

Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, XXXVIII¹⁾

Komplexe von Platin(II), Palladium(II), Nickel(II) und Kupfer(II) mit 1-Amino-1-cyclopropancarbonsäure-Derivaten

Herbert Wanjek, Ulrich Nagel^{} und Wolfgang Beck**

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

Eingegangen am 24. September 1984

Die Darstellung von Metallkomplexen mit dem Anion von 1-Amino-1-cyclopropancarbonsäure (**2a–d**), mit dessen Ethylester (**3a–c**), mit Schiff-Basen aus dieser α -Aminosäure und Amidacetat (**4a–d**), Brenztraubensäure (**5a–d**) und Salicylaldehyd (**6a–c**, **7a,b**) wird beschrieben. Die Verbindungen werden spektroskopisch charakterisiert. Die bei –90°C durchgeführte Röntgenstrukturanalyse von **3a** zeigt annähernd gleiche C–C-Abstände im Cyclopropanring.

Metal Complexes with Biologically Important Ligands, XXXVIII¹⁾

Complexes of Platinum(II), Palladium(II), Nickel(II), and Copper(II) with 1-Amino-1-cyclopropanecarboxylic Acid Derivatives

Metal complexes with the anion of 1-amino-1-cyclopropanecarboxylic acid (**2a–d**), its ethyl ester (**3a–c**), with Schiff bases from this α -amino acid and amide acetal (**4a–d**), pyruvic acid (**5a–d**), and salicylaldehyde (**6a–c**, **7a,b**), respectively, have been prepared. The compounds are characterized by their spectra. The X-ray structure analysis at –90°C of **3a** shows nearly equal C–C bond lengths for the cyclopropane ring.

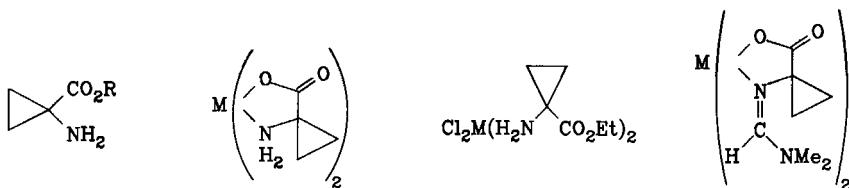
1-Amino-1-cyclopropancarbonsäure ist eine Zwischenstufe bei der Biosynthese von Ethylen, das als Wachstumsregulator z.B. in Äpfeln und Birnen wirkt²⁾. Der radikalische Mechanismus der Bildung von Ethylen aus dieser α -Aminosäure wurde vor kurzem geklärt^{3a)}. Für die Fixierung von Ethylen wird dem Cu¹⁺-Ion eine Rolle zugeschrieben^{3b)}. Im Zuge unserer Arbeiten über Komplexe von α -Aminosäuren^{1,4–7)} berichten wir im folgenden über verschiedene Metallverbindungen mit Derivaten von 1-Amino-1-cyclopropancarbonsäure, die nach verschiedenen Methoden zugänglich sind^{8,9)}.

Die Bis(chelat)-Verbindungen **2a,b** werden durch Umsetzung von Tetrachloroplatinat bzw. -palladat mit dem Natriumsalz von 1-Amino-1-cyclopropancarbonsäure, **2c** und **d** aus Nickel(II)- bzw. Kupfer(II)-hydroxid und der α -Aminosäure erhalten.

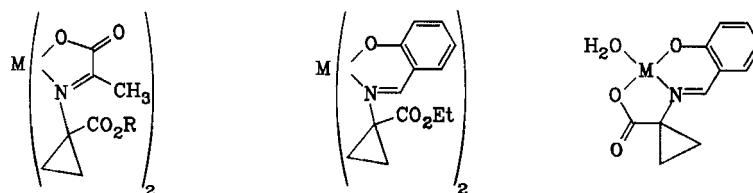
2a setzt sich nach Wallin¹⁰⁾ mit Ethanol/HCl-Gas zum Dichloro-Komplex **3a** um, dessen *trans*-Struktur IR-spektroskopisch und durch eine Röntgenstruktur-

* Röntgenstrukturanalyse.

analyse gesichert wurde (vgl. unten). Damit ist auch die *trans*-Struktur von **2a** bewiesen. Bei der Umsetzung von Tetrachloroplatinat und -palladat mit dem Ethylester **1b** entstehen ebenfalls die Bis(α -aminoäureester)dichloro-Komplexe **3**. Mit Pt^{II} wird hier wegen des gegenüber der Aminogruppe stärkeren *trans*-Effekts der Chlorid-Liganden das *cis*-Isomere **3b** erhalten. Mit Pd^{II} bildet sich wie bei anderen α -Aminoäureestern⁶⁾ der *trans*-Komplex **3c**. Charakteristische IR-Banden von **2** und **3**, die durch Vergleich mit Literaturdaten zugeordnet^{11,4,6)} wurden, sind in Tab. 1 aufgeführt. Die *trans*-Komplexe **3a,c** zeigen aus Symmetriegründen erwartungsgemäß nur eine Metall-Cl-Valenzschwingung, die *cis*-Verbindung **3b** dagegen zwei $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$ -Absorptionen.



