Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, CIL [1]. Metallorganische η^2-N,O-Lysinato-Komplexe

Metal Complexes of Biologically Important Ligands, CIL [1].
Organometallic η^2-N,O-Lysinato-Complexes

Walter Ponikwar und Wolfgang Beck

Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität, Butenandtstr. 5 – 13, D-81377 München
Sonderdruckanforderungen an Prof. W. Beck. E-mail: wbe@cup.uni-muenchen.de

Z. Naturforsch. **58b,** 92 – 96 (2003); eingegangen am 20. September 2002

Herrn Professor Rudolf Hoppe zum 80. Geburtstag gewidmet

η^2-N,O-Chelate complexes $L_nM[NH_2CH(CO_2)CH_2CH_2CH_2CH_2NH_3^+Cl^-]$ with L-lysinate in the protected ω-ammonium form (L_nM = $(allyl)_2Rh$, $(2\text{-pyridylphenyl})_2Ir$, (*p*-cymene)(Cl)Ru, (C_6Me_6)(Cl)Ru, (C_5Me_5)(Cl)Rh, (C_5Me_5)(Cl)Ir) were obtained from chloro bridged complexes. A heterometallic lysinate bridged complex $Cp^*(Cl)IrNH_2CH(CO_2)(CH_2)_4NH_2Ir(Cl)Cp^*$ is formed with Cp*(Cl)Ir(N,O-lysinate·HCl) and $[Cp^*RhCl_2]_2$.

Key words: Lysine, Ruthenium, Rhodium, Iridium, Halfsandwich Complexes

Einleitung

N,O-Chelat-Kupfer-Komplexe von Lysinat und Ornithinat [2] sowie von Glutaminat oder Asparaginat [3] eignen sich als Schutzgruppen für die α-Amino- bzw. α-Carboxyl-Funktion um Reaktionen an der ω-NH_2- bzw. ω-CO_2H-Gruppe auszuführen. Bailar [4] und Beck *et al.* [5] konnten nach N,O-Koordination von Lysinat an Cu(II) durch Umsetzung mit Terephthaloylchlorid polymere Amide aufbauen und aus diesen das Cu(II)-Ion mit H_2S entfernen. Das verbrückte Bis(lysinat) konnte als Ligand eingesetzt werden [5]. Altman *et al.* [6] fanden, dass L-Ornithin und L-Lysin mit K_2PtCl_4 N,O-Chelatkomplexe mit den Diaminosäuren in der Zwitter-ionischen Form bilden, die von Lippard *et al.* [7] als antitumoraktiv erkannt wurden.

Die Koordination der ω-NH_2-Funktion an Cu(II) in Lysin-haltigen Dipeptiden wurde röntgenographisch nachgewiesen [8]. Im Zuge unserer Arbeiten über metallorganische Verbindungen von Aminosäuren [9] berichten wir im folgenden über Reaktionen von chlorverbrückten Metallkomplexen mit Lysinat.

Ergebnisse und Diskussion

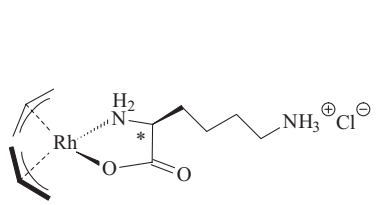
Wie die pK_a-Werte [10] von Lysin (pK_a(COOH) = 2.16, $pK_a(\alpha\text{-}NH_3^+)$ = 9.20, $pK_a(\omega\text{-}NH_3^+)$ = 10.80) zeigen, liegt das Gleichgewicht $^-O_2C\text{-}CH(NH_3^+)(CH_2)_4NH_2$ = $^-O_2C\text{-}CH(NH_2)(CH_2)_4NH_3^+$ auf der rechten Seite, so dass mit Metall-Ionen N,O-Chelat-5-Ringe mit der ω-NH_3^+-Funktion zu erwarten sind.

Die Umsetzungen von L-Lysin-hydrochlorid mit den chloroverbrückten Komplexen $[(Allyl)_2RhCl]_2$ [11], $[(2\text{-Pyridylphenyl})IrCl]_2$ [12], $[(Cymol)RuCl_2]_2$ [13], $[(C_6Me_6)RuCl_2]_2$ [13] und $[(C_5Me_5)MCl_2]_2$ (M = Rh, Ir) [14] wurden bei −78 °C in Methanol und in Gegenwart der äquivalenten Menge von Natriummethanolat durchgeführt. Nach *ca.* 20 h wurde auf R. T. erwärmt, wobei die Komplexe **1 – 6** entstanden, die in CH_3OH, THF, CH_2Cl_2, CH_3CN gut und in Diethylether, *n*-Hexan, *n*-Pentan wenig löslich sind. Daher konnten diese Verbindungen nach Entfernen von Methanol und Lösen in CH_2Cl_2 durch Zugabe von Diethylether gefällt werden. Die ionische Natur der Komplexe wurde durch Leitfähigkeitsmessungen (58 – 61 $cm^2\ \Omega^{-1}\ mol^{-1}$) in CH_3OH bestätigt.

