

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**)

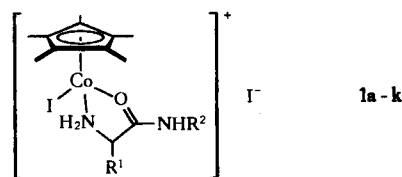
have been obtained. Glycinenitrile is η^1 -bonded in $(\eta^6\text{-p-cymene})(\text{Cl})_2\text{Ru}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN})$ (**3**) and $\text{Cp}^*(\text{Cl})_2\text{Rh}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN})$ (**4**). Double deprotonated triglycine methyl ester is a *N,N',N''*-tridentate ligand 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 $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Os}(\text{PR}_3)_2$ ^[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.



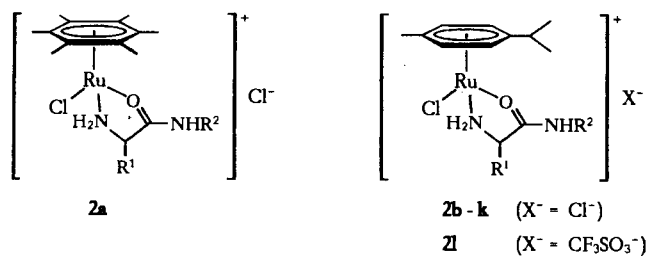
Verb.	eingesetztes Aminosäureamid bzw. eingesetzter Peptidester	R ¹	R ²
1a	Glycinamid	H	H
1b	L-Leucinamid	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H
1c	Glycylglycinmethylester	H	CH ₂ CO ₂ Me
1d	Glycylglycinethylester	H	CH ₂ CO ₂ Et
1e	Glycylglycinbenzylester	H	CH ₂ CO ₂ Bzl
1f	Glycyl-L-alaninmethylester	H	CH(CH ₃)CO ₂ Me
1g	Glycyl-L-phenylalaninmethylester	H	CH(CH ₂ Ph)CO ₂ Me
1h	Glycyl-L-leucinmethylester	H	CH[CH ₂ CH(CH ₃) ₂]CO ₂ Me
1i	L-Alanilglycinmethylester	CH ₃	CH ₂ CO ₂ Me
1j	Glycylglycylglycinmethylester	H	CH ₂ CONHCH ₂ CO ₂ Me
1k	Glycyl-L-alanilglycinbenzylester	H	CH(CH ₃)CONHCH ₂ CO ₂ 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 $^1\text{H-NMR}$ -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 $^1\text{H-}$ als auch in den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren zu einem doppelten Signalsatz führen. Durch Auswertung der Integrale geeigneter Signale im $^1\text{H-NMR}$ -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.



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 $(\text{OC})_3\text{M}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Et})$ ($\text{M} = \text{Cr, W}$)^[10]. In den $^1\text{H-}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ -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 $^1\text{H-NMR}$ -Signale oder aus den gemittelten relativen $^{13}\text{C-NMR}$ -Intensitäten ergibt (Tab. 1). Die Verbindungen zeigen bei Raumtemperatur scharfe $^1\text{H-NMR}$ -Signalsätze; die Racemisierung bzw. Epimerisierung am Metallzentrum ist also langsam auf der NMR-Zeitskala^[6a]. Im $^1\text{H-NMR}$ -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 $^1\text{H-}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ -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 $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Rh, Ir}$)^[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 $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHR})]$

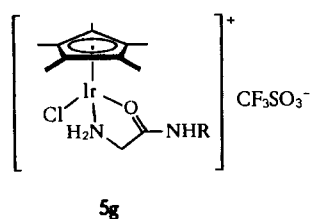
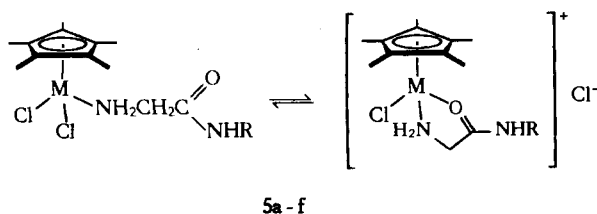
Tab. 1. Diastereoisomerenverhältnisse im $^1\text{H-}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (in CD_3OD) von **1, 2** und **6**

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)

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	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$

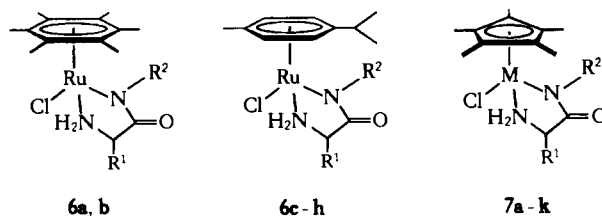
Wie bei **1** ist im Festkörper-IR-Spektrum die Verschiebung der Amid-I-Bande gegenüber den freien Liganden zu kleineren Wellenzahlen (intensive Absorption bei ca. 1655

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 ^{13}C -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 CD_3OD 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- CH_2 -Protonen von **5a** und **5f** in CD_3OD 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 CH_2 -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	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$
5d	Rh	Glycylglycinethylester	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$
5e	Ir	Glycylglycinethylester	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$
5f	Rh	Glycylglycylglycinmethylester	$\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$
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, b	Glycylglycinmethylester	H	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$
6b	Glycylglycinethylester	H	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$
6c	Glycinamid	H	H
6d	Glycylglycinmethylester	H	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$
6e	Glycylglycinethylester	H	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$
6f	Glycyl-L-alaninmethylester	H	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{Me}$
6g	L-Alanylglycinmethylester	CH_3	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$
6h	Glycylglycylglycinmethylester	H	$\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$

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	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$
7d	Rh	Glycylglycinethylester	H	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$
7e	Rh	Glycylglycinbenzylester	H	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Bzl}$
7f	Ir	Glycylglycinmethylester	H	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$
7g	Ir	Glycylglycinethylester	H	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$
7h	Rh	L-Alanylglycinmethylester	CH_3	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$
7i	Rh	L-Serylglycinmethylester	CH_2OH	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$
7j	Rh	Glycylglycylglycinmethylester	H	$\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$
7k	Rh	Glycylglycylglycinethylester	H	$\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$

