

Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, LXXX^[1]**(η^3 : η^3 -C₁₀H₁₆)Ru(IV)-Komplexe mit α -Aminocarboxylaten, α -Aminosäureestern und Peptidestern als Liganden**Kay Severin, Shahram Mihan^[2] und Wolfgang Beck*Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-80333 München, Germany

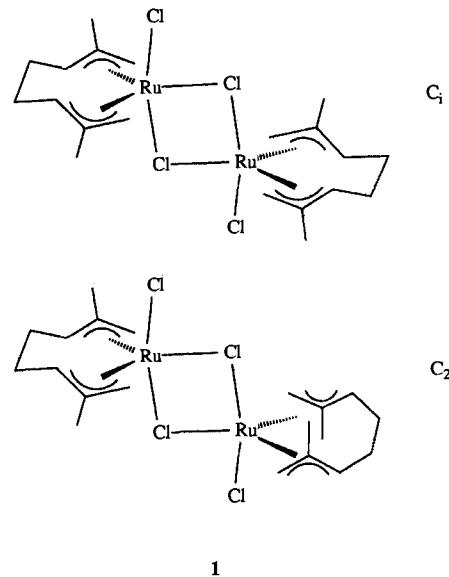
Received June 6, 1995

Key Words: 1,7-Dimethylocta-2,6-diene-1,8-diyi / Ruthenium complexes / α -Amino carboxylates / α -Amino acid esters / Peptide esters**Metal Complexes Containing Biologically Important Ligands, LXXX^[1]. – (η^3 : η^3 -C₁₀H₁₆)Ru(IV) Complexes with α -Amino Carboxylates, α -Amino Acid Esters, and Peptide Esters as Ligands**

Reactions of the chloro-bridged bis(allyl) complex $[(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\text{Ru}(\text{Cl})(\mu\text{-Cl})]_2$ with α -amino carboxylates and α -amino acid esters afford the complexes $(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})(\text{Cl})\text{RuNH}_2\text{CHRCO}_2$ (2) and $(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})(\text{Cl})_2\text{RuNH}_2\text{CHRCO}_2\text{R}'$ (3). Abstraction of chloride from 3 by Ag^+ gives the N,O -chelates $[(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})(\text{Cl})\text{RuNH}_2\text{CHRCO}_2\text{-R}']^+\text{BF}_4^-$ (4). Cysteine methyl ester forms the N,S -chelate complex $(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})(\text{Cl})\text{RuNH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{S}$ (5), and with histidine methyl ester a dinuclear complex 6 with N,N -histidine bridge is obtained. Compound 3d with L-Phe-OEt as ligand was characterized by X-ray diffraction.

Im Jahr 1965 beschrieben Allegra et al. Synthese und Struktur einer chlorverbrückten Ru(IV)-Verbindung mit dem Bis(allyl)-Liganden 2,7-Dimethylocta-2,6-dien-1,8-diyi $[(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\text{Ru}(\text{Cl})(\mu\text{-Cl})]_2$ (1)^[3]. Der violette Komplex entsteht bei der Reaktion von $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit Isopren in Ethanol. In den folgenden zwei Jahrzehnten erschienen lediglich vier Arbeiten über die Chemie dieser Verbindung^[4]. Anfang der 90er Jahre kam es, ausgelöst durch zwei Publikationen von Cox und Roulet^[5], zu einer wahren Renaissance. Insbesondere die Arbeitsgruppen um Tochter und Toerien beschäftigten sich intensiv mit dem chemischen Verhalten von 1^[6]. Die Attraktivität dieser Verbindung hat mehrere Gründe: Zum einen besitzt das Metallzentrum die formale Oxidationsstufe +4 und bietet damit einen Einstieg in die metallorganische Chemie von Ru(IV). Verglichen mit der gut untersuchten Chemie von Ru(II) und Ru(0) ist hier noch relativ wenig bekannt. Des weiteren ist das „($\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16}$)Ru“-Fragment chiral. Dies eröffnet Perspektiven in Hinblick auf asymmetrische Synthesen. Und schließlich ist die Geometrie dieser Verbindung ungewöhnlich: Sie kann als verzerrt trigonal-bipyramidal beschrieben werden mit drei meridional angeordneten, potentiellen Koordinationsstellen. Auf die Chiralität der Verbindung wurde erstmals 1990 von Cox et al. explizit hingewiesen^[5b]. Sie konnten zeigen, daß 1 in Lösung als ein Gemisch zweier Diastereoisomere mit C_i - bzw. C_2 -Symmetrie vorliegt.

Das Auftreten zweier Isomere ist eine Konsequenz aus der Chiralität des „($\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16}$)Ru“-Fragments (das C_i -Isomer entspricht der „meso-Form“, das C_2 -Isomer der



„rac-Form“) und zeigt sich an der „Verdopplung“ der NMR-Signale.

Über Reaktionen von 1 mit α -Aminosäuren oder Peptiden ist bisher noch nicht berichtet worden. Die Einführung dieser Liganden ist unter folgenden Gesichtspunkten von Interesse:

- 1) Sind α -Aminosäuren oder Peptide als Liganden generell mit dem Ru(IV)-Fragment kompatibel oder treten Redoxreaktionen auf? Es ist bekannt, daß Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen zu Decarboxylierungen führen können^[7].

^[1] LXXIX. Mitteilung: Lit.^[1].

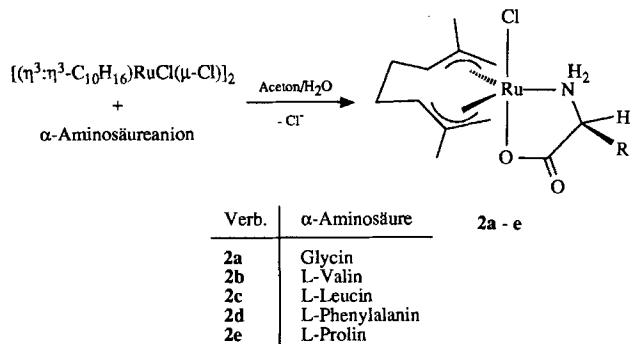
2) Kommt es im Falle erfolgreicher Umsetzungen zu einer optischen Induktion, das heißt treten Diastereoisomeren-Überschüsse auf?

3) Sind Peptidsynthesen am Metall möglich? Die meridionale Geometrie der potentiellen Koordinationsstellen sollte für Zwischenstufen einer solchen Peptidsynthese günstig sein^[8].

Ergebnisse und Diskussion

($\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16}$)Ru(IV)-Komplexe mit α -Aminocarboxylat-Liganden

Die Spaltung von chlorverbrückten Komplexen mit α -Aminocarboxylaten hat sich als geeignete Methode zur Darstellung von metallorganischen Aminosäure-Komplexen erwiesen^[9]. Eine solche Reaktion führt bei **1** zu den neutralen N,O -Chelaten **2a–e**.



Als Lösungsmittel wurde in den meisten Fällen ein Aceton/Wasser-Gemisch verwendet. Methanol ist bei diesen Synthesen zu vermeiden; es kommt zu Nebenreaktionen (vermutlich Redoxreaktionen). Für die Darstellung der Komplexe **2a** und **2d** wurden die entsprechenden α -Aminocarboxylate zunächst durch Umsalzung ($\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$) aktiviert. Für **2a–e** ist die Struktur von einem der beiden Diastereoisomeren schematisch wiedergegeben. Das Verhältnis der Isomere beträgt in allen Fällen etwa 1:1, d.h. der α -Aminocarboxylat-Ligand bewirkt keine chirale Induktion am „($\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16}$)Ru“-Fragment. Dies lässt sich erklären, wenn man davon ausgeht, daß die Konfiguration um das Ru-Atom starr ist, d.h. eine Epimerisierung unter diesen Bedingungen nicht stattfindet (s.u.).

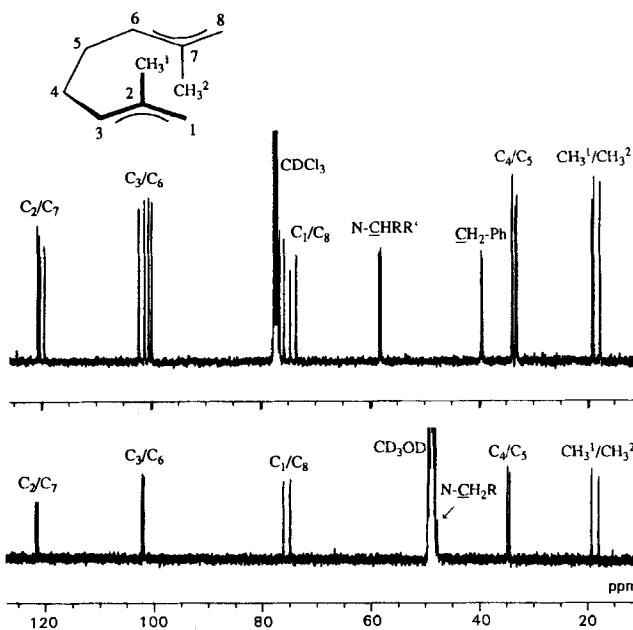
Bei der für **2** angegebenen Molekülgeometrie besetzt das Amin die äquatoriale Position. Die spektroskopischen Daten schließen jedoch nicht aus, daß sich das Amin in axialer Stellung befindet. Ausschlaggebend war hier ein Vergleich mit bekannten ($\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16}$)Ru(IV)-Komplexen mit monoanionischen Chelatliganden^[6b].

Die gelben oder hellbraunen Verbindungen **2a–e** sind in Methanol und Dichlormethan gut löslich. Erstaunlicherweise sind **2a** und **2e** auch in Wasser löslich. In Anbetracht der hohen Affinität von kationischen „($\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16}$)Ru“-Komplexen zu Wasser^[6c,k,l,p] erscheint es wahrscheinlich, daß in diesem Solvens partielle Substitution eines Chlorid-Liganden durch Wasser erfolgt. Diese Hypothese wird durch folgenden Versuch gestützt: Gibt man zu einer gesättigten Lösung von **2e** eine äquimolare Menge

NaBPh_4 , so entsteht augenblicklich ein hellbrauner Niederschlag. Die kationische Verbindung wird hierbei durch Umsalzung in das schwerer lösliche Tetraphenylborat-Salz überführt und damit dem Gleichgewicht entzogen.

Im IR-Spektrum der Verbindungen **2a–e** findet man die für N,O -Chelate typischen^[9] Bänder bei 3300–3100 cm^{-1} [$\nu(\text{NH})$] und ca. 1630 cm^{-1} [$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$]. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren stehen im Einklang mit der für **2** angegebenen Molekülgeometrie. Insbesondere die Anzahl der Signale für die CH_3 - sowie die terminale CH_2 -Gruppe des Dimethyloc-tadienyl-Liganden ermöglicht eindeutige Aussagen bezüglich der Stereochemie der Komplexe ($\eta^1 \leftrightarrow \eta^2$ -gebundene Liganden). In Lösung von **2b–e** beobachtet man erwartungsgemäß einen doppelten Signalsatz, bedingt durch das Vorliegen von zwei Diastereoisomeren. Eine partielle Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale zu den jeweiligen Isomeren ist durch H-H-COSY-Spektren möglich, wie für **2c** gezeigt werden konnte. In $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von Verbindungen mit dem „($\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16}$)Ru“-Fragment sind die Signale des 2,7-Dimethyloctabis(enyl)-Liganden leicht zuzuordnen. Sie finden sich, relativ unbeeinflußt durch weitere Liganden, bei fünf charakteristischen Verschiebungen^[6]. Abb. 1 zeigt exemplarisch Ausschnitte aus den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **2a** und **2d**. Diese beiden Spektren wurden gegenübergestellt, da sich hier die bereits angesprochene Signalverdopplung beim Übergang von achiralen (Glycinat) zu chiralen Liganden (L-Phenylalaninat) zeigt.

Abb. 1. Ausschnitt aus dem $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **2d** (CDCl_3 , oben) und **2a** (CD_3OD , unten)

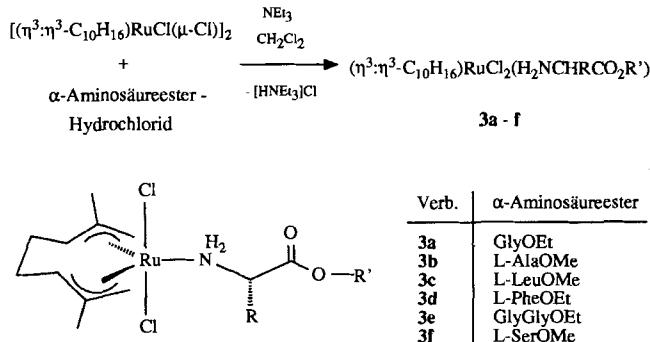


($\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16}$)Ru(IV)-Komplexe mit α -Aminosäureestern und Peptidestern als Liganden

Einfache α -Aminosäureester wirken entweder als einzähnige (über die Aminogruppe) oder als zweizähnige (über die Amin- und die Carbonylgruppe) Liganden. Eine Unterscheidung ist IR-spektroskopisch möglich^[10,11]. Komplexe

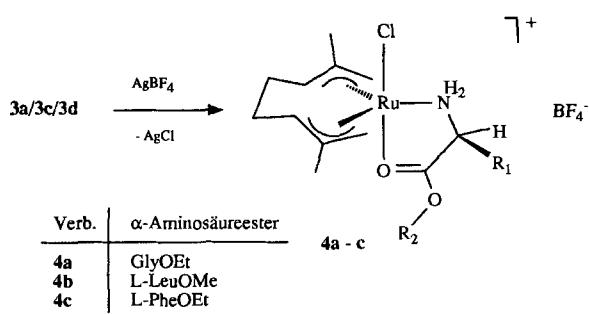
von α -Aminosäureestern mit koordinierenden Seitenketten besitzen erwartungsgemäß eine größere Strukturvielfalt. Bei Histidinestern findet man N,N -Chelate^[12], bei Glutaminsäureestern N,O -Chelate^[10a] und bei Cystein- oder Methioninestern N,S -Chelate^[13]. Ein interessanter Aspekt der Komplexchemie von α -Aminosäureestern ist die Möglichkeit einer gezielten Veränderung der Reaktivität: Das Metall-Fragment wirkt als Schutzgruppe für die Aminfunktion, die Estergruppe hingegen wird aktiviert^[8,14].

Die Darstellung der Komplexe **3a–e** erfolgt durch Chlorbrückenspaltung von **1** mit den entsprechenden α -Aminosäureestern oder mit Glycylglycin-ethylester. Die Amine wurden dabei zum Teil erst in der Reaktionslösung durch Umsetzung mit Triethylamin freigesetzt. Da **3a–e** in organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich sind, wird das entstandene Triethylamin-hydrochlorid bei der Extraktion der Komplexe mit unpolaren Lösungsmitteln (z.B. Ether) abgetrennt. Die Verbindungen **3b–d** liegen als Gemisch zweier Diastereoisomeren vor. Das Verhältnis beträgt auch hier etwa 1:1. Die für **3** angegebene Stereochemie – der Amin-Ligand besetzt die äquatoriale Position, die Ester- bzw. die Amid-Gruppe koordiniert nicht – steht im Einklang mit den spektroskopischen Daten und ist für **3d** durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.



Interessant ist in diesem Zusammenhang ein Vergleich mit der von Palenik und Sommerer beschriebenen Verbindung $[(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})(\text{Cl})\text{RuNH}_2\text{NHCONH}_2]^+\text{BF}_4^-$ ^[6d]. Hier findet man eine zusätzliche Koordination der Carbonylgruppe. Dabei ist zu bemerken, daß die Carbonylgruppe des Semicarbazid-Liganden, verglichen mit der Carbonylgruppe von Aminosäureestern, durch die zwei benachbarten Stickstoff-Atome wesentlich basischer ist.

Eine N,O -Koordination konnte durch Abstraktion eines Chlorid-Liganden aus **3** erzwungen werden, wobei die Verbindungen **4a–c** entstehen.

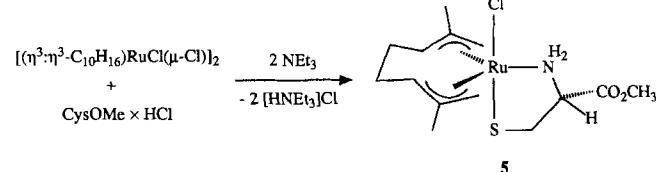


Der Amin-Ligand besetzt die äquatoriale Position. Für **4b** konnte dies durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden^[15].

Wie bereits erwähnt, ist bei kationischen Verbindungen dieses Typs die Estergruppe aktiviert. Ein nucleophiler Angriff – und damit eine Peptidsynthese am Metall – sollte möglich sein. Die Verbindungen **4a–c** haben sich aber in dieser Hinsicht als vergleichsweise inert erwiesen. Bei Raumtemperatur beobachtet man mit α -Aminosäurestern oder mit Benzylamin keine Reaktion. Unter forcierten Bedingungen kommt es zu einer Zersetzung der Ru(IV)-Verbindung. Dabei ist folgende generelle Problematik zu beachten: Bei einem nucleophilen Angriff an die Carbonylgruppe entsteht ein Alkohol. Dieser stellt für die Ru(IV)-Komplexe ein potentielles Reduktionsmittel dar. Dies gilt insbesondere, wenn man unter basischen Bedingungen arbeitet.

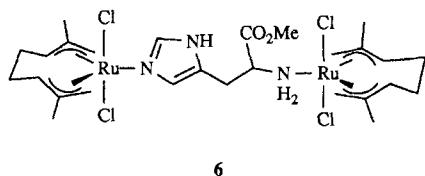
Von Tochter und von Torien gibt es Arbeiten über Reaktionen von **1** mit N-Heterocyclen, die Mercaptogruppen enthalten: Bei der Umsetzung mit Chinolin-2-thiol, Pyridin-2-thiol oder Benzothiazol-2-thiol entstehen neutrale fünf- bzw. viergliedrige N,S -Chelate^[6b,i], bei der Umsetzung mit aliphatischen Thioalkoholen hingegen zweikernige thiolatverbrückte Komplexe^[6m].

Ausgehend von L-Cystein-methylester-hydrochlorid erhält man bei Reaktion mit **1** und einem Überschuß Triethylamin nach Aufarbeitung Komplex **5** als orangefarbenes Pulver. Wie die spektroskopischen Daten belegen, entsteht auch hier ein N,S -Chelat.



Führt man die Umsetzung mit L-Serin-methylester-hydrochlorid durch, so erhält man unter gleichen Reaktionsbedingungen lediglich ein Produktgemisch. Durch Vergleich der spektroskopischen Daten kann man zeigen, daß es sich bei dem Hauptprodukt dieser Mischung um einen Komplex **3f** mit η^1 -gebundenem Aminosäureester handelt (Struktur analog zu **3a–e**). Verbindung **3f** entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute, wenn man einen Überschuß an Triethylamin vermeidet.

Bei der Reaktion von halogenverbrückten Komplexen mit L-Histidin-methylester entstehen normalerweise kationische N,N -Chelate (s.o.). Im Gegensatz dazu kann bei der Umsetzung von **1** mit *einem* Äquivalent L-Histidin-methylester der zweikernige Komplex **6** isoliert werden. Da **6** auch in Ether löslich ist, können kationische Nebenprodukte quantitativ abgetrennt werden.



Für **6** ist schematisch eines der vier möglichen Diastereoisomeren gezeigt. Diese Anzahl ergibt sich, wenn man davon ausgeht, daß die beiden Ru-Atome regiospezifisch an zwei der drei Stickstoff-Atome koordinieren. Beschreibt man die beiden enantiomeren Konfigurationen des „(η^3 : η^3 -C₁₀H₁₆)Ru“-Fragments mit „R“ und „S“, so sind folgende Isomere denkbar: R_{Ru1}S_{AS}R_{Ru2}, S_{Ru1}S_{AS}S_{Ru2}, S_{Ru1}S_{AS}R_{Ru2} und R_{Ru1}S_{AS}S_{Ru2}.

In den IR-Spektren von **3–6** ist insbesondere die Lage der $\nu(\text{CO}_2)$ -Bande von Interesse. Für **3a–f**, **5** und **6** liegt diese – im Einklang mit den angegebenen Strukturen – bei etwa 1730 cm⁻¹. Für die kationischen Komplexe **4a–c** beobachtet man hingegen $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ -Banden bei etwa 1630 cm⁻¹. Dies belegt die Koordination der Carbonylgruppe^[10]. Alle Verbindungen zeigen zudem $\nu(\text{NH})$ -Absorptionen zwischen 3340 und 3230 cm⁻¹.

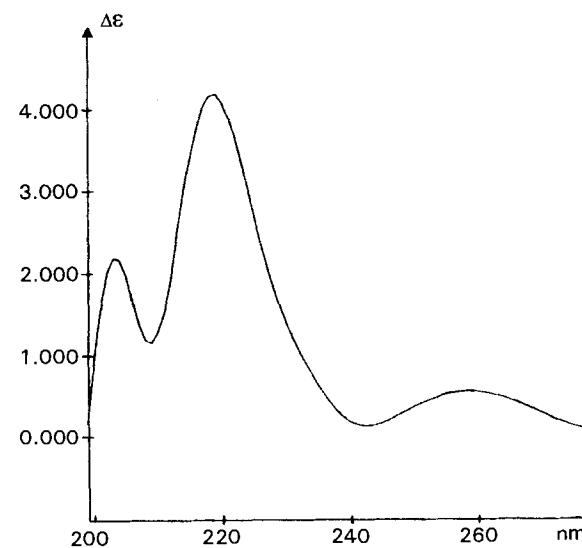
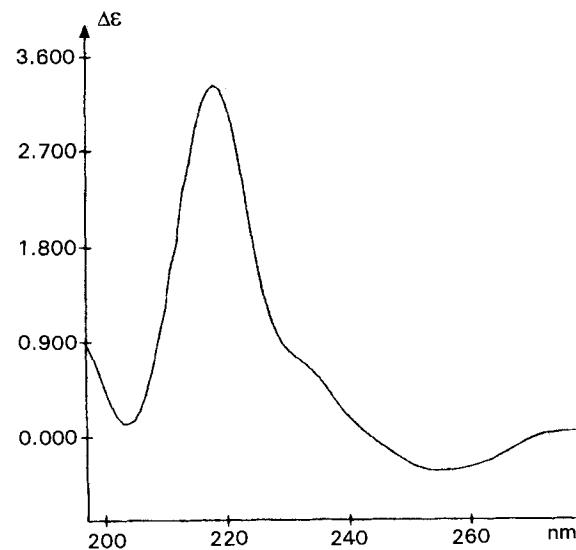
Die NMR-Spektren der Komplexe mit η^1 -koordinierenden Aminosäureestern beweisen die äquatoriale Position des Liganden. So findet man im ¹H-NMR-Spektrum von **3a** lediglich ein einziges Signal für die Methylgruppe des 2,7-Dimethyloctabis(enyl)-Liganden. Bei axialer Stellung des Glycinesters würde man zwei Signale erwarten. Die Chiralität des „(η^3 : η^3 -C₁₀H₁₆)Ru“-Fragments macht sich durch die Multiplizität der Glycinester-Signale bemerkbar: Für die beiden H^α-Protonen beobachtet man ein Multiplett mit insgesamt sechzehn Linien (bei freiem GlyOEt lediglich ein Triplet). Dies erklärt sich, wenn man berücksichtigt, daß sowohl die Amin- als auch die benachbarten Methylen-Protonen diastereotop sind und somit ein A/B/C/D-Spinsystem bilden. Interessanterweise findet man für die weiter entfernten – prinzipiell aber auch diastereotopen – Methylenprotonen der Ethylgruppe lediglich ein Quartett.

Einkristalle von **3d** erhält man durch Kühlen einer gesättigten Etherlösung auf 0 °C. Dabei entstehen zwei mit dem Auge deutlich zu unterscheidende Kristallformen: zum einen braune Nadeln, die in Büscheln kristallisieren, zum anderen rotbraune Quader (von letzteren wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt, s.u.). Eine mechanische Trennung ist leicht möglich. Beide Kristallformen wurden ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Wie die Spektren belegen, handelt es sich um die beiden Diastereoisomeren. Dies ermöglicht eine vollständige Zuordnung der ¹H-NMR-Signale zu den einzelnen Isomeren. Von den rotbraunen Quaderen wurden auch ¹H-NMR-Spektren (in C₆D₆) bei erhöhter Temperatur aufgenommen. Bei 60 °C beobachtet man weder eine Signalverbreiterung noch eine Epimerisierung. Dies bedeutet, daß die Konfiguration des chiralen „(η^3 : η^3 -C₁₀H₁₆)Ru“-Fragments extrem stabil ist. Bei den in unserem Arbeitskreis untersuchten Halbsandwich-Komplexen der Elemente Ruthenium, Cobalt, Rhodium und Iridium beobachtet man teilweise bereits bei Raumtemperatur eine

Epimerisierung^[9a]. Hier ergibt sich ein interessanter Ausblick für weitere Untersuchungen: Unter geeigneten Bedingungen sollte eine Diastereoisomerentrennung von Ester-Komplexen des Typs **3b–d** auch in präparativen Maßstab möglich sein. Abspaltung des Liganden mit methanolischer HCl-Lösung würde dann den *enantiomereren* Ausgangskomplex (**1**) ergeben. (Eine solche Abspaltung gelingt in praktisch quantitativer Ausbeute. Dies konnte für **3a** gezeigt werden^[16].)

Von beiden Diastereomeren der Verbindung **3d** wurden CD-Spektren aufgenommen (Abb. 2). Beide Isomere besitzen bei etwa 220 nm ein Maximum. Dieses ist vermutlich durch den Ester-Liganden bedingt. Ein inverser Verlauf ist hingegen bei den lokalen Maxima/Minima bei 205 und bei 260 nm zu beobachten; diese sind daher vermutlich Elektronenübergängen am Ru-Atom zuzuordnen.

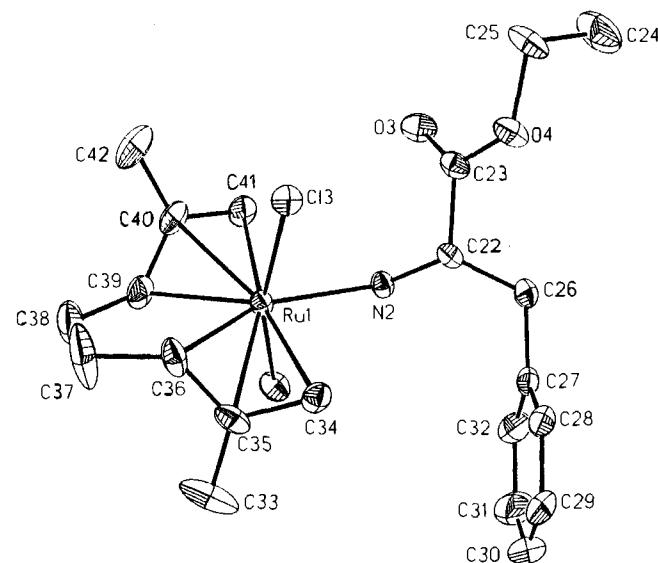
Abb. 2. CD-Spektren (CH₃OH) der beiden Diastereoisomeren von **3d**



Struktur von 3d im Kristall

Für die Strukturanalyse geeignete Einkristalle von **3d** wurden durch Kühlen einer gesättigten Ether-Lösung von **3d** auf 0°C erhalten. Im Einklang mit den NMR-spektroskopischen Daten findet man im Kristall lediglich ein Diastereoisomer. Der L-Phenylalanin-ethylester koordiniert über die Aminogruppe und besetzt erwartungsgemäß die äquatoriale Position (Abb. 3).

Abb. 3. Struktur von **3d** im Kristall; die thermischen Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit^[a]



^[a] Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Ru–N2 220.3(6), Ru–Cl3 242.8(2), Ru–Cl4 241.9(2), Ru–C34 221.4(7), Ru–C35 225.1(7), Ru–C36 223.5(8); N2–Ru–Cl3 86.1(2), N2–Ru–Cl4 78.4(2), Cl4–Ru–Cl3 164.44(8), C34–Ru–C41 165.2(3), C36–Ru–C39 72.8(3), C35–Ru–C40 125.2(4).

Die Koordination um das Ruthenium-Atom kann – wie für Verbindungen mit dem „(η^3 : η^3 -C₁₀H₁₆)Ru(IV)“-Fragment üblich – als verzerrt trigonal-bipyramidal beschrieben werden. Die Abstände der axialen Chlorid-Liganden zu dem Ru-Atom betragen übereinstimmend 242 pm, der Ru–N-Abstand 220 pm. Vergleichbare Ru–Cl- und Ru–N-Abstände finden sich bei dem paramagnetischen η^1 -L-Alanin-ethylester-Ru(III)-Komplex [Cp*Ru(H₂NCH₂CH₃CO₂Me)Cl₂]^[14d]. Bedingt durch den sterischen Anspruch des 2,7-Dimethyloctadienyl-Liganden ist der Cl3–Ru–Cl4-Winkel von idealen 180° auf 164° gestaucht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie (Doktoranden-Stipendium an K.S.) gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung. Wir danken einem Gutachter für wertvolle Hinweise zur Röntgenstrukturanalyse.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet, gereinigt und unter Argon aufbewahrt. Alle Produkte wurden mindestens 5 h im Ölumpenvakuum getrocknet. Der Komplex **1** sowie die Silbersalze der α -Aminosäuren^[17] wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert. Alle α -Aminosäuren und α -Aminosäurester wurden in der L-Form eingesetzt. Die Natriumsalze der ent-

sprechenden α -Aminosäuren wurden durch Umsetzung mit einer äquimolaren Menge NaOMe in Methanol erhalten. – NMR: Jeol EX-400; bezüglich der Zuordnung der ¹³C-NMR-Signale siehe Abb. 1. – IR: Perkin-Elmer 841 und Nicolet 520 FT. – CD: Dichrograph CD6 (ISA/Jobin-Yvon).

{(η^3 : η^3 -C₁₀H₁₆)(Cl)RuNH₂CH₂CO₂} (**2a**): 19 mg (0.20 mmol) Natriumglycinat und 62 mg (0.10 mmol) **1** in 6 ml Aceton/H₂O (1:1) werden 18 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in 40 ml Dichlormethan/Aceton (1:1) aufgenommen. Der gebildete Niederschlag wird durch Zentrifugieren abgetrennt und die orangefarbene Lösung i. Vak. auf 5 ml eingeengt. Das Produkt fällt bei Zugabe von 35 ml Hexan aus und wird mit 30 ml Ether gewaschen. Orangefarbenes Pulver, Ausb. 42 mg (61%), Schmp. ab 207°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3246 cm⁻¹ m (NH), 3159 m (NH), 1632 s (CO₂). – ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD): δ = 2.04 [s, 3H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.24 [s, 3H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.74–2.81 [m, 4H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.22 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.37–3.64 [m, 3H, CH₂CHC(CH₃)CH₂ u. H₂NCH₂], 3.47 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 4.07 [m, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 4.40 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 4.62 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 5.69 (m, 1H, NH₂), 6.15 (m, 1H, NH₂). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CD₃OD): δ = 18.06 u. 19.37 (CH₃/CH₃), 34.59 u. 35.01 (C-4,5), 47.94 (H₂NCH₂), 75.00 u. 76.25 (C-1,8), 102.02 u. 102.32 (C-3,6), 121.46 u. 121.86 (C-2,7). – C₁₂H₂₀ClNO₂Ru (364.8): ber. C 41.56, H 5.81, N 4.04; gef. C 40.56, H 5.49, N 4.23.

{(η^3 : η^3 -C₁₀H₁₆)(Cl)RuNH₂CH₂CH(CH₃)₂CO₂} (**2b**): 67 mg (0.30 mmol) Silber-L-valinat und 92 mg (0.15 mmol) **1** in 8 ml Dichlormethan werden 5.5 h bei Raumtemp. unter Lichtausschluß gerührt. Der gebildete Niederschlag wird durch Zentrifugieren abgetrennt und die Lösung i. Vak. auf 1 ml eingeengt. Das Produkt fällt bei Zugabe von 30 ml Hexan aus und wird mit 20 ml Pentan gewaschen. Orangefarbenes Pulver, Ausb. 83 mg (71%), Schmp. ab 121°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3239 cm⁻¹ m (NH), 3152 m (NH), 1640 s (CO₂). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.82 [d, ³J = 7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.99 [d, ³J = 7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.10 [d, ³J = 7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.11 [d, ³J = 7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 2.10 [s, 3H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.16 [s, 3H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.28 [s, 3H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.29 [s, 3H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.52–2.83 [m, 10H, CH₂CHC(CH₃)CH₂ u. CH(CH₃)₂], 2.83 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.85 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.26, 3.58 u. 3.68 [m, 4H, CH₂CHC(CH₃)CH₂ u. H₂NCH₂], 3.41 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.51 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.98 (m, 1H, NH₂), 4.04 [d, ²J = 1 Hz, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 4.09 [m, 2H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 4.34 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 4.44 (m, 1H, NH₂), 4.45 [d, ²J = 2 Hz, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 4.53 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 4.60 (m, 1H, NH₂), 4.92 (m, 1H, NH₂). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 15.89, 16.10, 17.54 u. 17.69 [CH(CH₃)₂], 18.90, 18.99 u. 19.46 (CH₃/CH₃), 30.29 u. 30.58 [CH(CH₃)₂], 32.83, 32.94, 33.66 u. 33.79 (C-4,5), 73.75, 75.00, 75.69 u. 76.68 (C-1,8), 99.97, 100.47, 101.47 u. 102.44 (C-2,7), 119.32, 119.92, 120.11 u. 120.74 (C-3,6), 179.31 u. 180.27 (CO₂). – C₁₅H₂₆ClNO₂Ru (388.9): ber. C 46.33, H 6.74, N 3.60; gef. C 45.69, H 6.19, N 3.86.

{(η^3 : η^3 -C₁₀H₁₆)(Cl)RuNH₂CH₂CH(CH₃)₂CO₂} (**2c**): 62 mg (0.10 mmol) **1** und 31 mg (0.20 mmol) Natrium-L-leucinat in 6 ml Aceton/H₂O (1:1) werden 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 20 ml Aceton/Dichlormethan (1:1) extrahiert und die so erhaltene Lösung erneut i. Vak. auf 1 ml eingeengt. Das Produkt fällt bei Zugabe von 20 ml Hexan aus und wird mit 20 ml Pentan gewa-

schen. Gelbes Pulver, Ausb. 65 mg (77%), Schmp. ab 220°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3244 cm⁻¹ m (NH), 3159 m (NH), 1636 s (CO₂). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.10–1.17 [m, 12H, CH(CH₃)₂], 1.61 [ddd, J = 4, J' = 11, J'' = 15 Hz, 1H, CH₂CH(CH₃)₂, B], 1.79 [ddd, J = 4, J' = 11, J'' = 15 Hz, 1H, CH₂CH(CH₃)₂, A], 1.97–2.21 [m, 4H, CH(CH₃)₂ A u. B, CH₂CH(CH₃)₂ A u. B], 2.29 [s, 3H, CH₂CHC(CH₃)CH₂, A/B], 2.32 [s, 3H, CH₂CHC(CH₃)CH₂, A/B], 2.46 [s, 3H, CH₂CHC(CH₃)CH₂, A/B], 2.47 [s, 3H, CH₂CHC(CH₃)CH₂, A/B], 2.80–3.01 [m, 8H, CH₂CHC(CH₃)CH₂, A u. B], 3.07 [m, 2H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.51 (m, J = 4, J' = 9, J'' = 10, J'' = 13 Hz, 1H, H^a, A), 3.59 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂, A/B], 3.62 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂, A/B], 3.75–3.86 [m, 3H, CH₂CHC(CH₃)CH₂ A u. B, H^a B], 4.27 [m, 3H, CH₂CHC(CH₃)CH₂ A u. B, NH₂ A], 4.33 [d, 2J = 1 Hz, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂, A/B], 4.50 [d, 2J = 1 Hz, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂, A/B], 4.56 (m, 1H, NH₂, B), 4.64 [d, 2J = 2 Hz, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂, A/B], 4.67 [d, 2J = 1 Hz, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂, A/B], 4.67 (m, 1H, NH₂, B), 5.05 (m, 1H, NH₂, A). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 17.63, 18.95 u. 18.99 (CH₃/CH₂), 20.81, 20.91, 23.50, 23.56, 24.75 u. 24.81 [CH(CH₃)₂ u. CH(CH₃)₂], 32.92, 32.96 u. 33.85 (C-4,5), 43.50 u. 44.16 (CH₂Ph), 56.19 (H₂NCH), 74.01, 74.71, 75.50 u. 76.39 (C-1,8), 100.17, 100.42, 101.89 u. 102.41 (C-3,6), 199.42, 119.51, 120.32 u. 120.49 (C-2,7), 180.99 u. 181.46 (CO₂). – C₁₆H₂₈ClNO₂Ru · H₂O (420.9): ber. C 45.65, H 7.18, N 3.33; gef. C 45.86, H 6.81, N 3.86.

{(η^3 : η^3 -C₁₀H₁₆)(Cl)RuNH₂CH(CH₂Ph)CO₂} (2d): 56 mg (0.30 mmol) Silber-L-phenylalaninat und 92 mg (0.15 mmol) **1** in 6 ml Aceton/H₂O (1:1) werden 16 h bei Raumtemp. unter Lichtauschluß gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der Rückstand in 15 ml Aceton/Dichlormethan (2:1) aufgenommen. Der Niederschlag wird durch Zentrifugieren abgetrennt und die Lösung auf 1 ml eingeengt. Das Produkt fällt bei Zugabe von 30 ml Hexan aus, wird mit 30 ml Hexan gewaschen und aus Dichlormethan/Pentan umkristallisiert. Orangefarbenes Pulver, Ausb. 115 mg (88%), Schmp. ab 163°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3324 cm⁻¹ m (NH), 3241 m (NH), 1637 s (CO₂). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.06 [s, 3H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.15 [s, 3H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.20 [s, 3H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.31 [s, 3H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.63 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.64–2.83 [m, 8H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.90 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.11–3.20 (m, 2H, CH₂Ph), 3.15 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.42 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.44–3.70 (m, 4H, CH₂Ph u. H₂NCH), 3.84 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 4.04–4.09 [m, 5H, CH₂CHC(CH₃)CH₂ u. NH₂], 4.38 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 4.52 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 4.58 (m, 2H, NH₂), 4.99 (m, 1H, NH₂), 7.26–7.46 (m, 10H, Ph). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 17.63, 17.68, 18.83 u. 19.14 (CH₃/CH₂), 32.97, 33.26, 33.81 u. 33.87 (C-4,5), 39.36 u. 39.53 (CH₂Ph), 57.96 u. 58.25 (H₂NCH), 73.44, 74.51, 75.63 u. 76.42 (C-1,8), 99.81, 100.37, 101.10 u. 102.10 (C-3,6), 119.34, 120.16, 120.26 u. 120.60 (C-2,7), 127.99, 128.06, 129.42, 129.46, 130.04, 130.17, 135.21 u. 135.57 (Ph), 179.67 u. 180.51 (CO₂). – C₁₉H₂₆ClNO₂Ru (436.9): ber. C 52.23, H 6.00, N 3.21; gef. C 51.31, H 6.20, N 3.75.

{(η^3 : η^3 -C₁₀H₁₆)(Cl)RuNH₂CH₂CH₂CH₂CHC₂O₂} (2e): 42 mg (0.30 mmol) Natrium-L-prolinat und 92 (0.15 mmol) **1** in 10 ml Aceton werden 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Der Niederschlag wird durch Zentrifugieren abgetrennt und die Lösung i.Vak. bis zur Trockene eingeengt. Das so erhaltene braune Pulver wird aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert. Braunes Pulver, Ausb. 85 mg (73%), Schmp. ab °C (Zers.). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.76–1.89 (m, 2H, CH₂-Pro), 2.18 [s, 3H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.20 [s, 3H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.33 [s, 3H, CH₂CHC-

(CH₃)CH₂], 2.39 [s, 3H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 1.99–2.90 [m, 14H, CH₂CHC(CH₃)CH₂ u. CH₂-Pro], 3.04 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.14 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.21–3.32, 3.55–3.75, 3.90 u. 4.12–4.21 [m, 10H, CH₂CHC(CH₃)CH₂, HNCH u. HNCH₂], 3.45 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.48 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 4.30 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 4.51 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 4.54 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 4.58 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 5.30 (m, 1H, NH), 5.99 (m, 1H, NH). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 17.44, 17.49, 18.72 u. 18.90 (CH₃/CH₂), 26.48, 29.22, 30.83, 30.90, 32.05, 32.44, 33.09 u. 33.38 (C-4,5 u. CH₂-Pro), 55.50 u. 55.67 (NCH₂), 64.36 u. 64.62 (NCH), 74.70, 76.30, 76.91 u. 78.25 (C-1,8), 100.12, 102.29, 101.61 u. 101.29 (C-3,6), 119.78, 120.28, 120.74 u. 120.91 (C-2,7), 181.51 u. 182.51 (CO₂). – C₁₅H₂₄ClNO₂Ru (386.9): ber. C 46.57, H 6.25, N 3.62; gef. C 47.76, H 6.69, N 3.50.

{(η^3 : η^3 -C₁₀H₁₆)(Cl)₂RuNH₂CH₂CO₂CH₂CH₃} (3a): 42 mg (0.30 mmol) Gly-OEt · HCl und 42 μ l (0.30 mmol) NEt₃ in 10 ml Benzol werden 15 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 92 mg (0.15 mmol) **1** wird weitere 6 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der Rückstand in 25 ml Ether/Benzol (4:1) aufgenommen. Der Niederschlag wird durch Zentrifugieren abgetrennt und die Lösung i.Vak. bis zur Trockene eingeengt. Das braune Produkt wird mit 4 ml kaltem Ether gewaschen. Kristalle erhält man durch Abkühlen einer gesättigten Ether-Lösung auf –30°C. – Braune Nadeln, Ausb. 94 mg (76%), Schmp. ab 118°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3289 cm⁻¹ m (NH), 3243 m (NH), 1734 s (CO₂). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.29 (t, 3J = 7 Hz, 3H, CH₂CH₃), 2.35 [s, 6H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.60–2.71 [m, 4H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.67–3.75 (m, 1H, H₂NCH₂), 3.85 [s, 2H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 4.18 (m, 1H, NH₂), 4.24 (q, 3J = 7 Hz, 2H, CH₂CH₃), 4.35 (m, 1H, NH₂), 4.35 [m, 2H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 4.61 [s, 2H, CH₂CHC(CH₃)CH₂]. – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 14.09 (CH₂CH₃), 19.49 (CH₃/CH₂), 33.62 (C-4,5), 46.56 (H₂NCH₂), 61.68 (OCH₂), 76.34 (C-1,8), 96.40 (C-3,6), 122.71 (C-2,7), 171.29 (CO₂). – C₁₄H₂₅Cl₂NO₂Ru (411.3): ber. C 40.88, H 6.13, N 3.41; gef. C 40.92, H 6.04, N 3.46.

{(η^3 : η^3 -C₁₀H₁₆)(Cl)₂RuNH₂CH(CH₃)CO₂CH₃} (3b): 92 mg (0.15 mmol) **1** und 31 μ l (0.30 mmol) L-Ala-OMe in 6 ml Dichlormethan werden 16 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der Rückstand 3 h in 20 ml Pentan gerührt. Die Suspension wird i.Vak. auf 10 ml eingeengt und 15 min bei 0°C gerührt. Der gebildete Niederschlag wird durch Zentrifugieren isoliert. Orangefarbenes Pulver, Ausb. 102 mg (83%), Schmp. ab 97°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3323 cm⁻¹ m (NH), 3252 m (NH), 1732 sh s (CO₂), 1726 s (CO₂). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.51 (d, 3J = 7 Hz, 3H, CHCH₃), 1.52 (d, 3J = 7 Hz, 3H, CHCH₃), 2.33 [s, 6H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.47–2.60 [m, 4H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.21 (m, 1H, NH₂), 3.49 (m, 1H, NH₂), 3.74 (s, 3H, OCH₃), 3.76 (s, 3H, OCH₃), 3.89–3.96 (m, 1H, H₂NCH), 3.90 [s, 2H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.99 [s, 2H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 4.07–4.11 (m, 1H, H₂NCH), 4.59 [s, 2H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 4.68 [m, 6H, CH₂CHC(CH₃)CH₂ u. CH₂CHC(CH₃)CH₂], 5.12 (m, 1H, NH₂), 5.31 (m, 1H, NH₂). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 19.94 u. 20.00 (CH₃/CH₂), 20.64 u. 20.89 (CHCH₃), 34.36 u. 34.42 (C-4,5), 52.23, 52.53, 52.78 u. 52.82 (OCH₃ u. H₂NCH), 75.73 u. 76.30 (C-1,8), 95.45 u. 96.07 (C-3,6), 124.38 u. 124.62 (C-2,7), 174.40 u. 174.42 (CO₂). – C₁₄H₂₅Cl₂NO₂Ru (411.3): ber. C 40.88, H 6.13, N 3.41; gef. C 40.64, H 5.99, N 3.42.

$\{(\eta^3:\eta^3-C_{10}H_{16})(Cl)_2RuNH_2CH[CH_2CH(CH_3)CO_2CH_3\}$ (3c): 36 mg (0.20 mmol) L-Leu-OMe · HCl und 28 μ l (0.20 mmol) NEt₃ in 7 ml Benzol werden 15 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 62 mg (0.10 mmol) **1** wird eine weitere h gerührt; es werden 5 ml Pentan zugegeben, und der gebildete Niederschlag wird durch Zentrifugieren abgetrennt. Das Lösungsmittel wird i.Vak. entfernt und der Rückstand 1 h in 10 ml Hexan gerührt. Das Produkt erhält man durch erneutes Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. Braunes Pulver, Ausb. 81 mg (89%), Schmp. 69–71 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3316 cm^{-1} m (NH), 3270 m (NH), 1745 s (CO₂). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.01 [m, 12H, CH(CH₃)₂], 1.62–1.80 [m, 6H, CH(CH₃)₂ u. CH₂CH(CH₃)₂], 2.33 [s, 6H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.34 [s, 6H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.50–2.62 [m, 4H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.70–2.79 [m, 2H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.42 (m, 1H, NH₂), 3.73 (s, 3H, OCH₃), 3.76 (s, 3H, OCH₃), 3.80–4.05 (m, 3H, H₂NCH u. NH₂), 3.88 [s, 2H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.97 [s, 2H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 4.59 [s, 2H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 4.68 [m, 6H, CH₂CHC(CH₃)CH₂ u. CH₂CHC(CH₃)CH₂], 4.91 (m, 1H, NH₂), 5.17 (m, 1H, NH₂). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 19.89 u. 19.92 (CH₃/CH₂), 22.08, 22.21, 22.88, 22.91, 24.93 u. 24.95 [CH(CH₃)₂], 34.24 u. 34.29 (C-4,5), 44.72, 44.91, 52.53, 52.58, 55.32 u. 55.59 [H₂NCH, CH₂CH(CH₃)₂ u. CH₂CH(CH₃)₂], 75.78 u. 76.41 (C-1,8), 95.41 u. 96.13 (C-3,6), 124.07 u. 124.24 (C-2,7), 174.12 u. 174.10 (CO₂). – C₁₆H₂₈Cl₂NO₂Ru (468.4): ber. C 41.03, H 6.03, N 5.98; gef. C 41.33, H 6.18, N 6.25.

$\{(\eta^3:\eta^3-C_{10}H_{16})(Cl)_2RuNH_2CH(CH_2Ph)CO_2CH_2CH_3\}$ (3d): 46 mg (0.20 mmol) L-Phe-OEt · HCl und 28 μ l (0.20 mmol) NEt₃ in 10 ml Benzol werden 15 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 62 mg (0.10 mmol) **1** wird weitere 2 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der Rückstand in 30 ml Ether/Pentan (2:1) aufgenommen. Der gebildete Niederschlag wird durch Zentrifugieren abgetrennt und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Kristalle erhält man durch Abkühlen einer gesättigten Ether-Lösung auf –30 °C. Braune Prismen und Nadeln, Ausb. 94 mg (94%, ohne Kristallisation), Schmp. ab 121 °C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3309 cm^{-1} m (NH), 3283 m (NH), 3230 m (NH), 1746 s (CO₂), 1726 s (CO₂). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.28 (t, ³J = 7 Hz, 3H, CH₂CH₃, B), 1.31 (t, ³J = 7 Hz, 3H, CH₂CH₃, A), 2.21 [s, 6H, CH₂CHC(CH₃)CH₂, A], 2.27 [s, 6H, CH₂CHC(CH₃)CH₂, B], 2.39–2.51 [m, 4H, CH₂CHC(CH₃)CH₂, A u. B], 2.67–2.78 [m, 4H, CH₂CHC(CH₃)CH₂, A u. B], 2.81–2.88 (m, 2H, CH₂Ph, A u. B), 3.24–3.30 (m, 2H, CH₂Ph, A u. B), 3.45–3.50 (m, 1H, NH, B), 3.64 [s, 2H, CH₂CHC(CH₃)CH₂, B], 3.71 [s, 2H, CH₂CHC(CH₃)CH₂, A], 3.88–3.96 (m, 2H, H₂NCH u. NH, beide A), 4.15 [s, 2H, CH₂CHC(CH₃)CH₂, A], 4.17–4.33 (m, 5H, OCH₂, A u. B, H₂NCH, B), 4.24 [s, 2H, CH₂CHC(CH₃)CH₂, B], 4.61 [m, 4H, CH₂CHC(CH₃)CH₂, A u. B], 4.69 (pt, ³J = 10 Hz, 1H, NH, A), 5.01 (pt, ³J = 10 Hz, 1H, NH, B), 7.26–7.45 (m, 10H, Ph, A u. B). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 14.08 u. 14.10 (CH₂CH₃), 20.03 u. 20.09 (CH₃/CH₂), 34.51 u. 34.62 (C-4,5), 40.93 u. 41.01 (CH₂Ph), 57.99, 58.04, 61.93 u. 61.99 (H₂NCH u. OCH₂), 76.45 u. 75.89 (C-1,8), 94.86 u. 95.51 (C-3,6), 124.62 u. 124.93 (C-2,7), 127.88, 129.38, 129.48, 128.52, 135.37 u. 135.47 (Ph), 172.60 u. 172.62 (CO₂). – C₂₁H₃₁Cl₂NO₂Ru (501.5): ber. C 50.23, H 6.23, N 2.79; gef. C 50.29, H 6.24, N 2.71.

$\{(\eta^3:\eta^3-C_{10}H_{16})(Cl)_2RuNH_2CH_2CONHCH_2CO_2CH_2CH_3\}$ (3e): 62 mg (0.10 mmol) **1** und 32 mg (0.20 mmol) GlyGly-OEt in 10 ml Dichlormethan werden 14 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der Rückstand mit 35 ml Pentan gewaschen. Oranges Pulver, Ausb. 90 mg (96%), Schmp.

ab 141 °C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3301 cm^{-1} m (NH), 1750 s (CO₂), 1675 s (CON), 1543 m (CON). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.27 (t, ³J = 7 Hz, 3H, CH₂CH₃), 2.32 [s, 6H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.58–2.70 [m, 4H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.60–3.68 (m, 1H, H₂NCH₂), 3.73–3.81 (m, 1H, H₂NCH₂), 3.85 [s, 2H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 4.03 (d, ³J = 5 Hz, 2H, CONHCH₂), 4.20 (q, ³J = 7 Hz, 2H, CH₂CH₃), 4.29 (m, 1H, NH₂), 4.39 (m, 1H, NH₂), 4.55 [m, 2H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 4.59 [s, 2H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 6.27 (m, 1H, NH). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 14.11 (CH₂CH₃), 19.74 (CH₃/CH₂), 33.96 (C-4,5), 41.44, 47.31 u. 61.76 (OCH₂, H₂NCH₂ u. CONHCH₂), 76.17 (C-1,8), 96.30 (C-3,6), 123.31 (C-2,7), 169.57 u. 170.03 (CON u. CO₂). – C₁₆H₂₈Cl₂NO₂Ru (468.4): ber. C 41.03, H 6.03, N 5.98; gef. C 41.33, H 6.18, N 6.25.

$\{(\eta^3:\eta^3-C_{10}H_{16})(Cl)_2RuNH_2CH(CH_2OH)CO_2CH_3\}$ (3f): 62 mg (0.10 mmol) **1**, 31 mg (0.20 mmol) L-Ser-OMe und 29 μ l (0.21 mmol) NEt₃ in 5 ml Dichlormethan werden 1.5 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der Rückstand in 12 ml Benzol/Ether (7:5) gerührt. Der Niederschlag wird durch Zentrifugieren abgetrennt und das Lösungsmittel i.Vak. bis zur Trockene eingeengt. Das Produkt wird mit 30 ml Pentan gewaschen. **6** erhält man in Form eines orangefarbenen Öls. Aus diesem Grund wurde keine Elementaranalyse durchgeführt. Die Charakterisierung erfolgte durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie. Ausb. 56 mg (73%). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.34 [s, 6H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.35 [s, 6H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.52–2.59 [m, 4H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.80–2.83 [m, 4H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.80 (s, 3H, OCH₃), 3.81 (s, 3H, OCH₃), 4.00 [s, 2H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 4.01 [s, 2H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.91–4.08 u. 4.28–4.84 [m, 14H, CH₂, CH, NH₂ (alle Ser-OMe) u. CH₂CHC(CH₃)CH₂], 4.68 [s, 2H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 4.73 [s, 2H, CH₂CHC(CH₃)CH₂]. – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 20.14 u. 20.18 (CH₃/CH₂), 34.61 u. 34.69 (C-4,5), 53.06, 53.09, 58.40, 58.44, 62.18 u. 62.37 (H₂NCH, CH₂OH u. OCH₃), 76.20 u. 76.43 (C-1,8), 95.78 u. 95.86 (C-3,6), 125.14 u. 125.32 (C-2,7), 171.88 u. 171.91 (CO₂).

$\{(\eta^3:\eta^3-C_{10}H_{16})(Cl)_2RuNH_2CH_2CO_2CH_2CH_3\}$ (4a): 42 mg (0.30 mmol) Gly-OEt · HCl und 42 μ l (0.30 mmol) NEt₃ in 10 ml Benzol werden 10 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 92 mg (0.15 mmol) **1** wird weitere 6 h gerührt; es werden 5 ml Pentan zugegeben, und der gebildete Niederschlag wird durch Zentrifugieren abgetrennt. Anschließend wird das Lösungsmittel i.Vak. entfernt, der Rückstand in 10 ml Dichlormethan aufgenommen und zu 53 (0.27 mmol) AgBF₄ gegeben. Die Mischung wird 17 h unter Lichtausschluß gerührt und der Niederschlag durch Zentrifugieren abgetrennt. Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. ergibt ein braunes Pulver, daß zweimal mit je 20 ml Pentan gewaschen wird. Ausb. 120 mg (81%), Schmp. 60–62 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3341 cm^{-1} m (NH), 3296 m (NH), 1632 s (CO₂), 1059 s br (BF₄). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.26 (t, ³J = 7 Hz, CH₂CH₃), 2.16 [s, 3H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.33 [s, 3H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.85–2.99 [m, 4H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.42 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.89 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.95 [m, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 4.18 (q, ³J = 7 Hz, CH₂CH₃), 4.24 (m, 1H, H₂NCH₂), 4.38 (m, 1H, H₂NCH₂), 4.48 [m, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 5.04 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 5.08 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 5.31 (m, 1H, NH₂), 5.80 (m, 1H, NH₂). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 13.51 (CH₂CH₃), 18.50 u. 19.17 (CH₃/CH₂), 34.13 u. 34.74 (C-4,5), 47.58 u. 48.82 (CH₂CH₃), 67.00 (H₂NCH₂), 76.88 (C-1,8), 99.44 u. 104.26 (C-3,6), 123.17 u. 123.25 (C-2,7), 185.71 (CO₂). – C₁₄H₂₅BClF₄NO₂Ru · HCl (547.6): ber. C 32.90, H 4.97, N 2.56; gef. C 33.20, H 5.00, N 2.65.

Allgemeine Synthesevorschrift für die Verbindungen **4b** und **4c**: 0.30 mmol L-Phe-OEt · HCl bzw. L-Leu-OMe · HCl und 42 µl (0.30 mmol) NEt₃ in 10 ml Benzol werden 15 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 92 (0.15 mmol) **1** wird weitere 3 h gerührt, das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der Rückstand mit 30 ml Ether extrahiert. Die so erhaltene Lösung wird i.Vak. bis zur Trockene eingeengt, der Rückstand in 10 ml Dichlormethan aufgenommen und zu 53 mg (0.27 mmol) AgBF₄ gegeben. Die Mischung wird 15 h unter Lichtausschluß gerührt. Anschließend wird der Niederschlag durch Zentrifugieren abgetrennt. Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. ergibt ein hellbraunes bzw. gelbes Pulver, welches zweimal mit je 20 ml Ether gewaschen wird.

$\{(\eta^3:\eta^3\text{-}C_{10}H_{16})(Cl)\text{RuNH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{CO}_2\text{CH}_3\}\text{BF}_4$ (**4b**): Kristalle erhält man durch Überschichten einer Dichlormethan-Lösung mit Pentan. Ausb. 113 mg (83%), Schmp. 95–97°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3250 cm⁻¹ m (NH), 1630 s (CO₂), 1084 s br (BF₄). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.98–1.07 [m, 12H, CH(CH₃)₂], 1.66–2.23 [m, 6H, CH(CH₃)₂ u. CH₂CH(CH₃)₂], 2.14 [s, 3H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.18 [s, 3H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.33 [s, 3H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.34 [s, 3H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.86–3.05 [m, 8H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.06 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.73 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.80 (s, 3H, OCH₃), 3.81 (s, 3H, OCH₃), 3.87 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.88 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 4.04, 4.32 u. 4.52 [m, 6H, CH₂CHC(CH₃)CH₂ u. H₂NCH], 4.54 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 5.03 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 5.08 (m, 1H, NH₂), 5.10 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 5.20 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 5.30 (m, 1H, NH₂), 5.77 (m, 1H, NH₂), 6.10 (m, 1H, NH₂). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 18.14, 18.63, 19.23 u. 19.36 (CH₃/CH₂), 21.30, 22.33 u. 22.99 [CH(CH₃)₂], 24.33 u. 24.39 [CH(CH₃)₂], 34.03, 34.30, 34.86 u. 34.97 (C-4,5), 42.19 [CH₂CH(CH₃)₂], 57.01, 57.03, 58.17 u. 58.32 (H₂NCH u. OCH₃), 75.15, 75.31 u. 77.96 (C-1,8), 100.31, 100.43, 104.19 u. 105.07 (C-3,6), 122.53, 123.05, 123.63 u. 123.85 (C-2,7), 187.49 u. 187.91 (CO₂). – C₁₇H₃₁BClF₄NO₂Ru (504.8): ber. C 40.45, H 6.19, N 2.77; gef. C 41.16, H 6.13, N 2.65.

$\{(\eta^3:\eta^3\text{-}C_{10}H_{16})(Cl)\text{RuNH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\}\text{BF}_4$ (**4c**): Ausb. 137 mg (87%), Schmp. 79–81°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3323 cm⁻¹ m (NH), 3276 m (NH), 1622 s (CO₂), 1084 s br (BF₄). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.39 (t, ³J = 7 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.41 (t, ³J = 7 Hz, CH₂CH₃), 1.97 [s, 3H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.15 [s, 3H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.19 [s, 3H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.30 [s, 3H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.78–2.94 [m, 8H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.00 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.31 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.37–3.72, 3.89, 4.23–4.42 u. 4.76 [m, 14H, CH₂CHC(CH₃)CH₂, CH₂Ph, H^a u. OCH₂], 3.82 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.98 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 5.02 (m, 1H, NH₂), 5.08 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 5.16 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 5.22 (m, 1H, NH₂), 5.44 (m, 1H, NH₂), 5.88 (m, 1H, NH₂), 7.24–7.53 (m, 10H, Ph). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 18.17, 18.55, 18.83 u. 19.13 (CH₃/CH₂), 33.83, 33.98, 34.25 u. 34.85 (C-4,5), 37.03 u. 37.29 (CH₂Ph), 60.22, 60.30, 67.83 u. 67.86 (H₂NCH u. OCH₂), 75.37, 76.02 u. 77.23 (C-1,8), 99.53, 99.59, 103.65 u. 105.13 (C-3,6), 122.50, 122.64, 123.00 u. 123.34 (C-2,7), 128.66, 128.84, 129.63, 129.78, 129.94, 130.04, 133.96 u. 134.25 (Ph), 184.96 u. 185.59 (CO₂). – C₂₁H₃₁BClF₄NO₂Ru · 1/3 CH₂Cl₂ (581.1): ber. C 44.09, H 5.49, N 2.41; gef. C 44.40, H 5.66, N 2.44.

$\{(\eta^3:\eta^3\text{-}C_{10}H_{16})(Cl)\text{RuNH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3\}$ (**5**): 62 mg (0.10 mmol) **1**, 35 mg (0.20 mmol) L-Cys-OMe · HCl und 69 µl (0.50 mmol) NEt₃ in 10 ml Dichlormethan werden 4 h bei Raum-

temp. gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der Rückstand in 10 ml Benzol gerührt. Der Niederschlag wird durch Zentrifugieren abgetrennt und das Lösungsmittel i.Vak. auf 1 ml eingeengt. Das Produkt fällt bei Zugabe von 30 ml Pentan aus und wird mit 20 ml Pentan gewaschen. Braunes Pulver, Ausb. 63 mg (77%), Schmp. ab 133°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3303 cm⁻¹ m (NH), 3230 m (NH), 1731 s (CO₂). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.22 [s, 3H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.26 [s, 3H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.27–2.65 [m, 11H, CH₂CHC(CH₃)CH₂ u. SCH₂], 2.45 [s, 3H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.46 [s, 3H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 2.80 [m, 2H, CH₂CHC(CH₃)CH₂ u. SCH₂], 2.95 [m, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.22 [d, ²J = 2 Hz, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.46 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.48–3.56 [m, 1H, H₂NCH], 3.51 [s, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.60 [pt, ³J = 5 Hz, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 3.78 [s, 3H, OCH₃], 3.81 [s, 3H, OCH₃], 3.92 [m, 1H, H₂NCH], 4.09 [d, ²J = 1 Hz, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 4.15 [d, ²J = 2 Hz, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 4.24 [d, ²J = 2 Hz, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 4.29 [d, ²J = 2 Hz, 1H, CH₂CHC(CH₃)CH₂], 4.31–4.39 [m, 3H, CH₂CHC(CH₃)CH₂ u. NH₂], 4.64 [m, 1H, NH₂], 5.07 (pt, ³J = ²J = 11 Hz, 1H, NH₂), 5.28 (pt, ³J = ²J = 10 Hz, 1H, NH₂). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 18.30, 19.20, 19.53 u. 19.54 (CH₃/CH₂), 31.39, 31.68, 33.63 u. 33.98 (C-4,5), 38.14 u. 39.60 (SCH₂), 52.97 u. 53.00 (CO₂CH₃), 62.23 u. 63.95 (H₂NCH), 73.21, 74.32, 74.75 u. 75.26 (C-1,8), 89.63, 90.02, 90.29 u. 90.89 (C-3,6), 114.52, 114.71, 116.53 u. 118.50 (C-2,7), 171.77 u. 171.96 (CO₂). – C₁₄H₂₄CINO₂RuS (406.9): ber. C 41.32, H 5.94, N 3.44, S 7.88; gef. C 41.43, H 5.94, N 3.45, S 8.52.

$\{(\eta^3:\eta^3\text{-}C_{10}H_{16})(Cl)_2\text{Ru}(\text{His-OMe})\text{Ru}(\text{Cl})_2(\eta^3:\eta^3\text{-}C_{10}H_{16})\}$ (**6**): 48 mg (0.20 mmol) L-His-OMe · 2 HCl und 55 µl (0.40 mmol) NEt₃ in 10 ml Benzol werden 15 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 123 mg (0.20 mmol) **1** wird weitere 3.5 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der Rückstand mit 30 ml Ether gerührt. Durch Zentrifugieren erhält man eine braune Lösung. Diese wird i.Vak. bis zur Trockene eingeengt. Das Produkt wird mit 5 ml Pentan gewaschen. Die NMR-Spektren der Verbindung **7** sind wegen der vier in Lösung vorliegenden Diastereoisomeren sehr unübersichtlich. Aus diesem Grund wird auf eine Angabe der NMR-Daten verzichtet. Braunes Pulver, Ausb. 107 mg (68%), Schmp. ab 101°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3308 cm⁻¹ m (NH), 3234 m (NH), 1741 s (CO₂). – C₂₇H₄₃Cl₄N₃O₂Ru₂ (785.6): ber. C 41.28, H 5.52, N 5.35; gef. C 41.63, H 5.70, N 5.09.

Röntgenstrukturanalyse von **3d**: C₂₁H₃₁Cl₂NO₂Ru, M = 501.44, dunkelroter Quader, Kristallgröße 0.5 × 0.5 × 0.5 mm, monoklin, Raumgruppe P2(1), a = 1015.4(4), b = 2018.4(11), c = 1126.6(5) pm, β = 90.35(3)°, V = 2308.9(19) Å³, Z = 4, Absorptionskoeffizient: 0.925 mm⁻¹, $d_{\text{ber.}}$ = 1.443 g/cm³, Diffraktometer: Synthex 3R, 293(2) K; Scan-Typ: ω , Meßbereich: 4° ≤ 2θ ≤ 45°, $\pm h + k \pm l$, Scan-Breite (ω): 1.2°, 5486 gemessene Reflexe, 3133 unabhängige Reflexe, 2967 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], Lösung mit SHELXTL PLUS 4.11/V nach der Patterson-Methode, Verfeinerung mit SHELXL (Sheldrick 1993), 493 Parameter, H-Atome geometrisch positioniert (riding model), max/min. Restelektronendichte 0.644/−0.948 10⁻⁶ e/pm³, R = 0.0317, $wR2$ = 0.0707 [w^{-1} = $\sigma^2 F_o^2 + (0.0348 P)^2 + 1.3446 P$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$], Flack-Faktor: −0.01(5) { R = 0.0321, $wR2$ = 0.0717 [w^{-1} = $\sigma^2 F_o^2 + (0.0348 P)^2 + 1.3446 P$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$], Flack-Faktor = 0.17(5) für R -Konfig. von PheOEt}. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59041, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] T. Hauck, K. Sünkel, W. Beck, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *235*, 391–396.
- [2] Röntgenstrukturanalyse.
- [3] L. Porri, M. C. Gallazzi, A. Colombo, G. Allegra, *Tetrahedron Lett.* **1965**, *47*, 4187–4189.
- [4] ^[4a] R. A. Head, J. F. Nixon, J. R. Swain, C. M. Woodward, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *76*, 393–400. – ^[4b] P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, J. Sinclair, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *86*, C34–C36. – ^[4c] L. Porri, R. Rossi, P. Diversi, A. Lucherini, *Makromol. Chem.* **1974**, *175*, 3097–3115. – ^[4d] A. Colombo, G. Allegra, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1971**, *27*, 1653–1658.
- [5] ^[5a] D. N. Cox, R. Roulet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 951–953. – ^[5b] D. N. Cox, R. Roulet, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1360–1365.
- [6] ^[6a] J. G. Torien, P. H. van Rooyen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2693–2702. – ^[6b] J. G. Torien, P. H. van Rooyen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1563–1568. – ^[6c] J. W. Steed, D. A. Tocher, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *189*, 135–136. – ^[6d] S. O. Sommer, G. J. Palenik, *Organometallics* **1991**, *10*, 1223–1224. – ^[6e] D. N. Cox, R. W. Small, R. Roulet, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2013–2018. – ^[6f] J. W. Steed, D. A. Tocher, *Polyhedron* **1992**, *11*, 1849–1854. – ^[6g] J. W. Steed, D. A. Tocher, *Polyhedron* **1992**, *11*, 2729–2737. – ^[6h] J. W. Steed, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 459–461. – ^[6i] J. W. Steed, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2765–2773. – ^[6j] J. W. Steed, D. A. Tocher, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *191*, 29–30. – ^[6k] B. Kavanagh, J. W. Steed, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 327–335. – ^[6l] G. Belchem, D. H. A. Schreiber, J. W. Steed, D. A. Tocher, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *218*, 81–87. – ^[6m] G. Belchem, J. W. Steed, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1949–1962. – ^[6n] J. W. Steed, D. A. Tocher, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *229*, 87–93. – ^[6o] K. Severin, K. Polborn, W. Beck, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck. – ^[6p] S. Wache, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *494*, 235–240.
- [7] ^[7a] B. Wagner, U. Taubald, W. Beck, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1031–1034. – ^[7b] T. G. Clarke, N. A. Hampson, J. B. Lee, J. R. Morley, B. Scanlon, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 815–817. – ^[7c] Y. Zelechonokov, R. B. Silverman, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5787–5789. – ^[7d] M. Kojima, R. Saito, K. Nakajima, Y. Ouyang, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 108–112.
- [8] Als Zwischenstufe bei der Peptidsynthese an Halbsandwichkomplexen der Elemente Rh(III), Ir(III) und Ru(II) werden *N,N',N''*-koordinierte Peptide diskutiert. Bei facitaler Anordnung kann ein Amid-Ligand nicht die bevorzugte planare Geometrie einnehmen: W. Beck, R. Krämer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1492–1493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1467.
- [9] ^[9a] R. Krämer, K. Polborn, H. Wanjek, I. Zahn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 767–778. – ^[9b] W. S. Sheldrick, A. Gleichmann, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *470*, 183–187. – ^[9c] W. S. Sheldrick, E. Hauck, S. Korn, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *467*, 283–292. – ^[9d] E. Schuhmann, C. Robl, W. Beck, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 1569–1579.
- [10] Im Falle einer Esterkoordination ist die Ester-Carbonylschwingung gegenüber dem freien Liganden (ca. 1740 cm^{-1}) um $100\text{--}150\text{ cm}^{-1}$ zu kleineren Wellenzahlen verschoben: ^[10a] R. W. Hay, L. J. Porter, *Aust. J. Chem.* **1967**, *20*, 675–683. – ^[10b] M. P. Springer, C. Curran, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1270–1275; M. I. Bruce, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1990**, *43*, 949–995.
- [11] ^[11a] J. Milke, C. Missling, K. Sünkel, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 219–227. – ^[11b] I. Saura-Liamas, D. M. Dalton, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1992**, *11*, 683–693.
- [12] W. S. Sheldrick, S. Heeb, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, 357–366.
- [13] W. S. Sheldrick, R. Exner, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *386*, 375–387.
- [14] ^[14a] R. W. Hay in *Reactions of Coordinated Ligands*, Bd. 2 (Ed.: P. S. Braterman), Plenum Press, New York, **1989**, S. 223–364. – ^[14b] D. A. Buckingham, L. G. Marzilli, A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2772–2773. – ^[14c] J. P. Collman, E. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6096–6103. – ^[14d] R. Bergs, R. Krämer, M. Maurus, B. Schreiner, R. Urban, C. Missling, K. Polborn, K. Sünkel, W. Beck, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- [15] Die Qualität der Röntgenstrukturanalyse ist, bedingt durch starke Fehlordnungen der α -Aminosäure-Seitenkette sowie des Tetrafluoroborat-Anions, für eine Veröffentlichung nicht ausreichend. Die Koordination der Liganden konnte jedoch eindeutig geklärt werden.
- [16] Eine Lösung von 62 mg (0.15 mmol) **3a** in 4 ml Chloroform wird mit 2 ml methanolischer HCl (ca. 2.6 N) versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Den chlorverbrückten Ausgangskomplex **1** erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. durch Extraktion mit Dichlormethan/Ether.
- [17] Y. Nakagawara, K. Kitukawa, M. Takagi, T. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 2748–2750.

[95078]