	R		M		M		M	
1a	H		2a	Pt		3a	Pt(<i>trans</i>)	
b	Et · HCl		b	Pd		b	Pt(<i>cis</i>)	
			c	Ni · 2 H ₂ O		c	Pd(<i>trans</i>)	
			d	Cu · 2 H ₂ O				
						4a	Pt	
						b	Pd	
						c	Ni · 2 H ₂ O	
						d	Cu · 2 H ₂ O	



	M	R		M			M	
5a	Pt	H		6a	Pd		7a	Ni
b	Pt	Et		b	Ni		b	Cu
c	Ni · 2 H ₂ O	Et		c	Cu			
d	Cu · 2 H ₂ O	Et						

Schiff-Base-Verbindungen von **1** werden als Zwischenstufen bei der Biosynthese von Ethylen diskutiert¹²⁾. Schiff-Base-Komplexe aus Brenztraubensäure¹³⁾ bzw. Salicylaldehyd¹⁴⁾ und α -Aminosäuren spielen bei Transaminierungs- und Eliminierungs-Reaktionen eine wichtige Rolle¹⁵⁾.

Tab. 1. Charakteristische IR-Absorptionen [cm^{-1}] von 2 und 3 (in KBr)

Verb.	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\delta(\text{NH})$	Sonstige
2a	3210 sh, 3168 ss, 3100 ss	1628 sh 1600 ss	1583 s	
2b	3250 sh, 3182 ss, 3110 ss	1605 ss	1580 s	
2c	3308 ss, 3220 sh, 3150 ss	1630 ss	1600 s	$\nu(\text{OH})$: 3380 s, br
2d	3310 ss, 3250 s, 3160 sh	1645 sh 1613 ss	1577 s	$\nu(\text{OH})$: 3400 s, br
3a Pt(<i>trans</i>)	3280 ss, 3240 ss, 3210 sh, 3140 w	1730 sh 1707 ss	1585 s 1570 ss	$\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$: 335 s
3b Pt(<i>cis</i>)	3270 s, 3200 ss, 3135 s	1715 ss	1573 ss	$\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$: 334 m 346 w
3c Pd(<i>trans</i>)	3280 ss, 3200 ss, 3130 s	1718 ss	1575 ss	$\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$: 340 ss

Tab. 2. Charakteristische IR-Absorptionen [cm^{-1}] von 4–7

Verb.	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	Sonstige
4a	1651 sh, 1640 ss	verdeckt	$\nu(\text{N} \cdots \overset{\text{H}}{\text{C}} \cdots \text{NMe}_2)$: 1695 sh
4b	1650 sh, 1640 ss	verdeckt	$\nu(\text{N} \cdots \overset{\text{H}}{\text{C}} \cdots \text{NMe}_2)$: 1698 sh
4c	1650 sh, 1640 ss	verdeckt	$\nu(\text{N} \cdots \overset{\text{H}}{\text{C}} \cdots \text{NMe}_2)$: 1698 m $\nu(\text{OH})$: 3430 s
4d	1645 sh, 1635 ss	verdeckt	$\nu(\text{N} \cdots \overset{\text{H}}{\text{C}} \cdots \text{NMe}_2)$: 1695 sh $\nu(\text{OH})$: 3420 s
5a	1716 ss, 1640 sh, 1625 ss	1675 s	$\nu(\text{OH})$: 3420 s
5b	1723 ss, 1645 sh, 1630 w	1682 ss	
5c	1725 ss, 1625 ss	1660 sh	$\nu(\text{OH})$: 3420 s, br
5d	1721 ss, 1645 s, 1610 ss	1667 ss	$\nu(\text{OH})$: 3550 sh, 3470 s
6a	1728 sh, 1715 ss	1610 ss	$\nu(\text{C}=\text{C})$: 1604 sh, 1530 s
6b	1722 s	1630 ss	$\nu(\text{C}=\text{C})$: 1605 sh, 1595 s, 1528 ss
6c	1715 ss	1620 sh	$\nu(\text{C}=\text{C})$: 1605 sh, 1535 ss, 1525 sh
7a	1638 ss	1620 sh	$\nu(\text{C}=\text{C})$: 1600 ss, 1545 s $\nu(\text{OH})$: 3400 br, s
7b	1620 ss	1600 ss	$\nu(\text{C}=\text{C})$: 1590 ss, 1557 sh, 1530 s $\nu(\text{OH})$: 3420 br

Die Reaktion der Bis(chelat)-Komplexe **2** mit *N,N*-Dimethylformamid-dimethylacetal^{5,7)} liefert die entsprechenden Schiff-Base-Komplexe **4**. Durch Umsetzung von K_2PtCl_4 bzw. $Ni(OH)_2$ oder $Cu(OH)_2$ mit Natriumpyruvat und Derivaten von **1** gelingt die Synthese der Komplexe **5**. Die Nickel(II)- und Kupfer(II)-Komplexe **2c,d**, **4c,d** und **5c,d** enthalten stets zwei Aqua-Liganden und sind vermutlich wie die Glycinato-Verbindungen $M(glyO)_2(OH_2)_2$ ¹⁶⁾ pseudooktaedrisch – mit den Chelatringen in der Ebene – gebaut.

