

## Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden. CXLII [1]

# Halbsandwich-Komplexe von Ruthenium(II), Rhodium(III) und Iridium(III) mit Tripeptidestern aus $\alpha$ -, $\beta$ - und $\gamma$ -Aminosäuren als Liganden. – Peptidsynthese und Cyclisierung zu Cyclotripeptiden am Metallzentrum

Katharina Haas und Wolfgang Beck\*

München, Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 9. November 2001.

*Professor Günter Szeimies zum 65. Geburtstag gewidmet.*

**Inhaltsübersicht.** Halbsandwich-Komplexe von Ruthenium, Rhodium und Iridium mit deprotonierten  $N,N',N''$ -Tripeptidester-Liganden wurden durch Umsetzung von chloroverbrückten Verbindungen mit Tripeptidestern (1–6) oder durch Peptid-Synthese am Metallzentrum (9–15) erhalten. Bei der Peptid-Synthese am Komplex wurden an  $(C_6Me_6)Ru$  koordinierte Dipeptidmethylester aus Glycin und  $\beta$ -Alanin oder  $\gamma$ -Aminobuttersäure mit einem  $\alpha$ -Amino-

säuremethylester am N-Terminus verlängert. Die Tripeptidester- $Ru(C_6Me_6)$ -Komplexe mit chiralen Aminosäure-Komponenten und einem „asymmetrischen“ Metallatom entstehen mit hoher Diastereoselektivität. Die  $N,N',N''$ -koordinierten Tripeptidmethylester Gly-Gly- $\beta$ -AlaOMe, Val-Gly- $\beta$ -AlaOMe und Phe-Gly- $\beta$ -AlaOMe lassen sich mit Natriummethanolat am  $(C_6Me_6)Ru$ -Komplex zu dreifach deprotonierten Cyclotripeptiden (16–18) cyclisieren.

## Metal Complexes with Biological Important Ligands. CXLII. Half Sandwich Complexes of Ruthenium(II), Rhodium(III), and Iridium(III) with Tripeptide Esters from $\alpha$ -, $\beta$ -, and $\gamma$ -Amino Acids as Ligands. – Peptide Synthesis and Cyclization to Cyclotripeptides at Metal Centers

**Abstract.** Halbsandwich complexes of ruthenium, rhodium and iridium with deprotonated  $N,N',N''$ -tripeptide ester ligands were obtained from chloro bridged compounds and tripeptide methyl esters (1–6) or by peptide synthesis at a metal centre (9–15). For the peptide synthesis at the complex  $(C_6Me_6)Ru$  coordinated dipeptide methyl esters from glycine and  $\beta$ -alanine or  $\gamma$ -amino butyric acid were elongated by an  $\alpha$ -amino acid methylester. The tripeptide ester  $Ru(\eta^6-C_6Me_6)$  complexes with chiral amino acid components

and an “asymmetric” metal atom are formed with high diastereoselectivity. The tripeptide esters Gly-Gly- $\beta$ -AlaOMe, Val-Gly- $\beta$ -AlaOMe and Phe-Gly- $\beta$ -AlaOMe can be condensated at the  $(C_6Me_6)Ru$  complex with sodium methanolate to give triple deprotonated cyclic tripeptides.

**Keywords:** Ruthenium; Tripeptide ester; Hexamethylbenzene; Peptide synthesis; Cyclotripeptides.

### Einleitung

Über den Aufbau von Peptiden in der Koordinationssphäre von Metallkomplexen wurde von verschiedenen Arbeitskreisen berichtet. Yamada, Terashina und Wagatsuma [2] fanden, daß vor allem  $Cu^{II}$ -Salze die Bildung von Peptiden aus  $\alpha$ -Aminosäureestern katalysieren, wobei jedoch unterschiedliche  $\alpha$ -Aminosäureester nicht in einer definierten Sequenz verknüpft werden können. Für den Mechanismus dieser Reaktionen wurde eine Templat-Reaktion zwischen zwei koordinierten Aminosäureestern vorgeschlagen, wobei ein koordiniertes Amid-Anion die Esterfunktion eines zweiten Aminosäureesters angreift [2]. Ein interessantes Modell

für die präbiotische Entstehung von Proteinen ist die von Rode et al. [3] gefundene  $Cu^{II}$ -katalysierte Peptidbildung aus  $\alpha$ -Aminosäuren in konzentrierter wäßriger NaCl-Lösung. Die erste gezielte metallvermittelte Synthese von Peptiden aus  $\alpha$ -Aminosäureestern gelang Buckingham, Collman und Busch an N,O-Chelaten von Amin-Cobalt(III)-Komplexen [4,5]. Das Metallzentrum wirkt als N-terminale Schutzgruppe und aktiviert gleichzeitig die Estercarbonylgruppe. So konnte schrittweise z.B. das Pentapeptid (Leu<sup>5</sup>)enkephalin synthetisiert werden [6]. Eine Dipeptidsynthese aus N-geschütztem an  $Cp_2M$  ( $M = Ti, Zr, Ta$ ) O-koordinierten  $\alpha$ -Aminocarboxylat (mit dem Metallcarboxylat als formales Analogon zu einem aktivierten organischen Ester) und  $\alpha$ -Aminosäureester wurde beschrieben [7].

Platin(II) und Palladium(II) sind wirksame Aminoschutzgruppen für die Peptidsynthese [8]. Das  $Co(NH_3)_5$ -Fragment wurde von Isied et al. [9] erfolgreich als C-terminale Schutzgruppe für die Peptidsynthese eingesetzt.

\* Prof. Dr. W. Beck  
Department Chemie, Universität München  
Butenandtstr. 5–13  
D-81377 München  
e-mail: wbe@cup.uni-muenchen.de

In unserem Arbeitskreis [10] wurde eine sequenzspezifische Peptidsynthese an Halbsandwich-Komplexen von Rhodium, Iridium und Ruthenium entwickelt, die eine gezielte Verlängerung des koordinierten Peptids am Amino-Ende ermöglicht. Die Verlängerung der Peptidkette am N-Terminus erfolgt vermutlich, wie von Yamada [2] für die Peptidbildung an  $\text{Cu}^{\text{II}}$  vorgeschlagen, und die Peptide lassen sich mit HCl in Methanol vom Metall abspalten. Kürzlich konnte gezeigt werden, daß durch sukzessive Zugabe von Glycinester auch höhere Peptide am Rutheniumatom aufgebaut werden können [11] und auch  $\beta$ - und  $\gamma$ -Aminosäureester sowie ein N,O-Glycinat-Ruthenium-Komplex zur Peptid-Synthese verwendet werden können [12].

Im folgenden berichten wir über eine Reihe neuer Tripeptidester- $\eta^6$ -Benzol-Komplexe speziell von Ruthenium, die direkt aus den Tripeptidestern oder durch Peptidsynthese am Komplex zugänglich sind, sowie – im Anschluß an unsere Arbeiten zur Synthese von Cyclotrapeptiden am Metall-templat [13] – über Versuche, den koordinierten Tripeptidester-Liganden zu cyclisieren. Dabei wurden  $\beta$ - und  $\gamma$ -Aminosäuren als Peptidkomponenten eingesetzt, um die Ringspannung im gewünschten cyclischen Peptid-Liganden zu minimieren.  $\beta$ -Aminosäuren und  $\beta$ -Peptide und neuerdings die  $\gamma$ -Verbindungen beanspruchen heute großes Interesse [14–16].

Die Strukturen  $\eta^3$ -N,N',N''-[L-Asp(OMe)GlyGlyOMe-2H<sup>+</sup>] $\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  und  $\eta^3$ -N,N'-[GlyGlyGlyOMe-2H<sup>+</sup>]- $\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)$  [10] weisen mit einem pyramidalisierten Brückenkopf-Stickstoffatom ein ungewöhnliches Strukturelement auf und zeigen, daß die N-terminale Aminofunktion und die C-terminale Estergruppe in geringer Distanz voneinander am Metallatom fixiert und somit für eine Cyclisierung präorganisiert sind.

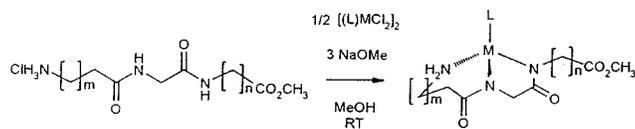
Aren-Ruthenium-Komplexe [17] fanden u.a. Verwendung für die Markierung und Derivatisierung von aromatischen Aminosäuren und Peptiden [18] sowie für die Synthese von cyclischen Diarylether-Peptiden [19]. Das erste Beispiel für metallorganische Halbsandwich-Komplexe mit N,O-Aminocarboxylaten ist  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{Cl})(\text{alaninat})]$  [20], ein Komplex mit chiralem Metallatom vom „Brunner Typ“ [21].

## Ergebnisse und Diskussion

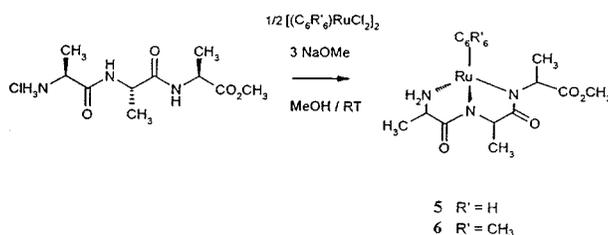
### 1. $\eta^3$ -N,N',N''-Tripeptidester-hexamethylbenzol-Komplexe

Die Komplexe **1–6** sind in einfacher Weise durch Umsetzung des Tripeptidesterhydrochlorids mit 0,5 Äquivalenten der chloro-verbrückten Verbindungen  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$  [22] bzw.  $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]_2$  (M = Rh, Ir) [23] in Gegenwart von Triethylamin zugänglich.

