

23. Sep. 93

Inhalt

Contents

A

Teil A: Anorganische und elementorganische Chemie / Part A: Inorganic and Organometallic Chemistry

- | | | | |
|--|------|--|---|
| Weber*, L., Kirchoff, R., Boese, R. | 1963 | ► Umlagerungsreaktionen von Metallodiphosphopropenen des Typs $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{-CO})_2\text{FeP}(\text{SiMe}_3)\text{-P}=\text{C}(\text{R})(\text{SiMe}_3)$ (R = SiMe ₃ , Ph) | Rearrangements of the Metallodiphosphopropenes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{-CO})_2\text{FeP}(\text{SiMe}_3)\text{-P}=\text{C}(\text{R})(\text{SiMe}_3)$ (R = SiMe ₃ , Ph) |
| Krämer, R., Maurus, M., Bergs, R., Polborn, K., Sünkel, K., Wagner, B., Beck*, W. | 1969 | ► Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, LXV. – Chirale Halbsandwich-Komplexe von Cobalt(III), Rhodium(III), Iridium(III) und Ruthenium(II) mit α -Aminosäureamid-, Glycinnitril- und Peptidester-Liganden | Metal Complexes with Biologically Important Ligands, LXV. – Chiral Half-Sandwich Complexes of Cobalt(III), Rhodium(III), Iridium(III), and Ruthenium(II) with α -Amino Amide, Glycinenitrile, and Peptide Ester Ligands |
| Daniel, T., Knaup, W., Dziallas, M., Werner*, H. | 1981 | ► Osmiumkomplexe vom Halbsandwichtyp mit Oximen, Iminen und Azavinylidenen als Liganden | Osmium Complexes of the Half-Sandwich Type with Oximes, Imines, and Azavinylidenes as Ligand |
| Kroner, J., Nöth*, H., Polborn, K., Stolpmann, H., Tacke, M., Thomann, M. | 1995 | ► Beiträge zur Chemie des Bors, 219. – (Di- <i>tert</i> -butylphosphanylmino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran: ein BNP-1,3-„Dipol“ | Contributions to the Chemistry of Boron, 219. – (Di- <i>tert</i> -butylphosphanylmino)-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borane: a BNP 1,3-„Dipole“ |
| Ederer, B., Metzler, N., Nöth*, H. | 2003 | ► Beiträge zur Chemie des Bors, 220. – Untersuchungen über Diborylmethane | Contributions to the Chemistry of Boron, 220. – Investigations on Diborylmethanes |
| Hansert, B., Vahrenkamp*, H. | 2011 | ► Umwandlungen zwischen Ru ₃ -fixierten Azoalkan- und Dialkylhydrazin-Baueinheiten | Interconversions Between Ru ₃ -Bound Azoalkane and Dialkylhydrazine-Derived Building Units |
| Hansert, B., Vahrenkamp*, H. | 2017 | ► Reaktionen der Hydrazid-verbrückten Cluster HRu ₃ (CO) ₉ (RN–NR ₂) mit Alkynen | Reactions of the Hydrazide-Bridged Clusters HRu ₃ (CO) ₉ (RN–NR ₂) with Alkynes |
| Hansert, B., Vahrenkamp*, H. | 2023 | ► Derivatchemie des Clusters Ru ₄ (CO) ₁₂ (μ_4 - η^2 -N ₂ Et ₂) | Derivative Chemistry of the Cluster Ru ₄ (CO) ₁₂ (μ_4 - η^2 -N ₂ Et ₂) |
| Mitzel, N. W., Riede, J., Schier, A., Paul, M., Schmidbaur*, H. | 2027 | ► Präparative, spektroskopische und strukturelle Studien an einigen neuen Silylaminen | ► Preparative, Spectroscopic, and Structural Studies on Some New Silylamines |
| Zeller, E., Beruda, H., Schmidbaur*, H. | 2033 | ► Synthese von Tetrakis[(tri- <i>tert</i> -butylphosphan)gold(I)]phosphonium-Salzen und Kristallstruktur des Tetraphenylboroxinat-Salzes $\{[(t\text{Bu})_3\text{PAu}]_4\text{P}\}^+[\text{O}(\text{PhBO})_2\text{BPh}_2]^-$ | ► Synthesis of Tetrakis[(tri- <i>tert</i> -butylphosphane)gold(I)]phosphonium Salts and Crystal Structure of the Tetraphenylboroxinate Salt $\{[(t\text{Bu})_3\text{PAu}]_4\text{P}\}^+[\text{O}(\text{PhBO})_2\text{BPh}_2]^-$ |
| Beruda, H., Zeller, E., Schmidbaur*, H. | 2037 | ► Phosphor-zentrierte Gold-Cluster: Eine neue fünfkernige Species $\{[(\text{Ph}_3\text{P})_6\text{Au}_5\text{P}]\}^{2+}$ | ► Phosphorus-Centered Gold Clusters: A Novel Pentanuclear Species $\{[(\text{Ph}_3\text{P})_6\text{Au}_5\text{P}]\}^{2+}$ |
| Kuhn*, N., Henkel, G., Kratz, T., Kreutzberg, J., Boese, R., Maulitz, A. H. | 2041 | ► Derivate des Imidazols, VI. – Stabile Carben-Borane | Imidazole Derivatives, VI. – Stable Carbene Boranes |
| Kuhn*, N., Henkel, G., Kratz, T. | 2047 | ► Beiträge zur Chemie des Imidazols, III. – 2-Telluroimidazoline – stabile Tellurocarbonyl-Verbindungen | Imidazole Chemistry, III. – 2-Telluroimidazolines – Stable Tellurocarbonyl Compounds |

► Publikationssprache

► Language of Publication

Querverweise / Cross References

- Ceccon*, A., Kuck*, D. et al. 2053 Tricarbonylchrom-Komplexe von Centropolyindanen, 3 ▶ Tricarbonylchromium Complexes of Centropolyindans, 3
- Erker*, G. et al. 2119 Templat-Synthese mit Metallocenen ▶ Metallocene Template Synthesis

B

Teil B: Organische Chemie / Part B: Organic Chemistry

- Ceccon*, A., Gambaro, A., Manoli, F., Venzo, A., Ganis, P., Valle, G., Kuck*, D. 2053 Tricarbonylchrom-Komplexe von Centropolyindanen, 3. — Synthese und Strukturuntersuchung von Tricarbonylchrommono-, -bis- und -tris-Komplexen des Triptindans ▶ Tricarbonylchromium Complexes of Centropolyindans, 3. — Synthesis and Structural Investigation of Tricarbonylchromium Mono-, Bis-, and Tris-Complexes of Triptindan
- Heilmayer, W., Kappe, C. O., Sterk, H., Kollenz*, G., Peters, K., Peters, E.-M., von Schnering, H. G., Walz, L. 2061 ▶ Reaktionen cyclischer Oxalylverbindungen, 35. — Untersuchung von Reaktionsmechanismen durch Isotopenmarkierung, 11. — Zur Umsetzung von 4-Benzoyl-5-phenylfuran-2,3-dion mit S-Heterocumulenen — Präparative und mechanistische Aspekte Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, 35. — Mechanistic Investigation Aided by Isotopic Labeling, 11. — On the Reaction of 4-Benzoyl-5-phenylfuran-2,3-dione with S-Heterocumulenes — Preparative and Mechanistic Aspects
- Funke, W., Hornig, K., Möller, M. H., Würthwein*, E.-U. 2069 Alkoxy-substituierte *N*-Acyliminium-Salze — Synthese, Struktur, Reaktivität ▶ Alkoxy-Substituted *N*-Acyliminium Salts — Synthesis, Structure, Reactivity
- Kibbel*, H. U., Blödorn, H., Ketcham, R., Schaumann*, E. 2079 Studien über Thiazolidin-4,5-dithione. Synthese von 5-Hydrazonothiazolidin-4-thionen und 5-unsubstituierten Thiazolidin-4-thionen ▶ Studies on Thiazolidine-4,5-dithiones. Synthesis of 5-Hydrazonothiazolidine-4-thiones and 5-Unsubstituted Thiazolidine-4-thiones
- Kauffmann*, T., Jordan, J., Voß, K.-U., Wilde, H.-W. 2083 ▶ Organomolybdän- und Organowolfram-Reagenzien, V. — Über die additive, reduktive Carbonyldimerisierung (ARCD-Reaktion) Organomolybdenum and Organotungsten Reagents, V. — On the Additive, Reductive Carbonyl Dimerization (ARCD Reaction)
- Kauffmann*, T., Bonrath, W., Beirich, C., Li, W., Pahde, C., Raedeker, S., Wichmann, B., Wingbermühle, D. 2093 ▶ Alkylvanadium- und Alkylniob-Reagenzien, III. — Über zwei unkonventionelle Methoden zur Charakterisierung labiler Organoubergangsmetall-Komplexe; Anwendungen auf Allylderivate von V^{III}, V^V, Cr^{III} und Mn^{II} Alkylvanadium and Alkylniobium Reagents, III. — Two Unconventional Chemical Methods for the Characterisation of Labile Transition Metal Complexes; Application to Allyl Derivatives of V^{III}, V^V, Cr^{III} and Mn^{II}
- Sander*, W., Bucher, G., Komnick, P., Morawietz, J., Bubenitschek, P., Jones, P. G., Chrapkowski, A. 2101 Struktur und spektroskopische Eigenschaften von *p*-Benzochinondiaziden ▶ Structure and Spectroscopic Properties of *p*-Benzoquinone Diazides
- Mono, S., Pritzkow, H., Sundermeyer*, W. 2111 ▶ Halogen—Kohlenstoff—Schwefel-Verbindungen: Synthesen mit 2-Methylthio-4,5-bis(trifluormethyl)-1,3-dithiolium-trifluoromethansulfonat Halogen—Carbon—Sulfur Compounds: Syntheses with 2-Methylthio-4,5-bis(trifluoromethyl)-1,3-dithiolium Trifluoromethanesulfonate
- Berlekamp, M., Erker*, G., Schönecker, B., Krieg, R., Rheingold, A. L. 2119 Eine Templat-Synthese β,γ-ungesättigter ε-Hydroxycarbonsäuren mit Metallocenen der Gruppe 4a ▶ A Group 4 Metallocene Template Synthesis of β,γ-Unsaturated ε-Hydroxy Carboxylic Acids
- Wolff*, J. J., Irrgartinger, H., Gredel, F., Bolocan, I. 2127 Strukturen Tris(Donor)-Tris(Acceptor)-substituierter Benzole, 5. — Organisation und Reorganisation des π-Systems in einem symmetrischen Tris(alkylamino)trinitrobenzol: Balance zwischen Cyanin- und chinoiden Strukturen ▶ Structures of Tris(donor)-Tris(acceptor)-Substituted Benzenes, 5. — Organization and Reorganization of the π System in a Symmetric Tris(alkylamino)trinitrobenzene: Balance Between Cyanine and Quinoid Structures
- Moors, R., Vögtle*, F. 2133 ▶ Dendrimere Polyamine Dendrimeric Polyamines
- Adam*, W., Finzel, R., Walther, B. 2137 Über den Mechanismus der Benzophenon-sensibilisierten Photolyse von 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en im Laser-Jet; Nachweis intermolekularer Triplet-Diradikal-Reaktionen ▶ On the Mechanism of the Benzophenone-Sensitized Photolysis of 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-ene in the Laser Jet: Evidence for Intermolecular Triplet Diradical Reactions
- Reimers, U., Seitz*, G. 2143 ▶ Pseudoazulene als Dienophile in der [4 + 2]-Cycloaddition mit inversem Elektronenbedarf Pseudoazulenes as Dienophiles in the [4 + 2] Cycloaddition with Inverse Electron Demand
- ▶ Publikationssprache ▶ Language of Publication

Inhalt (Fortsetzung)

Contents (Continued)

Notizen / Notes

Griesbeck*, A. G., Stadtmüller, S. 2149

ω -Hydroxy-*ortho*-chinodimethan: Abfang mit Trifluoraceton und Photocyclisierung

ω -Hydroxy-*ortho*-quinodimethane: Trapping with Trifluoroacetone and Photocyclization

Bestmann*, H. J., Hotz, M., Witschel, M., Roth, D. 2151

▶ Phosphanalkylene, 54. — Kumulierte Ylide, 21. — Ein neuer Weg zu *N*-substituierten (Triphenylphosphoranyliden)ketenimininen

▶ Phosphane Alkylens, 54. — Cumulated Ylides, 21. — A New Way to *N*-Substituted (Triphenylphosphoranylidene)ketenimines

Berichtigung / Correction

Saalfank*, R. W., Hörner, B. 2155

▶ Pyrano[4,3-*b*]pyran-2,5-dione, 1. — Einfache Synthese von Pyranopyrano-chinolintrionen

▶ Pyrano[4,3-*b*]pyran-2,5-diones, 1. — Convenient Synthesis of Pyranopyrano-quinolinetriones

▶ Publikationssprache

▶ Language of Publication

Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, LXV^[1]

Chirale Halbsandwich-Komplexe von Cobalt(III), Rhodium(III), Iridium(III) und Ruthenium(II) mit α -Aminosäureamid-, Glycinnitril- und Peptidester-Liganden[☆]

Roland Krämer, Michael Maurus, Ralph Bergs, Kurt Polborn^[2], Karlheinz Sünkel^[2], Barbara Wagner^[2] und Wolfgang Beck^{*}

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, D-80333 München, FRG

Eingegangen am 31. März 1993

Key Words: Cobalt complexes / Rhodium complexes / Iridium complexes / Ruthenium complexes / Pentamethylcyclopentadienyl / α -Aminoamide ligands / Glycinenitrile ligand / Peptide ester ligands / Aspartame / Asparagine

Metal Complexes with Biologically Important Ligands, LXV^[1]. – Chiral Half-Sandwich Complexes of Cobalt(III), Rhodium(III), Iridium(III), and Ruthenium(II) with α -Amino Amide, Glycinenitrile, and Peptide Ester Ligands

$\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$), $[(\eta^6\text{-arene})\text{RuCl}_2]_2$ (arene = *p*-cymene, hexamethylbenzene), and $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) react with α -amino amides and various peptide esters to give the *N,O*-chelate complexes $[\text{Cp}^*(\text{I})\text{Co}-\text{NH}_2\text{C}(\text{H})(\text{R}^1)\text{C}(\text{NHR}^2)\text{O}]^+$ (**1**), $[(\eta^6\text{-arene})(\text{Cl})\text{Ru}-\text{NH}_2\text{C}(\text{H})(\text{R}^1)\text{C}(\text{NHR}^2)\text{O}]^+$ (**2**), and $[\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{M}-\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NHR})\text{O}]^+$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) (**5**, in solution), respectively. In the solid state the ligands are η^1 -*N*-bonded in **5**. By deprotonation of the peptide bond in **2** and **5** the neutral *N,N'*-chelate complexes $(\eta^6\text{-arene})(\text{Cl})\text{Ru}-\text{NH}_2\text{C}(\text{H})(\text{R}^1)\text{C}(\text{O})\text{NR}^2$ (**6**) and $\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{M}-\text{NH}_2\text{C}(\text{H})(\text{R}^1)\text{C}(\text{O})\text{NR}^2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) (**7**)

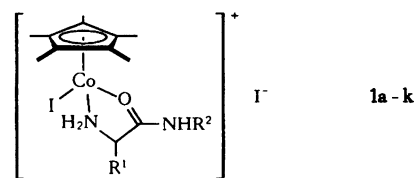
have been obtained. Glycinenitrile is η^1 -bonded in $(\eta^6\text{-p-cymene})(\text{Cl})_2\text{Ru}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN})$ (**3**) and $\text{Cp}^*(\text{Cl})_2\text{Rh}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN})$ (**4**). Double deprotonated triglycine methyl ester is a *N,N,N'*-tridentate ligand in $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{Me})$ (**8**). The anions of *L*-asparagine and of aspartame (*L*-aspartyl-*L*-phenylalanine methyl ester) give the complexes **9–12** with tridentate *O,N,O'*- or *O,N,N'*-chelate ligands. The crystal structures of **1d** ($\text{L} = \text{glyglyOEt}$), **5a** ($\text{L} = \text{glycinamide}$), **6e** ($\text{L} = \text{glyglyOEt}$), and **7k** ($\text{L} = \text{glyglyglyOEt}$) have been determined by X-ray structural analysis.