Die Schiff-Base-Komplexe **6** und **7** werden aus den Bis(salicylaldehydato)metall-Verbindungen^{24,14)} und **1** dargestellt.

In den IR-Spektren der Verbindungen **4–7** (s. Tab. 2) fehlen erwartungsgemäß die Absorptionen der NH-Schwingungen. Die Bande der C=N-Valenzschwingung erscheint um 1600 cm^{-1} , ist aber meist von der wesentlich intensiveren Absorption der $\nu C=O$ -Bande überdeckt. Bei den Komplexen **4** ist bei ca. 1700 cm^{-1} eine zusätzliche Bande zu erkennen, die in Übereinstimmung mit der bei *trans*-{*N,N*'-Bis[(dimethylamino)methylen]ethylendiamin}dichlorocobalt(II) gefundenen Absorption⁷⁾ dem Strukturelement $N \cdots C \cdots NMe_2$ zugeordnet wird.



Röntgenstrukturanalyse von **3a** (bei -90°C)

Die Elementarzelle von **3a** enthält 2 symmetrieunabhängige Moleküle (siehe Abb. 1). Jedes dieser Moleküle hat ein Symmetriezentrum, dessen Stelle das Platinatom einnimmt. Für das Platinatom ergibt sich daraus eine quadratisch-planare

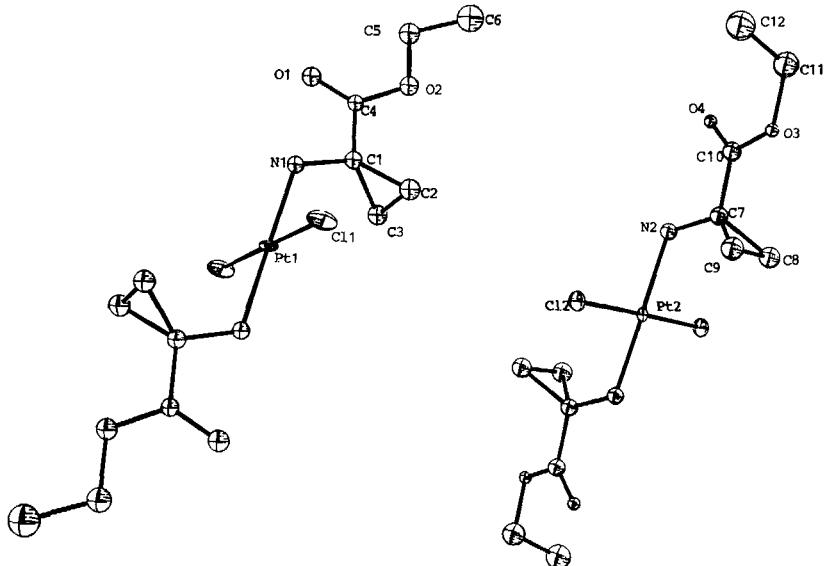


Abb. 1. Ansicht von **3a**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die Wasserstoffatome sind weggelassen

Umgebung mit *trans*-ständigen Chlor- bzw. Aminliganden. Beide Moleküle besitzen im Rahmen der experimentellen Fehler gleiche Bindungsabstände und Winkel, die daher in Tab. 3 und 4 gemittelt wurden. Die Konformationen der Ethylgruppen im Ester sind jedoch verschieden. Die Pt—Cl- und Pt—N-Abstände (230.3 bzw. 206.0 pm) sind denen in *trans*-Dichloroamin(glycin)platin(II)-monohydrat¹⁷⁾ sehr ähnlich (229 bzw. 203 pm) und entsprechen der Erwartung. Die drei Bindungen im Cyclopropanring¹⁸⁾ sind praktisch gleich lang. Der Durchschnittswert von 150.1 (5) pm entspricht den Durchschnittswerten von Cyclopropancarboxamid (149.8 pm)¹⁹⁾, 1,1-Cyclopropandicarboxamid (150.3 pm)²⁰⁾, 1,1-Cyclopropandicarbonsäure (151 pm)²¹⁾ bzw. Cyclopropan (151 pm)²²⁾. In allen zitierten Cyclopropanderivaten mit Akzeptorsubstituenten ist die Bindung zwischen C(2) und C(3) kürzer als die Bindung C(1)—C(2) bzw. C(1)—C(3), was mit dem Modell von Hoffmann²³⁾ durch Wechselwirkung des höchsten besetzten Walsh-Dreiringorbitals ψ_3 mit dem freien antibindenden Orbital des Akzeptors erklärt wird. Dieser Effekt tritt bei **3a** trotz angänherter „bisecting“ Konformation der Estergruppe nicht auf; ob dies auf Schwingungssphänomenen beruht, da **3a** nur bei sehr tiefer Temperatur vermessen wurde, oder auf der Anwesenheit der Platin-Aminogruppe (Pt(1)—C1 = 309 pm), bleibt offen. Durch die Koordination der Aminogruppe sollte deren Donorfunktion weitgehend aufgehoben werden. Alle anderen Abstände entsprechen vollständig der Erwartung.

