \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{CuN}_4\text{O}_{10}$ (594.0)

Ber. C 48.53 H 4.41 N 9.43 %,

Gef. C 48.22 H 4.57 N 9.51 %.

17: Komplex **2** und Leucinmethylester-hydrochlorid. Gelbbraunes Pulver. – IR (KBr): $\nu = 1744\text{m} (\text{CO}_2\text{Me}), 1644\text{s} (\text{C=O}), 1602\text{s} (\text{koord. C=O}) \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{CuN}_4\text{O}_{10}$ (705.5)

Ber. C 54.43 H 5.95 N 7.93 %,

Gef. C 53.60 H 5.53 N 7.93 %.

18: Komplex **2** und L-Methioninmethylester-hydrochlorid. Rotes Pulver. – IR (KBr): 1741s (CO_2Me), 1643s (C=O), 1599s (koord. C=O) cm^{-1} .

$\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{CuN}_4\text{O}_{10}\text{S}_2$ (741.5)

Ber. C 48.55 H 5.12 N 7.55 %,

Gef. C 47.22 H 5.04 N 7.42 %.

Allgemeine Synthesevorschrift für die Komplexe **19** - **23**

Es werden nacheinander je 0,31 mmol der Oxazolinone **D**, **E**, **F** bzw. **G** und 0,31 mmol $[\text{Et}_3\text{PMCl}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$) in ein Schlenkrohr eingewogen, mit etwa 20 ml Dichlormethan versetzt und 15 h bei R. T. gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vak. bis auf *ca.* 1 ml entfernt und die eingeeengte Lösung mit *ca.* 25 ml Diethylether versetzt. Das ausgefallene Produkt wird abgetrennt und die überstehende Lösung bei -30°C zur Kristallisation gebracht. Die gebildeten Kristalle werden nach Abdekantieren der Mutterlauge bei 60°C 5 h im Vak. getrocknet.

19: Mit Oxazolinon **D**. Ockerfarbene Kristalle. – IR (KBr bzw. Polyethylen): $\nu = 1862\text{s}, 1850\text{s} (\text{C=O})$,

Tab. III. Röntgenographische Daten von **6** und **20** [13].

	6	20
Kristallparameter:		
Summenformel	C ₁₅ H ₂₁ ClNO ₃ Pd	C ₂₆ H ₄₂ Cl ₄ N ₂ O ₄ P ₂ Pt
Molmasse [g/mol]	436.15	1040.54
Kristallgröße [mm]	0.27 × 0.40 × 0.47	0.13 × 0.27 × 0.47
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P21/n	P21/c
<i>a</i> [pm]	907.9(3)	1191.84(6)
<i>b</i> [pm]	1228.3(3)	1066.81(6)
<i>c</i> [pm]	1626.3(3)	1414.15(14)
β [°]	102.45(2)	99.158(6)
<i>V</i> [nm ³]	1.7709(10)	1.7751(2)
<i>Z</i>	4	2
<i>d</i> (ber.) [g/cm ³]	1.636	1.947
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	5.6295	5.6295
Meßparameter:		
Diffraktometer	— Enraf Nonius CAD4 —	
Meßtemperatur [K]	296(2)	293(2)
Monochromator	Graphit	Graphit
Meßmethode	ω	ω
Meßbereich 2θ [°]	4 - 46	5 - 46
Gemessene Indices	$+h+k \pm l$	$\pm h+k+l$
Gemessene Reflexe	2632	2588
Sy. unabh. Reflexe	2454	2470
Beobacht. Reflexe	2229	2268
Abs.-korrektur	— semi-empirisch —	
min./max.	0.8984/0.9999	0.5072/0.9997
Strukturlösung und Verfeinerung:		
Programm	— SHELXL-93 —	
Verf. Parameter	202	185
H-Atome	— geom. positioniert —	
<i>R</i>	0.0288	0.0288
<i>wR2</i>	0.0648	0.0731
Extrema der letzten Differenz-Fourier-Synth. [e · 10 ⁻⁶ pm]	0.461 / -0.344	0.946 / -0.737