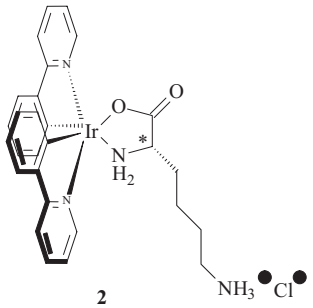
Die Zusammensetzung der Komplexe wurde neben den CHN-Analysen durch Massenspektren gesichert, wobei für **1 – 5** die Molekül-Ionen sowie die Ionen, die durch Abspaltung des Lysin-Liganden entstehen, detektiert werden konnten.

IR-Spektren: In den IR-Spektren sind neben den νNH_2-Banden bei 3 200 cm^{-1} die Absorptionen der

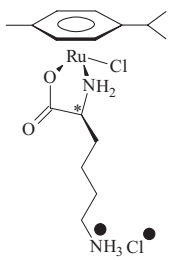
0932–0776 / 03 / 0100–0092 $ 06.00 © 2003 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com



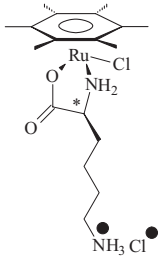
1



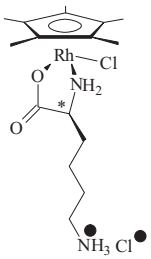
2



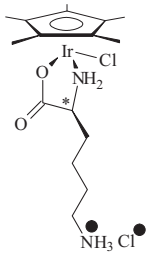
3



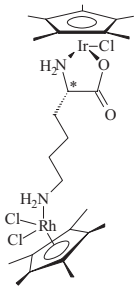
4



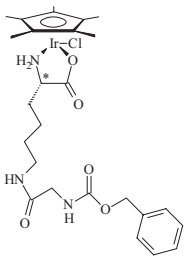
5



6



7



8

Ammonium-Gruppe (νNH_3^+) bei 3 040 cm^{-1} und δNH_3 bei 1 500 cm^{-1} sowie die $\nu_{as}CO_2$ Bande bei 1 610 – 1 630 cm^{-1} charakteristisch. Für **3 – 6** wurden die Metall-Cl-Absorptionen bei 270 – 300 cm^{-1} gefunden.

^{1}*H-NMR-Spektren:* In den ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren von **1**, **2**, **3**, **4** und **6** wird jeweils ein doppelter Signalsatz beobachtet, d.h. es entstehen jeweils zwei Diastereoisomere, wie dies bei entsprechenden Komplexen von chiralen α-Aminocarboxylaten mit Allyl- [15], Phenylpyridin- [16] und Aromaten-Liganden [9] nachgewiesen wurde. Nur **5** zeigt in dem ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektrum einen einfachen Signalsatz (z.B. nur ein Singulett für die Methyl-Protonen des Cp*-Rings bei 1.74 pm und ein Signal für die Methyl-C-Atome). Die Tieffeldverschiebung der Signale des α-C-Atoms und des Carboxylat-C-Atoms in den Komplexen gegenüber dem freien Lysin ist ein eindeutiger Beweis für die Koordination der Lysinat-Liganden.

Die Umsetzung von **6** mit $[Cp^*RhCl_2]_2$ in CH_2Cl_2 und in Gegenwart von zwei Äquivalenten $N(octyl)_3$ ergab die heterometallische, Lysinat-verbrückte Verbindung **7**, die spektroskopisch charakterisiert werden konnte. Im Massenspektrum von **7** lässt sich das Molekülion ($M\text{-}H^+$) detektieren.

Bei der Umsetzung von **6** mit dem Z-geschützten aktivierten Glycinester $p\text{-}O_2NC_6H_4OC(O)CH_2NHC(O)OCH_2Ph$ wurde die Verbindung **8** nachgewiesen. Hier wirkt das Cp*Ir(Cl)-Fragment als Schutzgruppe für die α-NH_2- und Carboxyl-Funktionen. Die Verbindung **8** tritt aufgrund des zweifachen Signalsatzes im ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektrum erwartungsgemäß in Form von zwei Diastereoisomeren auf. Verbindung **8** konnte nicht analysenrein erhalten werden; im Massenspektrum wird das Molekülion $[M+H]^+$ gefunden.

Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturangaben [11 – 15] hergestellt.

*Synthese von $[(C_3H_5)_2(\eta^2\text{-}N,O\text{-lysinato})Rh] \cdot HCl$ (**1**)*

In 15 ml Methanol werden 88,2 mg (0.2 mmol) $[(C_3H_5)_2RhCl]_2$ gelöst und auf −78 °C abgekühlt. Dazu gibt man langsam unter Rühren eine ebenfalls auf −78 °C gekühlte Suspension von 73.1 mg (0.4 mmol) L-Lysin · HCl, versetzt mit einer äquimolaren Menge (0.4 mmol) von NaOMe in 15 ml Methanol. Die Reaktionsmischung lässt man innerhalb von 18 h auf R.T. kommen. Man erhält eine klare, hellgelbe Lösung. Nun werden die Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt, der hellgelbe Rückstand mit *ca.* 15 ml Dichlormethan versetzt und das unlösliche NaCl mit Hilfe einer Zentrifuge abgetrennt. Die klare, hellgelbe überstehende Lösung wird abpipettiert und das Produkt mit *ca.* 20 ml Diethylether ausgefällt. Der erhaltene hellgelbe Feststoff wird abgetrennt und 3 d bei *ca.* 65 °C am ÖV getrock-

net. – ^{1}H-NMR (399.8 MHz, CD_3OD): δ = 1.31 (d, ^3J(H,H) = 10.4 Hz, 1H, H_1, H_1'), 1.41 (d, ^3J(H,H) = 10.4 Hz, 1H, H_1, H_1'), 1.73 (m, 13H, H_1,H_1', β-H, γ-H, δ-H), 1.90 (d, ^3J(H,H) = 11.2 Hz, 1H, H_1, H_1'), 1.99 (m, 2H, H_2, H_2'), 2.26 (d, ^3J(H,H) = 12.0 Hz, 1H, H_2, H_2'), 2.44 (d, ^3J(H,H) = 11.6 Hz, 1H, H_2, H_2'), 2.90 (m, 8H, H_4, H_4', ε-H), 3.41 (m, 1H, α-H), 3.55 (m, 1H, α-H), 4.22 (d, ^3J(H,H) = 6.4 Hz, 1H, H_3, H_3'), 4.30 (d, ^3J(H,H) = 6.8 Hz, 1H, H_3, H_3'), 4.63 (m, 4H, H_3, H_3', H_5, H_5'), 4.87 (m, 2H, H_5, H_5'). – ^{13}C-NMR (100.6 MHz, CD_3OD): δ = 22.5 (s, γ-C), 22.6 (s, γ-C), 26.9 (s, δ-C), 27.0 (s, δ-C), 33.4 (s, β-C), 33.7 (s, β-C), 34.4 (d, ^1J(C,Rh) = 12.8 Hz, C_1, C_1'), 35.1 (d, ^1J(C,Rh) = 12.6 Hz, C_1, C_1'), 38.5 (s, ε-C), 39.2 (s, ε-C), 43.8 (d, ^1J(C,Rh) = 10.2 Hz, C_1, C_1'), 44.3 (d, ^1J(C,Rh) = 10.6 Hz, C_1, C_1'), 56.9 (s, α-C), 58.7 (s, α-C), 64.0 (d, ^1J(C,Rh) = 6.9 Hz, C_2, C_2'), 65.1 (d, ^1J(C,Rh) = 6.9 Hz, C_2, C_2'), 66.7 (d, ^1J(C,Rh) = 7.8 Hz, C_2, C_2'), 68.2 (d, ^1J(C,Rh) = 7.2 Hz, C_2, C_2'), 91.8 (d, ^1J(C,Rh) = 4.9 Hz, C_5, C_5'), 92.2 (d, ^1J(C,Rh) = 5.3 Hz, C_5, C_5'), 97.8 (d, ^1J(C,Rh) = 6.5 Hz, C_5, C_5'), 98.1 (d, ^1J(C,Rh) = 5.4 Hz, C_5, C_5'), 182.1 (s, COO), 182.8 (s, COO). – IR (KBr): ν = 3230 cm^{-1} m (NH), 3137 m (NH), 3050 m (NH_3^+), 2936 s (CH), 1689 w (C=C), 1610 vs (COO), 1391 s (COO). – FAB+−MS (*m*-NBA): *m/z* = 331 (80 %) [M]$^+$, 249 (35 %) [M-2× Allyl], 185 (100 % [M-Ligand]. – $C_{12}H_{24}N_2O_2ClRh$ (366.70): ber. C 39.31, H 6.60, N 7.64; gef. C 39.41, H 6.67, N 7.58.