Es erscheint reizvoll, die klassischen α -Aminosäure- und Peptidliganden in metallorganische Verbindungen einzubinden. Solche Komplexe sind meist in organischen Lösungsmitteln löslich und bilden häufig zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle; Diastereoisomere dieser oft chiralen Komplexe lassen sich NMR-spektroskopisch nachweisen. Bisher wurden vor allem metallorganische Verbindungen mit α -Aminosäure-Anionen^[3] z.B. aus $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)^[3a] und $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Os}(\text{PR}_3)\text{I}_2$ ^[3c] sowie bevorzugt aus chloroverbrückten Komplexen^[4] beschrieben. Sheldrick et al. synthetisierten einen *N,N'*-Peptid-Komplex $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{Cl})\text{Ru}[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H}]$ ^[5]. In Fortführung unserer Arbeiten berichten wir über Komplexe von α -Aminosäureamid, Glycinnitril sowie einer Reihe von Peptidestern. Als Ausgangsverbindungen wurden $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$), $[(\eta^6\text{-Aren})\text{RuCl}_2]_2$ (Aren = *p*-Cymol, C_6Me_6) und $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) eingesetzt; letztere chloroverbrückten Verbindungen wurden bereits erfolgreich zur Synthese von metallorganischen α -Aminocarboxylato-Komplexen genutzt^[4,6].

Ergebnisse und Diskussion

Die α -Aminosäure- und Peptid-Derivate wurden jeweils in der *L*-Form eingesetzt. Die Komplexe **1a–k** werden durch

Umsetzung von $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$ ^[7] mit dem entsprechenden Aminosäureamid- bzw. Peptidester-hydrochlorid und der äquivalenten Menge Base in Methanol dargestellt.



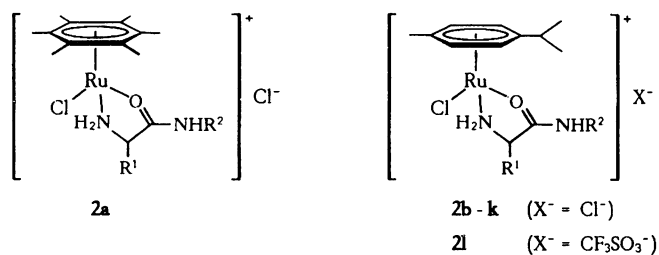
| Verb. | eingesetztes Aminosäureamid bzw. eingesetzter Peptidester | R ¹ | R ² |
|-----------|---|---------------------------------------|--|
| 1a | Glycinamid | H | H |
| 1b | <i>L</i> -Leucinamid | $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | H |
| 1c | Glycylglycinmethylester | H | $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ |
| 1d | Glycylglycinethylester | H | $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ |
| 1e | Glycylglycinbenzylester | H | $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Bzl}$ |
| 1f | Glycyl- <i>L</i> -alaninmethylester | H | $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{Me}$ |
| 1g | Glycyl- <i>L</i> -phenylalaninmethylester | H | $\text{CH}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{CO}_2\text{Me}$ |
| 1h | Glycyl- <i>L</i> -leucinmethylester | H | $\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{CO}_2\text{Me}$ |
| 1i | <i>L</i> -Alanylglycinmethylester | CH_3 | $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ |
| 1j | Glycylglycylglycinmethylester | H | $\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ |
| 1k | Glycyl- <i>L</i> -alanylglycinbenzylester | H | $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Bzl}$ |

Im IR-Spektrum findet man neben mehreren Banden im Bereich koordinierender NH_2 -Gruppen (ca. $3300\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$) und der $\nu(\text{CO})_{\text{Ester}}$ -Absorption (**1c–k**; ca. 1740 cm^{-1}) eine sehr intensive Amid-I-Bande bei ca. 1650 cm^{-1} (**1a, b**) bzw. 1620 cm^{-1} (**1c–k**). Letztere ist gegenüber den freien Liganden deutlich zu kleineren Wellenzahlen verschoben und damit charakteristisch für die *O*-Koordination der Amidgruppe^[8].

Diese Chelatkomplexe liegen auch in Lösung vor, was durch ^1H -NMR-Spektroskopie in CDCl_3 oder CD_3OD bewiesen werden kann: Die beiden Protonen einer Methylengruppe im Chelatring oder in direkt benachbarter Position zum Chelatring sind diastereotop und erscheinen im Spektrum jeweils als Dublett mit einer großen geminalen Kopplungskonstante von ca. 18 Hz.

Bei den Komplexen **1b**, **1f–i** und **1k** treten Diastereoisomere auf, die sowohl in den ^1H - als auch in den ^{13}C -NMR-Spektren zu einem doppelten Signalsatz führen. Durch Auswertung der Integrale geeigneter Signale im ^1H -NMR-Spektrum kann das Diastereoisomerenverhältnis bestimmt werden. Dieses weicht besonders in den Fällen signifikant vom Wert 1 ab, in denen sich das asymmetrische C-Atom des Liganden im Chelatring befindet (**1b** und **1i**). Das Diastereoisomerenverhältnis in Lösung bleibt auch nach mehreren Tagen unverändert.

Die Umsetzung von $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$ oder $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$ ^[9] mit Aminosäureamid- bzw. Peptidesterhydrochloriden und einem Äquivalent Base liefert die kationischen Ru(II)-Komplexe **2a–k** in guten Ausbeuten.



| Verb. | eingesetztes Aminosäureamid bzw. eingesetzter Peptidester | R ¹ | R ² |
|-----------|---|---------------------------------------|--|
| 2a | Glycinamid | H | H |
| 2b | Glycinamid | H | H |
| 2c | L-Leucinamid | $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | H |
| 2d | Glycylglycinmethylester | H | $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ |
| 2e | Glycylglycinethylester | H | $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ |
| 2f | Glycyl-L-alaninmethylester | H | $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{Me}$ |
| 2g | Glycyl-L-leucinmethylester | H | $\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{CO}_2\text{Me}$ |
| 2h | Glycyl-L-phenylalaninmethylester | H | $\text{CH}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{CO}_2\text{Me}$ |
| 2i | L-Alanylglycinmethylester | CH_3 | $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ |
| 2j | Glycylglycylglycinmethylester | H | $\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ |
| 2k | Glycyl-L-alanylglycinbenzylester | H | $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Bzl}$ |
| 2l | Glycylglycinethylester | H | $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ |

Wie bei **1** ist im Festkörper-IR-Spektrum die Verschiebung der Amid-I-Bande gegenüber den freien Liganden zu kleineren Wellenzahlen (intensive Absorption bei ca. 1655

cm^{-1} für **2a–c**, ca. 1615 cm^{-1} für **2d–k**) charakteristisch für die *O*-Koordination der Amidgruppe. Zusätzlich findet man im Gegensatz zu **1** für die Dipeptidester-Komplexe **2d–i** eine mittelstarke Amid-I-Absorption bei ca. 1680 cm^{-1} , die auf das zum Teil vorliegende Isomere $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2(\text{NH}_2\text{CHR}^1\text{CONHR}^2)]$ mit unkoordinierter Amidgruppe hindeutet, welches das Primärprodukt der Brückenspaltung darstellt. Andere Beispiele für Organometallkomplexe mit einem η^1 -aminokoordinierten Dipeptidesterliganden sind die Carbonylverbindungen $(\text{OC})_5\text{M}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Et})$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$)^[10]. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ist an den diastereotopen Ring-CH- und Isopropyl- CH_3 -Gruppen des *p*-Cymol-Liganden und den diastereotopen CH_2 -Protonen der Glycin-Gruppierungen zu erkennen, daß **2a–k** in CD_3OD -Lösung ausschließlich als chirale Chelatkomplexe vorliegen. Bei den Vertretern mit optisch aktiven Liganden werden wie bei **1** beide Diastereoisomere gefunden, deren Verhältnis sich durch Integration geeigneter ^1H -NMR-Signale oder aus den gemittelten relativen ^{13}C -NMR-Intensitäten ergibt (Tab. 1). Die Verbindungen zeigen bei Raumtemperatur scharfe ^1H -NMR-Signalsätze; die Racemisierung bzw. Epimerisierung am Metallzentrum ist also langsam auf der NMR-Zeitskala^[6a]. Im ^1H -NMR-Spektrum von **2b** in CD_3OD wurde bei 50°C keine Veränderung festgestellt. Das kurz nach dem Auflösen ermittelte Diastereoisomerenverhältnis ändert sich nach mehreren Tagen nicht. Wie für **2d** und **2e** anhand der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren exemplarisch gezeigt wird, findet man im weniger polaren CDCl_3 neben dem ionischen Chelatkomplex zusätzlich ca. 15% des achiralen Komplexes $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2(\text{NH}_2\text{CHR}^1\text{CONHR}^2)]$ mit η^1 -gebundenem Peptidester, der auch teilweise im Feststoff vorliegt. Aus der Reaktion von **2e** mit Silbertriflat erhält man den Komplex **2l** für den nur die ionische η^2 -Form möglich ist. Dementsprechend fehlt die IR-Absorption des unkoordinierten Amids, und es tritt nur ein NMR-Signalsatz in CDCl_3 auf.

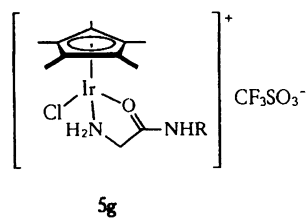
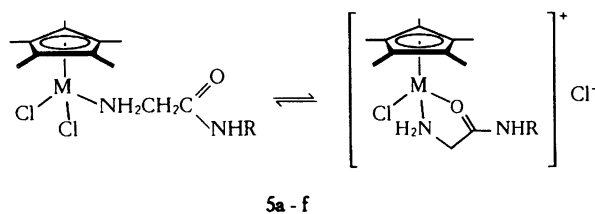
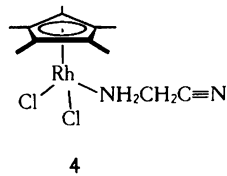
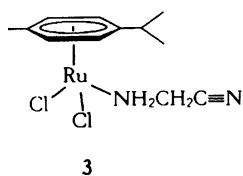
Die Rh(III)- und Ir(III)-Komplexe **5a–f** werden aus $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$)^[11] dargestellt. Alternativ erhält man **2b** und **5a** durch Hydrolyse der Glycinnitril-Verbindungen **3** und **4**. In Co(III)-Glycinnitril-Komplexen wirkt die koordinierte Aminogruppe als „Anker“, der eine intramolekulare Reaktion zwischen der Nitrilfunktion und einem koordinierten Hydroxid-Ion ermöglicht^[12].

Im Gegensatz zu **1** und **2** ist bei **5a–f** im Feststoff eindeutig der neutrale Komplex $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHR})]$

Tab. 1. Diastereoisomerenverhältnisse im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum (in CD_3OD) von **1**, **2** und **6**

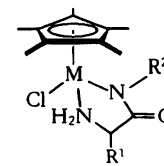
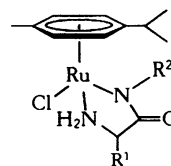
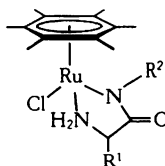
| Verbindung | Diastereoisomerenverhältnis | Verbindung | Diastereoisomerenverhältnis |
|------------|-----------------------------|------------|-------------------------------|
| 1b | 71/29 | 2f | 60/40 |
| 1f | 60/40 | 2g | 62/38 |
| 1g | 51/49 | 2h | 50/50 |
| 1h | 59/41 | 2i | 70/30 |
| 1i | 70/30 | 2k | 69/31 |
| 1k | 68/32 | 6f | 80/20 (-60°C) |
| 2c | 70/30 | 6g | 64/36 (-50°C) |

mit unkoordinierter Amidgruppe bevorzugt (siehe Kristallstrukturbestimmung von **5a**). In den IR-Spektren der nicht-kristallisierten Reaktionsprodukte tritt mit geringerer Intensität zusätzlich die Amid-I-Bande für die *O*-koordinierte Amidgruppe auf (**5a, b**: 1656, **5c, f**: ca. 1620 cm⁻¹). Aus der großen Ähnlichkeit der ¹H- und ¹³C-NMR-Verschiebungen von **2** und **5** sowie dem identischen ¹H-NMR-Spektrum der Glycinamid-Komplexe **5b** und **5g** läßt sich schließen, daß **5a–f** im polaren CD₃OD wie **1** und **2** in der ionischen Chelatform mit *O*-koordiniertem Amid vorliegen. **5g** wird aus **5b** mit Silbertriflat erhalten und muß in der ionischen Chelatform vorliegen (Amid-I-Bande des *O*-koordinierten Amids bei 1667 cm⁻¹). Vor allem aber erscheinen die Glycin-CH₂-Protonen von **5a** und **5f** in CD₃OD bei -40°C jeweils als AB-Spinsystem, was nur bei Chelatisierung und der damit verbundenen Diastereotopie möglich ist. Bei Raumtemperatur findet man aufgrund von Koaleszenz meist nur breite Singulets für diese CH₂-Gruppen von **5**. Die Racemisierung bzw. Epimerisierung am Metallzentrum, die hier deutlich schneller als bei den Ru-Komplexen **2** erfolgt, könnte nach einem dissoziativen Mechanismus^[13] über eine 16-Elektronen-Zwischenstufe^[14] $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO-NHR})]^{2+}$ oder $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{Cl})(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHR})]^+$ ablaufen.



| Verbindung | M | eingesetztes Aminosäureamid bzw. eingesetzter Peptidester | R |
|------------|----|--|--|
| 5a | Rh | Glycinamid | H |
| 5b | Ir | Glycinamid | H |
| 5c | Rh | Glycylglycinmethylester | CH ₂ CO ₂ Me |
| 5d | Rh | Glycylglycinethylester | CH ₂ CO ₂ Et |
| 5e | Ir | Glycylglycinethylester | CH ₂ CO ₂ Et |
| 5f | Rh | Glycylglycylglycinmethylester | CH ₂ CONHCH ₂ CO ₂ Me |
| 5g | Ir | Glycinamid | H |

Verwendet man zwei Äquivalente Base pro Glycinamid- bzw. Peptidester-hydrochlorid, so wird das Amid-Stickstoffatom deprotoniert, und es entstehen die (*N*^{Amin}, *N*^{Amid})-Chelatkomplexe **6** und **7**, die als Ausgangs- und Vergleichsverbindungen für Peptidsynthesen am Metallzentrum dienen können^[15].



| Verb. | eingesetztes Aminosäureamid bzw. eingesetzter Peptidester | R ¹ | R ² |
|-----------|--|-----------------|--|
| 6a | Glycylglycinmethylester | H | CH ₂ CO ₂ Me |
| 6b | Glycylglycinethylester | H | CH ₂ CO ₂ Et |
| 6c | Glycinamid | H | H |
| 6d | Glycylglycinmethylester | H | CH ₂ CO ₂ Me |
| 6e | Glycylglycinethylester | H | CH ₂ CO ₂ Et |
| 6f | Glycyl-L-alaninmethylester | H | CH(CH ₃)CO ₂ Me |
| 6g | L-Alanylglycinmethylester | CH ₃ | CH ₂ CO ₂ Me |
| 6h | Glycylglycylglycinmethylester | H | CH ₂ CONHCH ₂ CO ₂ Me |

| Verb. | M | eingesetztes Aminosäureamid bzw. eingesetzter Peptidester | R ¹ | R ² |
|-----------|----|--|--------------------|--|
| 7a | Rh | Glycinamid | H | H |
| 7b | Ir | Glycinamid | H | H |
| 7c | Rh | Glycylglycinmethylester | H | CH ₂ CO ₂ Me |
| 7d | Rh | Glycylglycinethylester | H | CH ₂ CO ₂ Et |
| 7e | Rh | Glycylglycinbenzylester | H | CH ₂ CO ₂ Bzl |
| 7f | Ir | Glycylglycinmethylester | H | CH ₂ CO ₂ Me |
| 7g | Ir | Glycylglycinethylester | H | CH ₂ CO ₂ Et |
| 7h | Rh | L-Alanylglycinmethylester | CH ₃ | CH ₂ CO ₂ Me |
| 7i | Rh | L-Serylglycinmethylester | CH ₂ OH | CH ₂ CO ₂ Me |
| 7j | Rh | Glycylglycylglycinmethylester | H | CH ₂ CONHCH ₂ CO ₂ Me |
| 7k | Rh | Glycylglycylglycinethylester | H | CH ₂ CONHCH ₂ CO ₂ Et |

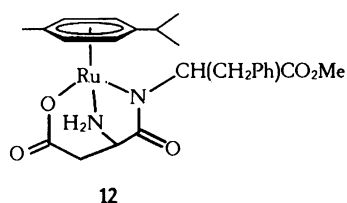
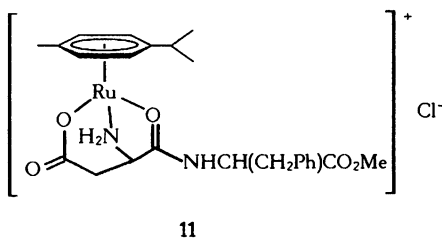
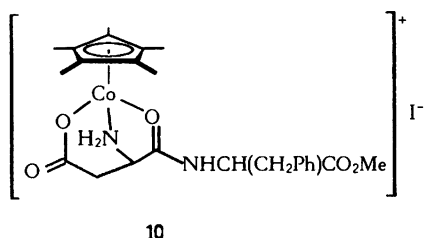
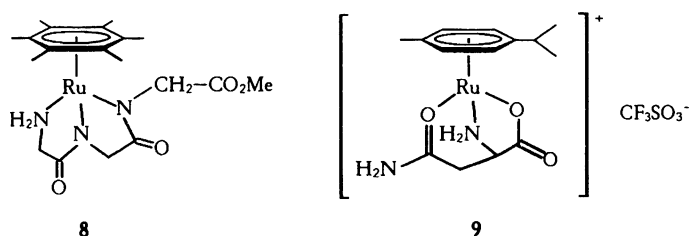
In den Feststoff-IR-Spektren von **6** und **7** erscheint eine intensive Bande für die *N*-koordinierte Amidgruppe bei ca. 1585 cm⁻¹. Obwohl die Komplexe mit chiralen Peptidesterliganden als Gemische von zwei Diastereoisomeren vorliegen, ist in CD₃OD bei Raumtemperatur nur ein gemittelter ¹H-NMR-Signalsatz zu sehen, was auf rasche Inversion am konfigurationslabilen Metallatom hinweist. Bei -60°C sind für **6f, g** die Signalsätze für beide Diastereoisomeren deutlich zu erkennen, die bei Raumtemperatur zu einem gemittelten Signalsatz mit verbreiterten Signalen koaleszieren.

Setzt man drei Äquivalente Base mit Triglycin-methylester-hydrochlorid um, so entsteht der η³-*N,N',N''*-Chelatkomplex **8** mit zwei deprotonierten Peptidbindungen; ein

mit **8** vergleichbarer Komplex wurde röntgenographisch gesichert^[15].

Das Anion von L-Asparagin tritt in **9** als dreizähliger Ligand mit *O*-Koordination der Amidgruppe auf. Kürzlich wurden ähnliche Halbsandwich-Komplexe von Rh(III) und Ir(III) mit dem dreizähligen Dianion der Asparaginsäure^[4a] sowie mit dem Anion von Methionin^[4c] beschrieben.

Die Konfiguration des stereogenen Ru-Atoms ist durch die des Asparagin- α -C-Atoms festgelegt und ergibt sich, wenn man eine Racemisierung am α -C-Atom ausschließt, zu S_{Ru} ^[16].



Der Dipeptidester L-Aspartyl-L-phenylalanin-methylester (Aspartam) setzt sich mit $Cp^*Co(CO)I_2$ und $[(\eta^6-p\text{-Cymol})RuCl_2]_2$ je nach Basenmenge zu den Komplexen **10–12** mit *O*- bzw. *N*-koordinierter Amidgruppe um. Der dem Komplex **12** analoge Cp^*Rh -Komplex wurde röntgenographisch charakterisiert^[17].

Bei **10–12** kann mit L-Aspartam nur das $S_{C(Asp)}S_{C(Phc)}R_M$ -Diastereoisomere entstehen. Eine Racemisierung am Dipeptidester erscheint unwahrscheinlich, da bei unter ähnlichen Reaktionsbedingungen ablaufenden Peptidsynthesen am Metall^[15] die Konfiguration erhalten bleibt. Im Festkörper-IR-Spektrum von **11** werden auch intensitätsschwache Ban-

den für den neutralen Komplex mit nichtkoordinierter Amidgruppe und koordiniertem Chloroliganden gefunden. Wie durch ein korreliertes $^1H/^{13}C$ -NMR-COSY-Experiment bewiesen werden konnte, erfährt in **12** ein Ring-Proton des *p*-Cymol-Liganden eine sehr starke Hochfeldverschiebung zu $\delta = 3.9$, was vermutlich auf eine Wechselwirkung dieses Protons mit dem Anisotropiekegel des Aspartam-Phenylrings zurückzuführen ist.

Strukturen von **1d**, **5a**, **6e** und **7k** im Kristall

In **1d**, **6e** und **7k** liegen im Kristall beide Enantiomeren (S_{Metall} und R_{Metall}) paarweise vor, während **5a** aufgrund des Fehlens eines Asymmetriezentrums achiral ist.

Verbindung **6e** kristallisiert als Gemisch aus 58% Ethylester und 42% Methylester, wobei die beiden Spezies statistisch verteilt sind (siehe Exp. Teil). Bei **5a** sind die Methylwasserstoffatome von C6 und C9 fehlgeordnet zu 50/50%.

Die Struktur dieser Halbsandwich-Komplexe (Abb. 1–4, Tab. 2) wird als „three legged piano stool“ bezeichnet^[18]. Eine vergleichbare Geometrie besitzen z.B. $[Cp^*Rh(Cl)(phen)]^+$ ^[19], $[Cp^*Ir(Cl)(L-ProO)]$ (ProOH = Prolin)^[4a,6b], $[Cp^*Ir(D,L-NH_2CHR_2CO_2Me)Cl_2]$ (R = 3-thienyl)^[20], $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(L-AlaOMe)Cl_2]$ (AlaOH = Alanin)^[6c] sowie $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(Cl)(NH_2CH_2C(O)NCH_2C(O)NHCH_2CO_2H)]$ ^[5]. In den genannten Verbindungen sind die Bindungsabstände zwischen dem Metallatom und den Aromaten-Kohlenstoffatomen praktisch gleich lang wie in **5a** (im Mittel 214.2 pm), **6e** (im Mittel 218.5 pm) und **7k** (im Mittel 215.4 pm). Die Metall-Chlor-Abstände von **5a**, **6e** und **7k** (240–245 pm) liegen wie die Metall-Stickstoff-Abstände (208–212 pm) im erwarteten Bereich für diese Verbindungsklasse, wobei in den Peptidkomplexen **6e** und **7k** die Bindung zum deprotonierten Amid-N-Atom kürzer ist als die Bindung zur NH_2 -

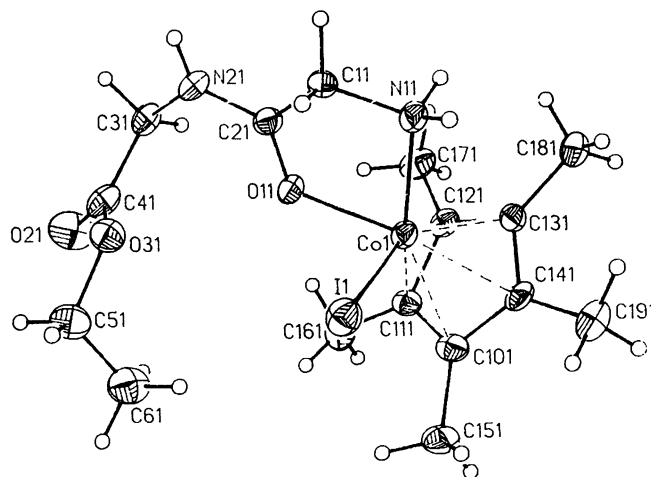


Abb. 1. Struktur des R_{Co} -Enantiomeren von **1d** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Co1–I1 261.5(2), Co1–N11 198.7(12), Co1–O11 198.2(8), C21–O11 128.2(18), C21–N21 133.6(17); I1–Co1–N11 92.1(3), I1–Co1–O11 92.6(2), N11–Co1–O11 81.3(4), C11–C21–O11 120.0(11), C11–C21–N21 121.7(13), O11–C21–N21 118.3(12), C31–C41–O21 121.9(14), C31–C41–O31 112.6(14), O21–C41–O31 125.5(16)

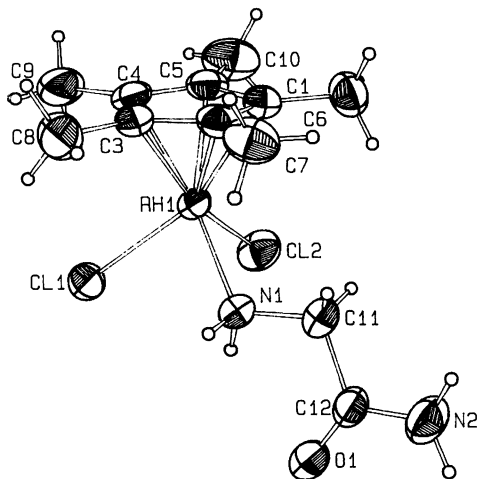


Abb. 2. Struktur von **5a** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Rh1—Cl1 242.23(9), Rh1—Cl2 243.7(1), rh1—N1 212.4(3), C12—O1 120.8(5), C12—N2 132.3(5); Cl1—Rh1—Cl2 89.34(3), Cl1—Rh1—N1 83.87(8), C12—Rh1—N1 83.68(8), C11—C12—N2 116.0(3), C11—C12—O1 120.1(3), O1—C12—N2 123.8(3)

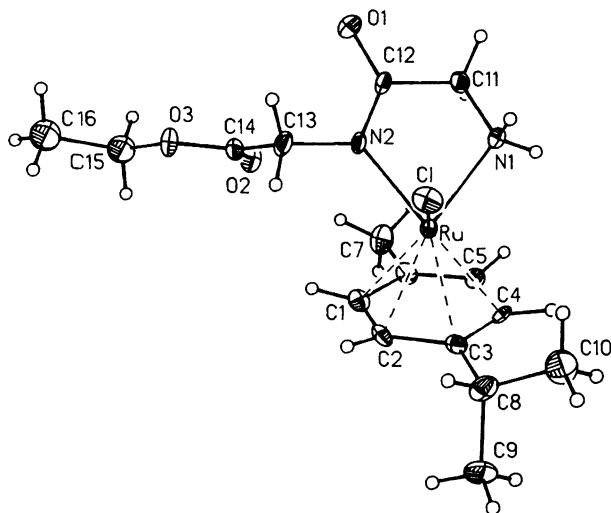


Abb. 3. Struktur des S_{Ru} -Enantiomeren von **6e** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Ru—Cl 240.3(3), Ru—N1 212.4(10), Ru—N2 208.1(7), C12—N2 129.2(17), C12—O1 126.8(13); Cl—Ru—N1 85.4(29), Cl—Ru—N2 85.6(2), N1—Ru—N2 76.7(3), C11—C12—N2 115.1(9), C11—C12—O1 117.1(12), O1—C12—N2 127.9(10), Ru—N2—C12 119.3(7), Ru—N2—C13 123.9(7), C12—N2—C13 116.3(8)

Gruppe^[4a,5,6b,6c,21]. Bei **7k** werden sehr ähnliche Metall-Chlor- und Metall-Stickstoff-Bindungsabstände gefunden wie beim vergleichbaren Triglycinkomplex $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(Cl)(NH_2CH_2C(O)NCH_2C(O)NHCH_2CO_2H)]^{[5]}$, der ebenfalls in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ als Racemat kristallisiert. Wie diese Verbindung besitzt **7k** eine schwache intramolekulare H-Brücke zwischen dem Wasserstoffatom an N3 und Cl (239.8 pm, in Abb. 4 durch Strichelung angedeutet). Die Peptidbindung C12—N2 zum koordinierten Amid-Atom N2 ist mit 133.4 pm geringfügig länger als die zum unkoordinierten Amid-Atom (C14—N3, 131.8 pm).

Normalerweise ist in Oligopeptid-Komplexen die Peptidbindung zu einem koordinierten Stickstoffatom kürzer als die zu einem unkoordinierten Stickstoffatom^[5,22,23]. Die Bindungswinkel im $M-(Cl,Cl,N)$ - bzw. $M-(Cl,N,N)$ -Gerüst bei **5a**, **6e** und **7k** sind etwas kleiner als 90°. Das koordinierte Amid-Stickstoffatom N2 in **6e** und **7k** ist erwartungsgemäß trigonal-planar umgeben (die Summe der Winkel um N2 und um C12 beträgt bei beiden Verbindungen 360°). Auch die Summe der Winkel um das Amid-Kohlenstoffatom C14 in **7k** und C12 in **5a** beträgt 360°.

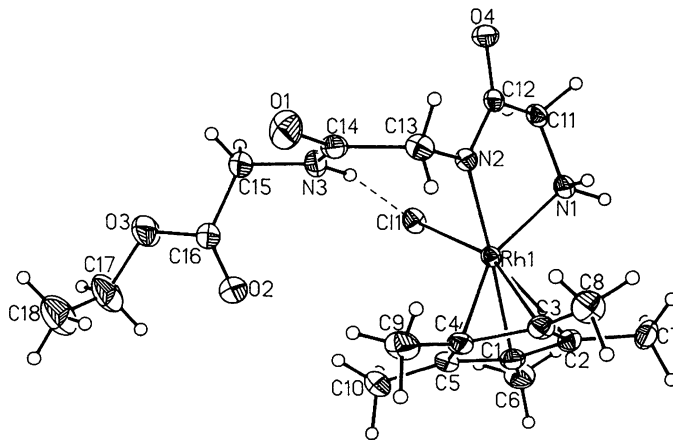


Abb. 4. Struktur des R_{Rh} -Enantiomeren von **7k** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Rh1—Cl1 245.0(1), Rh1—N1 211.2(3), Rh1—N2 210.5(2), C12—N2 133.4(5), C12—O4 124.6(4), C14—N3 131.8(4), C14—O1 122.2(3); Cl1—Rh1—N1 86.0(1), Cl1—Rh1—N2 89.0(1), N1—Rh1—N2 78.0(1), Rh1—N2—C12 117.4(2), Rh1—N2—C13 127.4(2), C12—N2—C13 115.2(2), N2—C12—O4 126.3(2), N2—C12—C11 114.1(3), O4—C12—C11 119.6(3)

Erwartungsgemäß ist in **1d** im Vergleich zu **5a**, **6e** und **7k** der mittlere Abstand zwischen Metallatom und Cyclopentadienyl-C-Atomen (206.6 pm) und der Metall-Stickstoff-Abstand (198.7 pm) kleiner, der Metall-Halogen-Abstand (261.5 pm) größer. Die Winkelsumme am Amid-C-Atom C21 beträgt 360°.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* (Doktoranden-Stipendien an R.B. und R.K.), der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Wacker-Chemie, München*, gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung. Der *Degussa AG* danken wir für wertvolle Chemikalien, Herrn Prof. Dr. E. Wünsch, Max-Planck-Institut für Biochemie, Martinsried, für die Überlassung einiger Oligopeptide.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden in ausgeheizten Schlenkrohren mit wasserfreien, argongesättigten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. Methanol (puriss., <0.05% H₂O) wurde unter Argon über Molekularsieb aufbewahrt. Alle Substanzen wurden im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeuten sind nicht optimiert. PE = Polyethylen.

Die Ausgangskomplexe $Cp^*Co(CO)I_2$ ^[7], $[(\eta^6-p-Cymol)RuCl_2]_2$ ^[9], $[(\eta^6-C_6Me_6)RuCl_2]_2$ ^[9], $[Cp^*RhCl_2]_2$ ^[11] und $[Cp^*IrCl_2]_2$ ^[11] wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert. Die Peptidesterhydrochloride wurden durch Veresterung der entsprechenden Pep-

Tab. 2. Daten zu den Röntgenstrukturanalysen von **1d**, **5a**, **6e** und **7k**^[27]

| | 1d | 5a | 6e | 7k |
|--|--|--|--|--|
| Kristallparameter | | | | |
| Summenformel | C ₁₆ H ₂₇ CoI ₂ N ₂ O ₃ | C ₁₂ H ₂₁ Cl ₂ N ₂ ORh | C _{15.584} H _{24.168} ClN ₂ O ₃ Ru | C ₁₈ H ₂₉ ClN ₃ O ₄ Rh |
| Molmasse [g/mol] | 608.1 | 383.1 | 424.1 | 489.8 |
| Kristalldimension [mm] | 0.88 · 0.4 · 0.13 | 0.04 · 0.43 · 0.47 | 0.7 · 0.16 · 0.05 | 0.35 · 0.4 · 0.45 |
| Kristallsystem | triklin | orthorhombisch | monoklin | triklin |
| Raumgruppe | P $\bar{1}$ Nr. 2 | Pbca Nr.61 | C2/c Nr. 15 | P $\bar{1}$ Nr. 2 |
| a [pm] | 885.1 (4) | 2297.2 (6) | 2625.2 (11) | 855.2 (3) |
| b [pm] | 1533.8 (7) | 1166.4 (3) | 1193.3 (4) | 864.2 (3) |
| c [pm] | 1684.0 (11) | 1143 (4) | 1387.3 (4) | 1724.7 (7) |
| α [°] | 100.35 (4) | 90 | 90 | 76.51 (3) |
| β [°] | 101.08 (4) | 90 | 120.76 (4) | 78.37 (3) |
| γ [°] | 91.88 (4) | 90 | 90 | 61.41 (2) |
| V [nm ³] | 2.202 (2) | 3.0628 | 3.735 (2) | 1.0823 (6) |
| Z | 4 | 8 | 8 | 2 |
| $\rho_{\text{ber.}}$ [g/cm ³] | 1.84 | 1.66 | 1.51 | 1.50 |
| μ (MoK α) [mm ⁻¹] | 3.57 | 1.44 | 0.98 | 0.93 |
| Meßparameter | | | | |
| Diffraktometer | Siemens R3m/V | Enraf Nonius CAD 4 | Siemens R3m/V | Siemens R3m/V |
| Meßtemperatur [°C] | 18 | 21 ± 1 | 18 | 20 |
| Monochromator | Graphit | Graphit | Graphit | Graphit |
| Meßmethode | ω | ω | ω | ω |
| Meßbereich 2 θ [°] | 4 - 45 | 4 - 46 | 4 - 40 | 2 - 50 |
| Gemessene Indices | -h, ±k, ±l | +h, +k, +l | ±h, ±k, ±l | ±h, ±k, ±l |
| Gemessene Reflexe | 6076 | 2442 | 5475 | 7688 |
| Symm. unabh. Reflexe | 5404 | 2122 | 1764 | 3842 |
| Beobachtete Reflexe [I > 2 σ (I)] | 4505 | 1825 | 1334 | 3475 |
| Absorptionskorrektur | semi-empirisch | empirisch | - | semi-empirisch |
| min./max. Transmission | 0.353/0.867 | 0.698/0.993 | - | 0.700/0.817 |
| Strukturanalyse und Verfeinerung | | | | |
| Programm | SHELXTL-PLUS | MoLEN ^[24] | SHELXTL-PLUS | SHELXTL-PLUS |
| Verfeinerte Parameter | 434 | 167 | 199* | 244 |
| Nicht-H-Atome | anisotrop | anisotrop | anisotrop** | anisotrop |
| H-Atome | geom. positioniert | geom. positioniert | geom. positioniert | geom. positioniert |
| R | 0.0539 | 0.0268 | 0.0443 | 0.0256 |
| R _w | 0.0542 | 0.0399 | 0.0509 | 0.0285 |
| Restelektronendichte [e · 10 ⁻⁶ pm ⁻³] | 0.90/-1.40 | 0.37/-0.75 | 0.61/-0.87 | 0.44/-0.38 |

* Aus der Verfeinerung ergibt sich ein Verhältnis von 58.4% Ethyl- und 41.6% Methylester (siehe exp. Teil). ** Außer C15 und C16.

tide mit MeOH bzw. EtOH und SOCl₂ erhalten^[25]. NaOMe-, NaOEt- und KOH-Lösungen – wurden durch Auflösen der Alkalimetalle oder von trockenem KOH in Methanol bzw. Ethanol erhalten und deren genaue Konzentration durch Titration bestimmt.

NMR: Jeol EX-400, GSX-270 und PMX-60 SI. Als Standard dienten TMS bzw. Lösungsmittelpicks, bei D₂O wurde etwas [D₆]Aceton als Standard zugesetzt. Bei einem AB-Spin-System mit Kopplung und Dacheffekt entsprechen die Signallagen δ_A und δ_B nicht den Mittelpunkten des jeweiligen Dubletts, sie wurden mittels einer einfachen Formel berechnet^[26]. NH-Signale treten in CD₃OD- oder D₂O-Lösungen wegen H-D-Austausch nicht auf. – IR: Perkin-Elmer 841 und Nicolet 520 FT.

Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Verbindungen **1a–k**: 190 mg (0.40 mmol) Cp*Co(CO)I₂, 0.40 mmol des Aminosäureamid- bzw. Peptidester-hydrochlorids, 8 ml Methanol und 0.40 mmol einer ca. 1 M Lösung von KOH in Methanol werden ca. 15 h gerührt.

Die Lösung wird durch Zentrifugieren von den unlöslichen Bestandteilen befreit und i. Vak. zur Trockne eingedunstet. Der blaugrüne Rückstand wird in 5 ml Dichlormethan gerührt und das verbleibende Kaliumchlorid durch Zentrifugieren abgetrennt. Die dunkelgrüne Lösung wird unter Rühren mit ca. 30 ml Pentan versetzt, der dabei ausfallende Niederschlag isoliert und mehrere Tage bei ca. 80 °C i. Ölpumpenvak. getrocknet. Die grünen Pulver sind luftstabil, wenig löslich in Wasser, gut löslich in Methanol, Dichlormethan und Chloroform und schwerlöslich in Ether, Pentan und Hexan.

[Cp*CoI(NH₂CH₂CONH₂)]I (**1a**): Ausb. 68%, Schmp. 160 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3304 cm⁻¹ m, 3246 m, 3180 m, 3121 m (NH); 1652 s (Amid I); 1579 s (Amid II). – ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD): δ = 1.69 [s, 15 H, C₅(CH₃)₅], 2.52 (d, ²J = 17 Hz, 1 H, H₂NCH₂CO), 3.44 (d, ²J = 17 Hz, 1 H, H₂NCH₂CO). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CD₃OD): δ = 10.88 [C₅(CH₃)₅], 48.56 (CH₂), 92.71 [C₅(CH₃)₅], 183.39 (CO). – C₁₂H₂₁CoI₂N₂O · H₂O (540.1): ber. C 27.14, H 4.18, N 5.28; gef. C 27.33, H 4.43, N 5.40.

[Cp*CoI(H₂NCH(CH₂CH(CH₃)₂)CONH₂)]I (**1b**): Ausb. 60%. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3301 cm⁻¹ m, 3241 m, 3171 m, 3118 m (NH); 1647 s (Amid I);

1583 s, 1569 s (Amid II). — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_3OD): $\delta = 0.80$ – 1.10 [m, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.25–2.00 [m, br, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.68 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_3$], 2.70 und 3.83 [m, 1H, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$], 5.40 [s, CH_2Cl_2]. — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3OD): $\delta = 10.70$ und 10.86 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_3$], 20.34 und 21.17 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 23.73 und 23.78 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 25.06 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 41.33 und 42.30 [$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 58.22 und 59.75 [$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$], 92.79 und 92.91 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_3$], 185.40 und 186.94 [CONH]. — $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{CoI}_2\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (578.2): ber. C 30.79, H 4.71, N 4.22; gef. C 30.00, H 4.81, N 4.45.

[$\text{Cp}^*\text{CoI}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Me})\text{I}$] (1c): Ausb. 85%, Schmp. 184–185 °C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3202$ cm^{-1} m, 3092 m (NH); 1743 m (C=O, Ester); 1622 s (Amid I); 1589 m (Amid II). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.66$ [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_3$], 2.62 (d, $^3J = 17$ Hz, 1H, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 3.46 (d, $^2J = 17$ Hz, 1H, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 3.80 (s, 3H, OCH₃), 4.00 (d, $^2J = 18$ Hz, 1H, $\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 4.18 (d, $^2J = 18$ Hz, 1H, $\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3OD): $\delta = 10.68$ [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_3$], 43.04 ($\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 48.58 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 53.10 (OCH₃), 92.89 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_3$], 170.26 (CO_2Me), 181.54 (CONH). — $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{CoI}_2\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (612.1): ber. C 29.87, H 4.35, N 4.64; gef. C 29.19, H 4.07, N 4.91.

[$\text{Cp}^*\text{CoI}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Et})\text{I}$] (1d): Durch Übersichten der methanologischen Lösung mit Diethylether konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle in Form langer grüner Nadeln erhalten werden. Ausb. 79%, Schmp. 160–163 °C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3202$ cm^{-1} m, 3165 w, 3092 m (NH); 1764 w, 1738 m (C=O, Ester); 1620 s (Amid I); 1588 (Amid II). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.32$ (t, $^3J = 7$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.67 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_3$], 2.62 (d, $^3J = 17$ Hz, 1H, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 3.49 (d, $^2J = 17$ Hz, 1H, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 4.00 (d, $^2J = 18$ Hz, 1H, $\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$), 4.16 (d, $^2J = 18$ Hz, 1H, $\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$), 4.26 (q, $^3J = 7$ Hz, 2H, CH_2CH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3OD): $\delta = 10.79$ [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_3$], 14.62 (CH_2CH_3), 43.23 ($\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$), 48.60 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 62.86 (CH_2CH_3), 92.90 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_3$], 169.78 (CO_2Et), 181.48 (CONH). — $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{CoI}_2\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (626.1): ber. C 30.69, H 4.67, N 4.47; gef. C 30.49, H 4.65, N 4.61.

[$\text{Cp}^*\text{CoI}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Bzl})\text{I}$] (1e): Edukt: Glycylglycin-benzylester-*p*-toluolsulfonsäuresalz. Ausb. 62%, Schmp. 134–136 °C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3297$ cm^{-1} w, 3209 m, 3092 m (NH); 1746 m (C=O, Ester); 1621 s (Amid I); 1590 (Amid II). — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.60$ [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_3$], 2.61 (d, $^3J = 17$ Hz, 1H, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 3.47 (d, $^2J = 17$ Hz, 1H, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 4.03 (d, $^2J = 18$ Hz, 1H, $\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{Bzl}$), 4.21 (d, $^2J = 18$ Hz, 1H, $\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{Bzl}$), 5.21 (d, $^2J = 12$ Hz, 1H, CH_2Ph), 5.28 (d, $^2J = 12$ Hz, 1H, CH_2Ph), 7.24–7.46 (m, 5H, C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.62$ [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_3$], 43.63 ($\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{Bzl}$), 49.87 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 68.56 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 91.81 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_3$], 128.67, 128.92, 129.19, 135.13 (C_6H_5), 168.51 (CO_2Bzl), 180.05 (CONH). — $\text{C}_{21}\text{H}_{39}\text{CoI}_2\text{N}_2\text{O}_3$ (670.2): ber. C 36.65, H 4.54, N 4.07; gef. C 36.67, H 4.42, N 4.25.

[$\text{Cp}^*\text{CoI}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CONHCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{Me})\text{I}$] (1f): Ausb. 75%, Schmp. 132–135 °C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3202$ cm^{-1} m, 3092 m (NH); 1744 m (C=O, Ester); 1616 s (Amid I); 1585 m, sh (Amid II). — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.38$ und 1.44 (d, $^3J = 7$ Hz, 3H, CHCH_3), 1.67 und 1.69 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_3$], 2.56 und 2.59 (d, $^2J = 17$ Hz, 1H, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 3.48 und 3.50 (d, $^2J = 17$ Hz, 1H, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 3.73 und 3.84 (s, 3H, OCH₃), 4.46 und 4.52 (q, $^3J = 7$ Hz, 1H, CHCH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3OD): $\delta = 11.02$ und 11.15 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_3$], 16.90 und 17.25 (CHCH_3), 48.38 und 48.50 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 50.78 und 51.11 [$\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{Me}$], 53.32 und 53.45 (OCH₃), 92.68 und 92.73 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_3$], 172.67 und 172.94 (CO_2Me), 180.25 und 180.49 (CONH). — $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{CoI}_2\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (626.2): ber. C 30.69, H 4.67, N 4.47; gef. C 30.12, H 4.41, N 4.63.

[$\text{Cp}^*\text{CoI}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CONHCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{Me})\text{I}$] (1g): Ausb. 60%, Schmp. 134–137 °C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3297$ cm^{-1} m, 3194 s, 3085 s (NH); 1745 s (C=O, Ester); 1622 s (Amid I); 1585 m, br (Amid II, C=C, Aromat). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.58$ und 1.68 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_3$], 2.52 und 2.53 (d, $^2J = 17$ Hz, 1H, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 2.98 und 3.06 (dd, $^2J = 15$, $^3J = 5$ Hz, 1H, CHCH_2Ph), 3.15 und 3.25 (dd, $^2J = 15$, $^3J = 5$ Hz, 1H, CHCH_2Ph), 3.45 und 3.59 (d, $^2J = 17$ Hz, 1H, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 3.74 und 3.76 (s, 3H, OCH₃), 4.74 und 4.75 (t, $^3J = 5$ Hz, 1H, CHCH_2), 7.11–7.39 (m, 5H, C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3OD): $\delta = 10.93$ und 10.95 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_3$], 37.44 und 37.95 (CHCH_2Ph), 48.32 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 53.26 und 53.30 (OCH₃), 56.55 und 56.99 (CHCH_2Ph), 92.84 und 92.76 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_3$], 128.09 und 128.21, 129.61 und 129.89, 130.19 und 130.47, 136.84 und 137.67 (C_6H_5), 171.39 und 171.74 (CO_2Me), 180.48 und 180.81 (CONH). — $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{CoI}_2\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (702.3): ber. C 37.63, H 4.74, N 3.99; gef. C 37.65, H 4.30, N 4.20.

[$\text{Cp}^*\text{CoI}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CONHCH}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{CO}_2\text{Me})\text{I}$] (1h): Ausb. 54%, Schmp. 120–124 °C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3202$ cm^{-1} m, 3085 m (NH); 1744 m (C=O, Ester); 1615 s (Amid I); 1580 m, sh (Amid II). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): $\delta = 0.90$ und 0.99 [m, br, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.43–1.65 [m, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.68 und 1.70 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_3$], 2.56 und 2.60 (d, $^2J = 16$ Hz, 1H, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 3.52 und 3.56 (d, $^2J = 16$ Hz, 1H, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 3.73 und 3.83 (s, 3H, OCH₃), 4.50 (m, 1H, NHCHCO_2Me). — $^{13}\text{C-NMR}$

(100.5 MHz, CD_3OD): $\delta = 10.92$ und 11.06 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_3$], 21.78 und 22.08 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 23.15 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 25.62 und 25.76 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 40.82 [$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 48.61 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 53.28 und 53.38 (OCH₃), 53.69 und 53.90 (NHCHCO_2Me), 92.89 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_3$], 173.10 und 174.45 (CO_2Me), 180.87 und 181.07 (CONH). — $\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{CoI}_2\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (668.3): ber. C 34.15, H 4.98, N 4.19; gef. C 33.51, H 5.12, N 4.57.

[$\text{Cp}^*\text{CoI}(\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Me})\text{I}$] (1i): Ausb. 65%, Schmp. 170–172 °C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3202$ cm^{-1} m, 3085 m (NH); 1747 m (C=O, Ester); 1614 s (Amid I); 1588 m (Amid II). — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.21$ und 1.50 (d, $^3J = 7$ Hz, 3H, CHCH_3), 1.660 und 1.663 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_3$], 2.85 (q, $^3J = 7$ Hz, 1H, CHCH_3), 3.81 und 3.82 (s, 3H, OCH₃), 3.96 und 3.99 (d, $^2J = 17$ Hz, 1H, $\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 4.18 (d, $^2J = 17$ Hz, 1H, $\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3OD): $\delta = 10.79$ und 11.00 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_3$], 18.48 und 18.85 (CHCH_3), 43.21 und 43.32 ($\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 53.28 (OCH₃), 55.69 und 56.91 (CHCH_3), 93.01 und 93.12 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_3$], 170.39 (CO_2Me), 183.46 und 184.67 (CONH). — $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{CoI}_2\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (626.2): ber. C 30.69, H 4.67, N 4.47; gef. C 30.54, H 4.67, N 4.73.

[$\text{Cp}^*\text{CoI}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CONHCH}_2\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Me})\text{I}$] (1j): Ausb. 67%, Schmp. 139–140 °C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3216$ cm^{-1} m, 3096 m (NH); 1747 m (C=O, Ester); 1680 m (Amid I, frei); 1621 s (Amid I, koordiniert); 1591 m, 1537 m (Amid II). — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.68$ [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_3$], 2.61 (d, $^2J = 17$ Hz, 1H, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 3.54 (d, $^2J = 17$ Hz, 1H, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 3.75 (s, 3H, OCH₃), 3.90 (d, $^2J = 17$ Hz, 1H, NHCH_2CONH), 4.04 (s, 2H, $\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 4.21 (d, $^2J = 17$ Hz, 1H, NHCH_2CONH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (68 MHz, CD_3OD): $\delta = 10.91$ [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_3$], 41.79 (NHCH_2CONH), 44.14 ($\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 49.49 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 52.80 (OCH₃), 92.88 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_3$], 170.17 (CO_2Me), 171.39 (NHCH_2CONH), 181.41 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CONH}$). — $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{CoI}_2\text{N}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (669.2): ber. C 30.51, H 4.52, N 6.28; gef. C 30.63, H 4.42, N 6.28.

[$\text{Cp}^*\text{CoI}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CONHCH}(\text{CH}_3)\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Bzl})\text{I}$] (1k): Ausb. 78%, Schmp. 113–115 °C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3208$ cm^{-1} m, 3090 m (NH); 1748 m (C=O, Ester); 1678 m (Amid I, frei); 1614 s (Amid I, koordiniert); 1590 m, sh, 1533 m (Amid II). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.33$ und 1.42 (d, $^3J = 7$ Hz, 3H, CHCH_3), 1.64 und 1.68 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_3$], 2.58 und 2.59 (d, $^2J = 17$ Hz, 1H, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 3.54 und 3.56 (d, $^2J = 17$ Hz, 1H, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 4.08 (d, $^2J = 18$ Hz, 1H, $\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{Bzl}$), 4.15 (d, $^2J = 18$ Hz, 1H, $\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{Bzl}$), 4.43 und 4.58 (q, $^3J = 7$ Hz, 1H, CHCH_3), 5.16–5.23 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 7.31–7.40 (m, 5H, C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3OD): $\delta = 10.95$ und 11.07 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_3$], 17.85 und 18.01 (CHCH_3), 42.09 und 42.19 ($\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{Bzl}$), 48.83 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 51.80 (CHCH_3), 67.69 ($\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 92.92 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_3$], 129.39, 129.45, 129.67, 137.16 (C_6H_5), 170.78 und 170.87 (CO_2Bzl), 173.44 und 174.26 [$\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CONH}$], 180.66 und 180.76 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CONH}$). — $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{CoI}_2\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (759.3): ber. C 37.96, H 4.78, N 5.53; gef. C 37.86, H 4.70, N 5.78.

Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Verbindungen 2a–k: Eine Suspension von [$(\eta^6\text{-p-Cymol})\text{RuCl}_2$]₂ oder [$(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6\text{RuCl}_2$)]₂ (Ansatzgröße: 0.15 bis 0.50 mmol) und 2 Äquivalenten Aminosäureamid- bzw. Peptidesterhydrochlorid in ca. 10 ml Methanol wird langsam mit 2 Äquivalenten Natriummethanolat-Lösung (ca. 1 m, frisch titriert) versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Alternativ kann Trioctylamin als Base verwendet werden. Die anfangs rotbraune Suspension geht rasch in eine gelborangefarbene Lösung über, die (nach eventuellem Abzentrifugieren ungelöster Bestandteile) i. Vak. eingedunstet wird. Man nimmt den Rückstand in ca. 5 ml Dichlormethan auf und fügt gegebenenfalls zur vollständigen Auflösung des Komplexes wenig Methanol oder Ethanol zu. Nach Abzentrifugieren von NaCl werden die Komplexe durch langsames Eintropfen in etwa 50 ml Pentan als meist flockige Niederschläge ausgefällt. Bei Verwendung von Trioctylamin engt man die Reaktionslösung auf ca. 1 ml ein und fällt durch Eintropfen in etwa 50 ml Ether (NOct₃ · HCl ist in Ether löslich). Alle Verbindungen werden 1 d. i. Ölpumpenvak. getrocknet. Die hell- bis orangegelben Pulver sind luftstabil, jedoch in einigen Fällen hygroskopisch und sind gut löslich in Wasser, Methanol, Ethanol, Dichlormethan und Chloroform, mäßig bis gut löslich in Aceton und nahezu unlöslich in Ether und Pentan.

[$(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6\text{RuCl}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)\text{Cl})$] (2a): Umkristallisation aus Methanol/Ether oder CH_2Cl_2 (+ wenig Ethanol)/Pentan bzw. CHCl_3 (+ wenig Ethanol)/Pentan liefert gelbe bis orangebraune Kristalle, die an der Luft trüb werden. Ausb. (Pulver) 91%, Schmp. (Kristalle) 240 °C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3290$ cm^{-1} s, sh, 3239 s, sh, 3178 s, sh, 3101 s, br (NH); 1657 s (Amid I);

$[(\eta^6\text{-}p\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}(\text{CH}_3)\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Bzl})\text{Cl}(\mathbf{2k})$: Zur Vermeidung einer Umesterung wurde **NaOct**, als Base verwendet. Ausb. 84%, Schmp. 75–95°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3222 cm^{-1} s, br, 3063 s, br (NH); 1750 s (C=O, Ester); 1673 s (Amid I, unkoord.), 1611 vs (Amid I, koord.), 1534 s (Amid II). – IR (PE): $\tilde{\nu}$ = 288 cm^{-1} w, 256 w (RuCl). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): δ = 1.28–1.34 [m, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.35 und 1.40 [d, 3J = 7 Hz, 3H, $\text{NHCH}(\text{CH}_3)$], 2.13 und 2.19 (s, 3H, ArCH_3), 2.81 [sept, 3J = 7 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.41 und 3.43 (d, 2J = 17 Hz, 1H, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 3.54 (d, 2J = 17 Hz, 1H, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 3.96 und 4.05 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Bzl}$), 4.40 und 4.52 [q, 3J = 7 Hz, 1H, $\text{NHCH}(\text{CH}_3)$], 5.17 und 5.20 (d, diastereotopie Aufspaltung 1.5 bzw. 2.0 Hz, 2H, CH_2Ph), 5.51–5.84 (m, 4H, C_6H_4), 7.31–7.40 (m, 5H, C_6H_5). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3OD): δ = 17.76 und 18.04 [$\text{NHCH}(\text{CH}_3)$], 18.39 und 18.47 (ArCH_3), 22.37, 22.99 und 22.43, 22.95 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 32.18 und 32.27 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 42.03 und 42.09 ($\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Bzl}$), 47.49 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 51.52 und 51.69 [$\text{NHCH}(\text{CH}_3)$], 67.89 und 67.94 (CH_2Ph), 81.17, 81.83, 81.99, 84.48 und 81.31, 81.63, 81.66, 84.60 (aromat. CH von C_6H_4), 96.96 und 97.31 (aromat. CCH_3), 101.92 und 101.96 [aromat. $\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$], 129.30, 129.38, 129.60, 137.17, 137.20 (C_6H_5), 170.82, 173.26, 174.13 ($\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Bzl}$), 181.48 und 181.61 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CONH}$). – $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_4\text{Ru} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (608.5): ber. C 47.37, H 5.63, N 6.91; gef. C 47.42, H 5.86, N 7.00.

$[(\eta^6\text{-}p\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Et})\text{CF}_3\text{SO}_3(\mathbf{2l})$: Etwa 0.2 mmol **2e** werden in ca. 5 ml Methanol mit der stöchiometrischen Menge Silbertriflat versetzt, das ausgefallene AgCl wird abzentrifugiert und die Lösung i. Vak. eingedunstet. Durch Eintropfen der CH_2Cl_2 -Lösung des Rückstandes in ca. 50 ml Pentan wird der Komplex als orangefarbenes Öl gefällt und durch Einfrieren in flüssigem N_2 und Zerkleinern als hygroskopisches Pulver erhalten. **2l** wird aus CH_2Cl_2 /Hexan umgefällt, das gebildete orangefarbene Öl zerhackt und i. Ölpumpenvak. getrocknet. Schmp. 130°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3297 cm^{-1} s, 3253 s, 3143 m (NH); 1739 s (C=O, Ester); 1622 vs (Amid I, koord.). – IR (PE): $\tilde{\nu}$ = 305 cm^{-1} m, 252 w (RuCl). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): δ = 1.22 (t, 3J = 7 Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.24 [d, 3J = 7 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.26 [d, 3J = 7 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2.09 (s, 3H, ArCH_3), 2.73 [sept, 3J = 7 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.38 (d, 2J = 17 Hz, 1H, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 3.46 (d, 2J = 17 Hz, 1H, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 3.95 (d, 2J = 18 Hz, 1H, $\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$), 4.07 (d, 2J = 18 Hz, 1H, $\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$), 4.15 (q, 3J = 7 Hz, 2H, CH_2CH_3), 5.46–5.74 (4 d, 3J = 6 Hz, 4H, C_6H_4). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3OD): δ = 14.07 (CH_2CH_3), 18.11 (ArCH_3), 21.92, 22.71 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 30.99 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 42.26 ($\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$), 47.32 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 61.91 (CH_2CH_3), 79.92, 80.01, 81.43, 83.99 (aromat. CH), 95.96 (aromat. CCH_3), 100.34 [aromat. $\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$], 120.38 (q, 1J = 319 Hz, CF_3SO_3), 167.95 (CO_2Et), 180.95 (CONH). – $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{ClF}_3\text{N}_3\text{O}_4\text{RuS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (598.0): ber. C 34.15, H 4.72, N 4.68; gef. C 33.74, H 4.43, N 4.74.

$[(\eta^6\text{-}p\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CN})(\mathbf{3})$: 162 mg (0.265 mmol) $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$ und 49 mg (0.53 mmol) Glycinnitril-hydrochlorid werden in ca. 5 ml DMF gelöst. Die tiefbraune Lösung wird mit 244 μl (0.53 mmol) Trioctylamin versetzt, wobei sich die Farbe aufhellt. Nach ca. 1 Std. Rühren bei Raumtemp. wird 3 durch Eintropfen in ca. 50 ml Ether als orangefarbener, mikrokristalliner Niederschlag gefällt, einmal mit Ether gewaschen und i. Ölpumpenvak. getrocknet. **3** ist gut löslich in DMF, wenig löslich in Methanol, Dichlormethan, Chloroform, Aceton und nahezu unlöslich in Ether und Pentan. Ausb. 84%, Schmp. 185°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3290 cm^{-1} m, 3202 m, br, 3114 m (NH); 2250 w (C≡N). – IR (PE): $\tilde{\nu}$ = 290 cm^{-1} m, 273 m, 236 m (RuCl). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_2]\text{DMF}$): δ = 1.27 [d, 3J = 7 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2.18 (s, 3H, ArCH_3), 2.94 [sept, 3J = 7 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.94 (t, 3J = 7 Hz, 2H, CH_2), 4.76 (t, br, 2H, NH_2), 5.54 (d, 3J = 6 Hz, 2H, C_6H_4), 5.62 (d, 3J = 6 Hz, 2H, C_6H_4). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, $[\text{D}_2]\text{DMF}$): δ = 18.23 (ArCH_3), 22.20 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 31.30 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 33.36 (CH_2), 80.16, 82.04 (aromat. CH), 95.65 (aromat. CCH_3), 103.56 [aromat. $\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$], 118.98 (CN). – $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Ru}$ (362.3): ber. C 39.79, H 5.01, N 7.73; gef. C 39.66, H 5.23, N 7.99.

$\text{Cp}^*\text{RhCl}_2(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CN})(\mathbf{4})$: Eine Suspension von 309 mg (0.50 mmol) $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ und 93 mg (1.00 mmol) Glycinnitril-hydrochlorid in 2 ml DMF wird mit 480 μl (1.05 mmol) Trioctylamin versetzt. Nach 15 min gibt man 2 ml Ether zu, rührt weitere 10 min, setzt 50 ml Ether zu und bewahrt einige Stunden bei –30°C auf. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, in 5 ml Dichlormethan gelöst und die Lösung mit viel Hexan überschichtet. Die entstehenden roten Kristalle sind löslich in DMF, Dichlormethan und Methanol und praktisch unlöslich in Ether und Hexan. Ausb. (Kristalle) 84%. – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3314 cm^{-1} m, 3181 m, 3109 m (NH); $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ nicht beobachtet. – IR (PE): $\tilde{\nu}$ = 286 cm^{-1} m, 267 m (RhCl). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.56 (s, br, 2H, NH_2), 1.67 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 3.79 (s, br, 2H, CH_2). – $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Rh}$ (365.1): ber. C 39.48, H 5.25, N 7.67; gef. C 39.16, H 5.26, N 7.95.

Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Verbindungen **5a–f**: Die Darstellung erfolgt wie für **2a–k** in Methanol aus $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Rh, Ir}$; Ansatzgröße: 0.1–0.2 mmol), 2 Äquivalenten Glycin-

amid- bzw. Peptidester-hydrochlorid und 2 Äquivalenten NaOMe. Die gelben ($\text{M} = \text{Ir}$) bzw. orangefarbenen ($\text{M} = \text{Rh}$) Verbindungen sind mäßig bis gut löslich in Methanol, Dichlormethan und Chloroform, nahezu unlöslich in Ether und Kohlenwasserstoffen und lassen sich gut kristallisieren.

$\text{Cp}^*\text{RhCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)(\mathbf{5a})$: Statt mit NaOMe konnte **5a** auch mit Trioctylamin als Base und Ausfällen in Ether erhalten werden. Die Darstellung ist auch durch Hydrolyse der η^1 -Glycinnitril-Verbindung **4** möglich. Dazu wird die Lösung von 0.2 mmol **4** in ca. 3 ml 99proz. Ethanol 15 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend mit viel Ether überschichtet, wobei nach Durchmischung rote Kristalle von **5a** erhalten werden. Langsames Eindiffundieren von Ether in eine CD_3OD -Lösung lieferte rote, rechteckige Kristallplättchen für die Röntgenstrukturanalyse. Ausb. (Pulver, NaOMe-Methode) 81%, Schmp. 230–240°C (Zers.). – IR (Pulver, Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3388 cm^{-1} s, 3302 m, 3206 m, 3134 m (NH); 1690 vs (Amid I, unkoord.); 1606 m (Amid II). – IR (Pulver, KBr): $\tilde{\nu}$ = 1691 cm^{-1} vs (Amid I, unkoord.); 1656 s (Amid I, koord.), 1601 m, 1591 m (Amid II). – IR (Kristalle, KBr): $\tilde{\nu}$ = 1684 cm^{-1} vs (Amid I, unkoord.), 1618 s (Amid II). – IR (Kristalle, PE): $\tilde{\nu}$ = 266 cm^{-1} m, 246 m, 226 m (RhCl). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD , 23°C): δ = 1.73 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 3.55 (s, br, 2H, CH_2). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD , –40°C): δ = 3.46 (d, 2J = 16 Hz, 1H, CH_2), 3.52 (d, 2J = 16 Hz, 1H, CH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (68 MHz, CD_3OD): δ = 9.06 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 47.34 (CH_2), 95.47 [d, $^1J_{\text{Crh}} = 9$ Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 182.71 (CO). – $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Rh} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (401.1): ber. C 35.93, H 5.78, N 6.98; gef. C 36.04, H 5.71, N 7.10.

$\text{Cp}^*\text{IrCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)(\mathbf{5b})$: Eindiffundieren von Ether in eine CD_3OD -Lösung lieferte gelborange Kristallquader. Ausb. (Pulver) 64%, Schmp. (Pulver) 250°C (Zers.). – IR (Pulver, KBr): $\tilde{\nu}$ = 3389 cm^{-1} s, 3284 m, 3193 s, 3134 s (NH); 1692 vs (Amid I, unkoord.); 1656 m, sh (Amid I, koord.); 1606 m, 1590 m (Amid II). – IR (Kristalle, KBr): $\tilde{\nu}$ = 1685 cm^{-1} vs (Amid I, unkoord.), 1616 m (Amid II). – IR (Kristalle, PE): $\tilde{\nu}$ = 275 cm^{-1} m, 250 m, 224 w (IrCl). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_3OD): δ = 1.71 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 3.77 (s, br, 2H, CH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3OD): δ = 9.05 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 47.77 (CH_2), 86.35 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], ca. 187 (br, CO). – $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{IrN}_2\text{O}_2$ (472.4): ber. C 30.51, H 4.48, N 5.93; gef. C 30.03, H 4.61, N 5.98.

$\text{Cp}^*\text{RhCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Me})(\mathbf{5c})$: Ausb. 87%, Schmp. ca. 80°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3299 cm^{-1} m, 3267 m, br, 3069 m (NH); 1746 s (C=O, Ester); 1680 s (Amid I, unkoord.); 1619 s (Amid I, koord.); 1551 m (Amid II). – IR (PE): $\tilde{\nu}$ = 273 cm^{-1} m (RhCl). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): δ = 1.72 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 3.63 (s, br, 2H, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 3.76 (s, 3H, OCH_3), 4.07 (s, br, 2H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3OD): δ = 9.08 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 42.64 [$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$], 47.62 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 52.92 (OCH_3), 95.62 [d, $^1J_{\text{Crh}} = 9$ Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 170.55 (CO_2Me). – $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{Rh} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (464.2): ber. C 38.81, H 5.65, N 6.03; gef. C 38.57, H 5.90, N 6.16.

$\text{Cp}^*\text{RhCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Et})(\mathbf{5d})$: Nach Überschichten der CH_2Cl_2 -Lösung mit viel Hexan kristallisierte **5d** in Büscheln aus feinsten, orangefarbenen Nadeln, die 10 h bei 60°C getrocknet wurden. Ausb. 75%. – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3260 cm^{-1} s, 3222 w, 3142 m, 3070 w (NH); 1759 s (C=O, Ester); 1689 s (Amid I, unkoord.); 1555 m, 1545 m (Amid II). – IR (PE): $\tilde{\nu}$ = 261 cm^{-1} , 248 w (RhCl). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ = 1.27 (t, 3J = 7 Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.69 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 3.82 (br, 2H), 4.05 (s, 2H), 4.37 (br, 2H) ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$), 4.19 (q, 3J = 7 Hz, 2H, CH_2CH_3). – $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{Rh}$ (469.2): ber. C 40.96, H 5.80, N 5.97; gef. C 40.30, H 5.84, N 6.13.

$\text{Cp}^*\text{IrCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Et})(\mathbf{5e})$: Wird wie **5d** kristallisiert und getrocknet. Ausb. 48%. – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3278 cm^{-1} s, 3210 w, 3140 m, 3070 w (NH); 1760 s (C=O, Ester); 1690 vs (Amid I, unkoord.); 1554 m, 1546 sh (Amid II). – IR (PE): $\tilde{\nu}$ = 272 cm^{-1} m, 249 w (IrCl). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): δ = 1.28 (t, 3J = 7 Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.68 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 3.93 (br, 2H), 4.02 (s, 2H), 4.20 (br, 2H) ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$), 4.05 (q, 3J = 7 Hz, 2H, CH_2CH_3). – $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{IrN}_2\text{O}_3$ (558.5): ber. C 34.41, H 4.87, N 5.02; gef. C 34.42, H 4.76, N 5.06.

$\text{Cp}^*\text{RhCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Me})(\mathbf{5f})$: Eindiffundieren von Ether in eine Methanol-Lösung lieferte rote Kristallbüschel, die laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit wenig der $\eta^2\text{-N,N'}$ -Verbindung **7j** verunreinigt sind. Ausb. (Pulver) 94%, Schmp. (Kristalle) 202°C (Zers.). – IR (Kristalle, KBr): $\tilde{\nu}$ = 3320 cm^{-1} s, 3293 s, 3245 s, 3133 m, 3064 m (NH); 1749 s (C=O, Ester); 1672 s, 1649 s (Amid I, unkoord.); 1618 m (Amid I, koord.); 1582 s, 1558 s, 1530 s (Amid II). – IR (Kristalle, PE): $\tilde{\nu}$ = 296 cm^{-1} m, 275 m, 255 m, 225 m (RhCl). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD , –40°C): δ = 1.71 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 3.53 (d, 2J = 16 Hz, 1H, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 3.58 (d, 2J = 16 Hz, 1H, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 3.72 (s, 3H, OCH_3), 3.87 (d, 2J = 17 Hz, 1H, NHCH_2CO), 3.98 (d, 2J = 18 Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 4.01 (d, 2J = 18 Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 4.16 (d, 2J = 17 Hz, 1H, NHCH_2CO). – $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Rh}$ (512.2): ber. C 39.86, H 5.51, N 8.20; gef. C 40.01, H 5.54, N 7.94.

[Cp*IrCl(NH₂CH₂CONH₂)]CF₃SO₃ (**5g**): 165 mg (0.35 mmol) **5b** und eine stöchiometrische Menge Silbertriflat (als ethanologische Lösung) werden 30 min in 5 ml Ethanol gerührt. Das ausgefallene AgCl wird abzentrifugiert und die zitronengelbe Lösung i. Vak. eingedunstet. Aus einer CH₂Cl₂-Lösung des Rückstandes wird **5g** mit Hexan als gelbes Pulver ausgefällt und getrocknet. Aus Methanol/Ether können gelbe Kristallbüschel erhalten werden. **5g** ist gut löslich in Methanol und Ethanol, mäßig löslich in CH₂Cl₂ und praktisch unlöslich in Pentan und Hexan. Ausb. (Pulver) 66%, Schmp. (Kristalle) 193 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3358 cm⁻¹ s, 3334 s, 3243 s, 3201 s, 3153 s (NH); 1667 vs (Amid I, koord.); 1586 s (Amid II). – IR (PE): $\tilde{\nu}$ = 285 cm⁻¹ m, 249 w (IrCl). – ¹H-NMR (270 MHz, CD₃OD): δ = 1.70 [s, 15H, C₅(CH₃)₅], 3.75 [s, 2H, CH₂]. – C₁₅H₂₁ClF₃IrN₂O₄S (586.1): ber. C 26.64, H 3.61, N 4.78; gef. C 26.86, H 3.81, N 4.76.

Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Verbindungen 6a–h: Eine Suspension von [(η^6 -C₆Me₆)RuCl₂]₂ oder [(η^6 -p-Cymol)-RuCl₂]₂ (Ansatzgröße: 0.2 bis 0.5 mmol) und 2 Äquivalenten Glycinamid- bzw. Peptidester-hydrochlorid in ca. 10 ml Methanol wird tropfenweise mit 4 Äquivalenten Natriummethanolatlösung versetzt und ca. 1 h bei Raumtemp. gerührt, wobei sich eine rotgelbe bis gelbbraune Lösung bildet. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **2a–k**. Beim Eintropfen der CH₂Cl₂-Lösung in Pentan fallen einige Komplexe als braunes Harz an, das durch zwei exzentrisch rührende Rührmagnete pulverisiert werden kann. Die gelben bis orangegelben Pulver sind luftstabil, selten hygroskopisch und sind mäßig bis gut löslich in Methanol, Ethanol, Dichlormethan, Chloroform, Aceton und nahezu unlöslich in Ether und Kohlenwasserstoffen.

(η^6 -C₆Me₆)RuCl(NH₂CH₂CONCH₂CO₂Me) (**6a**): Umkristallisation durch Eindiffundieren von Ether in eine Methanol-Lösung. Ausb. (Pulver) 91%, Schmp. (Kristalle) 226 °C (Zers.). – IR (Pulver, KBr): $\tilde{\nu}$ = 3283 cm⁻¹ m, 3230 m, 3143 m (NH); 1744 s (C=O, Ester); 1588 vs (Amid, koord.). – IR (Pulver, PE): $\tilde{\nu}$ = 256 cm⁻¹ m, br (RuCl). – IR (Kristalle, Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3240 cm⁻¹ s, sh, 3219 s, 3178 m, 3138 m (NH); 1745 s (C=O, Ester); 1605 s [Festkörperrückspaltung oder δ (NH)]; 1570 vs (Amid, koord.). – ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD): δ = 2.11 [s, 18H, C₆(CH₃)₆], 3.13 [s, br, 2H, H₂NCH₂CO], 3.70 [s, 3H, OCH₃], 3.97 [s, br, 2H, CH₂CO₂Me]. – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 15.78 [C₆(CH₃)₆], 49.34 (H₂NCH₂CO), 51.49 (OCH₃), 52.34 (CH₂CO₂Me), 91.28 [C₆(CH₃)₆], 173.10 (CO₂Me), 175.76 (NH₂CH₂CO). – C₁₇H₂₇ClN₂O₃Ru · $\frac{1}{2}$ H₂O (452.9): ber. C 45.08, H 6.23, N 6.18; gef. C 44.72, H 6.25, N 5.93.

(η^6 -C₆Me₆)RuCl(NH₂CH₂CONCH₂CO₂Et) (**6b**): Zur Vermeidung einer Umesterung wurde in Ethanol mit Natriummethanolat als Base gearbeitet. Ausb. 71%, Schmp. ca. 90 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3283 cm⁻¹ m, 3236 m, 3143 m (NH); 1741 s (C=O, Ester); 1589 vs (Amid, koord.). – IR (PE): $\tilde{\nu}$ = 261 cm⁻¹ w, br (RuCl). – ¹H-NMR (270 MHz, CD₃OD): δ = 1.28 [t, ³J = 7 Hz, 3H, CH₂CH₃], 2.11 [s, 18H, C₆(CH₃)₆], 3.13 [s, br, 2H, H₂NCH₂CO], 3.95 [s, br, 2H, CH₂CO₂Me], 4.17 [q, ³J = 7 Hz, 2H, CH₂CH₃]. – ¹³C-NMR (68 MHz, CD₃OD): δ = 14.63 (CH₂CH₃), 15.96 [C₆(CH₃)₆], 49.67 (H₂NCH₂CO), 53.50 (CH₂CO₂Et), 61.78 (CH₂CH₃), 92.98 [C₆(CH₃)₆], 173.92 (CO₂Et), 178.96 (NH₂CH₂CO). – C₁₈H₂₉ClN₂O₃Ru · H₂O (476.0): ber. C 45.42, H 6.56, N 5.89; gef. C 45.75, H 6.56, N 6.15.

(η^6 -p-Me₂CHC₆H₄Me)RuCl(NH₂CH₂CONH) (**6c**): Als Base wurde KOH in Methanol (ca. 1 M, frisch titriert) verwendet. **6c** enthält eine nichtidentifizierbare Verunreinigung und konnte nicht umkristallisiert werden. Ausb. 92%. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3253 cm⁻¹ m, br, 3106 m, br (NH); 1580 vs (Amid, koord.). – IR (PE): $\tilde{\nu}$ = 292 cm⁻¹ w, 281 w, 249 w (RuCl). – ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD): δ = 1.26 [d, ³J = 7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.33 [d, ³J = 7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 2.10 [s, 3H, ArCH₃], 2.71 [d, ²J = 17 Hz, 1H, CH₂], 2.73 [sept, ³J = 7 Hz, 1H, CH(CH₃)₂], 3.09 [d, ²J = 17 Hz, 1H, CH₂], 5.62–6.44 (4 d, ³J = 6 Hz, 4H, C₆H₄). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CD₃OD): δ = 18.56 (ArCH₃), 22.77, 23.24 [CH(CH₃)₂], 32.36 [CH(CH₃)₂], 47.04 (CH₂), 80.74, 81.96, 83.56, 84.35 (aromat. CH), 99.29 (aromat. CCH₃), 101.71 [aromat. CCH(CH₃)₂], 183.29 (CO). – C₁₂H₁₉ClN₂O₃Ru · $\frac{1}{2}$ H₂O (352.8): ber. C 40.85, H 5.71, N 7.94; gef. C 40.65, H 6.03, N 8.02.

(η^6 -p-Me₂CHC₆H₄Me)RuCl(NH₂CH₂CONCH₂CO₂Me) (**6d**): Ausb. 95%, Schmp. 160 °C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3241 cm⁻¹ m, 3127 m, 3074 w, 3037 w (NH); 1743 s (C=O, Ester); 1589 vs (Amid, koord.). – IR (PE): $\tilde{\nu}$ = 280 cm⁻¹ m (RuCl). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.25 [d, ³J = 7 Hz, 6H, CH(CH₃)₂], 2.20 [s, 3H, ArCH₃], 2.90 [sept, ³J = 7 Hz, 1H, CH(CH₃)₂], 3.12 [s, br, 2H, H₂NCH₂CO], 3.24 [s, br, 1H, NH₂], 3.77 [s, 3H, OCH₃], 4.05 [d, ²J = 16 Hz, 1H, CH₂CO₂Me], 4.50 [d, ²J = 16 Hz, 1H, CH₂CO₂Me], 5.32–5.44 (m, 4H, C₆H₄), 6.50 [s, br, 1H, NH₂]. – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 18.52 (ArCH₃), 22.35, 22.56 [CH(CH₃)₂], 30.71 [CH(CH₃)₂], 48.73

(H₂NCH₂CO), 51.72 (OCH₃), 53.88 (CH₂CO₂Me), 80.74, 81.25, 82.11, 82.21 (aromat. CH), 95.76 (aromat. CCH₃), 103.90 [aromat. CCH(CH₃)₂], 173.44 (CO₂Me), 176.45 (NH₂CH₂CO). – C₁₅H₂₃ClN₂O₃Ru (415.9): ber. C 43.32, H 5.57, N 6.74; gef. C 43.07, H 5.75, N 6.69.

(η^6 -p-Me₂CHC₆H₄Me)RuCl(NH₂CH₂CONCH₂CO₂Et) (**6e**): Zur Vermeidung einer Umesterung wurde die Reaktion in Ethanol mit Natriummethanolat als Base durchgeführt. Ausb. 91%, Schmp. 189 °C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3276 cm⁻¹ m, 3145 m, 3123 m, br (NH); 1740 s (C=O, Ester); 1624 m [δ (NH)?]; 1591 vs (Amid, koord.). – IR (PE): $\tilde{\nu}$ = 294 cm⁻¹ m, 265 m (RuCl). – ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD + wenig CDCl₃): δ = 1.29 [d, ³J = 7 Hz, 6H, CH(CH₃)₂], 1.33 [t, ³J = 7 Hz, 3H, OCH₂CH₃], 2.21 [s, 3H, ArCH₃], 2.87 [sept, ³J = 7 Hz, 1H, CH(CH₃)₂], 3.20 [s, 2H, H₂NCH₂CO], 4.04 [br, 1H, CH₂CO₂Et], 4.24 [q, ³J = 7 Hz, 2H, OCH₂CH₃], 4.46 [br, 1H, CH₂CO₂Et], 5.37–5.47 (m, 4H, C₆H₄). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CD₃OD + wenig CDCl₃): δ = 14.50 (OCH₂CH₃), 18.50 (ArCH₃), 22.64 [CH(CH₃)₂], 31.66 [CH(CH₃)₂], ca. 49 (H₂NCH₂CO, verdeckt), 54.50 (CH₂CO₂Et), 61.59 (OCH₂CH₃), 81.91–82.78 (m, aromat. CH), 96.97 (aromat. CCH₃), 104.89 [aromat. CCH(CH₃)₂], 173.70 (CO₂Et), 178.06 (NH₂CH₂CO). – C₁₆H₂₅ClN₂O₃Ru · $\frac{1}{2}$ H₂O (438.9): ber. C 43.78, H 5.97, N 6.38; gef. C 43.89, H 5.82, N 6.52.

Bei Verwendung von Methanol und Natriummethanolat, 15min. Rühren bei Raumtemp. und Überschichten der CH₂Cl₂-Lösung mit viel Hexan bilden sich orangefarbene Kristallnadeln, die im Ar-Strom getrocknet wurden. Dieses teilweise umgeesterte Produkt enthält laut Röntgenstrukturanalyse (nach Verfeinerung) ca. 58% Ethyl- und ca. 42% Methylster. Ein ähnliches Verhältnis ergibt das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃ (ca. 63:37).

(η^6 -p-Me₂CHC₆H₄Me)RuCl(NH₂CH₂CONCH(CH₃)CO₂Me) (**6f**): Ausb. 91%, Schmp. ca. 160 °C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3283 cm⁻¹ m, 3232 m, 3131 m, 3076 m (NH); 1730 s (C=O, Ester); 1580 vs (Amid, koord.). – IR (PE): $\tilde{\nu}$ = 262 cm⁻¹ m (RuCl). – ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD, 25 °C): δ = 1.28 [d, ³J = 7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.29 [d, ³J = 7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.47 [br, 3H, CH(CH₃)CO₂Me], 2.21 [s, 3H, ArCH₃], 2.88 [sept, ³J = 7 Hz, 1H, CH(CH₃)₂], 3.12 [s, br, 2H, H₂NCH₂CO], 3.72 [s, 3H, OCH₃], 4.29 [br, 1H, CH(CH₃)CO₂Me], 5.40–5.52 (m, 4H, C₆H₄). – ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD, –60 °C): δ = 1.22–1.28 [m, 6H, CH(CH₃)₂], 1.38 und 1.52 [d, ³J = 7 Hz, 3H, CH(CH₃)CO₂Me], 2.20 [s, 3H, ArCH₃], 2.87 [sept, ³J = 7 Hz, 1H, CH(CH₃)₂], 3.06 und 3.24 [m, ²J = 16 Hz, 2H, H₂NCH₂CO], 3.68 und 3.73 [s, 3H, OCH₃], 4.31 und 4.61 [q, ³J = 7 Hz, 1H, CH(CH₃)CO₂Me], 5.34–5.61 (m, 4H, C₆H₄). – C₁₆H₂₅ClN₂O₃Ru · $\frac{1}{2}$ H₂O (438.9): ber. C 43.78, H 5.97, N 6.38; gef. C 43.71, H 5.61, N 6.35.

(η^6 -p-Me₂CHC₆H₄Me)RuCl(NH₂CH(CH₃)CONCH₂CO₂Me) (**6g**): Ausb. 92%, Schmp. 164 °C (Zers.). – IR (Nujol, Kristallform A): $\tilde{\nu}$ = 3308 cm⁻¹ m, 3285 m, 3205 m, 3094 s (NH); 1749 s (C=O, Ester); 1588 vs (Amid, koord.). – IR (KBr, Kristallform B): $\tilde{\nu}$ = 3267 cm⁻¹ m, 3225 m, 3128 m, br (NH); 1742 s, sh, 1722 (C=O, Ester); 1583 vs (Amid, koord.). – IR (PE): $\tilde{\nu}$ = 260 cm⁻¹ m (RuCl). – ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD, –50 °C): δ = 1.19–1.28 [m, 9H, CH(CH₃)₂ und H₂NCH(CH₃)], 2.18 und 2.20 [s, 3H, ArCH₃], 2.85 [sept, ³J = 7 Hz, 1H, CH(CH₃)₂], 3.23 [q, ³J = 7 Hz, 1H, H₂NCH(CH₃)], 3.74 und 3.75 [s, 3H, OCH₃], 3.99 und 4.09 [d, ²J = 18 Hz, 1H, CH₂CO₂Me], 4.34 und 4.42 [d, ²J = 18 Hz, 1H, CH₂CO₂Me], 5.41–5.51 (m, 4H, C₆H₄). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 18.58 (ArCH₃), 21.51 [H₂NCH(CH₃)], 22.32, 22.52 [CH(CH₃)₂], 30.81 [CH(CH₃)₂], 51.76 (OCH₃), 54.38 und 54.90 [H₂NCH(CH₃) und CH₂CO₂Me], 80.27, 81.11, 82.37, 82.84 (aromat. CH), 94.93 (aromat. CCH₃), 104.77 [aromat. CCH(CH₃)₂], 173.74 (CO₂Me), 176.14 [NH₂CH(CH₃)CO]. – C₁₆H₂₅ClN₂O₃Ru · H₂O (447.9): ber. C 42.90, H 6.08, N 6.25; gef. C 42.96, H 5.87, N 6.31.

(η^6 -p-Me₂CHC₆H₄Me)RuCl(NH₂CH₂CONCH₂CONHCH₂CO₂Me) (**6h**): Kann aus CH₂Cl₂/Pentan oder Methanol/Ether umkristallisiert werden. Ausb. (Pulver) 94%. Schmp. (Kristalle) 203–206 °C (Zers.). – IR (KBr, Kristalle): $\tilde{\nu}$ = 3333 cm⁻¹ m, 3275 m, sh, 3238 m, 3128 m (NH); 1749 s (C=O, Ester); 1665 s (Amid I, unkoordiniert); 1583 vs (Amid I, koordiniert), 1535 m (Amid II). – IR (PE, Kristalle): $\tilde{\nu}$ = 286 cm⁻¹ w, 253 m (RuCl). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ + CD₃OD): δ = 1.27 [d, ³J = 7 Hz, 6H, CH(CH₃)₂], 2.21 [s, 3H, ArCH₃], 2.83 [sept, ³J = 7 Hz, 1H, CH(CH₃)₂], 3.15 [m, ²J = 16 Hz, 2H, H₂NCH₂CO], 3.76 [s, 3H, OCH₃], 3.94 [m, ²J = 16 Hz, 2H, CH₂CO₂Me], 4.11 [d, ²J = 17 Hz, 1H, NCH₂CONH], 4.78 [d, ²J = 16 Hz, 1H, NCH₂CONH], 5.36–5.58 (m, 4H, C₆H₄). – ¹³C-NMR (270 MHz, CDCl₃ + CD₃OD, –30 °C): δ = 18.63 (ArCH₃), 22.00, 23.10 [CH(CH₃)₂], 31.13 [CH(CH₃)₂], 40.94 (CH₂CO₂Me), 46.76 (H₂NCH₂CO), 52.54 (OCH₃), 54.74 (NCH₂CONH), 80.83, 81.95, 82.10, 82.47 (aromat. CH), 98.46 (aromat. CCH₃), 101.76 [aromat. CCH(CH₃)₂], 170.71 (CO₂Me), 174.45 (NCH₂CONH), 180.36 (NH₂CH₂CO). – C₁₇H₂₆ClN₂O₄Ru · $\frac{1}{2}$ H₂O (481.9): ber. C 42.37, H 5.65, N 8.72; gef. C 42.56, H 5.78, N 8.55.

Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Verbindungen 7a–k: Eine Suspension von [Cp*MCl₂]₂ (M = Rh, Ir; Ansatzgröße: 0.1–0.4 mmol) und 2 Äquivalenten Glycinamid- bzw. Peptidester-

hydrochlorid wird in 5–10 ml Methanol mit 4 Äquivalenten Natriummethanolatlösung versetzt und der Ansatz ca. 15 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend entfernt man i. Vak. das Methanol, nimmt den Rückstand mit ca. 5 ml Dichlormethan auf und zentrifugiert das gebildete NaCl ab. Die weitere Isolierung ist bei den einzelnen Verbindungen angegeben.

$Cp^*RhCl(NH_2CH_2CONH)(7a)$: Reaktionsdauer ca. 30 min. Aus der CH_2Cl_2 -Lösung wird **7a** mit 40 ml Ether als orangefarbenes Pulver ausgefällt, in Methanol gelöst und die Lösung mit viel Ether überschichtet. **7a** kristallisiert in feinsten, kurzen Nadeln. Ausb. 82%. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3500\text{ cm}^{-1}$ m, br (H_2O , Solvat); 3295 m, 3210 w, br, 3142 m, br (NH); 1575 vs (Amid, koord.). — IR (PE): $\tilde{\nu} = 290\text{ cm}^{-1}$ w, 233 m, (RhCl). — 1H -NMR (60 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.67$ [s, 15H, $C_5(CH_3)_5$], 3.13 (s, 2H, CH_2). — $C_{12}H_{20}ClN_2O_3Rh \cdot H_2O$ (364.7): ber. C 39.52, H 6.08, N 7.68; gef. C 38.47, H 6.26, N 7.68.

$Cp^*IrCl(NH_2CH_2CONH)(7b)$: Aus ca. 0.2 mmol **5b** und 1 Äquivalent Natriummethanolat in Ethanol. Zur vollständigen Auflösung des Komplexes in CH_2Cl_2 muß noch wenig Ethanol zugegeben werden. **7b** wird durch Eintropfen der CH_2Cl_2 -Lösung in Pentan als gelbes Pulver gefällt, das aus Methanol/Ether umkristallisiert werden kann. Ausb. (Pulver) 81%, Schmp. (Kristalle) 228 °C (Zers.). — IR (Pulver, KBr): $\tilde{\nu} = 3304\text{ cm}^{-1}$ m, 3238 m, br, 3136 m, br (NH); 1595 vs (Amid, koord.). — IR (Pulver, PE): $\tilde{\nu} = 292\text{ cm}^{-1}$ w, 244 m (IrCl). — 1H -NMR (270 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.72$ [s, 15H, $C_5(CH_3)_5$], 3.31 (s, 2H, CH_2). — $C_{12}H_{20}ClIrN_2O \cdot H_2O$ (454.0): ber. C 31.75, H 4.88, N 6.17; gef. C 31.64, H 4.75, N 6.26.

$Cp^*RhCl(NH_2CH_2CONCH_2CO_2Me)(7c)$: Aus der CH_2Cl_2 -Lösung wird mit 20 ml Ether und 30 ml Hexan ein orangefarbenes Pulver gefällt und 2 h bei 60 °C i. Vak. getrocknet. Beim Überschichten einer methanolischen Lösung mit Ether bilden sich hellrote Kristalle. Ausb. (Pulver) 85%. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3228\text{ cm}^{-1}$ m, 3182 w, 3148 w (NH); 1731 s (C=O, Ester); 1605 s [$\delta(NH)?$]; 1579 vs (Amid, koord.). — IR (PE): $\tilde{\nu} = 272\text{ cm}^{-1}$ m (RhCl). — 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.67$ [s, 15H, $C_5(CH_3)_5$], 3.25 (s, br, 2H, H_2NCH_2CO), 3.71 (s, 3H, OCH_3), 4.07 (s, br, 2H, CH_2CO_2Me). — $C_{17}H_{23}ClN_2O_4Rh \cdot H_2O$ (436.8): ber. C 41.25, H 6.00, N 6.41; gef. C 41.45, H 5.87, N 6.40.

$Cp^*RhCl(NH_2CH_2CONCH_2CO_2Et)(7d)$: Hellrote Kristalle durch Überschichten der CH_2Cl_2 -Lösung mit Hexan. Ausb. 82%. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3575\text{ cm}^{-1}$ w, br, 3425 w, br (H_2O , Solvat); 3240 m, br, 3142 m (NH); 1753 s (C=O, Ester); 1610 [$\delta(NH)?$]. — IR (PE): $\tilde{\nu} = 272\text{ cm}^{-1}$ w, 242 w (RhCl). — 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.28$ (t, $^3J = 7$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.67 [s, 15H, $C_5(CH_3)_5$], 3.25 (s, 2H, H_2NCH_2CO), 4.06 (s, br, 2H, CH_2CO_2Et), 4.18 (q, $^3J = 7$ Hz, 2H, CH_2CH_3). — $C_{16}H_{26}ClN_2O_4Rh \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (441.8): ber. C 43.50, H 6.16, N 6.34; gef. C 43.46, H 6.09, N 6.39.

$Cp^*RhCl(NH_2CH_2CONCH_2CO_2Bzl)(7e)$: Aus Glycylglycin-benzylester-p-toluolsulfonsäuresalz. Kristallisiert aus CH_2Cl_2 /Hexan in feinsten, orangefarbenen Nadeln, die 2 h bei 60 °C getrocknet werden. Ausb. 88%. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3240\text{ cm}^{-1}$ m, 3142 w (NH); 1745 s (C=O, Ester); 1578 vs (Amid, koord.). — IR (PE): $\tilde{\nu} = 241\text{ cm}^{-1}$ m (RhCl). — 1H -NMR (270 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.57$ [s, 15H, $C_5(CH_3)_5$], 3.25 (s, 2H, H_2NCH_2CO), 4.09 (s, br, 2H, CH_2CO_2Bzl), 5.17 (s, 2H, CH_2Ph), 7.3–7.4 (m, 5H, C_6H_5). — $C_{21}H_{28}ClN_2O_4Rh$ (494.8): ber. C 50.97, H 5.70, N 5.66; gef. C 49.63, H 5.72, N 5.72.

$Cp^*IrCl(NH_2CH_2CONCH_2CO_2Me)(7f)$: Die CH_2Cl_2 -Lösung wird mit viel Hexan gerührt, der sich bildende Niederschlag abgetrennt und bei 60 °C i. Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 62%. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3289\text{ cm}^{-1}$ m, 3226 m, 3200 m, 3153 m (NH); 1731 s (C=O, Ester); 1608 s [$\delta(NH)?$]; 1590 vs (Amid, koord.). — IR (PE): $\tilde{\nu} = 278\text{ cm}^{-1}$ w, 263 w, 235 w (IrCl). — 1H -NMR (270 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.68$ [s, 15H, $C_5(CH_3)_5$], 3.43 (s, 2H, H_2NCH_2CO), 3.71 (s, 3H, OCH_3), 4.14 (s, 2H, CH_2CO_2Me). — ^{13}C -NMR (68 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.95$ [$C_5(CH_3)_5$], 49.15 (H_2NCH_2CO), 52.24 (OCH_3), 52.49 (CH_2CO_2Me), 86.53 [$C_3(CH_3)_3$], 173.10 (CO_2Me), 182.22 (NH_2CH_2CO). — $C_{15}H_{22}ClIrN_2O_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (517.1): ber. C 34.84, H 4.87, N 5.42; gef. C 34.50, H 4.87, N 5.63.

$Cp^*IrCl(NH_2CH_2CONCH_2CO_2Et)(7g)$: Aus der CH_2Cl_2 -Lösung fällt mit viel Hexan ein gelbes Pulver aus, das 2 h bei 60 °C getrocknet wird (Ausb. 92%). Durch Überschichten einer CH_2Cl_2 -Lösung mit Hexan werden gelbe Kristalle erhalten. Ausb. (Kristalle) 60%. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3225\text{ cm}^{-1}$ w, br, 3190 w, br, 3132 w, br (NH); 1751 s (C=O, Ester); 1615 m [$\delta(NH)?$]; 1580 vs (Amid, koord.). — IR (PE): $\tilde{\nu} = 279\text{ cm}^{-1}$ w, 237 m (IrCl). — 1H -NMR (270 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.23$ (t, $^3J = 7$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.63 [s, 15H, $C_5(CH_3)_5$], 3.42 (s, 2H, H_2NCH_2CO), 4.13 (s, br, 2H, CH_2CO_2Et), 4.20 (q, $^3J = 7$ Hz, 2H, CH_2CH_3). — $C_{16}H_{26}ClIrN_2O_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (531.1): ber. C 36.19, H 5.12, N 5.27; gef. C 36.10, H 5.08, N 5.33.

$Cp^*RhCl[NH_2CH(CH_3)CONCH_2CO_2Me](7h)$: Aus der CH_2Cl_2 -Lösung wird **7h** als orangefarbenes Pulver gefällt und 2 h bei 60 °C getrocknet. Beim Überschichten einer CH_2Cl_2 -Lösung mit Hexan scheidet sich ein Harz ab,

das innerhalb 4 Wochen teilweise kristallisiert. Die großen roten Kristalle werden an der Luft sofort trüb. Ausb. (Pulver) 88%. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3400\text{ cm}^{-1}$ w, vbr (H_2O , Solvat); 3285 m, br, 3235 m, br, 3140 w, br (NH); 1758 s (C=O, Ester); 1605 s [$\delta(NH)?$]; 1578 vs (Amid, koord.). — IR (PE): $\tilde{\nu} = 259\text{ cm}^{-1}$ m (RhCl). — 1H -NMR (270 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.31$ (d, $^3J = 7$ Hz, 3H, $CHCH_3$), 1.69 [s, 15H, $C_5(CH_3)_5$], 3.35 (q, br, $^3J = 7$ Hz, 1H, $CHCH_3$), 3.71 (s, 3H, OCH_3), 3.98 (d, $^2J = 17$ Hz, 1H, CH_2), 4.10 (d, $^2J = 17$ Hz, 1H, CH_2). — $C_{16}H_{26}ClN_2O_3Rh \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (441.8): ber. C 43.50, H 6.16, N 6.34; gef. C 43.56, H 6.16, N 5.96.

$Cp^*RhCl[NH_2CH(CH_3)CONCH_2CO_2Me](7i)$: Der eingeengte Reaktionsansatz wird in 10 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, zentrifugiert und die überstehende Lösung zur Trockne eingengt. Das erhaltene Harz wird über Nacht mit Ether zu einem orangefarbenen Pulver verrührt, das 3 h bei 60 °C getrocknet wird. Ausb. 98%. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3380\text{ cm}^{-1}$ w, vbr (H_2O , Solvat); 3290 m, br, 3240 w, br, 3150 w, br (NH); 1746 s (C=O, Ester); 1580 vs, br (Amid, koord.). — IR (PE): $\tilde{\nu} = 260\text{ cm}^{-1}$ m, br (RhCl). — 1H -NMR (270 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.69$ [s, 15H, $C_5(CH_3)_5$], 3.36 (m, br, 1H, $CHCH_2OH$), 3.60–3.76 (m, $^2J = 11$ Hz, 2H, CH_2OH), 3.71 (s, 3H, OCH_3), 3.97 (d, $^2J = 17$ Hz, 1H, CH_2CO_2Me), 4.13 (d, $^2J = 17$ Hz, CH_2CO_2Me). — $C_{16}H_{26}ClN_2O_4Rh \cdot H_2O$ (466.8): ber. C 41.17, H 6.05, N 6.00; gef. C 41.68, H 6.05, N 5.75.

$Cp^*RhCl(NH_2CH_2CONCH_2CONHCH_2CO_2Me)(7j)$: Zur vollständigen Auflösung des Komplexes in CH_2Cl_2 muß etwas Methanol zugesetzt werden. Mit Ether fällt ein orangefarbenes Pulver aus, das 5 h bei 60 °C getrocknet wird. **7j** kristallisiert aus Methanol/Ether in kleinen, orangefarbenen Tafeln, die sich nur mäßig in CH_2Cl_2 lösen. Ausb. (Pulver) 86%. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3234\text{ cm}^{-1}$ s, 3128 m (NH); 1761 s (C=O, Ester); 1657 s (Amid I, unkoord.); 1580 s (Amid, koord.); 1563 w, 1537 w (Amid II). — IR (PE): $\tilde{\nu} = 263\text{ cm}^{-1}$ w (RhCl). — 1H -NMR (270 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.70$ [s, 15H, $C_5(CH_3)_5$], 3.23 (s, br, 2H, H_2NCH_2CO), 3.71 (s, 3H, OCH_3), 3.87 (s, 2H, CH_2CO_2Me), 4.23 (s, br, 2H, NCH_2CONH). — ^{13}C -NMR (100.5 MHz, CD_3OD): $\delta = 8.92$ [$C_5(CH_3)_5$], 41.56, 47.87, 52.16 ($CH_2CONCH_2CONHCH_2$), 52.45 (OCH_3), 95.37 [d, $^1J_{CRb} = 8$ Hz, $C_5(CH_3)_5$], 171.38 (CO_2Me), 175.70 (NCH_2CONH), 182.24 (NH_2CH_2CO). — $C_{17}H_{23}ClN_4O_4Rh$ (475.8): ber. C 42.92, H 5.72, N 8.83; gef. C 41.76, H 5.52, N 9.00.

$Cp^*RhCl(NH_2CH_2CONCH_2CONHCH_2CO_2Et)(7k)$: Die CH_2Cl_2 -Lösung wird zur Trockne eingengt, der Rückstand in 3 ml Methanol aufgenommen und die Lösung mit viel Ether überschichtet. Neben einem Pulver erhält man einige gut ausgebildete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse. Ausb. (Kristalle) 13%. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3239\text{ cm}^{-1}$ s, 3136 w (NH); 1757 s (C=O, Ester); 1659 s (Amid I, unkoord.); 1580 s (Amid, koord.); 1544 w (Amid II). — IR (PE): $\tilde{\nu} = 276\text{ cm}^{-1}$ w, 243 m (RhCl). — 1H -NMR (270 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.27$ (t, $^3J = 7$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.70 [s, 15H, $C_5(CH_3)_5$], 3.23 (s, 2H, H_2NCH_2CO), 3.86 (s, 2H, CH_2CO_2Et), 4.17 (q, $^3J = 7$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 4.24 (s, br, 2H, NCH_2CONH). — $C_{18}H_{29}ClN_4O_4Rh$ (489.8): ber. C 44.14, H 5.97, N 8.58; gef. C 43.51, H 5.99, N 8.48.

$\{(\eta^6-C_6Me_6)Ru[NH_2CH_2CONCH_2CONCH_2CO_2Me](8)$: Eine rotbraune Suspension von 100 mg (0.15 mmol) $[(\eta^6-C_5Me_5)RuCl_2]_2$ und 72 mg (0.30 mmol) Triglycin-methylester-hydrochlorid in 10 ml Methanol wird langsam mit 0.90 mmol Natriummethanolat-Lösung versetzt und 4.5 h bei Raumtemp. gerührt, wobei sich langsam eine hellgelbe Lösung bildet. Das Methanol wird bis zur Trockne i. Vak. entfernt, der Rückstand in 5 ml CH_2Cl_2 und sehr wenig Methanol aufgenommen und das gebildete NaCl abgetrennt. Beim Eintropfen der CH_2Cl_2 -Lösung in ca. 50 ml Pentan bildet sich ein blaßgelber Niederschlag, der bei ca. 80 °C i. Ölpumpenvak. getrocknet wird. **8** ist in CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ erst nach Zusatz weniger Tropfen Methanol löslich. Ausb. 79%, Schmp. $> 250^\circ\text{C}$ (Zers.). — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3264\text{ cm}^{-1}$ w, 3230 m, 3049 m, br (NH₂); 1724 s (C=O, Ester); 1612 w und 1567 vs (Amid, koord.). — IR (PE): keine $\nu(Ru-Cl)$ -Bande. — 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$ /wenig Methanol): $\delta = 2.08$ [s, 18H, $C_6(CH_3)_6$], 3.09–3.26 (m, 2H, NH_2CH_2), 3.52 (d, $^2J = 16$ Hz, 1H, CH_2), 3.62 (d, $^2J = 18$ Hz, 1H, CH_2), 3.65 (s, 3H, OCH_3), 4.59 (d, $^2J = 16$ Hz, 1H, CH_2), 4.99 (d, $^2J = 18$ Hz, 1H, CH_2). — ^{13}C -NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$ /wenig Methanol): $\delta = 15.87$ [$C_6(CH_3)_6$], 49.19 (CH_2), 51.72 (CH_2), 51.81 (OCH_3), 55.71 (CH_2), 92.41 [$C_6(CH_3)_6$], 175.02, 178.23, 181.23 (CO). — $C_{19}H_{29}N_3O_4Ru \cdot H_2O$ (482.5): ber. C 47.29, H 6.48, N 8.71; gef. C 46.83, H 6.22, N 8.75.

$\{(\eta^6-p-Me_2CHC_6H_4Me)Ru[NH_2CH(COO)CH_2CONH_2]\}CF_3SO_3(9)$: Eine rotbraune Suspension von 122 mg (0.20 mmol) $[(p\text{-Cymol})RuCl_2]_2$ und 60 mg (0.40 mmol) L-Asparagin-monohydrat in Methanol wird langsam mit 0.40 mmol Natriummethanolat-Lösung versetzt und 15 min bei Raumtemp. gerührt. Zu der gelborangefarbenen Lösung gibt man 0.80 mmol Silbertriflat (als ethanolische Lösung) und zentrifugiert nach 15 min das gebildete AgCl ab. Die Lösung wird i. Vak. eingengt, der Rückstand in CH_2Cl_2 und wenig Methanol gelöst, der Komplex durch Eintropfen in ca. 50 ml Ether als gelber Niederschlag ausgefällt und zweimal mit Pentan gewaschen. Entstandenes Natriumtriflat konnte nicht entfernt werden. Das nach Trocknen im Ölpumpenvak. erhaltene blaßgelbe Pulver ist hygroskopisch und gut in Methanol

löslich. Ausb. 85%. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3367 cm^{-1} m, 3258 m, br, 3168 w, sh, 3087 w, sh (NH); 1676 s (Amid I); 1634 s (COO, koordin.); 1582 s (Amid II). — IR (PE): keine $\nu(\text{RuCl})$ -Bande. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_3OD): δ = 1.34 [d, 3J = 7 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.35 [d, 3J = 7 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2.22 (s, 3H, ArCH_3), 2.75 (m, 4 d, 2J = 18, 3J = 3 und 4 Hz, 2H, CH_2), 2.87 [sept, 3J = 7 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.49 (m, dd, 3J = 3 und 4 Hz, 1H, CHCH_2), 5.51–5.82 (4 d, 3J = 6 Hz, 4H, C_6H_4). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3OD): δ = 18.05 (ArCH_3), 22.60, 22.87 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 32.26 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 35.01 (CH_2), 52.75 (CHCH_2), 80.20, 80.59, 83.26 (aromat. CH), 97.82 (aromat. CCH_3), 102.70 [aromat. $\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$], 121.83 (q, $^1J_{\text{CF}}$ = 319 Hz, CF_3SO_3), 177.82, 183.38 (COO und CONH_2). — $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_6\text{SRu} \cdot \text{NaCF}_3\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (705.5): ber. C 27.24, H 3.29, N 3.97; gef. C 26.75, H 3.58, N 3.96.

$\{\text{Cp}^*\text{Co}[\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{COO})\text{CONHCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{Me}]\}$ (10): 177 mg (0.60 mmol) L- α -Aspartyl-L-phenylalanin-methylester, 286 mg (0.60 mmol) $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})_2$, 10 ml Methanol und 600 μl (0.60 mmol) einer 1 M KOH-Lösung in Methanol werden ca. 15 h gerührt. Die Lösung wird i.Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand in 10 ml CH_2Cl_2 gerührt. Das unlösliche Kaliumiodid wird durch Zentrifugieren abgetrennt, die Lösung i.Vak. erneut zur Trockne eingengt und der Rückstand wieder in Methanol aufgenommen. Durch Übersichten der tiefvioletten Lösung mit Ether entstehen gut ausgebildete, stäbchenförmige, violette Kristalle. Ausb. 59%, Schmp. 195 °C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3238 cm^{-1} m, 3202 m (NH); 1746 s ($\text{C}=\text{O}$, Ester); 1625 vs (Amid I, koordin. + COO, koordin.); 1598 vs (Amid II + C=C, Aromat). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): δ = 1.42 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 1.86 (dd, 2J = 18, 3J = 2 Hz, 1H, CH_2CHNH_2), 2.42 (dd, 2J = 18, 3J = 5 Hz, 1H, CH_2CHNH_2), 3.05 (dd, 2J = 14, 3J = 10 Hz, 1H, CHCH_2Ph), 3.29 (dd, 2J = 14, 3J = 5 Hz, 1H, CHCH_2Ph), 3.60 (dd, $^3J_{(11)} = 5$, $^3J_{(2)} = 2$ Hz, 1H, CH_2CHNH_2), 3.74 (s, 3H, OCH_3), 4.80 (dd, $^3J_{(11)} = 10$, $^3J_{(2)} = 5$ Hz, 1H, CHCH_2Ph), 7.23–7.35 (m, 5H, C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3OD): δ = 9.27 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 37.23 (CH_2CHNH_2), 37.48 (CHCH_2Ph), 53.28 (OCH_3), 54.68 (CH_2CHNH_2), 57.28 (CHCH_2Ph), 93.61 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 128.31, 129.98, 130.21, 137.48 (C_6H_5), 171.48 (CO_2Me), 175.57 (CH_2COO), 181.92 (CONH). — $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{CoIN}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (632.4): ber. C 45.58, H 5.42, N 4.43; gef. C 45.59, H 5.55, N 4.69.

$\{(\eta^6\text{-}p\text{-Me}_3\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}[\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{COO})\text{CONHCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{Me}]\text{Cl}$ (11): Eine rotbraune Suspension von 92 mg (0.15 mmol) [p -Cymol] RuCl_2 und 90 mg (0.30 mmol) Aspartam in Methanol wird langsam mit 0.30 mmol NaOMe-Lösung versetzt und die klare orangefarbene Lösung nach 30 min. Rühren i.Vak. eingengt. Der Rückstand wird in CH_2Cl_2 aufgenommen, ungelöstes NaCl abzentrifugiert und der Komplex durch Eintropfen in Pentan als gelber Niederschlag ausgefällt. Ausb. 97%, Schmp. 100–120 °C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3216 cm^{-1} m, br, 3063 m (NH); 1745 s ($\text{C}=\text{O}$, Ester); 1674 m (Amid I, unkoordin.); 1601 vs, br (Amid I, koordin. + COO, koordin. + Amid II + C=C, Aromat). — IR (PE): $\tilde{\nu}$ = 284–234 cm^{-1} w (mehrere Banden; RuCl ?). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): δ = 1.32 [d, 3J = 7 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.33 [d, 3J = 7 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2.21 (s, 3H, ArCH_3), 2.59 (m, 4 d, 2J = 18, $^3J_{(1)} = 2$, $^3J_{(2)} = 5$ Hz, 2H, CH_2CHNH_2), 2.85 [sept, 3J = 7 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.15 (m, 4 d, 2J = 14, $^3J_{(1)} = 5$, $^3J_{(2)} = 10$ Hz, 2H, CHCH_2Ph), 3.69 (s, 3H, OCH_3), 3.92 (m, dd, $^3J_{(1)} = 5$, $^3J_{(2)} = 10$ Hz, 1H, CH_2CHNH_2), 4.76 (m, dd, $^3J_{(1)} = 5$, $^3J_{(2)} = 10$ Hz, 1H, CHCH_2Ph), 5.47–5.90 (4 d, 3J = 6 Hz, 4H, C_6H_4), 7.23–7.34 (m, 5H, C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3OD): δ = 18.31 (ArCH_3), 22.68, 22.86 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 32.28 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 37.39, 39.00 (CH_2CHNH_2 und CHCH_2Ph), 53.25 (OCH_3), 55.21 (CH_2CHNH_2), 57.09 (CHCH_2Ph), 80.00, 80.64, 83.26, 83.71 (aromat. CH von p -Cymol), 97.37 (aromat. CCH_3), 102.90 [aromat. $\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$], 128.27, 129.87, 130.13, 137.45 (C_6H_5), 171.09 (CO_2Me), 174.34 (CH_2COO), 183.65 (CONH). — $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{ClIN}_2\text{O}_5\text{Ru}$ (564.0): ber. C 51.11, H 5.54, N 4.97; gef. C 50.60, H 5.43, N 4.86.

$(\eta^6\text{-}p\text{-Me}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}[\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{COO})\text{CONHCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{Me}]$ (12): Eine rotbraune Suspension von 92 mg (0.15 mmol) [p -Cymol] RuCl_2 und 90 mg (0.30 mmol) Aspartam in Methanol wird mit 0.60 mmol NaOMe-Lösung versetzt und der Ansatz nach 1.5stdg. Rühren zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in CH_2Cl_2 aufgenommen, entstandenes NaCl abzentrifugiert und die Verbindung durch Eintropfen in Pentan als blaßgelber Niederschlag ausgefällt. II wurde durch Eindiffundieren von Ether in eine methanolische Lösung in goldgelben Kristallbüscheln erhalten. Ausb. (Pulver) 86%, Schmp. (Kristalle) ca. 240 °C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3204 cm^{-1} m, 3060 s (NH); 1725 s ($\text{C}=\text{O}$, Ester); 1595–1567 vs, br (COO, koordin. + Amid, koordin.). — IR (PE): keine $\nu(\text{RuCl})$ -Bande. — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): δ = 1.22 [d, 3J = 7 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.24 [d, 3J = 7 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.91 (s, 3H, ArCH_3), 2.50 (m, 4 d, 2J = 18, $^3J_{(1)} = 3$, $^3J_{(2)} = 4$ Hz, 2H, CH_2CHNH_2), 2.68 [sept, 3J = 7 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.33 (m, 2 d, 2J = 13, 3J = 10 Hz, 1H, CHCH_2Ph), 3.45–3.50 (m, 2H, CHCH_2Ph und CH_2CHNH_2), 3.61 (s, 3H, OCH_3), 3.89 (d, br, 3J = ca. 4.5 Hz, 1H, C_6H_4), 4.67 (m, dd, $^3J_{(1)} = 4$ Hz, $^3J_{(2)} = 10$ Hz, 1H, CHCH_2Ph), 5.02–5.40 (3 d, 3J = 6 Hz, 3H, C_6H_4), 7.24–7.40 (m, 5H, C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3OD): δ = 17.93 (ArCH_3), 21.79, 23.30 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 31.67 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 37.81, (CHCH_2Ph),

38.73 (CH_2CHNH_2), 52.26 (OCH_3), 56.36 (CH_2CHNH_2), 68.58 (CHCH_2Ph), 79.04, 83.95, 84.01, 84.43 (aromat. CH von p -Cymol), 94.20 (aromat. CCH_3), 104.51 [aromat. $\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$], 127.34, 129.75, 131.10, 142.17 (C_6H_5), 175.27, 176.85, 180.54 (CO_2Me und CH_2COO und CONH). — $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5\text{Ru} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (545.6): ber. C 52.83, H 5.91, N 5.13; gef. C 52.41, H 5.81, N 5.09.

* Herrn Professor Dr. H.-D. Stachel zum 65. Geburtstag gewidmet.

- LXIV. Mitteilung: R. Krämer, K. Polborn, W. Beck, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198–200*, 415–420.
- Röntgenstrukturanalyse.
- ^[3a] W. Petri, J. Meder, M. Girnth-Weller, K. Bartel, V. Bejenke, G. Huttner, W. Beck, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 846. — ^[3b] W. S. Sheldrick, R. Exner, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *166*, 213; **1990**, *175*, 261; *J. Organomet. Chem.* **1990**, *386*, 375; *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *195*, 1. — ^[3c] H. Werner, T. Daniel, O. Nürnberg, W. Knaub, U. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 229.
- ^[4] R. Krämer, K. Polborn, H. Wanjek, I. Zahn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 767, und dort zitierte Literatur. — ^[4b] I. Zahn, K. Polborn, B. Wagner, W. Beck, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1065. — ^[4c] Y. Zhou, Dissertation, Universität München **1991**.
- W. S. Sheldrick, S. Heeb, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, 357.
- ^[6a] D. F. Dersnah, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *127*, C55. — ^[6b] D. Carmona, A. Mendoza, F. J. Lahoz, L. A. Oro, M. P. Lamata, E. San Jose, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *396*, C17. — ^[6c] W. S. Sheldrick, S. Heeb, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *168*, 93.
- S. A. Frith, J. L. Spencer, *Inorg. Synth.* **1985**, *23*, 15.
- D. A. Buckingham, L. G. Marzilli, A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2772.
- M. A. Bennett, T.-N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 74.
- Y. G. Kovalev, A. A. Iogansson, *Zh. Obshch. Khim.* **1985**, *55*, 1211.
- C. White, A. Yates, P. M. Maitlis, *Inorg. Synth.* **1992**, *29*, 228.
- D. A. Buckingham, P. J. Morris, A. M. Sargeson, A. Zanella, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1910.
- H. Brunner, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 151.
- Der vergleichbare 16-Elektronen-Komplex $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{acac})$ wurde kürzlich durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Diese koordinativ ungesättigte Verbindung lagert sehr schnell Zweielektronen-Liganden an: U. Kölle, J. Kossakowski, G. Raabe, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 839; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 773.
- W. Beck, R. Krämer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1467.
- Die Konfiguration des chiralen Metallatoms wurde nach Literaturempfehlung bezeichnet: H. Brunner, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 897; K. Stanley, M. C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6598; C. Lecomte, Y. Dusausoy, J. Protas, J. Tirouflet, A. Dormond, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *73*, 67.
- R. Krämer, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2429.
- K. Isobe, P. M. Bailey, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 2003.
- M.-Th. Youinou, R. Ziesel, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, 197.
- E. Schuhmann, Dissertation, Universität München, **1992**.
- R. Krämer, Dissertation, Universität München, **1991**.
- H. C. Freeman, *Adv. Protein Chem.* **1967**, *22*, 257.
- S. H. Laurie in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Bd. 2 (Eds.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon Press, Oxford, **1987**, S. 739.
- MolEN, an interactive structure solution procedure, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, **1990**.
- R. W. Hay, M. P. Pujari, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *123*, 47; **1986**, *123*, 175; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1083.
- M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**, S. 77; H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1983**, S. 149.
- Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57338, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[105/93]