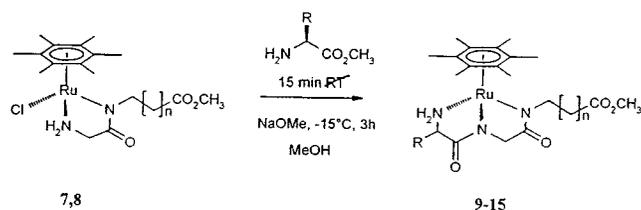
Alternativ kann der Tripeptidester-Ligand auch am Komplex aufgebaut werden. So wurden in Analogie zu Lit. [10] durch Umsetzung der Dipeptidester Komplexe **7** und **8** [10] mit Aminosäureestern in Gegenwart der starken Base NaOMe die Verbindungen **9–15** erhalten. Komplex **2** ist



	M	L	m	n
<b>1</b>	Ru	$\text{C}_6\text{Me}_6$	0	2
<b>2</b>	Ru	$\text{C}_6\text{Me}_6$	1	1
<b>3</b>	Ir	$\text{Cp}^*$	0	2
<b>4</b>	Rh	$\text{Cp}^*$	0	2



nach dieser Methode auch aus  $\beta$ -AlaOMe und  $[(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Cl})(\text{GlyGlyOMe-H}^+)]$  zugänglich [12].



Einige Komplexe, z.B. **9**, **10** und **12**, weisen eine hohe Tendenz zur Cyclisierung zu Cyclo-tripeptid-Liganden auf (siehe unter 2.), so daß bei Raumtemperatur und auch noch bei 0 °C Gemische der Komplexe mit offenkettigen und cyclischen Tripeptid-Liganden entstehen. Daher wurden diese Reaktionen bis –15 °C durchgeführt; dann ist die Weiterreaktion zum Cyclopeptid soweit verlangsamt, daß die offenkettigen Tripeptide am Metallatom als kinetische Produkte isoliert werden können.

In den IR-Spektren der Tripeptidester-Ru-Komplexe sind zwei sehr intensive Absorptionen für die koordinierten Amid-Bindungen bei 1590 und 1570  $\text{cm}^{-1}$  ( $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ ) charakteristisch, die aus der Pyramidalisierung der mittleren Stickstoffatome resultieren. Hierdurch wird die Konjugation  $-\text{N}=\text{C}(\text{O})-$  eingeschränkt und die Absorption der mittleren Amid-Bindung ist gegenüber der der terminalen Amid-Bindung um ca. 20  $\text{cm}^{-1}$  zu größeren Wellenzahlen verschoben. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Tripeptidester-Komplexe zeigen im Gegensatz zu den  $\eta^2$ -Dipeptidester-Verbindungen (z.B. **7**, **8**) [10] scharfe Signalsätze, da keine Inversion am Metallatom [21] möglich ist. Während das Signal des Hexamethylbenzolsubstituenten für Komplexe mit aliphatischen Seitenketten bei ca. 2.20–2.15 ppm liegt, beobachtet man für Komplexe mit aromatischen Sei-

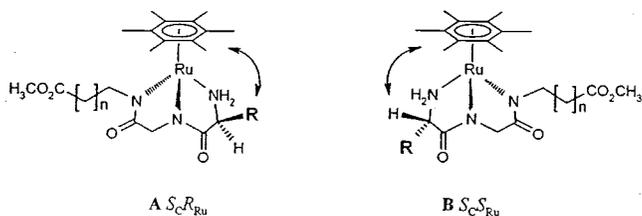
**Tabelle 1** Übersicht über die dargestellten offenkettigen Tripeptidkomplexe

Verbindung	L	M	Tripeptidligand	n	m	R	Darstellung
1	C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub>	Ru	Gly-Gly-β-Ala-OMe	2	0		a)
2	C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub>	Ru	β-Ala-Gly-Gly-OMe	1	1		a)
3	Cp*	Ir	Gly-Gly-β-Ala-OMe	2	0		a)
4	Cp*	Rh	Gly-Gly-β-Ala-OMe	2	0		a)
5	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Ru	L-Ala-L-Ala-L-Ala-OMe	–	–		a)
6	C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub>	Ru	L-Ala-L-Ala-L-Ala-OMe	–	–		a)
9	C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub>	Ru	L-Ala-Gly-β-Ala-OMe	1	–	CH <sub>3</sub>	b)
10	C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub>	Ru	L-Val-Gly-β-Ala-OMe	1	–	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	b)
11	C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub>	Ru	L-Phe-Gly-β-Ala-OMe	1	–	CH <sub>2</sub> -Ph	b)
12	C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub>	Ru	L-Leu-Gly-β-Ala-OMe	1	–	CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	b)
13	C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub>	Ru	Gly-Gly-γ-Abu-OMe	2	–	H	b)
14	C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub>	Ru	L-Val-Gly-γ-Abu-OMe	2	–	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	b)
15	C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub>	Ru	L-Phe-Gly-γ-Abu-OMe	2	–	CH <sub>2</sub> -Ph	b)

a) Die Darstellung erfolgte durch direkte Umsetzung des Tripeptidesters mit [(L)MCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

b) Der Tripeptidester wurde am Komplex aufgebaut.

tenketten (**11**, **15**) eine Hochfeldverschiebung zu ca. 2.0 ppm, die mit der Wechselwirkung der aromatischen Seitenkette mit dem Arensubstituenten (β-Phenyleffekt) [24] erklärt werden kann. Die Komplexe mit chiralen Aminosäurekomponenten (**9–12**, **14**, **15**) sollten als zwei Diastereomere entstehen. Mit Ausnahme von **9** (ein zweiter intensitätsschwacher Signalsatz) findet man jedoch nur einen Signalsatz. Diese, schon bei Halbsandwich-Komplexen mit Tripeptidestern aus α-Aminosäuren festgestellte [10], unerwartete Diastereospezifität läßt sich an Hand eines Modells erklären (Schema 1).

**Schema 1**

Bei **A** ist zwischen dem Aminosäure-Rest und dem Aren-Liganden eine sterische Hinderung anzunehmen und somit sollte die Struktur **B** bevorzugt sein. Überlegungen ähnlicher Art wurden schon früher von Baird [20] angestellt. Die Beobachtung, daß bei **9** mit dem "kleinen" Methylsubstituenten ein zweiter intensitätsschwacher Signalsatz auftritt, ist mit dieser Vorstellung ebenso vereinbar wie die Feststellung, daß **5** mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Benzol-Liganden als Gemisch der beiden Diastereoisomeren im Verhältnis 3:1 entsteht.

Im Lösemittel Deuteromethanol CD<sub>3</sub>OD erfolgt mit allen Komplexen eine Esteraustauschreaktion –CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> → zu –CO<sub>2</sub>CD<sub>3</sub>, die durch die basischen Tripeptidester-Verbindungen katalysiert wird und die von uns bei Komplexen mit Aminosäureester-Liganden schon mehrfach beobachtet wurde [25]. Das –OCH<sub>3</sub>-Signal der Komplexe bei ca. 3.6 ppm ist nur mit verminderter Intensität zu beobachten.

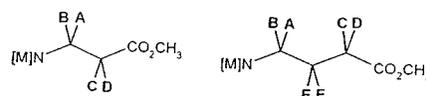
**Tabelle 2** Verschiebungen und Kopplungskonstanten für die Protonen des β-Alaninrestes

Verschiebung [ppm]	H <sub>A</sub>	H <sub>B</sub>	H <sub>C</sub>	H <sub>D</sub>		
Ru <sup>a)</sup>	4.20	3.11	2.66	2.31		
Ir <sup>b)</sup>	4.24	3.09	2.67	2.39		
Rh <sup>c)</sup>	4.15	3.16	2.69	2.41		
Kopplung [Hz]	<sup>2</sup> J <sub>AB</sub>	<sup>2</sup> J <sub>CD</sub>	<sup>3</sup> J <sub>AC</sub>	<sup>3</sup> J <sub>AD</sub>	<sup>3</sup> J <sub>BC</sub>	<sup>3</sup> J <sub>BD</sub>
Ru <sup>a)</sup>	13.5	14.5	5.7	7.7	6.3	6.3
Ir <sup>b)</sup>	14.2	14.8	6.6	8.3	12.3	5.5
Rh <sup>c)</sup>	13.5	14.5	7.1	8.3	13.5	6.1

a) Werte der Verbindung **1**, b) Werte der Verbindung **3**, c) Werte der Verbindung **4**

Im gleichen Maß nimmt die Signal-Intensität des gebildeten Methanols bei 3.3 ppm zu.

Für die geminalen Protonen der mittleren Glycin-Aminosäure in **1–4** und **9–15** beobachtet man aufgrund der Diastereotopie ein AB-Kopplungsmuster mit einer geminalen Kopplungskonstante von ca. 16 Hz. Die Protonen der C-terminalen β-Alanin-Einheit (**1**, **3**, **4**) zeigen mit einem ABCD-Spinsystem ein kompliziertes Aufspaltungsmuster. Durch Vergleich der Verbindungen lassen sich die charakteristischen Verschiebungen der vier Protonen zu ca. 4.2 ppm, 3.1 ppm, 2.7 ppm und 2.3 ppm mit guter Übereinstimmung für die analogen Ru-, Ir- und Rh-Verbindungen **1**, **3** und **4** ermitteln (Tab. 2, zur Bezeichnung siehe Schema 2). Ebenso ergeben sich charakteristische Werte für die Kopplungskonstanten, die die Annahme bestätigen, daß durch die Fixierung am Metallfragment die freie Drehbarkeit der (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Kette stark eingeschränkt ist.

**Schema 2**

Die Signale der aliphatischen Seitenketten werden zum Teil durch das intensitätsstarke Signal des Hexamethylbenzols überlagert. Eine eindeutige Zuordnung gelingt im Fall von **10** mit Hilfe eines 2D-NMR-Spektrums, aus dem hervorgeht, daß das  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Proton der Valinseitenkette unter dem Hexamethylbenzolsignal liegt.

Die Protonen A, B, C, D, E und F der C-terminalen  $\gamma$ -Aminobuttersäure in **13–15** bilden ein Spinsystem höherer Ordnung (zur Bezeichnung siehe Schema 2). Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale liegen meist als Multipletts vor, so daß eine genaue Auswertung der Kopplungskonstanten wenig sinnvoll erscheint. Für die äußeren Protonen C und D sind in den  $^1\text{H}$ -Spektren Triplets zu beobachten, was auf eine freiere Drehbarkeit der endständigen Methylengruppe im Vergleich zu den analogen  $\beta$ -alaninhaltigen Verbindungen schließen läßt.