*Synthese von [Bis(2-Pyridylphenyl)(η^2-N,O-lysinato)Ir] · HCl (**2**)*

Zu einer auf −78 °C gekühlten Lösung von 260.0 mg (0.25 mmol) $[(ppy)_2IrCl]_2$ in 15 ml Dichlormethan gibt man eine ebenfalls auf −78 °C gekühlte Suspension von 91,4 mg (0.50 mmol) L-Lysin · HCl, versetzt mit einer äquimolaren Menge von NaOMe (0.50 mmol) in 15 ml Methanol. Die klare, gelbe Lösung wird nun im Verlauf von 18 h auf R.T. erwärmt. Anschließend werden von der erhaltenen zitronengelben Lösung die Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt, der gelbe Feststoff mit viel Dichlormethan (150 ml) in Lösung gebracht und vom unlöslichen NaCl durch Zentrifugation abgetrennt. Die klare, zitronengelbe, überstehende Lösung wird abpipettiert und das Produkt durch Zugabe von 20 ml Pentan zur Kristallisation gebracht. Der zitronengelbe Feststoff wird abgetrennt und bei R.T. für 3 h am ÖV getrocknet. – ^{1}H-NMR (399.8 MHz, CD_3OD): δ = 1.67 (m, 12H, β-H, γ-H, δ-H), 2.82 (m, 4H, ε-H), 3.22 (m, 4H, NH_2), 3.50 (m, 1H, α-H), 3.60 (m, 1H, α-H), 6.04 (d, ^3J(H,H) = 8.0 Hz, 2H, ppy-H^1), 6.30 (m, 2H, ppy-H^9), 6.61 (m, 4H, ppy-H^2, ppy-H^{10}), 6.78 (m, 4H, ppy-H^3, ppy-H^{11}), 7.34 (m, 4H, ppy-H^7, ppy-H^{15}), 7.64 (m, 4H, ppy-H^4, ppy-H^{12}), 7.91 (m, 4H, ppy-H^6, ppy-H^{14}), 8.05 (m, 4H, ppy-H^5, ppy-H^{13}), 8.63 (d, ^3J(H,H) = 6.4 Hz, 1H, ppy-H^8), 8.68 (d, ^3J(H,H) = 5.6 Hz, 1H, ppy-H^8), 8.93 (d, ^3J(H,H) = 5.6 Hz, 1H, ppy-H^{16}), 8.97 (d, ^3J(H,H) = 5.6 Hz, 1H, ppy-H^{16}). – ^{13}C-NMR (100.5 MHz, CD_3OD): δ = 22.3 (s, γ-C), 22.6 (s, γ-C), 27.2 (s, 2× δ-C), 33.9 (s, β-C), 34.1 (s, β-C), 38.1 (s, ε-C), 39.1 (s, ε-C), 53.0 (s, α-C), 55.1 (s, α-C), 120.2 (s, ppy), 120.3 (s, ppy), 120.8 (s, 2× ppy), 121.9 (s, ppy), 122.0 (s, ppy), 122.3 (s, 2× Ppy), 123.7 (s, ppy), 123,8 (s, ppy), 124.0 (s, ppy), 124.1 (s, ppy), 128.7 (s, ppy), 128.8 (s, ppy), 131.9 (s, ppy), 132.0 (s, ppy), 132.4 (s, 2× ppy), 132.7 (s, 2× ppy), 137.5 (s, ppy), 137.6 (s, ppy), 137.7 (s, ppy), 137.8 (s, ppy), 144.2 (s, ppy), 144.3 (s, ppy), 144.8 (s, ppy), 144.9 (s, ppy), 145.0 (s, 2× ppy), 145.1 (s, 2× ppy), 147.8 (s, ppy), 147.9 (s, ppy), 149.4 (s, 2× ppy), 150.1 (s, 2× ppy), 150.9 (s, ppy), 151.1 (s, ppy), 169.0 (s, ppy), 169.1 (s, ppy), 169.6 (s, ppy), 169.7 (s, ppy), 185.0 (s, COO), 185.5 (s; COO). – IR (KBr): ν = 3 250 cm^{-1} m (NH), 3 140 m (NH), 3 070 m (CH), 3 037 m (NH_3^+), 2 964 w (CH), 1 625 vs (COO), 1 385 m (COO). – FAB+−MS (*m*-NBA): *m/z* = 647 (15 %) [M]$^+$, 501 (36 %) [M-Ligand]. – $C_{28}H_{30}N_4O_2ClIr$ x3 CH_2Cl_2 (1 191.84): ber. C 41.70, H 4.20, N 5.72; gef. C 42.10, H 3.99, N 5.66.