Tab. 3. Bindungsabstände in **3a** (pm), aus 2 Molekülen gemittelt

Pt(1) — Cl(1)	230.3(2)	Pt(1) — N(1)	206.0(4)
N(1) — C(1)	146.9(6)	C(1) — C(2)	149.9(8)
C(1) — C(3)	150.5(8)	C(1) — C(4)	150.3(8)
C(2) — C(3)	150(1)	C(4) — O(1)	120.4(7)
C(4) — O(2)	133.7(8)	C(5) — O(2)	147.1(8)
C(5) — C(6)	150(1)		

Tab. 4. Bindungswinkel in **3a** (Grad), aus 2 Molekülen gemittelt

C1(1) — Pt(1) — N(1)	90.5(2)	N(1) — Pt(1) — Cl(1a)	89.5(2)
Pt(1) — N(1) — C(1)	121.1(4)	N(1) — C(1) — C(2)	119.8(5)
N(1) — C(1) — C(3)	119.4(5)	N(1) — C(1) — C(4)	111.0(4)
C(2) — C(1) — C(3)	59.9(4)	C(1) — C(2) — C(3)	60.3(4)
C(2) — C(3) — C(1)	59.9(4)	C(2) — C(1) — C(4)	119.7(5)
C(3) — C(1) — C(4)	118.5(5)	C(1) — C(4) — O(2)	113.5(5)
C(1) — C(4) — O(1)	123.0(4)	O(2) — C(4) — O(1)	123.6(5)
C(4) — O(2) — C(5)	114.5(5)	O(2) — C(5) — C(6)	108.9(7)

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir herzlich für die Förderung unserer Arbeiten, Herrn Prof. Dr. G. Szejies für Diskussionen.

Experimenteller Teil

Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte: Mel-Temp.-Apparat der Firma Laboratory Devices.
— IR-Spektren: Perkin-Elmer-IR-Doppelstrahlphotometer 325. — ^1H -NMR-Spektren: Jeol FX 90.

1a⁸⁾ und **1b**⁹⁾ wurden nach Literaturangaben synthetisiert.

Bis(1-amino-1-cyclopropancarboxylato-O,N)platin(II) (**2a**): 1.0 mmol (415 mg) K_2PtCl_4 wird mit 2.0 mmol (202 mg) AccOH^{a)} (dargestellt nach Lit.⁸⁾) in 1.5 ml Wasser gelöst. Nach

^{a)} AccOH = 1-Amino-1-cyclopropancarbonsäure.

Zugabe von 2 ml 1 N NaOH (2.0 mmol) wird bei 40°C 24 h gerührt. Die rote Lösung entfärbt sich dabei zunehmend. Der mit der Zeit ausfallende, farblose Niederschlag wird nach dem Abkühlen abzentrifugiert, mit 1 ml kaltem Wasser, zweimal mit je 1.5 ml Ethanol und mit Ether gewaschen. Trocknen i. Hochvak. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 0.94$ und 0.98 (br, 8H, Cyclopropyl-H), 6.14 (br, 4H, NH₂).

Bis(1-amino-1-cyclopropancarboxylato-O,N)palladium(II) (**2b**): 1.0 mmol (294 mg) Na₂PdCl₄ wird mit 2.0 mmol (202 mg) AccOH in 1.5 ml Wasser bei Raumtemp. gelöst. Nach Zugabe von 2 ml 1 N NaOH (2.0 mmol) fällt sofort ein schwach gelber Niederschlag aus. Nach 2 h Röhren bei Raumtemp. wird wie bei **2a** aufgearbeitet. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 0.90$ und 0.93 (br, 8H, Cyclopropyl-H), 5.30 (s, br, 4H, NH₂).

Bis(1-amino-1-cyclopropancarboxylato-O,N)nickel(II)-dihydrat (**2c**) und *-kupfer(II)-dihydrat* (**2d**): Zu einer frisch hergestellten, wäßrigen Suspension von 1.0 mmol Nickel(II)-hydroxid (für **2c**) bzw. Kupfer(II)-hydroxid (für **2d**) (dargestellt durch Fällen einer wäßrigen Lösung von 1.0 mmol Nickel(II)- bzw. Kupfer(II)-sulfat mit 2 ml 1 N NaOH (2.0 mmol), alkalifrei gewaschen mit Wasser) werden 2.0 mmol (202 mg) AccOH gegeben und bei 40°C 1 h gerührt. Zunächst entsteht eine klare Lösung, aus der sich nach kurzer Zeit ein blauer Niederschlag absetzt. Aufarbeitung erfolgt wie bei **2a** beschrieben.