1640s (C=N), 351s (Pt-Cl) cm⁻¹. — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.96 (s, C₆H₄), 9.6 (d, ³*J* = 7.9 Hz, C₆H₄), 7.8 (t, ³*J* = 7.9 Hz, C₆H₄), 4.89 (s, NCH₂), 1.87 (m, PEt₃), 1.26 (m, PEt₃). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 169.3 (C=O), 165 (C=N), 135.8, 131.8, 129.1, 124.3 (C₆H₄), 54.6 (NCH₂), 14.2 (d, PEt₃), 7.7 (PEt₃). — ³¹P-NMR (109 MHz, CDCl₃): δ = 2.88 (s, ¹*J*_{PP} = 3466 Hz).

C₂₄H₃₈Cl₄N₂O₄P₂Pt₂ × CH₂Cl₂ (1097.4)

Ber. C 27.37 H 3.67 N 2.55 %

Gef. C 27.48 H 3.88 N 2.45 %

20: Mit Oxazolinon **E**. Gelbe Kristalle. — IR (KBr bzw. Polyethylen): ν = 1862s, 1840s, 1826s (C=O), 1637s (C=N), 346s (Pt-Cl) cm⁻¹. — ¹H-NMR (400 MHz,

CDCl₃): δ = 9.18 (s, CH_{aromat.}), 4.97 (s, NCH(CH₃)), 2.01 (s, CH₃), 1.97 (m, PEt₃), 1.24 (m, PEt₃). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 173.2 (C=O), 164.4 (C=N), 130.5, 128.7 (C₆H₄), 77.2 (NCHCH₃), 17.41 (CH₃), 14.2 (PEt₃), 7.78 (PEt₃). — ³¹P-NMR (109 MHz, CDCl₃): δ = 3.34 (s, ¹*J*_{Pt-P} = 3800 Hz).

C₂₆H₄₂Cl₄N₂O₄P₂Pt₂ (1040.5)

Ber. C 29.99 H 4.03 N 2.69 %

Gef. C 29.71 H 4.13 N 2.43 %

21: Mit Oxazolinon **F**. Gelbe Kristalle. — IR (KBr bzw. Polyethylen): ν = 1855s, 1828s (C=O), 1631s (C=N), 341s (Pt-Cl) cm⁻¹. — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.24 (s, CH_{aromat.}), 2.01 (s, CH₃), 1.94 (m, PEt₃), 1.26 (PEt₃). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 175.9 (C=O), 163.3 (C=N), 130.3, 128.8 (C₆H₄), 77.1 (NC(CH₃)₂), 17.4 (CH₃), 14.1 (d, PEt₃), 7.54 (PEt₃). — ³¹P-NMR (109 MHz, CDCl₃): δ = 2.15 (s, ¹*J*_{PtP} = 3800 Hz).

C₂₈H₄₆Cl₄N₂O₄P₂Pt₂ (1068.6)

Ber. C 31.44 H 4.30 N 2.62 %

Gef. C 30.16 H 4.29 N 2.27 %

22: Mit Oxazolinon **G**. Gelbe Kristalle. — IR (KBr bzw. Polyethylen): ν = 1847s, 1826s (C=O), 1674s (C=N), 345s (Pt-Cl) cm⁻¹. — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.77 (s, CH₂), 1.92 (m, PEt₃), 1.74 (s, CH₃), 1.24 (m, PEt₃). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 175.8 (C=O), 167.2 (C=N), 77.1 (NC(CH₃)₂), 67.3 (CH₂), 25.5 (CH₃), 13.7 (PEt₃), 7.68 (PEt₃). — ³¹P-NMR (109 MHz, CDCl₃): δ = 2.02 (s, ¹*J*_{PtP} = 3200 Hz).