*Synthese von [(Chloro)(η^2-N,O-lysinato)(p-Cymol)Ru] · HCl (**3**)*

122.5 mg (0.2 mmol) $[(p\text{-Cymol})RuCl_2]_2$ werden bei −78 °C in 15 ml THF suspendiert und langsam unter Rühren bei dieser Temperatur mit einer ebenfalls auf −78 °C gekühlten Suspension aus 73.1 mg (0.4 mmol) L-Lysin · HCl und einer äquimolaren Menge (0.4 mmol) einer NaOMe/MeOH-Lösung in 15 ml Methanol versetzt. Nun lässt man die Reaktionsmischung innerhalb von 18 h auf R.T. kommen. Dabei kommt es zu einer deutlichen Farbaufhellung von rotbraun nach gelb und Aufklarung der Suspension. Man erhält eine klare, gelbe Lösung. Anschließend werden die Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt, der gelbe Feststoff mit *ca.* 15 ml Dichlormethan versetzt und *ca.* 30 min lang rühren gelassen. Das bei der Reaktion entstandene NaCl kann nun mit Hilfe einer Zentrifuge abgetrennt werden. Die klare gelb gefärbte überstehende Lösung wird abpipettiert und mit *ca.* 20 ml Diethylether versetzt, um das Produkt zur Kristallisation zu bringen. Der ausgefallene gelbe feinkristalline Feststoff wird abgetrennt und 2 d bei *ca.* 65 °C am ÖV getrocknet. – ^{1}H-NMR (270.2 MHz, CD_3OD): δ = 1.26 (m, 12H,*p*-Cymol), 1.63 (m, 12H, β-H, γ-H, δ-H), 2.16 (s, 3H,*p*-Cymol), 2.18 (s, 3H,*p*-Cymol), 2.95 (m, 6H,*p*-Cymol, ε-H), 3.23 (m, 2H, α-H), 5.62 (m, 8H,*p*-Cymol). – ^{13}C-NMR (100.5 MHz, CD_3OD): δ = 18.4 (s, 2×*p*-Cymol), 23.3 (m, 2× γ-C, 2×*p*-Cymol), 28.0 (s, 2× δ-C), 32.1 (s, 2×*p*-Cymol), 33.5 (s, β-C), 34.5 (s, β-C), 39.8 (s, ε-C), 40.4 (s, ε-C), 56.1 (s, α-C), 57.7 (s, α-C), 81.0 (s,*p*-Cymol), 81.2 (s,*p*-Cymol), 82.0 (s,*p*-Cymol), 82.4 (s,*p*-Cymol), 83.8 (s,*p*-Cymol), 96.9 (s,*p*-Cymol), 97.3 (s,*p*-Cymol), 102.1 (s,*p*-Cymol), 183.4 (s, COO), 185.2 (s, COO). – IR (KBr): ν = 3 227 cm^{-1} m (NH), 3 111 m (NH), 3 057 m (NH_3^+), 2 941 m (CH), 1 627 vs (COO), 1 601 s (NH), 1 498 m (NH_3^+), 1 378 s (COO). – FAB+−MS (*m*-NBA): *m/z* = 417

(84 %) $[M]^+$, 383 (11 %) [M-Cl], 271 (12 %) [M-Ligand]. – $C_{16}H_{28}N_2O_2Cl_2Ru$ xNaCl (510.82): ber. C 37.62, H 5.54, N 5.48; gef. C 37.49, H 5.58, N 5.46.