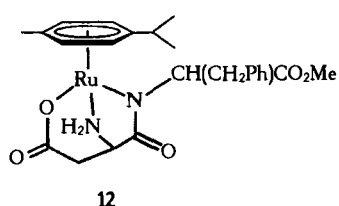
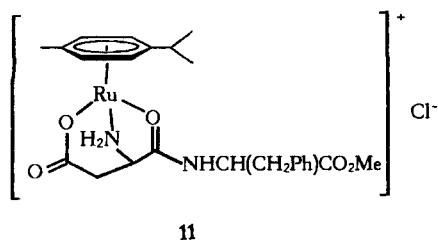
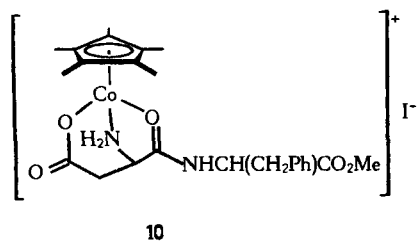
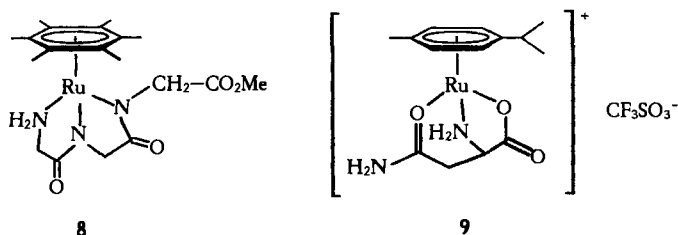
In den Feststoff-IR-Spektren von **6** und **7** erscheint eine intensive Bande für die *N*-koordinierte Amidgruppe bei ca. 1585 cm^{-1} . Obwohl die Komplexe mit chiralen Peptidesterliganden als Gemische von zwei Diastereoisomeren vorliegen, ist in CD_3OD bei Raumtemperatur nur ein gemittelter ^1H -NMR-Signalsatz 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 η^3 - 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 Methyl-Wasserstoffatome 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], $[Cp^*Ir(D,L-NH_2CHR_2CO_2Me)_2]$ (R = 3-thienyl)^[20], $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(L-AlaOMe)_2Cl_2]$ (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 -

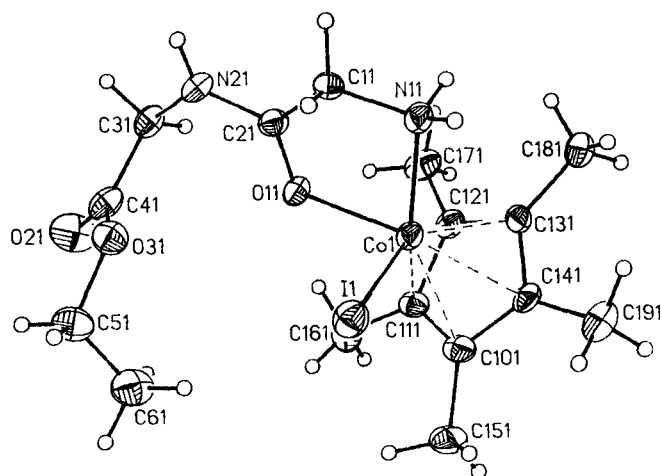


Abb. 1. Struktur des R_{Co} -Enantiomeren von **1d** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel $[\circ]$: Co1–I1 261.5(2), Co1–N11 198.7(12), Co1–O11 198.2(8), C21–O11 128.2(18), C21–N21 133.6(17); I1–Co1–N11 92.1(3), 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)

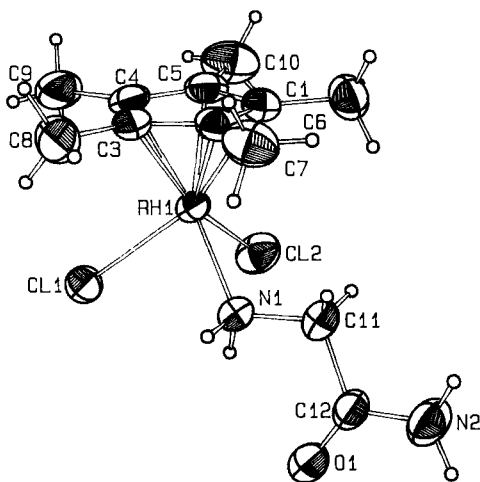


Abb. 2. Struktur von **5a** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Rh1—Cl1 242.23(9), Rh1—Cl2 243.7(1), Rh1—N1 212.4(3), C12—O1 120.8(5), C12—N2 132.3(5); Cl1—Rh1—Cl2 89.34(3), Cl1—Rh1—N1 83.87(8), Cl2—Rh1—N1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

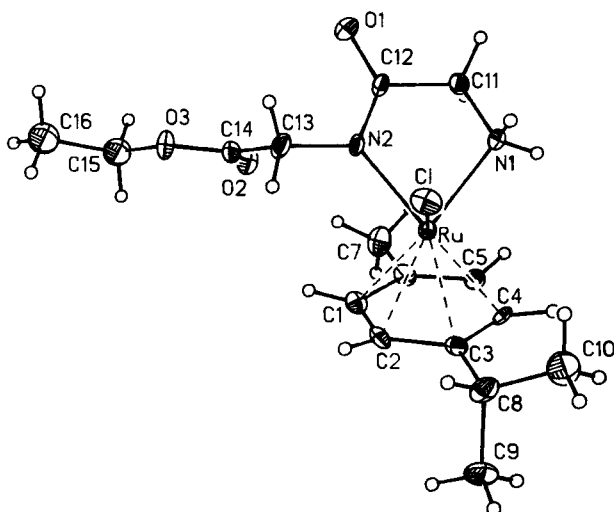


Abb. 3. Struktur des S_{Ru} -Enantiomeren von **6e** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Ru—Cl 240.3(3), Ru—N1 212.4(10), Ru—N2 208.1(7), C12—N2 129.2(17), C12—O1 126.8(13); Cl—Ru—N1 85.4(29), Cl—Ru—N2 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-Bindungslängen gefunden wie beim vergleichbaren Triglycinkomplex $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(Cl)(N-H_2CH_2C(O)NCH_2C(O)NHCH_2CO_2H)]^{[5]}$, 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°.

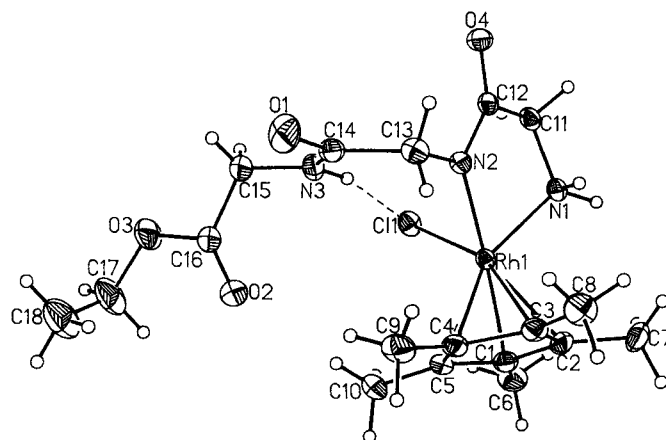


Abb. 4. Struktur des R_{Rh} -Enantiomeren von **7k** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Rh1—Cl1 245.0(1), Rh1—N1 211.2(3), Rh1—N2 210.5(2), C12—N2 133.4(5), C12—O4 124.6(4), C14—N3 131.8(4), C14—O1 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 wasserfreiem, 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
$\rho_{\text{var.}}$ [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	4505	1825	1334	3475
[I > 2 σ (I)]				
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	0.90/-1.40	0.37/-0.75	0.61/-0.87	0.44/-0.38
[e · 10 ⁻⁶ pm ⁻³]				

* 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 eingengt. 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, 15H, C₅(CH₃)₅], 2.52 (d, ²J = 17 Hz, 1H, H₂NCH₂CO), 3.44 (d, ²J = 17 Hz, 1H, 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). - ¹H-NMR (270 MHz, CD₃OD): δ = 0.80-1.10 [m, 6H, CH(CH₃)₂], 1.25-2.00 [m, br, 3H, CH₂CH(CH₃)₂], 1.68 [s, 15H, C₅(CH₃)₅], 2.70 und 3.83 [m, 1H, H₂NCH₂CO], 5.40 [s, CH₂Cl], ...

[Cp*CoI(H₂NCH₂CONHCH₂CO₂Me)]I (Ic): Ausb. 85%, Schmp. 184-185 °C. - IR (KBr): ν̄ = 3202 cm⁻¹ m, 3092 m (NH); 1743 m (C=O, Ester); 1622 s (Amid I); 1589 m (Amid II). - ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD): δ = 1.66 [s, 15H, C₅(CH₃)₅], 2.62 (d, ³J = 17 Hz, 1H, H₂NCH₂CO), 3.46 (d, ²J = 17 Hz, 1H, H₂NCH₂CO), 3.80 (s, 3H, OCH₃), 4.00 (d, ²J = 18 Hz, 1H, NHCH₂CO₂Me), 4.18 (d, ²J = 18 Hz, 1H, NHCH₂CO₂Me), ...

[Cp*CoI(H₂NCH₂CONHCH₂CO₂Et)]I (Id): Durch Übersichten der methanolischen Lösung mit Diethylether konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle in Form langer grüner Nadeln erhalten werden. Ausb. 79%, Schmp. 160-163 °C. - IR (KBr): ν̄ = 3202 cm⁻¹ m, 3165 w, 3092 m (NH); 1764 w, 1738 m (C=O, Ester); 1620 s (Amid I); 1588 (Amid II). - ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD): δ = 1.32 (t, ³J = 7 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.67 [s, 15H, C₅(CH₃)₅], 2.62 (d, ³J = 17 Hz, 1H, H₂NCH₂CO), 3.49 (d, ²J = 17 Hz, 1H, H₂NCH₂CO), 4.00 (d, ²J = 18 Hz, 1H, NHCH₂CO₂Et), 4.16 (d, ²J = 18 Hz, 1H, NHCH₂CO₂Et), 4.26 (q, ³J = 7 Hz, 2H, CH₂CH₃), ...

[Cp*CoI(H₂NCH₂CONHCH₂CO₂Bzl)]I (Ie): Edukt: Glycylglycin-benzylester-p-toluolsulfonsäuresalz. Ausb. 62%, Schmp. 134-136 °C (Zers.). - IR (KBr): ν̄ = 3297 cm⁻¹ w, 3209 m, 3092 m (NH); 1746 m (C=O, Ester); 1621 s (Amid I); 1590 (Amid II). - ¹H-NMR (270 MHz, CD₃OD): δ = 1.60 [s, 15H, C₅(CH₃)₅], 2.61 (d, ³J = 17 Hz, 1H, H₂NCH₂CO), 3.47 (d, ²J = 17 Hz, 1H, H₂NCH₂CO), 4.03 (d, ²J = 18 Hz, 1H, NHCH₂CO₂Bzl), 4.21 (d, ²J = 18 Hz, 1H, NHCH₂CO₂Bzl), 5.21 (d, ²J = 12 Hz, 1H, CH₂Ph), 5.28 (d, ²J = 12 Hz, 1H, CH₂Ph), 7.24-7.46 (m, 5H, C₆H₅), ...

[Cp*CoI(H₂NCH₂CONHCH(CH₃)CO₂Me)]I (If): Ausb. 75%, Schmp. 132-135 °C. - IR (KBr): ν̄ = 3202 cm⁻¹ m, 3092 m (NH); 1744 m (C=O, Ester); 1616 s (Amid I); 1585 m, br (Amid II). - ¹H-NMR (270 MHz, CD₃OD): δ = 1.38 und 1.44 (d, ³J = 7 Hz, 3H, CHCH₃), 1.67 und 1.69 [s, 15H, C₅(CH₃)₅], 2.56 und 2.59 (d, ²J = 17 Hz, 1H, H₂NCH₂CO), 3.48 und 3.50 (d, ²J = 17 Hz, 1H, H₂NCH₂CO), 3.73 und 3.84 (s, 3H, OCH₃), 4.46 und 4.52 (q, ³J = 7 Hz, 1H, CHCH₃), ...

[Cp*CoI(H₂NCH₂CONHCH(CH₂C₆H₅)CO₂Me)]I (Ig): Ausb. 60%, Schmp. 134-137 °C. - IR (KBr): ν̄ = 3297 cm⁻¹ m, 3194 s, 3085 s (NH); 1745 s (C=O, Ester); 1622 s (Amid I); 1585 m, br (Amid II). - ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD): δ = 1.58 und 1.68 [s, 15H, C₅(CH₃)₅], 2.52 und 2.53 (d, ²J = 17 Hz, 1H, H₂NCH₂CO), 2.98 und 3.06 (dd, ²J = 15, ³J = 5 Hz, 1H, CHCH₂Ph), 3.15 und 3.25 (dd, ²J = 15, ³J = 5 Hz, 1H, CHCH₂Ph), 3.45 und 3.59 (d, ²J = 17 Hz, 1H, H₂NCH₂CO), 3.74 und 3.76 (s, 3H, OCH₃), 4.74 und 4.75 (t, ³J = 5 Hz, 1H, CHCH₂), 7.11-7.39 (m, 5H, C₆H₅), ...

[Cp*CoI(H₂NCH₂CONHCH(CH₂CH(CH₃)₂)CO₂Me)]I (Ih): Ausb. 54%, Schmp. 120-124 °C. - IR (KBr): ν̄ = 3202 cm⁻¹ m, 3085 m (NH); 1744 m (C=O, Ester); 1615 s (Amid I); 1580 m, sh (Amid II). - ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD): δ = 0.90 und 0.99 [m, br, 6H, CH(CH₃)₂], 1.43-1.65 [m, 3H, CH₂CH(CH₃)₂], 1.68 und 1.70 [s, 15H, C₅(CH₃)₅], 2.56 und 2.60 (d, ²J = 16 Hz, 1H, H₂NCH₂CO), 3.52 und 3.56 (d, ²J = 16 Hz, 1H, H₂NCH₂CO), 3.73 und 3.83 (s, 3H, OCH₃), 4.50 (m, 1H, NHCHCO₂Me), ...

(100.5 MHz, CD₃OD): δ = 10.92 und 11.06 [C₅(CH₃)₅], 21.78 und 22.08 [CH(CH₃)₂], 23.15 [CH(CH₃)₂], 25.62 und 25.76 [CH(CH₃)₂], 40.82 [CH₂CH(CH₃)₂], 48.61 (H₂NCH₂CO), 53.28 und 53.38 (OCH₃), 53.69 und 53.90 (NHCHCO₂Me), 92.89 [C₅(CH₃)₅], 173.10 und 174.45 (CO₂Me), 180.87 und 181.07 (CONH). - C₁₉H₃₅CoI₂N₂O₃ · H₂O (668.3): ber. C 34.15, H 4.98, N 4.19; gef. C 33.51, H 5.12, N 4.57.

[Cp*CoI(H₂NCH(CH₃)CONHCH₂CO₂Me)]I (Ii): Ausb. 65%, Schmp. 170-172 °C. - IR (KBr): ν̄ = 3202 cm⁻¹ m, 3085 m (NH); 1747 m (C=O, Ester); 1614 s (Amid I); 1588 m (Amid II). - ¹H-NMR (270 MHz, CD₃OD): δ = 1.21 und 1.50 (d, ³J = 7 Hz, 3H, CHCH₃), 1.660 und 1.663 [s, 15H, C₅(CH₃)₅], 2.85 (q, ³J = 7 Hz, 1H, CHCH₃), 3.81 und 3.82 (s, 3H, OCH₃), 3.96 und 3.99 (d, ²J = 17 Hz, 1H, NHCH₂CO₂Me), 4.18 (d, ²J = 17 Hz, 1H, NHCH₂CO₂Me), ...

[Cp*CoI(H₂NCH₂CONHCH₂CONHCH₂CO₂Me)]I (Ij): Ausb. 67%, Schmp. 139-140 °C. - IR (KBr): ν̄ = 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). - ¹H-NMR (270 MHz, CD₃OD): δ = 1.68 [s, 15H, C₅(CH₃)₅], 2.61 (d, ³J = 17 Hz, 1H, H₂NCH₂CO), 3.54 (d, ²J = 17 Hz, 1H, H₂NCH₂CO), 3.75 (s, 3H, OCH₃), 3.90 (d, ²J = 17 Hz, 1H, NHCH₂CONH), 4.04 (s, 2H, NHCH₂CO₂Me), 4.21 (d, ²J = 17 Hz, 1H, NHCH₂CONH), ...

[Cp*CoI(H₂NCH₂CONHCH(CH₃)CONHCH₂CO₂Bzl)]I (Ik): Ausb. 78%, Schmp. 113-115 °C (Zers.). - IR (KBr): ν̄ = 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). - ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD): δ = 1.33 und 1.42 (d, ³J = 7 Hz, 3H, CHCH₃), 1.64 und 1.68 [s, 15H, C₅(CH₃)₅], 2.58 und 2.59 (d, ²J = 17 Hz, 1H, H₂NCH₂CO), 3.54 und 3.56 (d, ²J = 17 Hz, 1H, H₂NCH₂CO), 4.08 (d, ²J = 18 Hz, 1H, NHCH₂CO₂Bzl), 4.15 (d, ²J = 18 Hz, 1H, NHCH₂CO₂Bzl), 4.43 und 4.58 (q, ³J = 7 Hz, 1H, CHCH₃), 5.16-5.23 (m, 2H, OCH₂C₆H₅), 7.31-7.40 (m, 5H, C₆H₅), ...

Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Verbindungen 2a-k: Eine Suspension von [(η⁶-p-Cymol)RuCl₂]₂ oder [(η⁶-C₆Me₆)RuCl₂]₂ (Ansatzgröße: 0.15 bis 0.50 mmol) und 2 Äquivalenten Aminosäureamid- bzw. Peptidester-hydrochlorid 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 gelborange-farbene Lösung über, die (nach eventuellem Abzentrifugieren ungelöster Bestandteile) i. Vak. eingengt 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.

[(η⁶-C₆Me₆)RuCl(NH₂CH₂CONH₂)]Cl (2a): Umkristallisation aus Methanol/Ether oder CH₂Cl₂ (+ wenig Ethanol)/Pentan bzw. CHCl₃ (+ wenig Ethanol)/Pentan liefert gelbe bis orangebraune Kristalle, die an der Luft trüb werden. Ausb. (Pulver) 91%, Schmp. (Kristalle) 240 °C (Zers.). - IR (KBr): ν̄ = 3290 cm⁻¹ s, sh, 3239 s, sh, 3178 s, sh, 3101 s, br (NH); 1657 s (Amid I);

$[(\eta^6\text{-}p\text{-Me}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}(\text{CH}_3)\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Bzl})\text{Cl}]$ (**2k**): Zur Vermeidung einer Umesterung wurde NOct_3 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, diastereotopische 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.

$[(\eta^6\text{-}p\text{-Me}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Et})\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**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. eingengt. 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 Zerhacken 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). – $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{ClF}_3\text{N}_3\text{O}_5\text{RuS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (598.0); ber. C 34.15, H 4.72, N 4.68; gef. C 33.74, H 4.43, N 4.74.

$[(\eta^6\text{-}p\text{-Me}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CN})]$ (**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) Triätylamin versetzt, wobei sich die Farbe aufhellt. Nach ca. 1stdg. 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 \equiv 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 (t, 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), 5.54 (d, 3J = 6 Hz, 2H, C_6H_4), 5.62 (d, 3J = 6 Hz, 2H, C_6H_5). – $^{13}\text{C-NMR}$ (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.

$\text{Cp}^*\text{RhCl}_2(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CN})$ (**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) Triätylamin 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), 1.67 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 3.79 (s, br, 2H, CH_2). – $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Rh}$ (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 $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]_2$ (M = Rh, Ir; Ansatzgröße: 0.1–0.2 mmol), 2 Äquivalenten Glycin-

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

$\text{Cp}^*\text{RhCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)$ (**5a**): Statt mit NaOMe konnte **5a** auch mit Triätylamin 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). – $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{ORh} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (401.1); ber. C 35.93, H 5.78, N 6.98; gef. C 36.04, H 5.71, N 7.10.

$\text{Cp}^*\text{IrCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)$ (**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). – $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{IrN}_2\text{O}$ (472.4); ber. C 30.51, H 4.48, N 5.93; gef. C 30.03, H 4.61, N 5.98.

$\text{Cp}^*\text{RhCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Me})$ (**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). – $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{Rh} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (464.2); ber. C 38.81, H 5.65, N 6.03; gef. C 38.57, H 5.90, N 6.16.

$\text{Cp}^*\text{RhCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Et})$ (**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). – $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{Rh}$ (469.2); ber. C 40.96, H 5.80, N 5.97; gef. C 40.30, H 5.84, N 6.13.

$\text{Cp}^*\text{IrCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Et})$ (**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). – $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{IrN}_2\text{O}_3$ (558.5); ber. C 34.41, H 4.87, N 5.02; gef. C 34.42, H 4.76, N 5.06.

$\text{Cp}^*\text{RhCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Me})$ (**5f**): Eindiffundieren von Ether in eine Methanol-Lösung lieferte rote Kristallbüschel, die laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit wenig der η^1 - $\text{N,N}'$ -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). – $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Rh}$ (512.2); ber. C 39.86, H 5.51, N 8.20; gef. C 40.01, H 5.54, N 7.94.

$[\text{Cp}^*\text{IrCl}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**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. eingengt. Aus einer CH_2Cl_2 -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 CH_2Cl_2 und praktisch unlöslich in Pentan und Hexan. Ausb. (Pulver) 66%, Schmp. (Kristalle) 193 °C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3358 \text{ cm}^{-1}$ s, 3334 s, 3243 s, 3201 s, 3153 s (NH); 1667 vs (Amid I, koord.); 1586 s (Amid II). — IR (PE): $\tilde{\nu} = 285 \text{ cm}^{-1}$ m, 249 w (IrCl). — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.70$ [s, 15H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$], 3.75 (s, 2H, CH_2). — $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{ClF}_3\text{IrN}_2\text{O}_4\text{S}$ (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 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$ oder $[(\eta^6\text{-p-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$ (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 CH_2Cl_2 -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.

$(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Me})$ (**6a**): Umkristallisation durch Eindiffundieren von Ether in eine Methanol-Lösung. Ausb. (Pulver) 91%, Schmp. (Kristalle) 226 °C (Zers.). — IR (Pulver, KBr): $\tilde{\nu} = 3283 \text{ cm}^{-1}$ m, 3230 m, 3143 m (NH); 1744 s (C=O, Ester); 1588 vs (Amid, koord.). — IR (Pulver, PE): $\tilde{\nu} = 256 \text{ cm}^{-1}$ m, br (RuCl). — IR (Kristalle, Nujol): $\tilde{\nu} = 3240 \text{ cm}^{-1}$ s, sh, 3219 s, 3178 m, 3138 m (NH); 1745 s (C=O, Ester); 1605 s [Festkörperaufspaltung oder $\delta(\text{NH})$]; 1570 vs (Amid, koord.). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): $\delta = 2.11$ [s, 18H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$], 3.13 (s, br, 2H, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 3.70 (s, 3H, OCH₃), 3.97 (s, br, 2H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.78$ [$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$], 49.34 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 51.49 (OCH₃), 52.34 ($\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 91.28 [$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$], 173.10 (CO_2Me), 175.76 ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}$). — $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{Ru} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (452.9): ber. C 45.08, H 6.23, N 6.18; gef. C 44.72, H 6.25, N 5.93.

$(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Et})$ (**6b**): Zur Vermeidung einer Umesterung wurde in Ethanol mit Natriummethanolat als Base gearbeitet. Ausb. 71%, Schmp. ca. 90 °C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3283 \text{ cm}^{-1}$ m, 3236 m, 3143 m (NH); 1741 s (C=O, Ester); 1589 vs (Amid, koord.). — IR (PE): $\tilde{\nu} = 261 \text{ cm}^{-1}$ w, br (RuCl). — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.28$ (t, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 3H, CH_2CH_3), 2.11 [s, 18H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$], 3.13 (s, br, 2H, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 3.95 (s, br, 2H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 4.17 (q, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 2H, CH_2CH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (68 MHz, CD_3OD): $\delta = 14.63$ (CH_2CH_3), 15.96 [$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$], 49.67 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 53.50 ($\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$), 61.78 (CH_2CH_3), 92.98 [$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$], 173.92 (CO_2Et), 178.96 ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}$). — $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{Ru} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (476.0): ber. C 45.42, H 6.56, N 5.89; gef. C 45.75, H 6.56, N 6.15.

$(\eta^6\text{-p-Me}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH})$ (**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): $\tilde{\nu} = 3253 \text{ cm}^{-1}$ m, br, 3106 m, br (NH); 1580 vs (Amid, koord.). — IR (PE): $\tilde{\nu} = 292 \text{ cm}^{-1}$ w, 281 w, 249 w (RuCl). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.26$ [d, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.33 [d, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2.10 (s, 3H, ArCH₃), 2.71 (d, $^3J = 17 \text{ Hz}$, 1H, CH₂), 2.73 [sept, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.09 (d, $^3J = 17 \text{ Hz}$, 1H, CH₂), 5.62–6.44 (4 d, $^2J = 6 \text{ Hz}$, 4H, C₆H₄). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3OD): $\delta = 18.56$ (ArCH₃), 22.77, 23.24 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 32.36 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 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). — $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{Ru} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (352.8): ber. C 40.85, H 5.71, N 7.94; gef. C 40.65, H 6.03, N 8.02.

$(\eta^6\text{-p-Me}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Me})$ (**6d**): Ausb. 95%, Schmp. 160 °C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3241 \text{ cm}^{-1}$ m, 3127 m, 3074 w, 3037 w (NH); 1743 s (C=O, Ester); 1589 vs (Amid, koord.). — IR (PE): $\tilde{\nu} = 280 \text{ cm}^{-1}$ m (RuCl). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.25$ [d, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2.20 (s, 3H, ArCH₃), 2.90 [sept, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.12 (s, br, 2H, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 3.24 (s, br, 1H, NH₂), 3.77 (s, 3H, OCH₃), 4.05 (d, $^2J = 16 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 4.50 (d, $^2J = 16 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 5.32–5.44 (m, 4H, C₆H₄), 6.50 (s, br, 1H, NH₂). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.52$ (ArCH₃), 22.35, 22.56 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 30.71 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 48.73

($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 51.72 (OCH₃), 53.88 ($\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 80.74, 81.25, 82.11, 82.21 (aromat. CH), 95.76 (aromat. CCH₃), 103.90 [aromat. CCH(CH₃)₂], 173.44 (CO_2Me), 176.45 ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}$). — $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{Ru}$ (415.9): ber. C 43.32, H 5.57, N 6.74; gef. C 43.07, H 5.75, N 6.69.

$(\eta^6\text{-p-Me}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Et})$ (**6e**): Zur Vermeidung einer Umesterung wurde die Reaktion in Ethanol mit Natriummethanolat als Base durchgeführt. Ausb. 91%, Schmp. 189 °C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3276 \text{ cm}^{-1}$ m, 3145 m, 3123 m, br (NH); 1740 s (C=O, Ester); 1624 m [$\delta(\text{NH})?$]; 1591 vs (Amid, koord.). — IR (PE): $\tilde{\nu} = 294 \text{ cm}^{-1}$ m, 265 m (RuCl). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD + wenig CDCl_3): $\delta = 1.29$ [d, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.33 (t, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 3H, OCH₂CH₃), 2.21 (s, 3H, ArCH₃), 2.87 [sept, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.20 (s, 2H, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 4.04 (br, 1H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$), 4.24 (q, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 2H, OCH₂CH₃), 4.46 (br, 1H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$), 5.37–5.47 (m, 4H, C₆H₄). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3OD + wenig CDCl_3): $\delta = 14.50$ (OCH₂CH₃), 18.50 (ArCH₃), 22.64 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 31.66 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], ca. 49 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$, verdeckt), 54.50 ($\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$), 61.59 (OCH₂CH₃), 81.91–82.78 (m, aromat. CH), 96.97 (aromat. CCH₃), 104.89 [aromat. CCH(CH₃)₂], 173.70 (CO_2Et), 178.06 ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}$). — $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{Ru} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (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 CH_2Cl_2 -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 ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 (ca. 63:37).

$(\eta^6\text{-p-Me}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{Me})$ (**6f**): Ausb. 91%, Schmp. ca. 160 °C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3283 \text{ cm}^{-1}$ m, 3232 m, 3131 m, 3076 m (NH); 1730 s (C=O, Ester); 1580 vs (Amid, koord.). — IR (PE): $\tilde{\nu} = 262 \text{ cm}^{-1}$ m (RuCl). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD , 25 °C): $\delta = 1.28$ [d, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.29 [d, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.47 [br, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{Me}$], 2.21 (s, 3H, ArCH₃), 2.88 [sept, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.12 (s, br, 2H, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 3.72 (s, 3H, OCH₃), 4.29 [br, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{Me}$], 5.40–5.52 (m, 4H, C₆H₄). — $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD , –60 °C): $\delta = 1.22$ –1.28 [m, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.38 und 1.52 [d, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{Me}$], 2.20 (s, 3H, ArCH₃), 2.87 [sept, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.06 und 3.24 (m, $^2J = 16 \text{ Hz}$, 2H, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 3.68 und 3.73 (s, 3H, OCH₃), 4.31 und 4.61 [q, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{Me}$], 5.34–5.61 (m, 4H, C₆H₄). — $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{Ru} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (438.9): ber. C 43.78, H 5.97, N 6.38; gef. C 43.71, H 5.61, N 6.35.

$(\eta^6\text{-p-Me}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}(\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Me})$ (**6g**): Ausb. 92%, Schmp. 164 °C (Zers.). — IR (Nujol, Kristallform A): $\tilde{\nu} = 3308 \text{ cm}^{-1}$ m, 3285 m, 3205 m, 3094 s (NH); 1749 s (C=O, Ester); 1588 vs (Amid, koord.). — IR (KBr, Kristallform B): $\tilde{\nu} = 3267 \text{ cm}^{-1}$ m, 3225 m, 3128 m, br (NH); 1742 s, sh, 1722 (C=O, Ester); 1583 vs (Amid, koord.). — IR (PE): $\tilde{\nu} = 260 \text{ cm}^{-1}$ m (RuCl). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD , –50 °C): $\delta = 1.19$ –1.28 [m, 9H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)$], 2.18 und 2.20 (s, 3H, ArCH₃), 2.85 [sept, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.23 [q, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 1H, $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)$], 3.74 und 3.75 (s, 3H, OCH₃), 3.99 und 4.09 (d, $^2J = 18 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 4.34 und 4.42 (d, $^2J = 18 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 5.41–5.51 (m, 4H, C₆H₄). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 18.58$ (ArCH₃), 21.51 [$\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)$], 22.32, 22.52 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 30.81 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 51.76 (OCH₃), 54.38 und 54.90 [$\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)$ und $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$], 80.27, 81.11, 82.37, 82.84 (aromat. CH), 94.93 (aromat. CCH₃), 104.77 [aromat. CCH(CH₃)₂], 173.74 (CO_2Me), 176.14 [$\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}$]. — $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{Ru} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (447.9): ber. C 42.90, H 6.08, N 6.25; gef. C 42.96, H 5.87, N 6.31.

$(\eta^6\text{-p-Me}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{Me})$ (**6h**): Kann aus CH_2Cl_2 /Pentan oder Methanol/Ether umkristallisiert werden. Ausb. (Pulver) 94%, Schmp. (Kristalle) 203–206 °C (Zers.). — IR (KBr, Kristalle): $\tilde{\nu} = 3333 \text{ cm}^{-1}$ 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): $\tilde{\nu} = 286 \text{ cm}^{-1}$ w, 253 m (RuCl). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 + CD_3OD): $\delta = 1.27$ [d, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2.21 (s, 3H, ArCH₃), 2.83 [sept, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.15 (m, $^2J = 16 \text{ Hz}$, 2H, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 3.76 (s, 3H, OCH₃), 3.94 (m, $^2J = 16 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 4.11 (d, $^2J = 17 \text{ Hz}$, 1H, NCH_2CONH), 4.78 (d, $^2J = 16 \text{ Hz}$, 1H, NCH_2CONH), 5.36–5.58 (m, 4H, C₆H₄). — $^{13}\text{C-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 + CD_3OD , –30 °C): $\delta = 18.63$ (ArCH₃), 22.00, 23.10 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 31.13 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 40.94 ($\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 46.76 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}$), 52.54 (OCH₃), 54.74 (NCH_2CONH), 80.83, 81.95, 82.10, 82.47 (aromat. CH), 98.46 (aromat. CCH₃), 101.76 [aromat. CCH(CH₃)₂], 170.71 (CO_2Me), 174.45 (NCH_2CONH), 180.36 ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}$). — $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{ClN}_4\text{O}_4\text{Ru} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (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 $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]_2$ (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). — $C_{12}H_{20}ClN_2ORh \cdot H_2O$ (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, 2H, H_2NCH_2CO), 3.71 (s, 3H, OCH_3), 4.07 (s, 2H, CH_2CO_2Me). — $C_{15}H_{26}ClN_2O_4Rh \cdot H_2O$ (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, $^3J = 7\text{ Hz}$, 3H, CH_2CH_3), 1.67 [s, 15H, $C_5(CH_3)_5$], 3.25 (s, 2H, H_2NCH_2CO), 4.06 (s, 2H, CH_2CO_2Et), 4.18 (q, $^3J = 7\text{ Hz}$, 2H, CH_2CH_3). — $C_{16}H_{28}ClN_2O_4Rh \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (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, 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 [$C_5(CH_3)_5$], 173.10 (CO_2Me), 182.22 (NH_2CH_2CO). — $C_{15}H_{26}ClIrN_2O_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (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, $^3J = 7\text{ Hz}$, 3H, CH_2CH_3), 1.63 [s, 15H, $C_5(CH_3)_5$], 3.42 (s, 2H, H_2NCH_2CO), 4.13 (s, 2H, CH_2CO_2Et), 4.20 (q, $^3J = 7\text{ Hz}$, 2H, CH_2CH_3). — $C_{16}H_{26}ClIrN_2O_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (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, $^3J = 7\text{ Hz}$, 3H, $CHCH_3$), 1.69 [s, 15H, $C_5(CH_3)_5$], 3.35 (q, br, $^3J = 7\text{ Hz}$, 1H, $CHCH_3$), 3.71 (s, 3H, OCH_3), 3.98 (d, $^2J = 17\text{ Hz}$, 1H, CH_2), 4.10 (d, $^2J = 17\text{ Hz}$, 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.

$Cp^*RhCl[NH_2CH(CH_2OH)CONCH_2CO_2Me]$ (7i): Der eingeeengte Reaktionsansatz wird in 10 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, zentrifugiert und die überstehende Lösung zur Trockne eingedunstet. 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, $^2J = 11\text{ Hz}$, 2H, CH_2OH), 3.71 (s, 3H, OCH_3), 3.97 (d, $^2J = 17\text{ Hz}$, 1H, CH_2CO_2Me), 4.13 (d, $^2J = 17\text{ Hz}$, 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, unkoordin.); 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, 2H, H_2NCH_2CO), 3.71 (s, 3H, OCH_3), 3.87 (s, 2H, CH_2CO_2Me), 4.23 (s, 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 ($CH_2CONCH_2CONHCH_2CO_2Me$), 52.45 (OCH_3), 95.37 [d, $^1J_{CRh} = 8\text{ Hz}$, $C_5(CH_3)_5$], 171.38 (CO_2Me), 175.70 (NCH_2CONH), 182.24 (NH_2CH_2CO). — $C_{17}H_{27}ClN_2O_4Rh$ (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 eingeeengt, 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, unkoordin.); 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, $^3J = 7\text{ Hz}$, 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, $^3J = 7\text{ Hz}$, 2H, CH_2CH_3), 4.24 (s, 2H, NCH_2CONH). — $C_{18}H_{29}ClN_2O_4Rh$ (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) [$(\eta^6-C_6Me_6)RuCl_2$] $_2$ und 72 mg (0.30 mmol) Triglycin-methylester-hydrochlorid in 10 ml Methanol wird langsam mit 0.90 mmol Natriummethanolatlösung 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 abzentrifugiert. 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°C (Zers.). — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3264\text{ cm}^{-1}$ w, 3230 m, 3049 m, br (NH_2); 1724 s (C=O, Ester); 1612 vs 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, $^2J = 16\text{ Hz}$, 1H, CH_2), 3.62 (d, $^2J = 18\text{ Hz}$, 1H, CH_2), 3.65 (s, 3H, OCH_3), 4.59 (d, $^2J = 16\text{ Hz}$, 1H, CH_2), 4.99 (d, $^2J = 18\text{ Hz}$, 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) [$(p-Cymol)RuCl_2$] $_2$ und 60 mg (0.40 mmol) L-Asparagin-monohydrat in Methanol wird langsam mit 0.40 mmol Natriummethanolatlösung 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. eingeeengt, 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): $\tilde{\nu} = 3367 \text{ cm}^{-1} \text{ m}$, 3258 m, br, 3168 w, sh, 3087 w, sh (NH); 1676 s (Amid I); 1634 s (COO, koord.); 1582 s (Amid II). — IR (PE): keine $\nu(\text{RuCl})$ -Bande. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.34$ [d, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.35 [d, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2.22 [s, 3H, ArCH_3], 2.75 (m_s , 4 d, $^2J = 18$, $^3J = 3$ und 4 Hz, 2H, CH_2), 2.87 [sept, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.49 (m_s , dd, $^3J = 3$ und 4 Hz, 1H, CHCH_2), 5.51–5.82 (4 d, $^3J = 6 \text{ Hz}$, 4H, C_6H_4). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3OD): $\delta = 18.05$ (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, $^1J_{\text{CF}} = 319 \text{ Hz}$, CF_3SO_3), 177.82, 183.38 (COO und CONH_2). — $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_6\text{SRu} \cdot \text{NaCF}_3\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (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) $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$, 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 Überschichten der tiefvioletten Lösung mit Ether entstehen gut ausgebildete, stäbchenförmige, violette Kristalle. Ausb. 59%. Schmp. 195°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3238 \text{ cm}^{-1} \text{ m}$, 3202 m (NH); 1746 s (C=O, Ester); 1625 vs (Amid I, koord. + COO, koord.); 1598 vs (Amid II + C=C, Aromat). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.42$ [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 1.86 (dd, $^2J = 18$, $^3J = 2 \text{ Hz}$, 1H, CH_2CHNH_2), 2.42 (dd, $^2J = 18$, $^3J = 5 \text{ Hz}$, 1H, CH_2CHNH_2), 3.05 (dd, $^2J = 14$, $^3J = 10 \text{ Hz}$, 1H, CHCH_2Ph), 3.29 (dd, $^2J = 14$, $^3J = 5 \text{ Hz}$, 1H, CHCH_2Ph), 3.60 (dd, $^3J_{(1)} = 5$, $^3J_{(2)} = 2 \text{ Hz}$, 1H, CH_2CHNH_2), 3.74 (s, 3H, OCH_3), 4.80 (dd, $^3J_{(1)} = 10$, $^3J_{(2)} = 5 \text{ Hz}$, 1H, CHCH_2Ph), 7.23–7.35 (m, 5H, C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3OD): $\delta = 9.27$ [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 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.

$\{(\eta^6\text{-}p\text{-Me}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}[\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{COO})\text{CONHCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{Me}]\text{Cl}$ (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): $\tilde{\nu} = 3216 \text{ cm}^{-1} \text{ m}$, br, 3063 m (NH); 1745 s (C=O, Ester); 1674 m (Amid I, unkoord.); 1601 vs, br (Amid I, koord. + COO, koord. + Amid II + C=C, Aromat). — IR (PE): $\tilde{\nu} = 284\text{--}234 \text{ cm}^{-1} \text{ w}$ (mehrere Banden; RuCl ?). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.32$ [d, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.33 [d, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2.21 (s, 3H, ArCH_3), 2.59 (m_s , 4 d, $^2J = 18$, $^3J_{(1)} = 2$, $^3J_{(2)} = 5 \text{ Hz}$, 2H, CH_2CHNH_2), 2.85 [sept, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.15 (m_s , 4 d, $^2J = 14$, $^3J_{(1)} = 5$, $^3J_{(2)} = 10 \text{ Hz}$, 2H, CHCH_2Ph), 3.69 (s, 3H, OCH_3), 3.92 (m_s , dd, $^3J_{(1)} = 5$, $^3J_{(2)} = 10 \text{ Hz}$, 1H, CH_2CHNH_2), 4.76 (m_s , dd, $^3J_{(1)} = 5$, $^3J_{(2)} = 10 \text{ Hz}$, 1H, CHCH_2Ph); 5.47–5.90 (4 d, $^3J = 6 \text{ Hz}$, 4H, C_6H_5), 7.23–7.34 (m, 5H, C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3OD): $\delta = 18.31$ (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 Kriställbüscheln erhalten. Ausb. (Pulver) 86%, Schmp. (Kristalle) ca. 240°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3204 \text{ cm}^{-1} \text{ m}$, 3060 s (NH); 1725 s (C=O, Ester); 1595–1567 vs, br (COO, koord. + Amid, koord.). — IR (PE): keine $\nu(\text{RuCl})$ -Bande. — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.22$ [d, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.24 [d, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.91 (s, 3H, ArCH_3), 2.50 (m_s , 4 d, $^2J = 18$, $^3J_{(1)} = 3$, $^3J_{(2)} = 4 \text{ Hz}$, 2H, CH_2CHNH_2), 2.68 [sept, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.33 (m_s , 2 d, $^2J = 13$, $^3J = 10 \text{ Hz}$, 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, $^3J = \text{ca. } 4.5 \text{ Hz}$, 1H, C_6H_4), 4.67 (m_s , dd, $^3J_{(1)} = 4 \text{ Hz}$, $^3J_{(2)} = 10 \text{ Hz}$, 1H, CHCH_2Ph), 5.02–5.40 (3 d, $^3J = 6 \text{ Hz}$, 3H, C_6H_4), 7.24–7.40 (m, 5H, C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3OD): $\delta = 17.93$ (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.

[1] LXIV. Mitteilung: R. Krämer, K. Polborn, W. Beck, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 198–200, 415–420.

[2] Röntgenstrukturanalyse.

[3] [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] [4a] 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**.

[5] W. S. Sheldrick, S. Heeb, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 377, 357.

[6] [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.

[7] S. A. Frith, J. L. Spencer, *Inorg. Synth.* **1985**, 23, 15.

[8] D. A. Buckingham, L. G. Marzilli, A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2772.

[9] M. A. Bennett, T.-N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 74.

[10] Y. G. Kovalev, A. A. Iogansson, *Zh. Obshch. Khim.* **1985**, 55, 1211.

[11] C. White, A. Yates, P. M. Maitlis, *Inorg. Synth.* **1992**, 29, 228.

[12] D. A. Buckingham, P. J. Morris, A. M. Sargeson, A. Zanella, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 1910.

[13] H. Brunner, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 151.

[14] 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.

[15] W. Beck, R. Krämer, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1467.

[16] 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.

[17] R. Krämer, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2429.

[18] K. Isobe, P. M. Bailey, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 2003.

[19] M.-Th. Youinou, R. Ziessel, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 363, 197.

[20] E. Schuhmann, Dissertation, Universität München, **1992**.

[21] R. Krämer, Dissertation, Universität München, **1991**.

[22] H. C. Freeman, *Adv. Protein Chem.* **1967**, 22, 257.

[23] S. H. Laurie in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Bd. 2 (Eds.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon Press, Oxford, **1987**, S. 739.

[24] MoLEN, an interactive structure solution procedure, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, **1990**.

[25] R. W. Hay, M. P. Pujari, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 123, 47; **1986**, 123, 175; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1083.

[26] 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.

[27] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung 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]