Metallorganische Peptide können massenspektrometrisch nachgewiesen werden [11,26]. Massenspektroskopische Methoden finden seit mehr als 20 Jahren Anwendung bei der Peptidsequenzierung [27]. Neben dem allgemeinen Nachweis der Wechselwirkung von Peptiden und Übergangsmetallionen in der Gasphase, erlauben vor allem FAB-massenspektroskopische Methoden [28] den Nachweis von nicht flüchtigen Verbindungen, wie z.B. Übergangsmetallpeptidkomplexen oder höheren Peptiden. Da FAB-Spektren nur geringe Fragmentierung zeigen, können die Peptidkomplexe unzersetzt nachgewiesen werden und zeigen in den Massenspektren das Molekülion mit einer charakteristischen Isotopenverteilung. So beobachtet man z.B. für **1** das Molekülion bei 480 Masseneinheiten  $[\text{M} + \text{H}^+]$ . Außerdem findet man neben dem Molekülion zwei weitere Peakgruppen bei 502, 516 und 538 Masseneinheiten, die durch Addition von  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NaCl}$  oder  $2\text{H}^+ + \text{Cl}^-$  entstehen.

Ein Vergleich des gefundenen Massenspektrums z.B. von **1** mit dem berechneten ergibt Übereinstimmung in den jeweiligen Isotopenmustern.

## 2. Cyclisierung des $\eta^3$ - $\text{N},\text{N}',\text{N}''$ -koordinierten Tripeptidesters am Metallatom

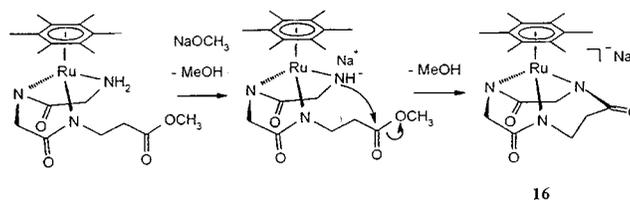
Cyclische Peptide [29], sowie Cyclo- $\beta$ -Peptide von Seebach [30], sind u.a. wegen ihrer biologischen Aktivität und ihrer Konformationen [29, 30], zum Aufbau molekularer Architektur [31], zur Herstellung von Cyclamen [32] oder als mögliche Arzneistoffe [33] Gegenstand zahlreicher Arbeiten.

Cyclische Tripeptide wurden, vor allem von Kessler [29,34] und Rothe et al. [35] eingehend untersucht; sie sind häufig kinetisch instabil und meist schwierig zu gewinnen, wie z.B. Cyclotri-peptide mit einer  $\beta$ -Aminosäure [35], während solche aus zwei  $\beta$ -Aminosäuren sich mit guten Ausbeuten aus den linearen Tripeptiden cyclisieren lassen [34–36].

Im Zuge unserer Arbeiten über eine Templat-Synthese von Cyclotrapeptiden aus nicht aktivierten linearen Peptidestern an Metallzentren [13] versuchten wir auch die offenkettigen Tripeptidester am Metallatom zu cyclisieren.

Metallkomplexe von cyclischen Peptiden finden neuerdings viel Interesse im Hinblick auf die Funktionalisierung von Biomolekülen [37], auf die Bindung von Metall-Ionen durch marine Naturstoffe [38], auf ihre Struktur [39,40], als Diagnostika [41], für molekulares "Engineering" [42], als Verbindungen mit selektiven Komplexbildnern [43], als Modelle für Metallenzyme [38–40].

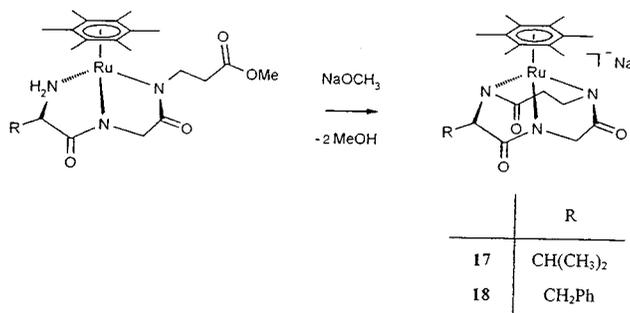
Durch Umsetzen von **1** mit einem Äquivalent Natriummethanolat in Methanol entsteht das Natrium-Salz des anionischen Cyclotri-peptid-Komplexes **16** als blaßgelbe instabile Verbindung.



Bei Raumtemperatur und einer Reaktionszeit von einer Woche bildet sich **16** als Gemisch von Konformationsisomeren (NMR-Spektrum!), die wegen der Pyramidalisierung der drei N-Atome auftreten können. Im IR-Spektrum von **16** ist die Esterbande von **1** bei  $1731\text{ cm}^{-1}$  nicht mehr zu beobachten. Unter thermodynamischer Reaktionskontrolle erhält man bei  $65\text{ }^\circ\text{C}$  ein einheitliches Produkt, dem wir die stabilste, d.h. am wenigsten gespannte Konformation zuordnen. Das Natriumsalz des anionischen Cyclopeptid-Komplexes kann durch Ausfällen mit Diethylether isoliert werden.

Es ist anzunehmen, daß die Reaktion ebenfalls über eine Zwischenstufe mit einem koordinierten Amid-Anion und anschließender Eliminierung von Methanol verläuft.

Ebenso konnten auch die Cyclotri-peptid-Komplexe **17** und **18** mit Valin bzw. Phenylalanin als Aminosäurekomponenten erhalten werden. Die Verbindungen **17** und **18** sind durch die lipophilen Seitenketten in Methanol leichter löslich als die entsprechenden Komplexe mit offenkettigen Tripeptidestern.



Die anionischen Cyclopeptidkomplexe können ebenso wie die neutralen offenkettigen Verbindungen durch Massenspektren charakterisiert werden. Interessanterweise können die Verbindungen sowohl in den +FAB- als auch –FAB-Spektren unzersetzt nachgewiesen werden. So findet

man z.B. für **16** im +FAB-Spektrum das Molekülion bei 469 Masseneinheiten, erzeugt durch Addition von  $H^+$  an das Ionenpaar aus cyclopeptidhaltigem Anion und dem Natrium-Gegenion. Zusätzlich beobachtet man einen entsprechenden Peak bei 492, der durch die Addition eines weiteren Natriumions entsteht. Im -FAB-Spektrum findet man dagegen das Molekülion des Anions bei 446 Masseneinheiten. Wie bei den offenkettigen Tripeptidesterkomplexen zeichnet sich jeder Molekülpeak durch eine charakteristische Isotopenverteilung aus, die mit der berechneten übereinstimmt.

Im IR-Spektrum von **16–18** findet man die für koordinierte, deprotonierte Amid-Bindungen charakteristische Amid-I-Bande bei  $1570\text{ cm}^{-1}$ . Aus dem Auftreten einer einzigen Bande kann man auf das Vorliegen von drei gleichartigen Amidbindungen schließen. Die Absorption liegt mit  $1570\text{ cm}^{-1}$  zwischen den Absorptionen der Amidbindungen in den entsprechenden Eduktkomplexen, was die Vermutung nahelegt, daß alle Amidbindungen pyramidalisiert sind.

Im  $^1H$ -NMR-Spektrum von **16** beobachtet man für die vier Glycinprotonen die für ein AB-Spinsystem typischen Signale bei 4.2 und 3.3 ppm sowie 4.3 und 3.2 ppm mit einer geminalen Kopplungskonstanten von ca. 14.5 Hz. Das Signal für den Hexamethylbenzolliganden bei 1.99 ppm ist gegenüber der offenkettigen Verbindung (2.14 ppm) leicht zu hohem Feld verschoben. Die Protonen des  $\beta$ -Alaninrestes sind paarweise magnetisch äquivalent und erscheinen bei 3.65 und 2.37 ppm als ddd.

Im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum von **16** findet man neben den Signalen bei 16.6 und 94.4 ppm für den Hexamethylbenzolliganden drei Signale für die Amidkohlenstoffatome bei 186.2, 181.4 und 180.4 ppm. Für den  $\beta$ -Alaninrest beobachtet man zwei Signale bei 40.7 und 44.9 ppm sowie die Signale für die Glycin- $CH_2$ -Kohlenstoffatome bei 58.0 und 60.4 ppm, die gegenüber der Ausgangsverbindung jeweils leicht zu tiefem Feld verschoben sind. Die  $^{13}C$ - bzw.  $^1H$ -NMR-Spektren können ebenso zur Überprüfung der erfolgreichen Cyclisierung herangezogen werden wie die IR-Spektren, da die Signale der Estergruppe nicht beobachtet werden.

Während **16** als Enantiomerenpaar entsteht, sind bei den Verbindungen mit einer chiralen Aminosäure in der Peptidkette Diastereoisomere möglich. Dementsprechend findet man z.B. im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum von **18** einen doppelten Signalsatz für das Diastereoisomerenpaar. Vergleicht man die Signalintensitäten für den Hexamethylbenzolliganden, kann man das Diastereoisomerenverhältnis zu 1:3 abschätzen. Die  $^1H$ -NMR-Spektren sind infolge der überlagerten Signalsätze wenig aussagekräftig.

Versuche, das koordinierte Cyclotripeptid in **17** mit Benzylbromid als N-Benzylpeptid [45] abzuspalten, verliefen (in Methanol, unter Rückfluß) nicht erfolgreich. Es bildete sich zwar der erwartete dimere Komplex  $[(C_6Me_6)RuPh_2]_2$  als Niederschlag, die überstehende orangegelbe Lösung enthielt jedoch den offenkettigen Peptidester Val-Gly- $\beta$ -AlaOMe.

Die anionischen Peptidkomplexe **16–18** mit 10-gliedrigen Cyclopeptidliganden (aus zwei  $\alpha$ -Aminosäuren und einer  $\beta$ -Aminosäure) stellen einen neuartigen und bisher nicht beschriebenen Verbindungstyp dar. Die Besonderheit der Bildung von **16–18** liegt in deren Einfachheit, die ohne Schutz- oder Aktivierungsgruppen sowie ohne hohe Verdünnung den Aufbau des cyclischen, zehngliedrigen Tripeptids ermöglicht. Das Metallatom übernimmt bei der Reaktion mehrere Funktionen: Durch die Koordination werden Amino- und Esterfunktion in räumlicher Nähe fixiert, und es wird bereits eine kreisförmige Konformation vorgegeben, wodurch die intramolekulare Kopf-Schwanz-Reaktion erleichtert wird. Zugleich wirkt das Metallatom als Abstandhalter und Schutzgruppe für die primären Amidbindungen und unterdrückt auf diese Weise die sonst für cyclische Tripeptide charakteristischen transannularen [34,35] Zersetzungsreaktionen.

## Experimenteller Teil

### 1. Darstellung der offenkettigen $\eta^3$ -N,N',N''-Tripeptidester-( $C_6Me_6$ ) Rutheniumverbindungen

#### 1.1 Durch direkte Synthese: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von **1–6**

0.1 mmol  $[(C_6Me_6)RuCl_2]_2$  und 0.2 mmol Tripeptidesterhydrochlorid werden in 10 ml absolutem Methanol gelöst, mit 0.6 mmol einer methanolischen Natriummethanolatlösung (ca. 0.1 M) versetzt und bei RT gerührt. Nach 2 h liegt eine klare gelbe Lösung vor, die bis zur Trockene eingeeengt wird und in 10 ml absolutem  $CH_2Cl_2$  aufgenommen wird. Darin unlösliches NaCl wird durch Zentrifugation abgetrennt. Die überstehende, gelbe Lösung wird auf ein Volumen von ca. 2 ml eingeeengt. Das Produkt fällt bei Zugabe von 20 ml n-Pentan als gelbes Pulver aus, das mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird.

$\eta^3$ -N,N',N''-(Gly-Gly- $\beta$ -Ala-OMe-2H $^+$ )( $C_6Me_6$ )Ru (**1**)  
Hellgelbes Pulver, Ausbeute 90 %.

$C_{26}H_{31}N_3O_4Ru \cdot 1.5 H_2O$  (505.57); Ber. C 47.51, H 6.78, N 8.31; Gef. C 47.08, H 6.85, N 7.85 %.

IR (KBr):  $\nu = 3253\text{ m}$  ( $NH_2$ ),  $1730\text{ s}$  (Ester),  $1571\text{ br, vs}$  (Amid-I). –  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ ):  $\delta = 4.49$  (d,  $^2J = 15.56\text{ Hz}$ , 1H, HCH),  $4.20$  (ABCD-System, ddd,  $^2J_{AB} = 13.50\text{ Hz}$ ,  $^3J_{AD} = 7.74\text{ Hz}$ ,  $^3J_{AC} = 5.74\text{ Hz}$ , 1H, N- $CH_AH_B$ - $CH_C$ - $H_D$ - $CO_2CH_3$ ),  $3.60$  (s, 3H,  $CO_2CH_3$ ),  $3.57$  (d,  $^2J = 15.56\text{ Hz}$ , HCH),  $3.20$  (s, 2H,  $NH_2$ - $CH_2$ -CO),  $3.11$  (ddd, 1H,  $^2J_{AB} = 13.50\text{ Hz}$ ,  $^3J_{BC} = ^3J_{BD} = 6.33\text{ Hz}$ , 1H,  $H_B$ ),  $2.66$  (ddd,  $^2J_{CD} = 14.48\text{ Hz}$ ,  $^3J_{CB} = 6.50\text{ Hz}$ ,  $^3J_{AC} = 5.42\text{ Hz}$ , 1H,  $H_C$ ),  $2.31$  (ddd,  $^2J_{CD} = 14.50\text{ Hz}$ ,  $^3J_{AD} = 7.74\text{ Hz}$ ,  $^3J_{BD} = 6.33\text{ Hz}$ , 1H,  $H_D$ ),  $2.14$  (s, 18H,  $C_6(CH_3)_6$ ). –  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CD_3OD$ ):  $\delta = 181.7$ ,  $180.1$  (CONR),  $176.3$  ( $CO_2CH_3$ ),  $94.5$  ( $C_6(CH_3)_6$ ),  $57.3$ ,  $53.1$  (2  $CH_2$ ),  $52.6$  ( $CO_2CH_3$ ),  $45.5$ ,  $36.5$  ( $CH_2$ - $CH_2$ ),  $16.5$  ( $C_6(CH_3)_6$ ). – MS (+FAB, mNBA):  $m/z$  (%):  $480(4)$  ( $M+H^+$ ),  $502(2.8)$  ( $M+Na^+$ ),  $538(1.8)$  ( $M+H^++NaCl$ ).

$\eta^3$ -N,N',N''-( $\beta$ -Ala-Gly-Gly-OMe-2H $^+$ )( $C_6Me_6$ )Ru (**2**)  
Hellgelbes Pulver, Ausbeute 91 %.

IR (KBr):  $\nu = 3266\text{ m}$ ,  $3157\text{ w}$  ( $NH_2$ ),  $1732\text{ s}$  ( $CO_2CH_3$ ),  $1566\text{ vs}$  (Amid-I). –  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ ):  $\delta = 4.72$  (d,  $^2J = 16.8\text{ Hz}$ , 1H, HCH),  $4.58$  (d,  $^2J = 16.8\text{ Hz}$ , 1H, HCH),  $3.66$  (s, 3H,  $CO_2CH_3$ ),  $3.46$  (2 d,  $^2J = 16.8\text{ Hz}$ , 2H,  $CH_2$ ),  $2.97$  (m, 1H,  $NH_2$ - $CH_2$ - $CH_2$ -CO),  $2.78$  (m, 1H,  $NH_2$ - $CH_2$ - $CH_2$ -CO),  $2.1$ - $2.3$  (m, 2H,  $NH_2$ - $CH_2$ - $CH_2$ -CO),  $2.13$  (s, 18H,  $C_6(CH_3)_6$ ). –  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CD_3OD$ ):  $\delta = 182.6$ ,  $176.1$ ,  $175.6$  (CONR und  $CO_2CH_3$ ),  $94.8$  ( $C_6(CH_3)_6$ ),  $55.0$ ,  $52.9$  ( $CH_2$ ),  $50.2$  ( $CO_2CH_3$ ),  $39.8$ ,  $39.4$  ( $CH_2$ - $CH_2$ ),  $16.5$  ( $C_6(CH_3)_6$ ). – MS (+FAB, mNBA):  $m/z$  (%):  $480(5)$  ( $M+H^+$ ),  $502(4)$  ( $M+Na^+$ ),  $538(1)$  ( $M+H^++NaCl$ ).

$\eta^3$ -*N,N',N''*-(Gly-Gly- $\beta$ -Ala-OMe-2H<sup>+</sup>)(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ir (3)

Hellgelbes Pulver, Ausbeute 77 %.

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Ir·2.5 H<sub>2</sub>O (587.69): Ber. C 36.79, H 5.66, N 7.15; Gef. C 36.21, H 5.97, N 7.21 %.

IR (KBr):  $\nu$  = 3243 m (NH<sub>2</sub>), 1734 s (Ester), 1585 br, vs (Amid-I). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  = 4.24 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 14.15 Hz, <sup>3</sup>J<sub>AC</sub> = 6.58 Hz, <sup>3</sup>J<sub>AD</sub> = 8.34 Hz, 1H, N-CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>-CH<sub>C</sub>H<sub>D</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.62 (d, <sup>2</sup>J = 15.31 Hz, 1H, HCH), 3.61 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.57 (d, <sup>2</sup>J = 15.31 Hz, 1H, HCH), 3.43 (d, <sup>2</sup>J = 14.45 Hz, 1H, HCH), 3.33 (d, <sup>2</sup>J = 14.39 Hz, 1H, HCH), 3.09 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 14.15 Hz, <sup>3</sup>J<sub>BC</sub> = 12.27 Hz, <sup>3</sup>J<sub>BD</sub> = 5.50 Hz, 1H, H<sub>B</sub>), 2.67 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>CD</sub> = 14.76 Hz, <sup>3</sup>J<sub>AC</sub> = 5.62 Hz, <sup>3</sup>J<sub>BC</sub> = 11.91 Hz, 1H, H<sub>C</sub>), 2.39 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>CD</sub> = 14.76 Hz, <sup>3</sup>J<sub>BD</sub> = 6.88 Hz, <sup>3</sup>J<sub>AC</sub> = 8.12 Hz, 1H, H<sub>D</sub>), 1.75 (s, 15H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  = 183.0, 182.1 (CONR), 176.0 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 87.2 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 56.9, 53.4 (CH<sub>2</sub>), 53.4 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 45.1, 36.7 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 9.3 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>). MS (+FAB, mNBA): *m/z* (%): 544(20) (M+H<sup>+</sup>), 566(8) (M+Na<sup>+</sup>).

 $\eta^3$ -*N,N',N''*-(Gly-Gly- $\beta$ -Ala-OMe-2H<sup>+</sup>)(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Rh (4)

Hellgelbes Pulver, Ausbeute 81 %.

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Rh·2.5 H<sub>2</sub>O (498.38): Ber. C 43.38, H 6.67, N 8.43; Gef. C 43.51, H 6.05, N 8.66 %.

IR (KBr):  $\nu$  = 3276 m (NH<sub>2</sub>), 1733 s (Ester), 1642 sh, 1576 br, vs (Amid-I). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  = 4.54 (dd, <sup>2</sup>J = 15.32 Hz, <sup>ferm</sup>J = 0.73 Hz, 1H, HCH), 4.15 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 13.51 Hz, <sup>2</sup>J<sub>AC</sub> = 7.07 Hz, <sup>2</sup>J<sub>AD</sub> = 8.28 Hz, 1H, N-CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>-CH<sub>C</sub>H<sub>D</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.62 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.60 (d, <sup>2</sup>J = 15.32 Hz, 1H, HCH), 3.43 (d, <sup>2</sup>J = 15.39 Hz, 1H, HCH), 3.27 (dd, <sup>2</sup>J = 14.6 Hz, <sup>ferm</sup>J = 1.85 Hz, 1H, HCH), 3.16 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = <sup>2</sup>J<sub>BC</sub> = 13.51 Hz, <sup>2</sup>J<sub>BD</sub> = 6.11 Hz, 1H, H<sub>B</sub>), 2.69 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>CD</sub> = 14.49 Hz, <sup>2</sup>J<sub>AC</sub> = 6.34 Hz, <sup>2</sup>J<sub>BC</sub> = 13.53 Hz, 1H, H<sub>C</sub>), 2.41 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>CD</sub> = 14.49 Hz, <sup>2</sup>J<sub>AD</sub> = 8.28 Hz, <sup>2</sup>J<sub>BD</sub> = 6.11 Hz, 1H, H<sub>D</sub>), 1.73 (s, 15H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  = 182.5, 181.3 (CONR), 176.4 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 95.6 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 57.7, 53.0 (2 CH<sub>2</sub>), 52.7 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 44.6, 37.1 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 9.5 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

 $\eta^3$ -*N,N',N''*-(L-Ala-L-Ala-L-Ala-OMe-2H<sup>+</sup>)(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Ru (5)

Hellgelbes Pulver, Ausbeute 76 %.

IR (KBr):  $\nu$  = 3309 m, 3150 w (NH<sub>2</sub>), 1741 vs (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1661 vs, 1579 br, vs (Amid-I). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  = 5.69 (s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 5.50 (br, s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 4.29-4.40 (m, 2H, CHCH<sub>3</sub>), 3.74 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.70 (br, s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.20 (br, m, 1H, CHCH<sub>3</sub>), 1.63 (br, d, <sup>3</sup>J = 6.92 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 1.52 (d, <sup>3</sup>J = 6.70 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 1.47 (d, <sup>3</sup>J = 7.35 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 1.38 (d, <sup>3</sup>J = 7.10 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 1.27 (br, d, <sup>3</sup>J = 6.49 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 1.20 (br, d, <sup>3</sup>J = 6.72 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>). Diastereoisomerenverhältnis: 10(\*): 3. C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Ru. – MS(+FAB, mNBA): *m/z* (%): 424(11) (M+H<sup>+</sup>), 446(8) (M+Na<sup>+</sup>).

 $\eta^3$ -*N,N',N''*-(L-Ala-L-Ala-L-Ala-OMe-2H<sup>+</sup>)(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)Ru (6)

Hellgelbes Pulver, Ausbeute 93 %.

IR (KBr):  $\nu$  = 3270 m, 3226.8 m, 3211 m (NH<sub>2</sub>), 1737 s (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1592 vs (Amid-I). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  = 3.63-3.70 (m, 2H, 2 CHCH<sub>3</sub>), 3.62 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.06 (q, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 1H, CHCH<sub>3</sub>), 2.20 (s, 18H, C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>), 1.74 (d, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 1.63 (d, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 1.23 (d, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  = 182.4, 179.2, 177.3 (CONR und CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 66.7, 61.7, 59.7 (CHCH<sub>3</sub>), 52.5 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.0, 19.7, 18.8 (CHCH<sub>3</sub>), 16.0 (C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>). C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Ru. – MS (+FAB, mNBA): *m/z* (%): 507(17) (M+H<sup>+</sup>), 530(8) (M+Na<sup>+</sup>).

## 2. Durch Verlängerung der Peptide am Komplex: Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung von 9–15

0.2 mmol Aminosäuremethylesterhydrochlorid werden in 5 ml Methanol gelöst und mit 0.2 mmol einer methanolanischen Natriummethanolat-Lösung versetzt. Man rührt 10 min bei RT. Hierzu gibt man eine Lösung von 0.2 mmol der 2-Dipeptidester-Chloro-Ruthenium-Verbindung in 3 ml Methanol. Man kühlt auf –15 °C und tropft bei dieser Temperatur während 2–3 h eine Lösung von 0.2 mmol NaOMe in 15 ml MeOH zu. Die Farbe der Lösung wechselt hierbei von orangefarben nach gelb. Man zieht das Lösungsmittel ab und nimmt den gelben, öligen Rückstand in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf.

Ungelöstes NaCl wird abzentrifugiert und die Lösung auf ca. 2 ml eingengt. Bei Zugabe von 50 ml Pentan fällt das Produkt als pulvriger, gelber Niederschlag aus, der mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird.

 $\eta^3$ -*N,N',N''*-(L-Ala-Gly- $\beta$ -Ala-OMe-2H<sup>+</sup>)(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)Ru (9)

Hellgelbes Pulver, Ausbeute 91.8 %.

C<sub>21</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Ru·1.25 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (598.2): Ber. C 44.64, H 5.98, N 7.02; Gef. C 44.09, H 7.49, N 7.02 %.

IR (KBr):  $\nu$  = 3283 m, 3250 m (NH<sub>2</sub>), 1723 s (Ester), 1589 vs, 1570 vs (Amid-I). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  = 4.51 (d, <sup>2</sup>J = 15.76 Hz, 1H, HCH), 4.14 (ABCD-System, ddd, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 13.28 Hz, <sup>3</sup>J<sub>AD</sub> = 8.21 Hz, <sup>3</sup>J<sub>AC</sub> = 4.22 Hz, 1H, N-CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>-CH<sub>C</sub>H<sub>D</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.54 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.54 (d, <sup>2</sup>J = 15.76 Hz, 1H, HCH), 3.17-3.01 (m, 2H, N-CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>-CH<sub>C</sub>H<sub>D</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> und CH-CH<sub>3</sub>), 2.69 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>CD</sub> = 14.77 Hz, <sup>3</sup>J<sub>BC</sub> = 7.02 Hz, <sup>3</sup>J<sub>AC</sub> = 4.22 Hz, 1H, N-CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>-CH<sub>C</sub>H<sub>D</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.22 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>CD</sub> = 14.77 Hz, <sup>3</sup>J<sub>AD</sub> = 8.21 Hz, <sup>3</sup>J<sub>BD</sub> = 5.30 Hz, 1H, N-CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>-CH<sub>C</sub>H<sub>D</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.10 (s, 18H, C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>), 1.20 (d, <sup>3</sup>J = 6.77 Hz, 3H, CH-CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  = 181.9, 181.0 (CONR), 176.3 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 94.4 (C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>), 58.3 (CH-CH<sub>3</sub>), 57.4 (CH<sub>2</sub>), 55.1 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 45.5, 36.2 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 20.2 (CH-CH<sub>3</sub>), 16.4 (C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>).

 $\eta^3$ -*N,N',N''*-(L-Val-Gly- $\beta$ -Ala-OMe-2H<sup>+</sup>)(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)Ru (10)

Hellgelbes Pulver, Ausbeute 95.8 %.

C<sub>23</sub>H<sub>37</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Ru·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (605.56): Ber. C 47.60, H 6.49, N 6.94; Gef. C 47.27, H 6.61, N 6.97 %.

IR (KBr):  $\nu$  = 3296 m, 3236 m (NH<sub>2</sub>), 1728 s (Ester), 1568 vs, br (Amid-I). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  = 4.54 (d, <sup>2</sup>J = 15.45 Hz, 1H, HCH), 4.14 (ABCD-System, ddd, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 13.45 Hz, <sup>3</sup>J<sub>AC</sub> = 8.23 Hz, <sup>3</sup>J<sub>AD</sub> = 3.85 Hz, 1H, N-CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>-CH<sub>C</sub>H<sub>D</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.56 (s, 1H, CH-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.54 (d, <sup>2</sup>J = 15.45 Hz, 1H, HCH), 3.10 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 13.45 Hz, <sup>3</sup>J<sub>BC</sub> = 7.75 Hz, <sup>3</sup>J<sub>BD</sub> = 3.93 Hz, 1H, N-CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>-CH<sub>C</sub>H<sub>D</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.89 (m, 1H, CH-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.75 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>CD</sub> = 15.57 Hz, <sup>3</sup>J<sub>BC</sub> = 7.75 Hz, <sup>3</sup>J<sub>AC</sub> = 3.85 Hz, 1H, N-CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>-CH<sub>C</sub>H<sub>D</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.31 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>CD</sub> = 15.57 Hz, <sup>3</sup>J<sub>AD</sub> = 8.23 Hz, <sup>3</sup>J<sub>BD</sub> = 3.93 Hz, 1H, N-CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>-CH<sub>C</sub>H<sub>D</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.13 (s, 18H, C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>), 1.17 (d, <sup>2</sup>J = 7.40 Hz, 3H, CH-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.88 (d, <sup>2</sup>J = 6.76 Hz, 3H, CH-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  = 182.0, 178.6 (CONR), 176.0 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 94.2 (C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>), 68.4 (CH-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 56.9 (CH<sub>2</sub>), 55.0 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 45.6, 35.9 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 31.4 (CH-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.1, 17.4 (CH-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 16.2 (C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>).

 $\eta^3$ -*N,N',N''*-(L-Phe-Gly- $\beta$ -Ala-OMe-2H<sup>+</sup>)(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)Ru (11)

Hellgelbes Pulver, Ausbeute 96.1 %.

C<sub>27</sub>H<sub>37</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Ru·H<sub>2</sub>O (586.69): Ber. C 55.28, H 6.70, N 7.16; Gef. C 55.03, H 6.34, N 7.23 %.

IR (KBr):  $\nu$  = 3283 m, 3230 m (NH<sub>2</sub>), 1724 s (Ester), 1560 vs, 1563 vs (Amid-I). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  = 7.40-7.27 (m, 5H, Ph), 4.58 (d, <sup>2</sup>J = 15.64 Hz, 1H, HCH), 4.17 (ABCD-System, ddd, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 13.55 Hz, <sup>3</sup>J<sub>AD</sub> = 8.19 Hz, <sup>3</sup>J<sub>AC</sub> = 4.37 Hz, 1H, N-CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>-CH<sub>C</sub>H<sub>D</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.79-3.67 (m, 1H, CH-CH<sub>2</sub>-Ph), 3.61 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.56 (d, <sup>2</sup>J = 15.64 Hz, 1H, HCH), 3.27 (dd, <sup>2</sup>J = 4.4 Hz, <sup>3</sup>J = 9.2 Hz, 1H, CH-CH<sub>2</sub>-Ph), 3.18 (dd, <sup>2</sup>J = 4.4 Hz, <sup>3</sup>J = 14.4 Hz, 1H, CH-CH<sub>2</sub>-Ph), 3.03 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 13.55 Hz, <sup>2</sup>J<sub>BC</sub> = <sup>3</sup>J<sub>BD</sub> = 6.58 Hz, 1H, N-CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>-CH<sub>C</sub>H<sub>D</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.67-2.59 (m, 2H, 1H von N-CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>-CH<sub>C</sub>H<sub>D</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> und 1H von NH<sub>2</sub>), 2.25-2.08 (m, 2H, N-CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>-CH<sub>C</sub>H<sub>D</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> und 1H von NH<sub>2</sub>), 2.04 (s, 18H, C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  = 181.7, 179.1 (CONR), 176.2 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 139.5, 130.5, 130.1, 128.1 (Ph), 94.1 (C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>), 64.1 (CH-CH<sub>2</sub>-Ph), 57.1 (CH<sub>2</sub>), 52.4 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 45.3 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 40.6 (CH-CH<sub>2</sub>-Ph), 36.1 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 16.1 (C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>).

 $\eta^3$ -*N,N',N''*-(L-Leu-Gly- $\beta$ -Ala-OMe-2H<sup>+</sup>)(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)Ru (12)

Hellgelbes Pulver, Ausbeute 92.1 %.

C<sub>24</sub>H<sub>39</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Ru·1/3 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (563.05): Ber. C 51.90, H 7.10, N 7.46; Gef. C 51.61, H 6.94, N 7.58 %.

IR (KBr):  $\nu$  = 3236 m (NH<sub>2</sub>), 1728 s (Ester), 1593 vs, 1567 vs (Amid-I). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  = 4.45 (d, <sup>2</sup>J = 15.29 Hz, 1H, HCH), 4.17 (ABCD-System, ddd, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 13.50 Hz, <sup>3</sup>J<sub>AD</sub> = 8.62 Hz, <sup>3</sup>J<sub>AC</sub> = 4.57 Hz, 1H, N-CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>-CH<sub>C</sub>H<sub>D</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.56 (s, 1H, CH-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.55 (d, <sup>2</sup>J = 15.29 Hz, 1H, HCH), 3.07 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 13.50 Hz, <sup>3</sup>J<sub>BC</sub> = 6.78 Hz, <sup>3</sup>J<sub>BD</sub> = 5.49 Hz, 1H, N-CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>-CH<sub>C</sub>H<sub>D</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.02-2.98 (m, 1H, CH-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.70 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>CD</sub> = 14.51 Hz, <sup>3</sup>J<sub>BC</sub> = 6.78 Hz, <sup>3</sup>J<sub>AC</sub> = 4.57 Hz, 1H, N-CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>-CH<sub>C</sub>H<sub>D</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.26 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>CD</sub> = 14.51 Hz, <sup>3</sup>J<sub>AD</sub> = 8.62 Hz, <sup>3</sup>J<sub>BD</sub> = 5.49 Hz, 1H, N-CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>-CH<sub>C</sub>H<sub>D</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.14 (s, 18H,

$C_6Me_6$ ), 1.70-1.63 (m, 1H, CH-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.67 (ddd, <sup>2</sup>J = 14.18 Hz, <sup>3</sup>J = 5.71 Hz, <sup>3</sup>J = 8.59 Hz, 1H, CH-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.32 (ddd, <sup>2</sup>J = 14.81 Hz, <sup>3</sup>J = 5.71 Hz, <sup>3</sup>J = 7.57 Hz, 1H, CH-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.98 (d, <sup>3</sup>J = 6.02 Hz, 3H, CH-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.95 (d, <sup>3</sup>J = 6.90 Hz, 3H, CH-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ = 182.1, 180.7 (CONR), 176.5 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 94.6 (C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>), 61.3 (CH-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 57.6 (CH<sub>2</sub>), 55.3 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 45.6 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 44.4 (CH-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 36.4 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 25.9 (CH-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.9, 22.9 (CH-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 17.0 (C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>).

$\eta^3-N,N',N''$ -(Gly-Gly- $\gamma$ -Abu-OMe-2H<sup>+</sup>)(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)Ru (13)

Hellgelbes Pulver, Ausbeute 93.5 %.

C<sub>21</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Ru·2H<sub>2</sub>O (528.61): Ber. C 47.72, H 7.05, N 7.95; Gef. C 47.87, H 7.43, N 8.07 %.

IR (KBr):  $\nu$  = 3263 m (NH<sub>2</sub>), 1730 s (Ester), 1583 vs, 1565 vs (Amid-I). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ = 4.49 (d, <sup>2</sup>J = 15.95 Hz, 1H, HCH), 3.93 (ddd, <sup>2</sup>J = 12.87 Hz, <sup>3</sup>J = 9.73 Hz, <sup>3</sup>J = 6.83 Hz, 1H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.60 (d, <sup>2</sup>J = 15.95 Hz, 1H, HCH), 3.24 (d, <sup>2</sup>J = 13.64 Hz, 1H, HCH), 3.23 (d, <sup>2</sup>J = 13.64 Hz, 1H, HCH), 2.70 (ddd, <sup>2</sup>J = 12.87 Hz, <sup>3</sup>J = 8.96, <sup>3</sup>J = 5.67 Hz, 1H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.39-2.23 (m, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.15 (s, 18 H, C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>), 1.79-1.73 (m, 1H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.58-1.52 (m, 1H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), n.b. (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ = 181.2, 180.1 (CONR), 176.9 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 94.8 (C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>), 57.6, 53.8 (CH<sub>2</sub>), 50.5 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 48.5 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 33.5 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 27.94 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 16.7 (C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>).

$\eta^3-N,N',N''$ -(L-Phe-Gly- $\gamma$ -Abu-OMe-2H<sup>+</sup>)(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)Ru (14)

Hellgelbes Pulver, Ausbeute 89.7 %.

C<sub>28</sub>H<sub>39</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Ru·2.5 H<sub>2</sub>O (627.74): Ber. C 53.57, H 7.06, N 6.69; Gef. C 53.74, H 7.24, N 6.69 %.

IR (KBr):  $\nu$  = 3289 m, 3269 m (NH<sub>2</sub>), 1733 s (Ester), 1593 vs, 1562 vs (Amid-I). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ = 7.31-7.16 (m, 5H, Ph), 4.49 (d, <sup>2</sup>J = 15.62 Hz, 1H, HCH), 3.76 (ddd, <sup>2</sup>J = 13.32 Hz, <sup>3</sup>J = 8.73 Hz, <sup>3</sup>J = 7.28 Hz, 1H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.52 (d, <sup>2</sup>J = 15.62 Hz, 1H, HCH), 3.26 (dd, <sup>3</sup>J = 5.17 Hz, <sup>3</sup>J = 7.11 Hz, 1H, CH-CH<sub>2</sub>-Ph), 3.03 (dd, <sup>2</sup>J = 14.22 Hz, <sup>3</sup>J = 5.17 Hz, 1H, CH-CH<sub>2</sub>-Ph), 2.87 (dd, <sup>2</sup>J = 14.22 Hz, <sup>3</sup>J = 7.11 Hz, 1H, CH-CH<sub>2</sub>-Ph), 2.70 (ddd, <sup>2</sup>J = 13.32 Hz, <sup>3</sup>J = 9.09, <sup>3</sup>J = 4.96 Hz, 1H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.12 (m, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.99 (s, 18H, C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>), 1.43 (m, 1H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.17 (m, 1H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ = 181.1, 178.6 (CONR), 176.4 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 139.0, 130.9, 129.9, 128.0 (Ph), 94.2 (C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>), 63.8 (CH-CH<sub>2</sub>-Ph), 57.2 (CH<sub>2</sub>), 49.9 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 48.1 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 39.7 (CH-CH<sub>2</sub>-Ph), 32.7 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 27.2 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 16.04 (C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>).

$\eta^3-N,N',N''$ -(L-Val-Gly- $\gamma$ -Abu-OMe-2H<sup>+</sup>)(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)Ru (15)

Hellgelbes Pulver, Ausbeute 92.2 %.

C<sub>24</sub>H<sub>39</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Ru·2 H<sub>2</sub>O (570.69): Ber. C 50.51, H 7.59, N 7.36; Gef. C 50.39, H 8.65, N 7.20 %.

IR (KBr):  $\nu$  = 3309 m, 3230 m (NH<sub>2</sub>), 1733 s (Ester), 1604 vs, 1560 vs (Amid-I). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ = 4.55 (d, <sup>2</sup>J = 15.82 Hz, 1H, HCH), 3.88 (ddd, <sup>2</sup>J = 13.16 Hz, <sup>3</sup>J = 9.23 Hz, <sup>3</sup>J = 6.59 Hz, 1H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.66 (s, 0.5H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.55 (d, <sup>2</sup>J = 15.82 Hz, 1H, HCH), 2.93-2.89 (m, 1H, CH-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.84 (ddd, <sup>2</sup>J = 13.16 Hz, <sup>3</sup>J = 9.70, <sup>3</sup>J = 4.60 Hz, 1H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.32-2.21 (m, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.13 (s und m, 19H, C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub> und CH-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.78-1.69 (m, 1H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.44-1.13 (m, 1H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.10 (d, <sup>3</sup>J = 6.66 Hz, 3H, CH-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.82 (d, <sup>3</sup>J = 6.80 Hz, 3H, CH-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ = 181.7, 178.5 (CONR), 176.2 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 94.3 (C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>), 68.3 (CH-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 57.2 (CH<sub>2</sub>), 50.0 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 48.0 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 32.7 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 31.2 (CH-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.8 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 20.1, 17.0 (CH-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 16.2 (C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>).

### 3. Allgemeine Synthesevorschrift für die Darstellung der Natrium- $\eta^3-N,N',N''$ -cyclo-(Tripeptid)(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)-Ruthenatverbindungen 16–18

0.2 mmol der  $\eta^3-N,N',N''$ -Tripeptidester-(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)Rutheniumverbindung wird in 40 ml absolutem Methanol gelöst und mit 0.2 mmol einer methanolischen Natriummethanolatlösung versetzt.

Man erhitzt für 12 h unter Rückfluß und engt dann die gelbe Lösung auf 5 ml ein. Durch langsame Zugabe von absolutem Et<sub>2</sub>O wird zunächst der nicht cyclisierte Eduktkomplex ausgefällt. Man zentrifugiert und gibt zur Lösung weitere 30 ml von absolutem Et<sub>2</sub>O zu. Dabei fällt das Produkt als blaßgelbes Pulver aus, das mit Et<sub>2</sub>O gewaschen und i. Vak. getrocknet wird.

$[\eta^3-N,N',N''\text{-cyclo(Gly-Gly-}\beta\text{-Ala-3H}^+)(C_6Me_6)Ru]Na$  (16)

Hellgelbes, hygroskopisches Pulver, Ausbeute 78 %.

IR (KBr):  $\nu$  = 1572 br, vs (Amid-I). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ = 4.23 (d, <sup>2</sup>J = 14.8 Hz, 1H, HCH), 4.21 (d, <sup>2</sup>J = 14.3 Hz, 1H, HCH), 3.65 (ddd, <sup>2</sup>J = <sup>3</sup>J = 12.5 Hz, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO), 3.35 (d, <sup>2</sup>J = 14.6 Hz, 1H, HCH), 3.19 (d, <sup>2</sup>J = 14.3 Hz, 1H, HCH), 1.99 (s, 18 H, C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ = 186.2, 181.4, 180.4 (CONR), 94.4 (C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>), 60.4, 58.0 (CH<sub>2</sub>), 44.9, 40.7 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 16.7 (C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>), MS (+FAB, mNBA): *m/z* (%): 469(14) (M<sup>+</sup>+H<sup>+</sup>+Na<sup>+</sup>), 492 (M<sup>+</sup>+2Na<sup>+</sup>). MS (-FAB, mNBA): *m/z* (%): 446(10) (M<sup>-</sup>); C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-RuNa : M (ber.) 468.

$[\eta^3-N,N',N''\text{-cyclo(L-Val-Gly-}\beta\text{-Ala-3H}^+)(C_6Me_6)Ru]Na$  (17)

Hellgelbes, hygroskopisches Pulver, Ausbeute 50 %.

IR (KBr):  $\nu$  = 1575 br, vs (Amid-I). MS (+FIB, mNBA): *m/z* (%): 511(11) (M<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>+H<sup>+</sup>). MS (-FIB, mNBA): *m/z* (%): 488(15) (M<sup>-</sup>); C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-RuNa : M (ber.) 511.

$[\eta^3-N,N',N''\text{-cyclo(L-Phe-Gly-}\beta\text{-Ala-3H}^+)(C_6Me_6)Ru]Na$  (18)

Hellgelbes, hygroskopisches Pulver, Ausbeute 65 %.

IR (KBr):  $\nu$  = 1568 br, vs (Amid-I). – <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ = 185.5, 183.9, 182.7, 181.1, 180.7, 179.5 (CONR), 144.5, 140.6, 131.0, 130.8, 130.4, 129.3, 128.3, 126.9 (CH-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 94.9, 94.3 (C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>), 73.7, 64.9 (CH-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 59.2, 57.5 (CH<sub>2</sub>), 48.4, 47.2, 45.7, 40.9, 38.8 (CH-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 16.4, 16.3 (C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>). MS (-FIB, Cs<sup>+</sup>, mNBA): *m/z* (%): 536(15) (M<sup>-</sup>); C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Ru : M (ber.) 536.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für großzügige Förderung. Herrn Dr. W. Spahl und Herrn Professor W. Steglich, München, danken wir für MS-Spektren.

## Literatur

- [1] 141. Mitteilung: D. Koch, K. Sünkel, W. Beck, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- [2] S. Yamada, S. Terashima, M. Wagatsuma, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 18, 1501; S. Yamada, M. Wagatsuma, Y. Takeuchi, S. Terashima, *Chem. Pharm. Bull.* **1971**, 19, 2380; S. Terashima, M. Wagatsuma, S. Yamada, *Tetrahedron* **1973**, 29, 1487; M. Wagatsuma, S. Terashima, S. Yamada, *Tetrahedron* **1973**, 29, 1497; *Chem. Pharm. Bull.* **1973**, 21, 422; A. Brack, D. Leouembe, G. Spach, *Origin of Life* **1975**, 6, 407; siehe auch: W. Hoffmüller, R. Krämer, M. Maurus, K. Polborn, W. Beck, *Z. Naturforsch.* **2000**, 55b, 855.
- [3] M. G. Schwendinger, B. M. Rode, *Anal. Sci.* **1989**, 5, 411; A. H. Eder, S. Saetia, B. M. Rode, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 207, 3; B. M. Rode, *Spectrum Wiss.* **1991**, 3, 26; AS. H. Eder, B. M. Rode, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1125; H. Le Son, Y. Suwannachot, J. Bujdak, B. M. Rode, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 272, 89; B. M. Rode, Y. Suwannachot, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190–192, 1085.
- [4] D. A. Buckingham, L. G. Marzilli, A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 4539; J. P. Collman, E. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6096; P. A. Sutton, C. A. Buckingham, *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, 357; R. J. Browne, D. A. Buckingham, Ch. R. Clark, P. A. Sutton, *Adv. Inorg. Chem.* **2000**, 49, 307.
- [5] Y. Wu, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4115.

- [6] D. R. Knighton, D. R. K. Harding, M. J. Friar, W. S. Hancock, G. D. Reynolds, R. F. Tasker, C. A. Buckingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7025.
- [7] K. Joshi, J. Bao, A. S. Goldman, J. Kohn, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6649; J. Recht, B. I. Cohen, A. S. Goldman, J. Kohn, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7281.
- [8] B. Purucker, W. Beck, *Z. Naturforsch.* **1972**, *27b*, 1140 die dort angegebene, aus  $\text{PtCl}_4^{2-}$  und GlyglyOEt erhaltene Verbindung  $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{GlyglyOEt})_2$  besitzt wohl cis-Struktur (*trans*-Effekt !); W. Beck, B. Purucker, E. Strissel, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 1781; W. Beck, B. Purucker, M. Girnth, H. Schönenberger, H. Seidenberger, G. Ruckdeschel, *Z. Naturforsch.* **1976**, *31b*, 832; W. Beck, H. Bissinger, M. Girnth-Weller, B. Purucker, G. Thiel, H. Zippel, H. Seidenberger, B. Wappes, H. Schönenberger, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2256; W. Beck, H. Bissinger, T. Castrillo de Castro, L. Olgemöller, B. Purucker, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3135; W. Beck, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1357; N. Steiner, E. Ehrenstorfer, J. Chen, W. Beck, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 275; M. Castrillo, A. Romero, E. Ramirez, *Transition Met. Chem.* **1983**, *8*, 262.
- [9] S. S. Isied, A. Vassilian, J. M. Lyon, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3910; S. S. Isied, C. G. Kuehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6752; S. S. Isied, J. Lyon, A. Vassilian, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1982**, *19*, 354; N. Mensi, S. S. Isied, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 147; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7882; R. M. Mobashar, A. Taylor (Jr.), L. G. Marzilli, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *186*, 139.
- [10] W. Beck, R. Krämer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1467; R. Krämer, M. Maurus, K. Polborn, K. Sünkel, C. Robl, W. Beck, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1518.
- [11] W. Hoffmüller, M. Maurus, K. Severin, W. Beck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 729.
- [12] K. Haas, W. Beck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2485.
- [13] K. Haas, W. Ponikvar, H. Nöth, W. Beck, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1086; K. Haas, E.-M. Ehrenstorfer-Schäfers, K. Polborn, W. Beck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 465. – Für weitere Cyclooligomerisierungen von linearen Peptiden und monomeren Aminosäuren an einem Metall-Templat: M. North, G. Pattenden, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 8267; A. J. Blake, J. S. Hannam, K. A. Joliffe, G. Pattenden, *Synlett* **2000**, 1515; J. N. Lambert, J. P. Mitchell, K. D. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2001**, *1*, 471; L. Zhang, J. P. Tam, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4375; H. Gerlach, A. Thalmann, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 2661; S. Masamune, S. Kamata, W. Schilling, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3515; N. Sokolenko, G. Abbenante, M. J. Scanlon, A. Jones, L. R. Gahan, G. R. Hanson, D. P. Fairlie, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2603.
- [14] D. Seebach, J. L. Matthews, *Chem. Commun.* **1997**, 2015; K. Gademann, T. Hintermann, J. V. Schreiber, *Curr. Med. Chem.* **1999**, *6*, 905; K. Gademann, M. Ernst, D. Seebach, D. Hoyer, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 16; D. Seebach, M. Brenner, M. Rueping, B. Jaun, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 14, 573.
- [15] S. H. Gellman, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 173; R. P. Cheng, S. H. Gellman, W. F. DeGrado, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3219.
- [16] S. Borman, *Chem. Ing. News (June 16)* **1997**, 32 und zitierte Literatur.
- [17] Übersicht: R. Krämer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1197; K. Severin, R. Bergs, W. Beck, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1722; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1634.
- [18] J. M. Wolff, A. J. Gleichmann, C. Schmidt, W. S. Sheldrick, *J. Inorg. Biochem.* **1995**, *59*, 219; D. B. Grotjahn, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190–192*, 1125.
- [19] J. W. Janetka, C. H. Rich, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10585, **1997**, *119*, 6488; C. W. West, D. H. Rich, *Org. Letters* **1999**, *1*, 1819; A. J. Pearson, K. Lee, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2304; A. J. Pearson, J.-N. Heo, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5991; A. J. Pearson, P. O. Belmont, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1671.
- [20] D. F. Dersnah, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *127*, C55.
- [21] H. Brunner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 905.
- [22] C. White, A. Yates, P. M. Maitlis, D. M. Heinekey, *Inorg. Synth.* **1992**, *29*, 228.
- [23] M. A. Bennett, T.-N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 74.
- [24] H. Brunner, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 897.
- [25] R. Bergs, R. Krämer, M. Maurus, B. Schreiner, R. Urban, C. Missling, K. Polborn, K. Sünkel, W. Beck, *Z. Naturforsch.* **1995**, *51b*, 187.
- [26] Vgl. z.B. auch K. L. Bennett, J. A. Carver, D. M. David, L. A. P. Kane-Maguire, M. M. Sheil, *J. Coord. Chem.* **1995**, *34*, 351; L. A. P. Kane-Maguire, R. Kanitz, M. M. Sheil, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *245*, 209.
- [27] U. P. Schlunegger, P. Hirter, H. von Felten, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *59*, 406; F. Lottspeich, D. F. Dersnah in "Bioanalytik" (F. Lottspeich, H. Zorbas, Hrsg.), Spektrum, Heidelberg **1998**.
- [28] D. J. Sunnan, J. C. Vickerman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 324; M. Barber, R. A. Bordoli, R. D. Sedgwick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 325.
- [29] Siehe z.B. H. Kessler, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 509; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 512; U. Schmidt, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1989**, *37*, 1034; U. Schmidt, J. Langner, *J. Peptide Res.* **1997**, *49*, 67; D. Seebach, O. Bezencon, B. Jaun, T. Pietzonka, J. L. Matthews, F. N. M. Kühnle, W. B. Schweizer, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 588; Y. Shao, W. Lu, S. B. H. Kent, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3911; U. Katzmaier, S. Maier, *Org. Lett.* **1999**, *11*, 1763; J. N. Lambert, J. P. Mitchell, K. D. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 471; A. F. Spatola, P. Romanovskis, in *The Amide Linkage*, A. Greenberg, C. M. Breneman, J. F. Liebman (Eds.), Wiley, **2000**.
- [30] K. Gademann, M. Ernst, D. Seebach, D. Hoyer, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 16; D. Seebach, J. L. Matthews, A. Meden, T. Wessels, C. Baerlocher, L. B. McCusker, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 173; S. A. Miller, S. L. Griffiths, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 563; K. Gademann, M. Ernst, D. Hoyer, D. Seebach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1223; K. Gademann, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2924.
- [31] D. T. Bong, T. D. Clark, J. R. Granja, M. R. Ghadiri, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2221; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 988; D. T. Bong, M. R. Ghadiri, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1017; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2163.
- [32] K. W. Aston, S. L. Henke, A. S. Modak, D. P. Riley, K. R. Sample, R. H. Weiss, W. L. Neumann, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3687.
- [33] S. Fernandez-Lopez, H.-S. Kim, E. C. Choi, M. Delgado, J. R. Granja, A. Khasanov, K. Kraehenbuehl, G. Long, D. A. Weinberger, K. M. Wilcoxon, M. R. Ghadiri, *Nature* **2001**, *412*, 452.
- [34] J. W. Bats, A. Friedrich, H. Fuess, H. Kessler, W. Mästle, M. Rothe, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 573, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 538; F. A. A. M. de Leeuw, C. Altona, H. Kessler, W. Bermel, A. Friedrich, G. Krack, W. E. Hull, *J. Am.*

- Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2237; H. Kessler, P. Kondor, G. Krack, P. Krämer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2548; H. Kessler in "Conformational Mobility of the Backbone of Cyclic Tripeptides" (R. H. Sarma Hrsg.), Pergamon Press, New York **1979**; H. Kessler, P. Krämer, G. Krack, *Isr. J. Chem.* **1980**, *20*, 188; H. Kessler, A. Friedrich, W. E. Hull, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3892; H. Kessler, W. Bermel, H. Förster, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 703; H. Kessler, W. Bermel, A. Friedrich, G. Krack, W. E. Hull, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6297; H. Kessler, R. Schuck, R. Siegmeier, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4486; H. Kessler, R. Schuck, R. Siegmeier, J. W. Bats, H. Fuess, H. Förster, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 231.
- [35] M. Rothe, M. Föhnle, W. Märtle, K. Feige, Pept.: Struct. Funct., Proc. Am. Pept. Symp. 9<sup>th</sup> **1985**, 177; M. Rothe, K.-L. Roser, *Peptides* **1988**, 444; M. Rothe, A. Hoffmann, *Peptide Chemistry (T. Shiba, S. Sakakibara, Eds.), Protein Research Foundation, Osaka*, **1987**, 299; M. Rothe, D. Mühlhausen, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 79; M. Rothe, H. Baumgartner, K. Feige, R.-H. Mattern, Akabori Conference: *German-Japanese Sympos. Peptide Chem.* **1989**, Cyclotriptide Synthesis using a Peptide Protecting Group, S. 29; M. Rothe, J. Haas, *Peptides* **1990**, 212; M. Rothe, K. Reichert, M. Rosenbauer, *Peptides* **1992**, 391.
- [36] siehe auch: J. Dale, K. Titlestad, *Chem. Commun.* **1969**, 656; J. W. Bats, H. Fuess, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2065; G. Kartha, G. Ambady, P. V. Shankar, *Nature* **1974**, *247*, 204; G. Kartha, G. Ambady, *Acta Cryst.* **1975**, *B31*, 2035; M. E. Dryan, C. L. Coulter, R. Walter, G. Kartha, G. Ambady, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5496; D. N. J. White, C. Morrow, P. J. Cox, C. N. C. Drey, J. Lowbridge, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1982**, 239.
- [37] M. Shionoya, K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 1945.
- [38] J. P. Michael, G. Pattenden, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1; D. J. Freeman, G. Pattenden, A. F. Drake, G. Siligardi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1998**, 129; K. Kustin, G. C. McLeod, *Top. Curr. Chem.* **1977**, *69*, 1.
- [39] A. L. Nivorozhkin, B. M. Segal, K. B. Musgrave, S. A. Kates, B. Hedman, K. O. Hodgson, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2306; V. Pavone, E. Benedetti, B. Di Blasio, A. Lombardi, C. Pedone, L. Tomasich, G. P. Lorenzi, *Biopolymers* **1989**, *28*, 215; *Chem. Abstr.* **1989**, *111*, 195383; Z.-Q. Tian, P. A. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 943.
- [40] P. Comba, R. Cusack, D. P. Fairlie, L. R. Gahan, G. R. Hanson, U. Kazmaier, A. Ramlow, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6721; P. Xie, M. Diem, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 429; A. L. van den Brenk, K. A. Byriel, D. P. Fairlie, L. R. Gahan, G. R. Hanson, C. J. Hawkins, A. Jones, C. H. L. Kennard, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3549-3557; P. Xie, M. Diem, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 429.
- [41] W.-R. Press, M. Bauer, H. Randow, W. Krause, *Ger. Offen.* **1996**, DE 94-4433572 *Chem. Abstr.* **1996**, *124*, 336873; D. S. Edwards, S. Liu, *PCT Int. Appl.* **1996**, US 95-415908, *Chem. Abstr.* **1997**, *126*, 3911; W.-R. Press, M. Bauer, H. Randow, W. Krause, *Ger. Offen.* **1996**, DE 94-4433572, *Chem. Abstr.* **1996**, *124*, 336873; J. C. Alexander, P. J. Lennon, A. S. Modak, W. L. Neumann, D. P. Riley, R. H. Weiss, *PCT Int. Appl.* **1995**, US-94 231599, *Chem. Abstr.* **1996**, *124*, 202319; G. R. Bower, A. M. Forster, A. L. M. Anthony, A. E. Storey, *PCT Int. Appl.* **1995**, US 94-300224, *Chem. Abstr.* **1995**, *123*, 279961; R. Dean, US 94-241625, *Chem. Abstr.* **1996**, *124*, 169545; R. T. Dean, US 5783170, *Chem. Abstr.* **1998**, *129*, 136495.
- [42] A. J. Blake, J. S. Hannam, K. A. Joliffe, G. Pattenden, *Synlett* **2000**, *10*, 1515; S. Wakita, *Osaka Kogyo Gijutsu Shikensho Hokoku* **1992**, *387*, 51; *Chem. Abstr.* **1993**, *119*, 250398; K. Tanaka, M. Shionoya, K. Shigemori, *Chem. Commun.* **1999**, 2475; E. Ozeki, S. Kimura, Y. Imanishi, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1989**, *84*, 14; *Chem. Abstr.* **1989**, *112*, 179821; T. Yamamura, JP 89-88561, *Chem. Abstr.* **1990**, *114*, 186079.
- [43] C. Garcia-Echeverria, F. Albericio, E. Giralt, M. Pons, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11663; H. Miyake, N. Kato, Y. Kojima, A. Sugihara, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *223*, 121; Y. Imanishi, *Chem. Abstr.* **1982**, *99*, 158832; Y. Fusaoka, E. Ozeki, S. Kimura, Y. Imanishi, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1984**, *84*, 104; *Chem. Abstr.* **1989**, *112*, 134663; T. Shimizu, Y. Tanaka, JP - 84182965, *Chem. Abstr.* **1986**, *105*, 227317; C. M. Deber, E. R. Blout, *Isr. J. Chem.* **1974**, *12*, 15.
- [44] G. Arena, G. Impellizzeri, G. Maccarrone, G. Pappalardo, E. Rizzarelli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1227; R. P. Bonomo, G. Impellizzeri, G. Pappalardo, R. Purrello, E. Rizzarelli, G. Tabbi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3851; R. Fattorusso, G. Morelli, A. Lombardi, F. Nastri, O. Maglio, G. D'Auria, D. Pedone, V. Pavone, *Biopolymers* **1995**, *37*, 401; *Chem. Abstr.* **1995**, *124*, 56665.
- [45] T. Pietzonka, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1543; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1481.