C₂₄H₄₆Cl₄N₂O₄P₂Pt₂ (1020.6)

Ber. C 28.44 H 4.50 N 2.74 %

Gef. C 28.27 H 4.49 N 2.71 %

23: Mit Oxazolinon **G**. Gelbe Kristalle. — IR (KBr bzw. Polyethylen): ν = 1847s, 1826s (C=O), 1674s (C=N), 353s (Pd-Cl) cm⁻¹. — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.65 (s, CH₂), 1.77 (s, CH₃), 1.93 (m, PEt₃), 1.24 (m, PEt₃). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 166.0 (C=N), 76.9 (NC(CH₃)₂), 66.6 (CH₂), 25.9 (CH₃), 15.9 (PEt₃), 8.0 (PEt₃). — ³¹P-NMR (109 MHz, CDCl₃): δ = 37.5 (s).

C₂₄H₄₆Cl₄N₂O₄P₂Pd₂ (843.2)

Ber. C 34.20 H 5.46 N 3.32 %

Gef. C 34.36 H 5.29 N 3.45 %

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für großzügige Förderung. Herrn Professor Wolfgang Steglich, München, danken wir für wertvolle Diskussionen.

- [1] 105. Mitteilung: W. Hoffmüller, M. Maurus, K. Severin, W. Beck, *Eur. J. Inorg. Chem.* im Druck.
- [2] W. Steglich, *Fortschr. Chem. Forsch.* **12**, 72 (1969); Y. S. Rao, R. Filler, in I. J. Turchi (ed.): *The Chemistry of Heterocyclic Compounds 45* (Oxazoles), S. 361, Wiley Interscience, New York (1986); A. K. Mukerjee, *Heterocycles* **26**, 1077 (1987); G. Krüger, in Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie E16d*, S. 40, Thieme Verlag, Stuttgart (1992); I. Shinkai, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II 3*, S. 282, Elsevier Science Ltd, Amsterdam (1996).
- [3] B. Schreiner, M. Prem, W. Bauer, K. Polborn, W. Beck, *Z. Naturforsch.* **52b**, 1199 (1997).
- [4] W. Bauer, M. Prem, K. Polborn, K. Sünkel, W. Steglich, W. Beck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 485.
- [5] C. Bolm, K. Weickhardt, M. Zehnder, D. Glasmaier, *Helv. Chim. Acta* **74**, 717 (1991).
- [6] M. Gómez-Simón, S. Jansat, G. Müller, D. Panyella, M. Font-Bardía, S. Solans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3755.
- [7] Vgl. z.B. S. Jaroch, T. Schwarz, W. Steglich, P. Zistler, *Angew. Chem.* **105**, 1803 (1993); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **32**, 1771 (1993).
- [8] D. A. Buckingham, L. G. Marzilli, A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2772, 4539 (1967).
- [9] H. van der Poel, G. van Koten, K. Vrieze, *Inorg. Chem.* **19**, 1145 (1980); J. F. Baar, K. Vrieze, D. J. Stufkens, *J. Organomet. Chem.* **97**, 461 (1975); A. D. Buckingham, J. P. Stephens, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4583; R. G. Miller, R. D. Stauffer, P. R. Fahey, P. R. Parnell, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1511 (1970); C. G. Anklin, P. S. Pregosin, *Magn. Res. Chem.* **23**, 671 (1985); M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **250**, 395 (1983); A. Albinati, P. S. Pregosin, F. Wombacher, *Inorg. Chem.* **29**, 1812 (1990); F. Neve, M. Ghedini, A. Crispini, *Organometallics* **11**, 3324 (1992); R. H. Crabtree, *Angew. Chem.* **105**, 828 (1993); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **32**, 789 (1993); W. Yao, O. Eisenstein, R. Crabtree, *Inorg. Chim. Acta* **254**, 105 (1997) und dort zitierte Literatur.
- [10] F. R. Hartley, *Organomet. Chem. Rev. A* **6**, 119 (1970).
- [11] M. A. Bennett, T. N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, *Inorg. Synth.* **21**, 74 (1982).
- [12] A - C: Cyclisierung der entsprechenden N-geschützten Aminosäuren mit DCC nach R. Lohmar, W. Steglich, *Chem. Ber.* **113**, 3706 (1980); D - G: nach C. S. Cleaver, B. C. Pratt, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1541 (1955) und Cyclisierung mit Ac₂O.
- [13] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK unter Angabe der Hinterlegungsnummer 101301 angefordert werden.