trans-Bis(1-amino-1-cyclopropancarbonsäure-ethylester)dichloroplatin(II) (**3a**): Man suspendiert 0.73 mmol (289 mg) **2a** in 50 ml absol. Ethanol und erwärmt auf 65°C. Durch diese Suspension wird 45 min HCl-Gas (entwickelt mit NaCl/H₂SO₄) mit Hilfe eines schwachen N₂-Stromes geleitet. Nach ca. 30 min hat sich **2a** vollständig zu einer grüngelben Lösung aufgelöst. Nach Beendigung der Gaseinleitung wird auf Raumtemp. abgekühlt, wobei sich ein flockiger Niederschlag absetzt. Dieser wird aus heißem Ethanol umkristallisiert. Die entstehenden grüngelben Nadeln werden auf einer Fritte gesammelt und mit 2 ml Ether gewaschen. Trocknen i. Hochvak. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 1.25$ (t, 6H, CH₃), 1.40 (m, 4H, Cyclopropyl-H), 2.20 (m, 4H, Cyclopropyl-H), 4.16 (q, 4H, OCH₂), 4.65 (br, 4H, NH₂).

cis-Bis(1-amino-1-cyclopropancarbonsäure-ethylester)dichloroplatin(II) (**3b**): Zu einer Lösung von 2.0 mmol (331 mg) AccOEt·HCl in 3 ml absol. Ethanol werden 1.0 mmol (415 mg) K₂PtCl₄ und 2.0 mmol (112 mg) Kaliumhydroxid gegeben. Die rote Suspension wird 30 h bei 50°C gerührt, wobei sie mit der Zeit beigebarben wird. Das Lösungsmittel wird anschließend i. Vak. abgezogen, der feste beigebarbene Rückstand mit 3 ml Wasser kurz gerührt. Der darin unlösliche Anteil wird abzentrifugiert und mit zweimal 2 ml kaltem Wasser sowie mit 1 ml Ethanol gewaschen. Trocknen i. Hochvak. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 1.25$ (t, 6H, CH₃), 1.39 (m, 4H, Cyclopropyl-H), 2.20 (m, 4H, Cyclopropyl-H), 4.18 (q, 4H, OCH₂), 4.68 (br, 4H, NH₂).

trans-Bis(1-amino-1-cyclopropancarbonsäure-ethylester)dichloropalladium(II) (**3c**): Zu einer Lösung von 1.0 mmol (294 mg) Na₂PdCl₄ und 2.0 mmol (331 mg) AccOEt·HCl in 1.5 ml Wasser werden 2 ml 1 N NaOH (2.0 mmol) bei Raumtemp. getropft. Es entsteht ein gelber Niederschlag. Nach 1 h Röhren wird abgefiltert, der Feststoff mit zweimal 2 ml kaltem Wasser, 2 ml Ethanol und 1 ml Ether gewaschen. Trocknen i. Hochvak. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 1.25$ (t, 6H, CH₃), 1.48 (m, 4H, Cyclopropyl-H), 2.14 (m, 4H, Cyclopropyl-H), 4.17 (q, 4H, OCH₂), 3.88 (br, 4H, NH₂).

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Bis{1-[(dimethylamino)methylen]amino}-1-cyclopropancarboxylato-O,N}metall(II)-Verbindungen **4a–d*** (Metall = Pt,Pd,Ni,Cu): 0.25 mmol Bis(chelat)-Komplex **2a–d** werden in 1.5 ml absol. DMF mit 0.3 ml (2.25 mmol) *N,N*-Dimethylformamid-dimethylacetal (Fa. EGA) versetzt und 30 h bei 60°C gerührt. Der

Niederschlag wird abzentrifugiert, mit 0.5 ml absol. DMF, 1 ml absol. Methanol und 1 ml Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

Tab. 5. Analysendaten von 2-7

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse			Schmp. [°C]	Farbe [% Ausb.]
		C	H	N		
2a	$C_8H_{12}N_2O_4Pt$ (395.3)	Ber. 24.30 Gef. 24.35	3.07 2.91	7.09 6.99	260 (Zers.)	farblos (45)
2b	$C_8H_{12}N_2O_4Pd$ (306.6)	Ber. 31.33 Gef. 31.57	3.95 4.09	9.14 8.89	193 (Zers.)	hellgelb (92)
2c	$C_8H_{16}N_2O_6Ni$ (295.0)	Ber. 32.57 Gef. 32.72	5.48 5.32	9.50 9.72	300	hellblau (98)
2d	$C_8H_{16}N_2O_6Cu$ (299.8)	Ber. 32.05 Gef. 32.27	5.39 4.86	9.35 9.22	219 (Zers.)	blau (98)
3a	$C_{12}H_{22}Cl_2N_2O_4Pt$ (524.4)	Ber. 27.48 Gef. 27.89	4.24 4.11	5.34 5.22	204 (Zers.)	gelbgrün (57)
3b	$C_{12}H_{22}Cl_2N_2O_4Pt$ (524.4)	Ber. 27.48 Gef. 27.38	4.24 4.24	5.34 5.31	204 (Zers.)	beige (47)
3c	$C_{12}H_{22}Cl_2N_2O_4Pd$ (435.7)	Ber. 33.08 Gef. 33.55	5.10 5.11	6.43 6.46	146	gelb (92)
4a	$C_{14}H_{22}N_4O_4Pt$ (505.5)	Ber. 33.26 Gef. 33.61	4.40 4.24	11.09 10.91	260 (Zers.)	hellgelb (98)
4b	$C_{14}H_{22}N_4O_4Pd$ (416.8)	Ber. 40.34 Gef. 40.22	5.33 5.26	13.45 13.33	212 (Zers.)	gelb (74)
4c	$C_{14}H_{26}N_4O_6Ni$ (405.2)	Ber. 41.50 Gef. 41.31	6.48 6.33	13.83 13.93	282 (Zers.)	violett (61)
4d	$C_{14}H_{26}N_4O_6Cu$ (410.0)	Ber. 41.01 Gef. 41.46	6.40 5.79	13.67 13.61	219 (Zers.)	blaugrün (80)
5a	$C_{14}H_{16}N_2O_8Pt$ (535.4)	Ber. 31.40 Gef. 31.61	3.02 2.67	5.23 5.21	236 (Zers.)	gelb (64)
5b	$C_{18}H_{24}N_2O_8Pt$ (591.5)	Ber. 36.55 Gef. 36.02	4.10 3.80	4.74 4.86	220 (Zers.)	gelb (40)
5c	$C_{18}H_{28}N_2O_{10}Ni$ (491.2)	Ber. 44.01 Gef. 44.28	5.76 5.78	5.71 6.18	155 (Zers.)	grün (51)
5d	$C_{18}H_{28}N_2O_{10}Cu$ (496.0)	Ber. 43.58 Gef. 43.42	5.70 5.19	5.65 5.49	131 (Zers.)	hellblau (41)
6a	$C_{26}H_{28}N_2O_6Pd$ (571.0)	Ber. 54.69 Gef. 54.91	4.95 4.47	4.91 4.85	195 (Zers.)	gelb (56)
6b	$C_{26}H_{28}N_2O_6Ni$ (523.3)	Ber. 59.67 Gef. 59.70	5.40 5.00	5.35 5.30	250	hellgrün (73)
6c	$C_{26}H_{28}N_2O_6Cu$ (528.1)	Ber. 59.13 Gef. 59.70	5.36 5.26	5.31 5.31	189 (Zers.)	olivgrün (63)
7a	$C_{11}H_{11}NO_4Ni$ (279.9)	Ber. 47.19 Gef. 48.05	3.97 3.92	5.00 4.94	250	hellgrün (96)
7b	$C_{11}H_{11}NO_4Cu$ (284.8)	Ber. 46.39 Gef. 46.58	3.90 3.10	4.92 5.14	250	dunkelgrün (84)

Bis{2-[/(1-carboxycyclopropyl)imino]propionato-O,N}platin(II) (5a) und Bis{2-[/(1-ethoxycarbonyl)cyclopropyl]imino]propionato-O,N}platin(II) (5b): 1.0 mmol (415 mg) K₂PtCl₄ wird mit 2.0 mmol (202 mg) AccOH (für 5a) bzw. 2.0 mmol (331 mg) AccOEt · HCl (für 5b) und 2.0 mmol (220 mg) Natriumpyruvat in 2 ml Wasser 24 h bei 40°C gerührt. Es fällt ein gelber Feststoff aus, der abzentrifugiert, zweimal mit je 2 ml Wasser gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. 5a wird zusätzlich aus viel Wasser umkristallisiert. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO) für 5a: δ = 1.53, 1.68 (m, 8H, Cyclopropyl-H), 2.05 (s, 6H, CH₃-Pyruvat). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO) für 5b: δ = 1.187 (t, 6H, Ester-CH₃), 1.634, 1.748 (m, 8H, Cyclopropyl-H), 2.056 (s, 6H, CH₃-Pyruvat), 4.175 (q, 4H, OCH₂).

Bis{2-[/(ethoxycarbonyl)cyclopropyl]imino]propionato-O,N}nickel(II)-dihydrat (5c) und -kupfer(II)-dihydrat (5d): Zu einer wässrigen Suspension von frisch dargestelltem Nickel(II)-hydroxid (1.0 mmol, 93 mg) (für 5c) bzw. Kupfer(II)-hydroxid (1.0 mmol, 98 mg) (für 5d) werden 2.0 mmol (331 mg) AccOEt · HCl und 2.0 mmol (220 mg) Natriumpyruvat gegeben und bei Raumtemp. gerührt. Die Suspension wird sofort klar, nach kurzer Zeit beginnt sich ein Niederschlag abzuscheiden. Nach 1 h Rühren erfolgt Aufarbeitung wie bei 5a, b beschrieben.

Bis{N-[/(ethoxycarbonyl)cyclopropyl]salicylaldiminato-O,N}palladium(II), -nickel(II) und -kupfer(II) (6a – c): 0.5 mmol (174 mg) Bis(salicylaldehydato)palladium(II) (für 6a) (dargestellt nach Sacconi²⁴⁾) bzw. -nickel(II) (150 mg) (für 6b) und -kupfer(II) (153 mg) (für 6c) (dargestellt nach Pfeiffer¹⁴⁾) werden mit 1.0 mmol (166 mg) AccOEt · HCl, 1 ml 1 N NaOH (1.0 mmol) und 1.5 ml Ethanol bei 50°C 24 h (für 6a) bzw. 48 h (für 6b und 6c) gerührt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, zweimal mit je 2 ml Wasser, Ethanol und Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

Aqua{1-[/(2-oxidobenzyliden)amino-O,N]-1-cyclopropancarboxylato-O}nickel(II) und -kupfer(II) (7a, b): 0.5 mmol (150 mg) Bis(salicylaldehydato)nickel(II) (für 7a) bzw. -kupfer(II) (153 mg) (für 7b) wird mit 0.5 mmol (51 mg) AccOH in 2 ml Ethanol 18 h bei 60°C gerührt. Aufarbeitung erfolgt wie bei 6a – c beschrieben.

Röntgenstrukturanalyse von 3a*)

Ein Einkristall (0.5 × 0.17 × 0.06 mm³) wurde mit Siliconfett auf einen Glasfaden geklebt und in einem kalten Stickstoffstrom bei –90°C vermessen.

C₁₂H₂₂Cl₂N₂O₄Pt, $M = 524.36$, triklin, Raumgruppe $\overline{P}\overline{1}$, $a = 767.0$ (3), $b = 1115.9$ (3), $c = 1151.1$ (3) pm, $\alpha = 63.86$ (2) $^\circ$, $\beta = 74.73$ (2) $^\circ$, $\gamma = 75.88$ (3) $^\circ$, $V = 0.8439$ (4) nm³, $Z = 2$, d_c (–90°C) = 2.063, d_{exp} (+25°C) = 2.02 g · cm^{–3}.

Nicolet-R3-Diffraktometer, Mo-K_α, $\mu = 87.3$ cm^{–1}, keine Absorptionskorrektur, 7719 Reflexe ($4^\circ < 2\theta < 55^\circ$) gemessen, zu 3860 unabhängigen Reflexen gemittelt, davon 3454 Reflexe ($I > 2\sigma(I)$) zur Strukturlösung verwendet, 103 Parameter, $R = 0.0684$, Gewicht = $[\sigma^2(F) + 0.0006 F^2]^{-1} \cdot (1 - \exp(-5(\sin \vartheta/\lambda)^2))$, Restelektronendichte zwischen –10 und $+6.5 \times 10^{-6}$ e · pm^{–3} in den Platinatomen (bedingt durch die nicht korrigierte Absorption) und $1 \cdot 10^{-6}$ e · pm^{–3} für den übrigen Raum. Atomparameter siehe Tab. 6. Das verwendete Gewichtsschema erlaubt in Verbindung mit den Tief temperaturdaten eine recht genaue Lokalisierung der leichten Atome außer Wasserstoff trotz der Anwesenheit von Platin in der Struktur. Die Wasserstoffatome wurden in berechnete Lagen eingesetzt.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51062, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 6. Atomparameter von **3a**; Ortsparameter ($\times 10^4$), isotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^3$), gestern sind äquivalente isotrope Temperaturfaktoren bei anisotrop verfeinerten Atomen

Atom	x/a	y/b	z/c	U		
Pt(1)	10000	0	0	12(1)*		
Pt(2)	5000	0	5000	12(1)*		
Cl(1)	9226(2)	1454(2)	1044(2)	25(1)*		
Cl(2)	6596(2)	1609(2)	4782(2)	22(1)*		
N(1)	7546(7)	613(5)	-642(5)	14(1)		
C(1)	7276(10)	1794(7)	-1877(7)	16(1)		
C(2)	8122(11)	3016(7)	-2263(7)	21(1)		
C(3)	8885(11)	2125(7)	-3009(7)	20(1)		
C(4)	5455(9)	1901(6)	-2206(6)	13(1)		
O(1)	4670(7)	938(5)	-1773(5)	18(1)		
O(2)	4826(7)	3129(5)	-3005(5)	19(1)		
C(5)	3071(11)	3207(8)	-3362(8)	24(1)		
C(6)	2478(14)	4642(10)	-4204(10)	40(2)		
N(2)	4805(8)	1021(6)	3032(6)	15(1)		
C(7)	3241(10)	2060(7)	2622(7)	17(1)		
C(8)	2371(11)	2918(8)	3372(8)	26(2)		
C(9)	1377(12)	1877(8)	3465(8)	24(1)		
C(10)	3370(10)	2656(7)	1158(7)	19(1)		
O(3)	2172(8)	3792(6)	721(6)	9(1)		
D(4)	4412(8)	2172(6)	440(6)	9(1)		
C(11)	2271(13)	4445(9)	-705(9)	32(2)		
C(12)	3710(15)	5379(11)	-1320(11)	42(2)		
Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Pt(1)	5(1)	18(1)	12(1)	-5(1)	-3(1)	-1(1)
Pt(2)	7(1)	18(1)	12(1)	-5(1)	-2(1)	-4(1)
Cl(1)	16(1)	37(1)	30(1)	-21(1)	-10(1)	3(1)
Cl(2)	18(1)	29(1)	21(1)	-8(1)	-4(1)	-12(1)

Der Temperaturfaktor ist gegeben durch den Ausdruck: $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^*{}^2 + U_{22}k^2b^*{}^2 + U_{33}l^2c^*{}^2 + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor U^* ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Die Absorption wurde nicht korrigiert; die Methode über den ψ -Scan wurde nicht durchgeführt: 1) wegen der Tiefküleinrichtung sind nicht alle Winkel am Gerät erreichbar; 2) soweit als möglich wurden Friedel-Paare gemessen und gemittelt; 3) die Tieftemperaturdaten erlauben auch ohne Absorptionskorrektur eine genaue Lokalisierung aller Atome. Außerdem zeigt die Differenzelektronendichte von $1 \cdot 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$ außerhalb des Platinatoms, daß alle Atome, die ja einen durchschnittlichen U -Wert von nur 0.02 haben (bei -90°C gemessen), leicht auf genaue Lagen verfeinert werden können. Bei einer Reihe von Strukturen mit korrigierter Absorption ist die Restelektronendichte höher.

¹⁾ XXXVII. Mitteil.: *W. Beck, H. Bissinger, T. Castrillo de Castro, L. Olgemöller und B. Purucker*, Chem. Ber. **118**, 3135 (1985)

²⁾ *I. Wagner und H. Musso*, Angew. Chem. **95**, 827 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 816 (1983), und dort zit. Lit.

³⁾ ^{a)} *M. C. Pirrung*, J. Am. Chem. Soc. **105**, 7202 (1983). — ^{b)} *J. S. Thompson, R. L. Harlow und J. F. Whitney*, J. Am. Chem. Soc. **105**, 3522 (1983).

⁴⁾ *W. Beck, H. Bissinger, M. Girnth-Weller, B. Purucker, G. Thiel, H. Zippel, H. Seidenberger, B. Wappes und H. Schönenberger*, Chem. Ber. **115**, 2256 (1982).

⁵⁾ *E. Ambach, U. Nagel und W. Beck*, Chem. Ber. **116**, 659 (1983).

⁶⁾ *U. Taubald, U. Nagel und W. Beck*, Chem. Ber. **117**, 1003 (1984).

⁷⁾ *E. Ambach und W. Beck*, Chem. Ber. **118**, 2722 (1985)

⁸⁾ *M. J. O'Donnell, W. A. Bruder, T. M. Eckrich, D. F. Shullenberger und G. S. Staten*, Synthesis **1984**, 127.

- ⁹⁾ U. Schöllkopf, D. Hoppe und R. Jentsch, Chem. Ber. **108**, 1580 (1975).
¹⁰⁾ G. Wallin, Övers. Akad. Stockholm **49**, 21 (1892).
¹¹⁾ R. A. Condrate und K. Nakamoto, J. Chem. Phys. **42**, 2590 (1965); J. J. Kharitonow, H. Bissinger, E. Ambach und W. Beck, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 1034 (1982), und dort zit. Lit.
¹²⁾ Y. B. Yu, D. O. Adams und S. F. Yang, Arch. Biochem. Biophys. **198**, 280 (1979).
¹³⁾ A. Nakahara, Y. Yamamoto und H. Matsumoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. **37**, 1137 (1964); Y. Nakao, K. Sakurai und A. Nakahara, ebenda **39**, 1471 (1966); **40**, 1536 (1967); H. Yoneda, Y. Morimoto, Y. Nakao und A. Nakahara, ebenda **41**, 255 (1968); Y. Nakao und A. Nakahara, ebenda **46**, 187 (1973).
¹⁴⁾ P. Pfeiffer, W. Offermann und H. Werner, J. Prakt. Chem. **159**, 313 (1942).
¹⁵⁾ R. H. Holm, in Inorganic Biochemistry, Vol. II, Edit. G. L. Eichhorn, S. 1137ff., Elsevier, Amsterdam 1973.
¹⁶⁾ ^{16a)} H. C. Freeman und J. M. Guss, Acta Crystallogr., Sect. B **24**, 1133 (1968). — ^{16b)} H. C. Freeman, M. R. Snow, I. Nitta und K. Tanita, Acta Crystallogr. **17**, 1463 (1964).
¹⁷⁾ I. A. Baidina, N. V. Podberezkaya, L. F. Krylova und S. V. Borisov, Zh. Strukt. Khim. **22** (3), 183 (1981) [Chem. Abstr. **95**, 106747a (1981)].
¹⁸⁾ ^{18a)} F. H. Allen, Acta Crystallogr., Sect. B **36**, 81 (1980). — ^{18b)} F. H. Allen, Acta Crystallogr., Sect. B **37**, 890 (1981).
¹⁹⁾ R. E. Long, H. Maddox und K. N. Trueblood, Acta Crystallogr., Sect. B **25**, 2083 (1969).
²⁰⁾ R. Usha und K. Venkatesan, Acta Crystallogr., Sect. B **35**, 2730 (1979).
²¹⁾ M. A. M. Meester, H. Schenk und C. H. Mac Gillavry, Acta Crystallogr., Sect. B **27**, 630 (1971).
²²⁾ O. Bastiansen, F. N. Fritsch und K. Hedberg, Acta Crystallogr. **17**, 538 (1964).
²³⁾ R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. **1970**, 2907.
²⁴⁾ L. Sacconi, M. Ciampolini, F. Maggio und G. Del Re, J. Am. Chem. Soc. **82**, 815 (1960).

[287/84]