*Synthese von [(Chloro)(η^2-N,O-lysinato)(C_6Me_6)Ru]·HCl (**4**)*

133.7 mg (0.2 mmol) $[C_6Me_6RuCl_2]_2$ werden bei −78 °C in 15 ml Dichlormethan suspendiert. Dazu gibt man langsam unter Rühren eine Suspension von 73.1 mg (0.4 mmol) L-Lysin · HCl, versetzt mit einer äquimolaren Menge (0.4 mmol) von NaOMe in 10 ml Methanol. Die Reaktionsmischung wird innerhalb von 18 h auf R.T. erwärmt. Man erhält eine klare, orangegelbe Lösung. Nun werden die Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt, der hellorange Rückstand mit 20 ml Dichlormethan versetzt und das unlösliche NaCl mit Hilfe einer Zentrifuge abgetrennt. Die klare überstehende Lösung wird abpipettiert und das Produkt durch Zugabe von *ca.* 20 ml Diethylether zur Kristallisation gebracht. Der ausgefallene orange Feststoff wird abgetrennt und 2 d am ÖV bei *ca.* 60 °C getrocknet. – ^{1}H-NMR (270.2 MHz, CD_3OD): δ = 1.55 (m, 12H, β-H, γ-H, δ-H), 2.15 (s, 18H, $C_6(CH_3)_6$), 2.17 (s, 18H, $C_6(CH_3)_6$), 2.92 (m, 4H, ε-H), 3.25 (m, 2H, α-H). – ^{13}C-NMR (100.5 MHz, CD_3OD): δ = 13.1 (s, $C_6(CH_3)_6$), 13.5 (s, $C_6(CH_3)_6$), 20.1 (s, γ-C), 20.8 (s, γ-C), 25.3 (s, δ-C), 25.4 (s, δ-C), 30.8 (s, β-C), 31.3 (s, β-C), 37.6 (s, ε-C), 38.4 (s, ε-C), 53.9 (s, α-C), 55.0 (s, α-C), 88.8 (s, $C_6(CH_3)_6$), 89.1 (s, $C_6(CH_3)_6$), 180.4 (s, COO), 182.0 (s, COO). – IR (KBr): ν = 3 223 cm^{-1} m (NH), 3 123 m (NH), 3 041 m (NH_3^+), 2 938 m (CH), 2 546 w (CH), 1 620 vs (COO), 1 492 w (NH_3^+), 1 388 s (COO). – FAB+−MS (*m*-NBA): *m/z* = 445 (100 %) $[M]^+$, 410 (52 %) [M-Cl], 299 (50 %) [M-Ligand], 264 (32 %) [M-Ligand-Cl]. – $C_{18}H_{31}N_2O_2Cl_2Ru$ (479.43): ber. C 45.10, H 6.52, N 5.84; gef. C 45.00, H 6.48, N 5.83.

*Synthese von [(Chloro)(η^2-N,O-lysinato)Cp*Rh] · HCl (**5**)*

185.4 mg (0.3 mmol) $[Cp^*RhCl_2]_2$ werden bei −78 °C in 15 ml THF suspendiert und unter Rühren langsam mit einer ebenfalls auf −78 °C gekühlten Lösung von 109.6 mg (0.6 mmol) L-Lysin · HCl und einer äquimolaren Menge (0.6 mmol) NaOMe in 15 ml Methanol versetzt. Die dunkelorange Suspension lässt man innerhalb von 18 h auf R.T. kommen. Man erhält dabei eine klare, hellorange gefärbte Lösung. Die Lösungsmittel werden vollständig im Vakuum entfernt und der hellorange Rückstand mit *ca.* 50 ml Dichlormethan versetzt und 30 min gerührt. Das unlösliche NaCl wird durch Zentrifugation abgetrennt, die überstehende Lösung entfernt und das Produkt durch Zugabe von 25 ml Diethylether zur Kristallisation gebracht. Man erhält einen hellorangen Feststoff. – ^{1}H-NMR (400.19 MHz, CD_3OD): δ= 1.59 (m, 6H, β-H, γ-H, δ-H), 1.74 (s, 15H, Cp*), 2.96 (m, 4H, NH_2, ε-H), 3.43 (m, 1H, α-H). – ^{13}C-NMR (100.64 MHz, CD_3OD): δ = 7.9 (s, Cp*), 22.2 (s, γ-C), 26.8 (s, δ-C), 32.8 (s, ß-C), 39.2 (s, ε-C), 56.5 (s, α-C), 93.5 (s, Cp*), 182.8 (s, COO). – IR (KBr): ν = 3216 cm^{-1} m (NH), 3118 m (NH), 3040 w (NH_3^+), 2964 m (CH), 1617 vs (COO), 1495 m (NH_3^+), 1377 s (COO). – FAB+−MS (*m*-NBA): *m/z* = 419 (60%) $[M]^+$, 383 (36%) [M-Cl], 273 (31%) [M-Lysin]. – $C_{16}H_{29}N_2O_2Cl_2Rh \times 0.75CH_2Cl_2$ (518.93): ber. C 38.77, H 6.92, N 5.40; gef. C 39.06, H 6.84, N 5.14.

*Synthese von [(Chloro)(η^2-N,O-lysinato)Cp*Ir] · HCl (**6**)*

238.9 mg (0.3 mmol) $[Cp^*IrCl_2]_2$ werden bei −78 °C in 15 ml Dichlormethan suspendiert und langsam unter Rühren bei dieser Temperatur mit einer ebenfalls auf −78 °C gekühlten Suspension aus 109.6 mg (0.6 mmol) L-Lysin·HCl und einer äquimolaren Menge (0.6 mmol) einer NaOMe/MeOH-Lösung in 15 ml Methanol versetzt. Nun lässt man die Reaktionsmischung innerhalb von 18 h auf R.T. kommen. Dabei kommt es zu einer deutlichen Farbaufhellung von orange nach gelb und Aufklarung der Suspension. Man erhält eine klare, gelbe Lösung. Anschließend werden die Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt, der gelbe Feststoff mit *ca.* 15 ml Dichlormethan versetzt und *ca.* 30 min lang rühren gelassen. Das bei der Reaktion entstandene NaCl kann nun mit Hilfe einer Zentrifuge abgetrennt werden. Die klare gelb gefärbte überstehende Lösung wird abpipettiert und mit *ca.* 25 ml Pentan versetzt, worauf das Produkt ausfällt. Der gelbe Feststoff wird abgetrennt und 3 d bei *ca.* 60 °C am ÖV getrocknet. – ^{1}H-NMR (270.2 MHz, CD_3OD): δ = 1.67 (m, 12H, β-H, γ-H, δ-H), 1.71 (s, 15H, Cp*), 1.75 (s, 15H, Cp*), 2.97 (m, 8H, NH_2, ε-H), 3.43 (m, 2H, α-H). – ^{13}C-NMR (100.5 MHz, CD_3OD): δ = 7.9 (s, Cp*), 8.3 (s, Cp*), 22.2 (s, γ-C), 22.7 (s, γ-C), 26.8 (s, 2× δ-C), 32.3 (s, β-C), 33.5 (s, β-C), 38.7 (s, ε-C), 39.2 (s, ε-C), 55.4 (s, α-C), 56.2 (s, α-C), 84.3 (s, Cp*), 84.5 (s, Cp*), 184.8 (s, COO), 185.9 (s, COO). – IR (KBr): ν = 3 210 cm^{-1} m (NH), 3 101 m (NH), 3 037 m (NH_3^+), 2 964 w (CH), 1 629 vs (COO), 1 506 m (NH), 1 494 m (NH_3^+), 1 383 s (COO). – $C_{16}H_{29}N_2O_2Cl_2Ir \times 0.75CH_2Cl_2$ (608.24): ber. C 33.08, H 5.05, N 4.61; gef. C 33.05, H 5.30, N 4.62.

*Synthese von Verbindung [(Chloro)(η^2-N,O-lysinato)Cp*Ir(η^1-ω-N)(dichloro)Cp*Rh] (**7**)*

54.4 mg (0.1 mmol) von [(Chloro)(η^2-N,O-lysinato)Cp*Ir] · HCl werden in 10 ml Dichlormethan gelöst, mit 44 μl (0.1 mmol) $N(octyl)_3$ versetzt und zu einer Lösung von 30.9 mg (0.05 mmol) $[Cp^*RhCl_2]_2$ in 15 ml Dichlormethan gegeben. Die orange, klare Lösung lässt man noch 3 h bei R.T. rühren und entfernt anschließend die Lösungsmittel vollständig im Vakuum. Man erhält einen roten Feststoff. – ^{1}H-NMR (399.8 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.66 (m, 12H, β-H, γ-H, δ-H), 1.75 (m, 30H, Cp*), 2.99 (m, 8H, α-NH_2, ε-H), 3.64 (m, 2H, α-H), 4.27 (m, 4H, ω-NH_2). – ^{13}C-NMR (100.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = 9.0 (s, Cp*), 9.5 (s, Cp*), 22.6 (s, γ-C), 23.3 (s, γ-C), 26.9 (s,

2× δ-C), 29.1 (s, β-C), 29.6 (s, β-C), 31.0 (s, ε-C), 31.8 (s, ε-C), 51.1 (s, α-C), 52.3 (s, α-C), 84.2 (s, Cp*), 84.9 (s, Cp*), 93.0 (m, Cp*), 93.6 (m, Cp*), 183.2 (s, COO), 184.2 (s, COO). – IR (KBr): ν = 3 289 cm^{-1} w (NH), 3 216 m (NH), 3 117 m (NH), 2 984 s, 2 924 s, 2 858 s (CH), 1 629 vs (COO), 1 458 s, 1 467 s (CH), 1 379 s (COO). – FAB+−MS (*m*-NBA): *m/z* = 818 (15 %) [M+H], 782 (11 %) [M-Cl], 712 (25 %) [M-3×Cl], 510 (20 %) [M-Cp*$RhCl_2$], 365 (30 %) [M-Cp*$RhCl_2$-Ligand], 327 (25 %) [M-Cp*$RhCl_2$-Ligand-Cl], 308 (8 %) [Cp*$RhCl_2$].

*Synthese von Verbindung [(Chloro)(η^2-N,O-lysinato) Cp*Ir(ω-N-(Z-glycin))] (**8**)*

122.0 mg (0.2 mmol) von [(Chloro)(η^2-N,O-lysinato)Cp*Ir] · HCl werden in 15 ml Dichlormethan gelöst und mit 28 μl (0.2 mmol) NEt_3 versetzt. Zu der nach *ca.* 30 min leicht trüben Suspension gibt man anschließend unter Rühren bei R.T. langsam eine Lösung von Z-Gly-ONp in 10 ml Dichlormethan. Die nun klare, gelbe Lösung lässt man weitere 4 h bei RT rühren, bevor man das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Man erhält einen zitronengelben Feststoff. – ^{1}H-NMR (399.8 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.46 (m, 12H, β-H, γ-H, δ-H), 1.67 (s, 15H, Cp*), 1.69 (s, 15H, Cp*), 2.11 (s, 4H, OCCH_2NH), 3.25 (m, 8H, NH_2, ε-H), 3.72 (m, 4H, OCH_2Phenyl), 3.80 (m, 1H, α-H), 3.87 (m, 1H, α-H), 7.17 (m, 10H, Phenyl). – ^{13}C-NMR (100.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.9 (s, Cp*), 9.4 (s, Cp*), 22.0 (s, γ-C), 22.3 (s, γ-C), 25.9 (s, 2× δ-C), 32.1 (s, β-C), 33.8 (s, β-C), 38.0 (s, ε-C), 38.3 (s, ε-C), 45.9 (s, 2× OCCH_2NH), 55.1 (s, α-C), 55.8 (s, α-C), 66.3 (s, OCH_2Phenyl), 66,8 (s, OCH_2Phenyl), 84.3 (s,Cp*), 84.4 (s, Cp*), 126.0 (s, 2× phenyl), 127.9 (s, phenyl), 128.0 (s, phenyl), 128.1 (s, phenyl), 128.2 (s, phenyl), 128.4 (s, phenyl), 128.5 (s, phenyl), 164.4 (s, 2× O*C*ONH), 170.6 (s, 2× *C*ONH), 184.6 (s, COO), 185.3 (s, COO). – IR (KBr): ν = 3 416 cm^{-1} s (NH), 3 223 m (NH), 3 123 w (NH), 3 070 s (NH), 2 984 s, 2 944 s (CH), 1 720 s (Amid I), 1 632 s (COO), 1 614 s (Amid II), 1 591 m (NH), 1 518 s (Amid II), 1 498 m (CH), 1 386 m (COO), 755 m (Ar), 698 m (Ar). – FAB+−MS (*m*-NBA): *m/z* = 700 (45%) [M+H], 664 (35%) [M-Cl], 363 (42%) [M-Cl-Ligand].

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Wacker Chemie, München, gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung.

[1] 148. Mitteilung. J. Schapp, W. Beck, Z. Naturforsch. **58b**, 85 (2003).

[2] A. C. Kurtz, J. Biol. Chem. **122**, 477 (1937); **140**, 705 (1941); **180**, 1253 (1949); E. Wünsch in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. XV/1, 470, Thieme, Stuttgart (1974); E. Masiukiewicz, B. Rzeszotarska, J. Szczerbaniewicz, Org. Prep. Proced. Int. **24**, 191 (1992); F. Albericio, E. Nicolas, J. Rizo, M. Ruiz-Gayo, E. Peedroso, E. Giralt, Synthesis 119 (1990); H. Yajima, H. Watanabe, M. Okamoto, Chem. Pharm. Bull. Jpn. **19**, 2185 (1971).

[3] W. A. R. van Heeswijk, M. J. D. E. Eenink, J. Feijen, Synthesis 744 (1982).

[4] I. O. Hartwell, J. C. Bailar (Jr.), J. Am. Chem. Soc. **92**, 1284 (1970).

[5] J. Chen, K. Sünkel, W. Beck, J. Prakt. Chem. **341(8)**, 792 (1999).

[6] J. Altman, M. Wilchek, A. Warshawsky, Inorg. Chim. Acta **107**, 165 (1985); A. Bino, S. Cohen, J. Altman, M. Wilchek, