

Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, XCIII¹ Metallorganische Verbindungen von Cobalt(III), Rhodium(III), Iridium(III), Palladium(II) und Platin(II) mit Aza-Aminosäurederivaten (Methylcarbazat, Semicarbazid, 2-Amino-3-dimethylaminopropansäure)

Ralph Bergs, Karlheinz Sünkel², Christoph Robl², Wolfgang Beck^{*}

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

Eingegangen 4 Oktober 1996

Abstract

The reactions of $Cp^*Co(CO)_2$, $[CpCo]_n$, $[Cp^*MCl_2]$ ($M = Rh, Ir$), $[(R,P)PdCl_2]_2$, $[(\eta^3-C_3H_5)_2PdCl_2]$ with methylcarbazate (azaglycine methyl-ester), semicarbazide (azaglycine amide) and the anion of 2-amino-3-dimethylamino propionic acid (4-azaleucine) afforded a series of complexes in which the ligands are N-mono- or N,O-bidentate. 4-Azaleucinate also forms N,N',O-chelates. The structures of $(Cp^*XCl)_2Ir(NH_2NHCO_2Me)$, $[(Cp^*XCl)Ir(NH_2NHCO_2Me)]^+BF_4^-$, $(Et_3PXC)_2Pd(NH_2NHCONH_2)$ and $Cp^*(Cl)Ir-[NH_2C(H)CO_2]CH_2NMe_2]$ have been determined by λ -ray diffraction. © 1997 Elsevier Science S.A.

Zusammenfassung

Die Reaktionen von $Cp^*Co(CO)_2$, $[CpCo]_n$, $[Cp^*MCl_2]$ ($M = Rh, Ir$), $[(R,P)PdCl_2]_2$, $[(\eta^3-C_3H_5)_2PdCl_2]$ mit Methylcarbazat (Azaglycinmethylester), Semicarbazid (Azaglycinamid) und dem Anion von 2-Amino-3-dimethylaminopropionsäure liefert eine Reihe von Komplexen, in denen die Liganden ein- oder zweizählig auftreten. 4-Azaleucin ergibt auch N,N,O-Chelate. Die Strukturen von $(Cp^*XCl)_2Ir(NH_2NHCO_2Me)$, $[(Cp^*XCl)Ir(NH_2NHCO_2Me)]^+BF_4^-$, $(Et_3PXC)_2Pd(NH_2NHCONH_2)$ und $Cp^*(Cl)Ir-[NH_2C(H)CO_2]CH_2NMe_2]$ wurden röntgenographisch bestimmt.

Keywords: Cobalt(III); Rhodium(III); Iridium(III); Palladium(II); Platinum(II); Aza-aminoacids

1. Einleitung

Azapeptide [2] bzw. Azatide [3] sind Peptidanaloga, in denen die α -CH-Gruppe einer oder mehrerer Aminosäuren in der Peptidkette durch ein N-Atom ersetzt ist. Sie finden neuerdings als nicht hydrolysierbare Peptidmimetika und als Inhibitoren für Proteasen Interesse [2].

In Fortführung unserer Arbeiten über metallorganische Verbindungen von α -Aminosäuren berichten wir

im folgenden über Komplexe mit den Liganden Methylcarbazat (Azaglycinmethylester), Semicarbazid (Azaglycinamid) sowie 2-Amino-3-dimethylaminopropionsäure (4-Azaleucin), die sich als Aza-Aminosäuren auffassen lassen.

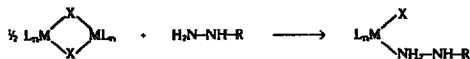
2. Komplexe von Methylcarbazat und Semicarbazid

Ein Komplex von Hydrazinocarbonsäure [4] der einfachsten Azaamino-säure wurde bereits 1904 beschrieben (erster Metallkomplex mit Azaglycin, siehe Lit. [5]). Deren Komplexchemie wurde später ausführlich untersucht [6]; die Stabilitätskonstanten der Metallkomplexe sind mit denen von Aminosäurekomplexen vergleichbar [7].

^{*} Korrespondenz-Autor.

¹ 92. Mitteilung siehe Lit. [1].

² Röntgenstrukturanalyse.



I–VII

Verb.	L _n M	X	R
1	CpCoI	I	COOMe
2a	Cp ⁺ RhCl	Cl	COOMe
2b	Cp ⁺ RhCl	Cl	CH ₂ COOEt
3a	Cp ⁺ IrCl	Cl	COOMe
3b	Cp ⁺ IrCl	Cl	CH ₂ COOEt
3c	Cp ⁺ IrCl	Cl	CONH ₂
4a	(Et ₃ P)PdCl	Cl	COOMe
4b	(Et ₃ P)PdCl	Cl	CONH ₂
4c	(Bu ₃ P)PdCl	Cl	COOMe
5	(n-C ₄ H ₉)Pd	Cl	COOMe
6	(C ₆ H ₅ N=NC ₆ H ₅)Pd	Cl	COOMe

Schema 1.

Einfache Übergangsmetall-Komplexe von Carbazin-säure-Derivaten H₂N–NH–CO–R sind schon lange bekannt, wurden aber insgesamt nur relativ wenig untersucht. So wurde der erste Komplex von Ethylcarbazat (R = OEt) 1936 von Jensen [8], und der erste Komplex (Cu²⁺) von Semicarbazid (R = NH₂) bereits im Jahre 1894 von Thiele und Stange in München beschrieben [9]. Diese Liganden wirken normalerweise als N,O-Chelatbildner, wie auch durch einige Röntgenstrukturuntersuchungen gezeigt werden konnte [10]. Sommerer und Palenik erhielten kürzlich einen metall-

organischen Ruthenium(IV)-Komplex mit N,O-kordiniertem Semicarbazid [11]. Ein entsprechender Ru(IV)-Komplex mit α -Aminosäureestern wurde von uns hergestellt [12].

Wie Aminosäureester [13] reagiert auch Methylcarbazat H₂N–NH–COOMe mit den halogenverbrückten Komplexen I–VII unter Spaltung der Halogenbrücke zu den Komplexen i–6 gemäß Schema 1. Völlig analog reagiert Hydrazinoessigsäurethylester mit II und III zu 2b und 3b, sowie Semicarbazid mit III und IV zu 3c und 4b.

Tabelle 1
IR-spektroskopische Daten der dargestellten Verbindungen (in KBr)

Verb.	ν (NH)	ν (CO)	δ (NH ₂)	ν (M–Cl)
1	3326 s, 3180 s, 3092 s	1717 vs	1616 m, 1597 w	—
2a	3284 m, 3229 m, 3167 m, 3117 m	1739 s	1577 m	272 m, 246 m
2b	3295 s, 3251 s, 3193 s, 3109 s	1735 vs	1592 m	273 w, 238 m
3a	3304 m, 3216 m, 3165 m, 3121 m	1742 s	1604 w, 1576 w	281 m, 251 m
3b	3294 m, 3232 m, 3189 w, 3105 m	1737 s	1592 w	288 m, 254 m
3c	3400 s, 3307 s, 3205 s, 3096 s	1679 s, 1660 sh, 1640 sh	1594 s	284 w, 261 w
4a	3354 m, 3297 m, 3266 m, 3172 m	1732 s	1617 w	356 w, 327 w
4b	3425 s, 3331 m, 3291 m, 3236 m, 3161 s	1686 m, 1660 vs	1581 s	355 w
4c	3328 m, 3147 m	1737 vs	1620 w	356 w, 320 w
5	3289 m, 3231 m, 3138 w, 3122 w	1724 s	—	271 w, 261 w
6	3265 m, 3260 m, 3231 w, 3162 w	1733 s	1601 m, 1572 w	310 w, 279 w
7	3287 m, 3204 m, 3168 w, 3092 m	1730 w, 1658 s	1614 s	275 m
8	3273 m, 3173 m	1730 m, 1651 m	1598 m	342 w
9	3398 m, 3385 m, 3243 m, 3187 m, 3142 m	1650 vs, 1636 vs	1580 s	—
10	3158 m, 3063 m	1648 vs, br	1600 sh	—
11	3297 m, 3275 m, 3224 m, 3092 m	1725 m, 1663 s, 1624 vs	1586 m	270 w
12	3282 w, 3231 w, 3063 w	1670 vs	—	1084 vs (BF ₄ ⁻)
13	3282 w, 3085 m	1622 s	—	337 w

Tabelle 2
Röntgenographische Daten von **3a**, **4b**, **7** und **11**

	3a	4b	7	11
Formel	C ₁₂ H ₂₁ Cl ₂ IrN ₂ O ₂	C ₁₂ H ₂₁ BClE ₃ IrN ₂ O ₂	C ₇ H ₂₀ Cl ₂ N ₃ OPd	C ₁₅ H ₂₆ ClIrN ₂ O ₂ · H ₂ O
Molmasse	488.4	539.8	370.5	512.0
Kristallgröße [mm ³]	0.78 × 0.32 × 0.20	0.65 × 0.25 × 0.20	0.36 × 0.12 × 0.06	0.20 × 0.20 × 0.12
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)	C2/c (15)	Pbca (61)	C2/c (15)
a [pm]	894.9(4)	1447.3(6)	870.4(2)	3208.1(16)
b [pm]	1146.2(4)	1870.3(7)	1489.6(3)	1422.8(5)
c [pm]	1567.5(6)	1296.7(6)	2389.0(5)	883.9(3)
β [°]	—	93.98(4)	—	99.74(4)
V [nm ³]	1.6078(11)	3.502(3)	3.0975(12)	3.976(3)
Z	4	8	8	8
d _{ber.} [g cm ⁻³]	2.018	2.048	1.589	1.711
μ(Mo Kα) [mm ⁻¹]	8.608	7.795	1.617	6.837
Meßbereich 2θ [°]	4–50	4–50	5–50	5–45
Indexbereich	+h +k ±l	±h +k +l	+h +k +l	+h +k ±l
Gemessene Reflexe	3296	4768	3189	2823
Davon unabhängig	2864	3109	2728	2585
Davon beobachtet (F > nσ _F)	2414 (n = 4)	2230 (n = 4)	1622 (n = 3)	1707 (n = 3)
Absorptionskorrektur	Psi-Scan	—	numerisch	numerisch
Min./max. Transmission	0.011/0.039	—	0.803/0.908	0.267/0.451
Verf. Parameter	181	210	137	100
R(F)	0.0479	0.0577	0.0480	0.1081
R _w (F)	0.0527	0.0471	0.0543	0.0474
Extrema der letzten Diff.	3.00/–3.24	1.75/–2.05	1.10/–0.78	3.41/–2.63
Fouriersynthese [e ⁻ Å ⁻³]	—	—	—	—

Tabelle 3
Wichtige Bindungslängen [pm] und Winkel [°]

Verb.	M–Cl	M–N	N–N	C–O	M–N–N	C–N–N	N–M–O/N–M–N
3a	243.5(4)	214.4(14)	141.2(18)	121.4(21)	118.6(10)	113.4(13)	—
4b	242.4(4)	216.3(13)	140.5(25)	117.1(20)	106.6(11)	119.1(19)	76.2(4)
7	228.4(4)	214.5(10)	140.9(14)	128.0(15)	112.1(7)	120.8(10)	—
11	229.7(3)	211.5(34)	—	—	—	—	80.7(14)
	241.4(10)	213.5(36)	—	—	—	—	—

In allen Fällen deuten die IR-spektroskopischen Daten (Tabelle 1) auf eine η¹-Koordination über die Aminogruppe, im Unterschied zu der mit einfachen Metallsalzen ausschließlich beobachteten Chelatbildung. Zur

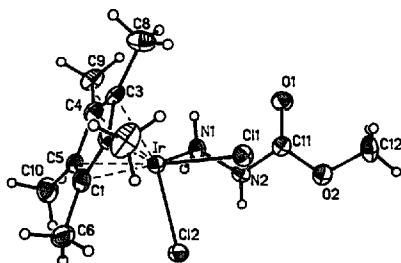


Abb. 1. Molekülstruktur von **3a** im Kristall.

Überprüfung der spektroskopischen Interpretation haben wir Kristalle des Methylcarbazat-Komplexes **3a** sowie des Semicarbazid-Komplexes **4b** röntgenographisch un-

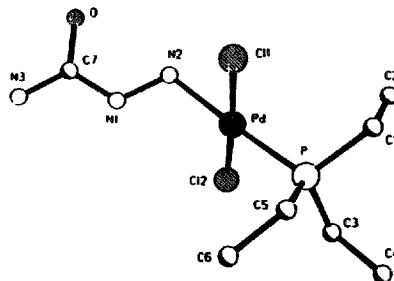
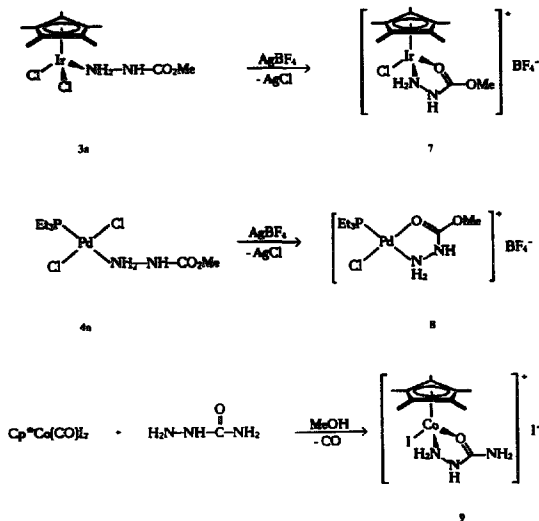


Abb. 2. Molekülstruktur von **4b** im Kristall.



Schema 2.

tersucht [Tabelle 2 und 3]. Wie die Abb. 1 und 2 zeigen, liegen im Kristall in beiden Fällen nur einzähnig N-koordinierte Carbazinsäurederivat-Liganden vor.

Behandelt man die Komplexe 3a und 4a mit AgBF_4 , so wird die Ausfällung von AgCl beobachtet, und die IR-spektroskopischen Daten der erhaltenen BF_4^- -Salze 7 und 8 (Tabelle 1) legen nun die Bildung eines N,O-Chelat-Komplexes nahe (Schema 2).

Dies konnte wiederum durch eine Röntgenstrukturanalyse an Kristallen von 7 (Abb. 3) bestätigt werden. Interessanterweise wird die Bindungs-

geometrie um das Metall durch den Wechsel von CpIrCl_2N zu $\text{CpIr}(\text{Cl})(\text{O})(\text{N})$ nur unwesentlich beeinflusst. Lediglich die Bindungslänge der Carbonylgruppe scheint sich zu verkürzen, was bei der relativ hohen Standardabweichung aber mit Vorsicht zu betrachten ist.

Ein deutlich anderes Verhalten zeigt der Cobaltkomplex $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})_2$. Während er mit Methylcarbazat überhaupt nicht reagiert, bildet er mit Semicarbazid, laut IR-spektroskopischen Daten, direkt den ionischen N,O-Chelatkomplex 9 (Schema 3). Komplex 9 ist das Aza-analoge des entsprechenden Cobalt-Komplexes mit Glycinamid [14].

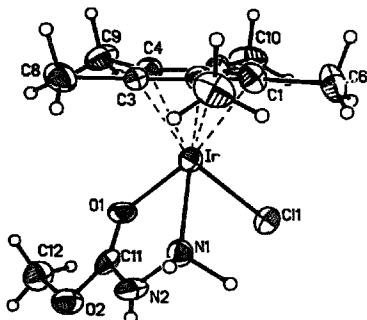


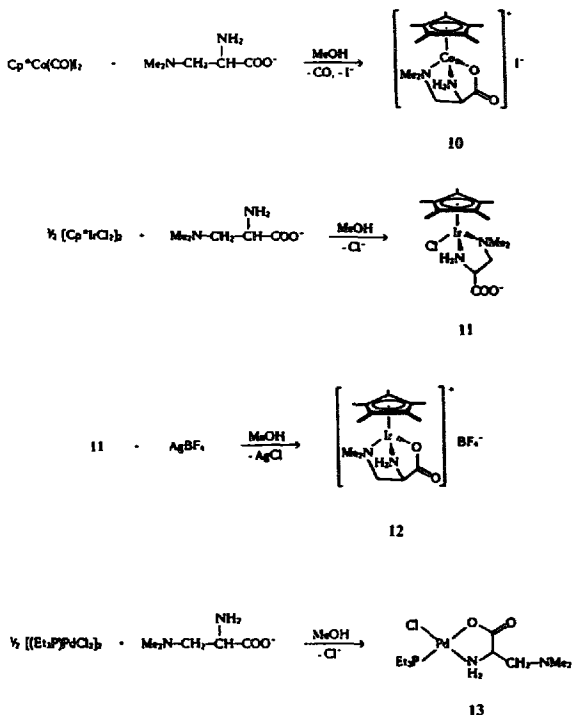
Abb. 3. Molekülstruktur von 7 im Kristall.

3. 4-Azaleucin (2-Amino-3-dimethylaminopropionat) als Ligand

DL-4-Azaleucin wurde erstmals von Smith et al. synthetisiert [15] und als potentieller Wachstumsinhibitor für *Escherichia coli* erkannt. Argondelis et al. konnten L-2-Amino-3-dimethylaminopropionsäure durch Fermentation von *Streptomyces*-Arten gewinnen [16].

3.1. Darstellung der Komplexe 10–13

Bei der Umsetzung von $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})_2$ mit dem Anion von 4-Aza-DL-leucin können in guter Ausbeute tiefviolette Kristalle von 10 isoliert werden. Die spek-



Schema 3.

roskopischen Daten belegen die η^3 -Koordination des Liganden in 10. Komplex 10 kristallisiert als 10 NaI. Den entsprechenden Komplex mit dem nicht substituierten 2-Amino-3-aminopropionat haben wir bereits früher beschrieben [17]. DL-2-Amino-3-dimethylaminopropionat fungiert bei der Umsetzung mit $[\text{Cp}^* \text{IrCl}_2]_2$ als zweizähliger Ligand. Eine N,N-Koordination mit freier Carboxylat-Gruppe konnte durch die Röntgenstrukturanalyse von 11 (Abb. 4) bestätigt werden.

Durch Umsetzung von 11 mit einem Äquivalent AgBF_4 kann eine dreizählige Koordination in 12 erzwungen werden.

Der chlorverbrückte Komplex $[(\text{Et}_3\text{P})\text{PdCl}_2]_2$ reagiert mit 4-Aza-DL-leucinin zu der hellgelben Verbindung 13. Nach den IR-Spektren liegt hier eine η^2 -Koordination über die Carboxylat- und die Amino-Gruppe vor. N,O-Chelat-Platin(II)-Komplexe von Diaminopropionat wurden von Altman und Mitarbeitern [18] beschrieben.

Bei der Umsetzung von 2-Amino-3-dimethylaminopropionsäure mit $\text{Cp}^* \text{Co}(\text{CO})_2$, $[\text{Cp}^* \text{IrCl}_2]_2$ und $[(\text{Et}_3\text{P})\text{PdCl}_2]_2$ entstehen also Komplexe unterschiedlichen Koordinationstypen.

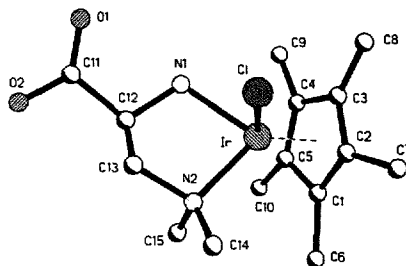


Abb. 4. Molekülstruktur von 11 im Kristall.

Das IR-Spektrum (Tabelle 1) von **10** zeigt ähnliche Absorptionen wie der analoge Komplex mit dem Anion von 2,3-Diaminopropionsäure [17]. Die unkoordinierte COO⁻-Gruppe in Komplex **11** dürfte zu den Absorptionsbanden bei 1624 und 1386 cm⁻¹ führen. Auffallend sind die weiteren starken Absorptionen bei 1725 cm⁻¹ (könnte von einer protonierten COOH-Gruppe stammen) und bei 1663 cm⁻¹ (deutet auf koordiniertes Carboxylat). Möglicherweise liegt im festen Zustand ein Substanzgemisch mit verschiedenen Koordinationen vor. **12** zeigt eine sehr intensive Carbonylbande, die jedoch bei auffallend großen Wellenzahlen auftritt. Die bei **11** beobachtete Ir–Cl-Schwingung ist einer breiten BF₄⁻-Absorption gewichen.

In den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren ist für **10–13** jeweils nur ein Signalsatz festzustellen. Für **10** und **12** ist dies zu erwarten, da aus sterischen Gründen die Bildung nur eines Stereoisomeren möglich ist. Für **11** sollten zwei Diastereoisomere auftreten. Möglicherweise findet in CD₃OD eine auf der NMR-Zeitskala schnelle Epimerisierung am Iridium-Atom statt, wie sie auch bei N,N-koordinierten Dipeptidestern zu beobachten ist [13].

Insgesamt kann man also feststellen, daß das komplexchemische Verhalten von Aza-Aminosäure-Derivaten weitgehend dem von "normalen" Aminosäuren entspricht, und daß man daher auch bei Betrachtung der physiologischen Wirkung von Azapeptiden, zumindest was die Wechselwirkung von Peptiden mit Metall-Ionen betrifft, eine ähnliche Reaktivität erwarten kann.

4. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in Schlenkrohren mit absolutierten Lösungsmitteln unter Argonatmosphäre durchgeführt. Zur Trennung von Suspensionen diente eine Laborzentrifuge (Makrofuge 6-4, Fa. Heraeus-Christ). Für die Aufnahme von ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren standen die Geräte Jeol FX 90, Jeol GSX 270 und Jeol EX 400 zur Verfügung; chemische Verschiebungen sind auf internes TMS (δ = 0.00 ppm) bezogen. IR-Spektren wurden an einem Nicolet 520 FT-IR Spektrometer aufgenommen. Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München ausgeführt.

Die Edukte [CpCoI₂]₂ (I) [19], [Cp* RhCl₂]₂ (II) [20], [Cp* IrCl₂]₂ (III) [20], [(Et₃P)PdCl₂]₂ (IV) [21], [(Bu₃P)PdCl₂]₂ (V) [21], [(π-C₅H₅)PdCl₂]₂ (VI) [22], [(C₆H₅N=NC₆H₅)PdCl₂]₂ (VII) [23] und Cp* Co(CO)I₂ (VIII) [24] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. Die Liganden wurden im Handel bezogen.

4.1. CpCoI₂(NH₂NHCOOMe) (1)

227 mg (0.60 mmol) I und 55 mg (0.60 mmol) Methylcarbazat werden 30 min in 5 ml CH₂Cl₂ gerührt.

Die Lösung wird zentrifugiert und der grüne Rückstand im Ölpumpenvakuum bei ca. 80 °C getrocknet. Ausb. 191 mg (68%). Anal. Gef.: C, 17.95; H, 2.38; N 5.73. C₇H₁₁CoI₂N₂O₂ (M = 467.9). Ber.: C, 17.97; H, 2.37; N, 5.99%. ¹H-NMR (δ, 270 MHz, D₆-Aceton): 3.68 (COOMe), 5.56 (C₅H₅).

4.2. Cp* RhCl₂(NH₂NHCOOMe) (2a)

124 mg (0.20 mmol) II werden zusammen mit 36 mg (0.40 mmol) Methylcarbazat 1 h in 8 ml MeOH gerührt. Die orangefarbene Lösung wird zur Trockene eingedampft, der Rückstand in CHCl₃ aufgenommen und mit Pentan überschichtet, wobei rotorangefarbene Nadeln erhalten werden. Ausb. 111 mg (70%). Anal. Gef.: C, 35.96; H, 5.30; N, 6.81. C₁₂H₂₁Cl₂N₂O₂Rh (M = 399.1). Ber.: C, 36.11; H, 5.30; N, 7.02%. ¹H-NMR (δ, 270 MHz, CDCl₃): 3.76 (COOMe), 7.45 (NH), 5.47 (NH₂), 1.73 (C₅Me₅). ¹³C-NMR (δ, 68 MHz, CDCl₃): 53.33 (COOCH), 158.3 (COOCH), 9.3 (C₅CH₃), 94.4 d (C₅CH₃, J_{RhC} = 8.1 Hz).

4.3. Cp* RhCl₂(NH₂NHCH₂COOEt) (2b)

124 mg (0.20 mmol) II werden zusammen mit 62 mg (0.40 mmol) Hydrazinoessigsäureethylester-hydrochlorid in 8 ml MeOH suspendiert und mit 0.40 mmol einer methanolischen KOH-Lösung versetzt. Nach 3 h Rühren wird das MeOH im Vakuum entfernt und der Rückstand in CHCl₃ gerührt. Nach Zentrifugieren wird die klare Lösung mit Pentan überschichtet, wobei dunkelrote quaderförmige Kristalle erhalten werden. Ausb. 84 mg (48%). Anal. Gef.: C, 38.60; H, 5.96; N, 6.53. C₁₄H₂₅Cl₂N₂O₂Rh · 0.5H₂O (M = 436.2). Ber.: C, 38.55; H, 6.01; N, 6.42%. ¹H-NMR (δ, 270 MHz, CDCl₃): 4.6 (NH), 4.8 (NH₂), 1.75 (C₅Me₅), 4.22 q (OC₂H₅CH₃), 1.30 t (OCH₂C₂H₅), 3.56 m (NHCH₂CO). ¹³C-NMR (δ, 68 MHz, CDCl₃): 170.9 (COO), 9.1 (C₅CH₃), 94.1 d (C₅CH₃, J_{RhC} = 8.4 Hz), 61.4 (OCH₂Me), 14.2 (OCH₂CH₃), 54.7 (NHCH₂CO).

4.4. Cp* IrCl₂(NH₂NHCOOMe) (3a)

159 mg (0.20 mmol) III werden zusammen mit 36 mg (0.40 mmol) Methylcarbazat 1 h in 8 ml MeOH gerührt. Die orangefarbene Lösung wird zur Trockene eingedampft, der Rückstand in CHCl₃ aufgenommen und mit Pentan überschichtet, wobei rotorangefarbene Nadeln erhalten werden. Ausb. 169 mg (86%). Anal. Gef.: C, 29.39; H, 4.35; N, 5.81. C₁₂H₂₁Cl₂N₂O₂Ir (M = 488.4). Ber.: C, 29.51; H, 4.33; N, 5.74%. ¹H-NMR (δ, 270 MHz, CDCl₃): 3.77 (COOMe), 7.55 (NH), 6.30 (NH₂), 1.69 (C₅Me₅). ¹³C-NMR (δ, 101 MHz, CDCl₃): 53.50 (COOCH), 157.8 (COOCH), 9.1 (C₅CH₃), 85.9 (C₅CH₃).

4.5. $Cp^*IrCl_2(NH_2, NHCH_2COOEt)$ (**3b**)

159 mg (0.20 mmol) **III** werden zusammen mit 62 mg (0.40 mmol) Hydrazinoessigsäureethylester-hydrochlorid in 8 ml MeOH suspendiert und mit 0.40 mmol einer methanolischen KOH-Lösung versetzt. Nach 3 h Rühren wird das MeOH im Vakuum entfernt und der Rückstand in $CHCl_3$ gerührt. Nach Zentrifugieren wird die klare Lösung mit Pentan überschichtet, wobei gelbe plättchenförmige Kristalle erhalten werden. Ausb. 109 mg (51%). Anal. Gef.: C, 31.53; H, 4.89; N, 5.31. $C_{14}H_{23}Cl_2N_2O_2 \cdot Ir \cdot H_2O$ ($M = 534.5$). Ber.: C, 31.46; H, 5.09; N, 5.24%. 1H -NMR (δ , 270 MHz, $CDCl_3$): 4.6 (NH), 5.7 (NH_2), 1.71 (C_2Me_2), 4.22 q (OCH_2CH_3), 1.30 t (OCH_2CH_3), 3.64 m (NHC_2H_5 CO). ^{13}C -NMR (δ , 101 MHz, $CDCl_3$): 170.8 (COO), 9.0 (C_2CH_3), 85.6 (C_2CH_3), 61.4 (OCH_2Me), 14.2 (OCH_2CH_3), 54.7 ($NHCH_2CO$).

4.6. $[Cp^*IrCl_2(NH_2, NHCONH_2)]$ (**3c**)

Eine Suspension von 156 mg (0.40 mmol) **III** und 45 mg (0.40 mmol) Semicarbazidhydrochlorid in 8 ml MeOH wird mit 0.40 mmol einer methanolischen NaOMe Lösung versetzt und 3 h gerührt. Es wird zentrifugiert und die klare Lösung i. Vak. zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in $CHCl_3$ gerührt, das unlösliche Salz abgetrennt und aus der klaren gelben Lösung mit viel Pentan das Produkt als gelbes Pulver ausgefällt. Ausb. 83 mg (44%). Anal. Gef.: C, 27.70; H, 4.25; N, 8.90. $C_{11}H_{20}Cl_2IrN_3O$ ($M = 473.4$). Ber.: C, 27.91; H, 4.26; N, 8.88%. 1H -NMR (δ , 270 MHz, CD_3OD): 1.73 (C_2Me_2), ^{13}C -NMR (δ , 68 MHz, CD_3OD): 9.1 (C_2CH_3), 86.8 (C_2CH_3).

4.7. $(Et_3P)PdCl_2(NH_2, NHCOOMe)$ (**4a**)

169 mg (0.286 mmol) **IV** und 52 mg (0.572 mmol) Methylcarbazat werden in 8 ml MeOH 20 h gerührt. Nach Abtrennen der geringen Menge an unlöslicher Substanz wird das MeOH entfernt, der Rückstand zweimal mit Pentan digeriert und getrocknet, wobei ein gelbes Pulver zurückbleibt. Ausb. 133 mg (60%). Anal. Gef.: C, 25.09; H, 5.57; N, 7.35. $C_8H_{21}Cl_2N_2O_2PPd$ ($M = 385.6$). Ber.: C, 24.92; H, 5.49; N, 7.27%. 1H -NMR (δ , 270 MHz, $CDCl_3$): 3.76 (COOMe), 7.39 (NH), 4.85 (NH_2), 1.26 m und 1.95 m (PEt_3). ^{13}C -NMR (δ , 68 MHz, $CDCl_3$): 53.2 (COOCH), 157.8 (COO), 8.0 d (PCH_2CH_3), $J_{PC} = 3.2$ Hz), 16.6d (PCH_2), $J_{PC} = 33.5$ Hz).

4.8. $(Et_3P)PdCl_2(NH_2, NHCONH_2)$ (**4b**)

118 mg (0.20 mmol) **IV**, 90 mg (0.80 mmol) Semicarbazid-hydrochlorid, 8 ml MeOH und 0.80 mmol methanolische NaOMe-Lösung werden 3 h gerührt. Das

Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 5 ml $CHCl_3$ gerührt, das unlösliche Salz durch Zentrifugieren entfernt und die klare, gelbe Lösung mit Pentan überschichtet. Umkristallisation des so erhaltenen Rohprodukts aus $CHCl_3$ -Pentan ergibt lange gelbe Kristallnadeln. Ausb. 128 mg (86%). Anal. Gef.: C, 23.12; H, 5.42; N, 11.37. $C_7H_{20}Cl_2N_3OPPd$ ($M = 370.6$). Ber.: C, 22.69; H, 5.44; N, 11.34%. 1H -NMR (δ , 270 MHz, $CDCl_3$): 1.57 m/4.60 m/4.78 m (3H:1H:1H, $NH + 2NH_2$), 1.26 m (PCH_2CH_3), 1.94 m (PCH_2Me). ^{13}C -NMR (δ , 68 MHz, $CDCl_3$): 159.8 (CO), 8.0 d (PCH_2CH_3), $J_{PC} = 3.2$ Hz), 16.4 d (PCH_2Me), $J_{PC} = 32.5$ Hz).

4.9. $(Bu_3P)PdCl_2(NH_2, NHCOOMe)$ (**4c**)

Nach 20-stündigem Rühren von 190 mg (0.25 mmol) **V** mit 45 mg (0.50 mmol) Methylcarbazat in 8 ml MeOH wird die orangefarbene Lösung i. Vak. zur Trockene eingengt. Das entstandene Öl wird in 7 ml Pentan gerührt und von sehr geringer Menge an verbleibendem Rückstand abgetrennt. Die Pentanlösung wird 16 h auf $-30^\circ C$ gekühlt; die ausgefallenen Kristalle werden zerkleinert und im Ölpumpenvakuum getrocknet, wobei ein gelbes Pulver zurückbleibt. Ausb. 117 mg (50%). Anal. Gef.: C, 36.06; H, 7.07; N, 6.14. $C_{14}H_{33}Cl_2N_2O_2PPd$ ($M = 469.7$). Ber.: C, 35.80; H, 7.08; N, 5.96%. 1H -NMR (δ , 270 MHz, $CDCl_3$): 3.75 (COOMe), 7.39 (NH), 4.77 (NH_2), 0.96–1.94 m (PBu_3). ^{13}C -NMR (δ , 68 MHz, $CDCl_3$): 53.2 (COOCH), 157.8 (COOCH), 13.7 s ($PCCCCH_3$), 23.9 d (PCH_2CCC , $J_{PC} = 33.5$ Hz), 24.1 d/26.0 d ($PCCH_2CH_2C$, $J_{PC} = 14.7$ Hz/3.1 Hz).

4.10. $(\pi-C_3H_5)_2PdCl(NH_2, NHCOOMe)$ (**5**)

92 mg (0.25 mmol) **VI** und 45 mg (0.50 mmol) Methylcarbazat werden in 8 ml MeOH 15 h gerührt. Durch Zentrifugieren wird von einem unlöslichen grauen Rückstand befreit und die überstehende Lösung zur Trockene eingengt. Es wird in $CHCl_3$ gerührt, von einem weißen Rückstand abgetrennt und mit Pentan überschichtet. Es bilden sich hellgelbe, sehr feine Nadelchen. Ausb. 37 mg (27%). Anal. Gef.: C, 21.87; H, 4.04; N, 10.14. $C_5H_{11}Cl_2N_2O_2Pd$ ($M = 273.0$). Ber.: C, 22.00; H, 4.06; N, 10.26%. 1H -NMR (δ , 270 MHz, $CDCl_3$): 3.75 (COOMe), 4.6 (NH_2), 3.01 d, 4.11 d, 5.47 t ($\pi-C_3H_5$, $J_{HH} = 12.2$ Hz und 6.7 Hz). ^{13}C -NMR (δ , 68 MHz, $CDCl_3$): 53.0 (COOCH), 154.5 (COOCH), 61.8/112.6 ($\pi-C_3H_5$).

4.11. $[Azobenzol(o-C,N)]PdClNH_2, NHCOOMe)$ (**6**)

129 mg (0.20 mmol) **VII** und 72 mg (0.80 mmol) Methylcarbazat werden 20 h in 8 ml $CHCl_3$ gerührt. Nach Zentrifugieren der hellorangefarbenen Suspension

wird die klare überstehende Lösung abgetrennt und mit Pentan überschichtet. Es bilden sich lange, sehr dünne, gelborangefarbene Nadelchen. Ausb. 49 mg (30%). Anal. Gef.: C, 40.69; H, 3.40; N, 13.85. $C_{14}H_{15}ClN_4O_2Pd$ ($M = 413.2$). Ber.: C, 40.70; H, 3.66; N, 13.56%. 1H -NMR (δ , 270 MHz, $CDCl_3$): 3.72 (COOMe), 4.52 (NH), 1.58 (NH_2), 7.1–7.9 m (C_6H_5/C_6H_4). ^{13}C -NMR (δ , 101 MHz, $CDCl_3$): 51.7 (COOH), 158.3 (COOH), 123.6, 125.7, 128.3, 129.4, 130.8, 131.5, 135.4, 151.0, 154.4, 163.5 ($C_6H_5NNC_6H_4$).

4.12. $[Cp^*IrCl(NH_2NHC(O)OMe)]BF_4$ (7)

159 mg (0.20 mmol) III und 36 mg (0.40 mmol) Methylcarbazat werden in 5 ml MeOH ca. 15 min gerührt. Zu der klaren, gelben Lösung werden 78 mg (0.40 mmol) $AgBF_4$ in ca. 2 ml MeOH gegeben und unter Lichtausschluß 1 h gerührt. Die Suspension wird zentrifugiert, die klare, überstehende Lösung isoliert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der verbleibende ölige Rückstand wird in CH_2Cl_2 aufgenommen und mit Pentan überschichtet, wobei sich gelbe ca. 5 mm lange Nadeln bilden. Ausb. 151 mg (70%). Anal. Gef.: C, 26.58; H, 3.91; N, 5.21. $C_{12}H_{21}BClF_4IrN_2O_2$ ($M = 539.8$). Ber.: C, 26.70; H, 3.92; N, 5.19%. 1H -NMR (δ , 270 MHz, $CDCl_3$): 3.93 (COOMe), 6.15 (NH), 8.1/8.76 (NH_2), 1.75 (C_5Me_5). ^{13}C -NMR (δ , 68 MHz, $CDCl_3$): 56.0 (COOH), 167.0 (COOH), 8.9 (C_5CH_3), 86.4 (C_5CH_3).

4.13. $[(Et_3P)PdCl(NH_2NHC(O)OMe)]BF_4$ (8)

58 mg (0.145 mmol) 4a werden in 1.3 ml MeOH gelöst und mit einer Lösung von 28.2 mg (0.145 mmol) $AgBF_4$ in 3.7 ml MeOH versetzt. Nach dreistündigem Rühren unter Lichtausschluß wird der gebildete weiße Niederschlag abgetrennt und die Lösung im Vakuum zur Trockene eingengt. Der ölige Rückstand wird in $CHCl_3$ aufgenommen und mit Pentan überschichtet. Es bilden sich sehr kleine gelbe Nadelchen. Ausb. 51 mg (78%). Anal. Gef.: C, 21.78; H, 4.79; N, 6.40. $C_8H_{21}BClF_4N_2O_2PPd$ ($M = 436.9$). Ber.: C, 21.99; H, 4.84; N, 6.41%. 1H -NMR (δ , 270 MHz, $CDCl_3$): 3.91 (COOMe), 8.24 (NH), 6.45 (NH_2), 1.31 m, 1.94 m (PEt_3). ^{13}C -NMR (δ , 101 MHz, $CDCl_3$): 55.8 (COOH), 164.9 (COOH), 7.7 d (PCH_2CH_3 , $J_{PC} = 4.0$ Hz), 15.8 d (PCH_2CH_3 , $J_{PC} = 35.0$ Hz).

4.14. $[Cp^*Co(NH_2NHCONH_2)](9)$

190 mg (0.40 mmol) VIII, 45 mg (0.40 mmol) Semicarbazid-hydrochlorid, 8 ml MeOH sowie 0.40 mmol methanolische NaOMe-Lösung werden ca. 20 h gerührt. Die Lösung wird durch Zentrifugieren von den unlöslichen Bestandteilen befreit und i. Vak. zur Trockene

eingengt. Der grüne Rückstand wird in 5 ml $CHCl_3$ gerührt und das verbleibende NaCl durch Zentrifugieren abgetrennt. Die grüne Lösung wird unter Rühren mit ca. 30 ml Pentan versetzt, der dabei ausfallende Niederschlag isoliert und bei 80 °C im Ölumpnevakuum getrocknet. Es bleibt ein dunkelgrünes Pulver zurück. Ausb. 107 mg (46%). Anal. Gef.: C, 24.15; H, 3.60; N, 7.20. $C_{11}H_{20}CoN_3O_2 \cdot 0.5 CHCl_3$ ($M = 582.7$). Ber.: C, 23.70; H, 3.55; N, 7.21%. 1H -NMR (δ , 400 MHz, $CDCl_3$): 1.79 (C_5Me_5), 6.00 (br, NH_2), 8.19 s (NH), 6.05 d/8.57 d (NH_2 , $J_{HH} = 8.3$ Hz). ^{13}C -NMR (δ , 101 MHz, $CDCl_3$): 163.5 (CO), 11.7 (C_5CH_3), 92.5 (C_5CH_3).

4.15. $[Cp^*Co(OOC-CH(NH_2)CH_2NMe_2)](10)$

Eine Suspension von 95 mg (0.20 mmol) $Cp^*Co(CO)_2$ und 41 mg (0.20 mmol) 4-Aza- α -leucin-dihydrochlorid in 5 ml Methanol wird mit 0.60 mmol einer methanolischen NaOMe-Lösung versetzt und 15 h gerührt. Die tiefviolette Lösung wird zentrifugiert und das Zentrifugat i. Vak. zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in 8 ml $CHCl_3$ unter Zusatz von wenigen Tropfen CH_3OH gerührt, das ungelöste Salz abgetrennt und die Lösung mit 40 ml Pentan überschichtet. Große, sehr tief violette, raufenförmige Platten; Ausb. 87 mg (68%). Anal. Gef.: C, 27.55; H, 4.77; N, 4.27. $C_{15}H_{26}CoN_2O_2 \cdot Na \cdot 2H_2O$ ($M = 638.2$). Ber.: C, 28.23; H, 4.74; N, 4.39%. 1H -NMR (δ , 270 MHz, CD_3OD): 1.47 (C_5Me_5), 2.77 s (NMe_2), 2.89 d (CH , $^3J = 3.4$ Hz), 2.00 d (CH_2 , $^2J = 13.7$ Hz), 2.32 d (CH_2 , $^2J = 13.7$ Hz), $^3J = 3.8$ Hz). ^{13}C -NMR (δ , 68 MHz, CD_3OD): 9.48 (C_5CH_3), 93.92 (C_5), 52.27, 58.20 (NMe_2), 52.47 (CH_2), 63.66 (CH), 180.00 (CO_2).

4.16. $Cp^*IrCl(NMe_2-CH_2-CH(NH_2)-COO)](11)$

159 mg (0.20 mmol) $[Cp^*IrCl_2]$, 82 mg (0.40 mmol) 4-Aza- α -leucin-dihydrochlorid, 8 ml Methanol und 1.20 mmol einer methanolischen KOH-Lösung werden 15 h gerührt. Nach Zentrifugieren wird das Zentrifugat im Vakuum zur Trockene eingengt und in 8 ml $CHCl_3$ gerührt. Das ungelöste Salz wird abgetrennt und die Lösung erneut zur Trockene eingengt. Es wird in 6 ml Methanol aufgenommen und mit Ether überschichtet. Kleine gelbe Kristallbüschel; Ausb. 102 mg (47%); Smp. 181 °C (Zers.). Anal. Gef.: C, 32.87; H, 5.62; N, 5.02. $C_{15}H_{26}ClIrN_2O_2 \cdot 3H_2O$ ($M = 548.1$). Ber.: C, 32.87; H, 5.88; N, 5.11%. 1H -NMR (δ , 270 MHz, $CDCl_3$): 1.74 (C_5Me_5), 2.95 s, 3.24 s (NMe_2), 4.97 m (CH), 2.7–2.8 m, 3.35–3.5 m (CH_2), 4.26, 6.87 br (NH_2). ^{13}C -NMR (δ , 68 MHz, $CDCl_3$): 9.20 (C_5CH_3), 86.62 (C_5), 57.48, 56.07 (NMe_2), 51.90 (CH_2), 66.47 (CH), 172.42 (CO_2).

4.17. $[Cp^*Ir(OOC-CH(NH_2)CH_2NMe_2)]BF_4$ (12)

74 mg (0.144 mmol bzgl. Monohydrat) 11 werden in 3 ml Methanol gelöst und mit einer Lösung von 28.13 mg (0.144 mmol) Silbertetrafluoroborat in 3 ml Methanol versetzt. Nach 0.5 h Rühren wird die gelbe Suspension zentrifugiert und das Zentrifugat mit Ether überschichtet. Gelbe, stäbchenförmige Kristalle; Ausb. 54 mg (69%); Smp. 229–230 °C. Anal. Gef.: C, 32.87; H, 4.85; N, 5.27. $C_{15}H_{26}BF_4IrN_2O_2$ ($M = 454.4$). Ber.: C, 33.03; H, 4.81; N, 5.14%. 1H -NMR (δ , 270 MHz, $CDCl_3$): 1.73 (C_2Me_2), 2.83 s, 3.26 s (NMe_2), 4.04 br (CH), 2.62 d (CH_2 , $^2J = 14$ Hz), 2.78 dd, 5.56, 6.30 br (NH_2). ^{13}C -NMR (δ , 68 MHz, $CDCl_3$): 8.89 (C_3CH_3), 87.16 (C_2), 60.04, 61.49 (NMe_2), 54.19 (CH_2), 64.67 (CH), 181.51 (CO_2).

4.18. $(Et_3P)Pd(Cl)[OOC-CH(NH_2)CH_2NMe_2]$ (13)

118 mg (0.20 mmol) $[(Et_3P)PdCl_2]_2$, 124 mg (0.60 mmol) 4-Aza-DL-leucindihydrochlorid, 6 ml Methanol und 1.80 mmol einer methanolischen NaOMe-Lösung werden 15 h gerührt. Aus der gelben Lösung wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in 5 ml Chloroform gerührt. Das unlösliche, weiße Salz wird abzentrifugiert und aus der überstehenden Lösung das Produkt mit viel Pentan gefällt. Hellgelbes Pulver; Ausb. 132 mg (77%), Smp. 127–129 °C. Anal. Gef. C, 30.86; H, 6.86; N, 6.42. $C_{11}H_{26}ClN_2O_2P_2$ ($M = 427.2$). Ber.: C, 30.92; H, 7.08; N, 6.56%. 1H -NMR (δ , 270 MHz, $CDCl_3$): 2.96 br (NMe_2), 3.94 br (CH), 2.90–3.05 br (CH_2). ^{13}C -NMR (δ , 68 MHz, $CDCl_3$): 47.80, 49.87 (NMe_2), 59.45 (CH_2), 66.25 (CH), 172.41 (CO_2). ^{31}P -NMR (δ , 109 MHz, $CDCl_3$): 35.13 s.

5. Kristallstrukturbestimmungen von 3a, 4b, 7 und 11

Kristalle von 3a und 7 wurden auf einem Syntex R3 Diffraktometer, Kristalle von 4b und 11 auf einem Siemens R3 m/V Diffraktometer unter Verwendung von Mo K α -Strahlung und eines Graphitmonochromators in ω -2 θ Scanmode vermessen.

Zur Strukturlösung und -verfeinerung diente das Programmpaket SHELXTL-PLUS, 4.11/V. Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, die H-Atome wurden geometrisch positioniert und nach dem "Reiter"-Modell verfeinert.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Fehn, S. Mihan, K. Polborn und W. Beck, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, in Druck.
- [2] P. Thannin, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), Band XV/1, Georg Thieme, Stuttgart, 1974.
- [3] H. Han und K.D. Janda, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 2539 und dort zitierte Literatur.
- [4] R. Stolle und K. Hofmann, *Chem. Ber.*, **37** (1904) 4523.
- [5] E. Ebler und E. Schott, *J. Prakt. Chem.*, **79** (1909) 72.
- [6] A. Braibanti, B. Bigliardi und R.C. Padovani, *Gazz. Chim. Ital.*, **95** (1965) 877. A. Braibanti, F. Dallavalle, M.A. Pellinghelli und E. Leporati, *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 1430. K.C. Patil, J.S. Badkuley und V.R.P. Verneker, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41** (1979) 953. P. Ravindranathan und K.C. Patil, *Ind. Acad. Sci. Chem. Sci.*, **95** (1985) 345 und dort zitierte Literatur.
- [7] R.K. Choudhari und J. Thakur, *Asian J. Chem.*, **2** (1990) 127.
- [8] K.A. Jensen und E. Runcke-Madsen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **227** (1936) 25. G.S. Smith, *J. Chem. Soc.*, (1937) 1354.
- [9] J. Thiele und O. Stange, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **283** (1894) 1.
- [10] L.A.M. Manotti, A. Tiripicchio und M. Tiripicchio Camellini, *Cryst. Struct. Commun.*, **5** (1976) 827. V.P. Sinditskii, A.E. Fögel'zang, M.D. Dunov, V.V. Sereshkina und B.S. Svetlov, *Zh. Neorg. Khim.*, **31** (1986) 2032. *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, **31** (1986) 1170. M. Nardelli, G.F. Gasparri, P. Boldrini und G.G. Battistini, *Acta Crystallogr.*, **19** (1965) 491. P. Boldrini, *Can. J. Chem.*, **49** (1971) 1564.
- [11] S.O. Sommerer und G.J. Palenik, *Organometallics*, **10** (1991) 1223.
- [12] K. Severin, S. Mihan und W. Beck, *Chem. Ber.*, **128** (1995) 1117.
- [13] R. Bergs, R. Krämer, M. Masrus, B. Schreiner, R. Urban, C. Missling, K. Polborn, K. Sünkel und W. Beck, *Z. Naturforsch. Teil B.*, **51** (1996) 187.
- [14] R. Krämer, M. Masrus, R. Bergs, K. Polborn, K. Sünkel, B. Wagner und W. Beck, *Chem. Ber.*, **126** (1993) 1969.
- [15] S.S. Smith, N.L. Bayliss und T.J. McCord, *Arch. Biochem. Biophys.*, **102** (1963) 313.
- [16] A.D. Argoudelis, R.R. Herr, D.J. Mason, T.R. Pyke und J.F. Ziesert, *Biochemistry*, **6** (1967) 165.
- [17] R. Bergs, K. Sünkel und W. Beck, *Chem. Ber.*, **126** (1993) 2429.
- [18] J. Altman und M. Wilček, *Inorg. Chim. Acta*, **101** (1985) 171. J. Altman, M. Wilček und A. Warshawsky, *Inorg. Chim. Acta*, **107** (1985) 165. A. Bino, S. Cohen, J. Altman und M. Wilček, *Inorg. Chim. Acta*, **147** (1988) 99.
- [19] D.M. Roe und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 3173. W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele, in G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie*, **3**, Band, Enke-Verlag, Stuttgart, 3. Aufl., 1981, S. 1876; 1960.
- [20] C. White, A. Yates und P.M. Maitlis, *Inorg. Synth.*, **29** (1992) 228.
- [21] J. Chatt und L.M. Venzani, *J. Chem. Soc.*, (1957) 2351. F.R. Hartley, *Organomet. Chem. Rev. Sect. A*, **6** (1970) 119.
- [22] Y. Tatsuono, T. Yoshida und Seiotsuka, *Inorg. Synth.*, **19**, 220.
- [23] A.C. Cope und R.W. Siekman, *J. Am. Chem. Soc.*, **87** (1965) 3272.
- [24] S.A. Frith und J.L. Spencer, *Inorg. Synth.*, **23** (1985) 15; *Inorg. Synth.*, **28** (1990) 273.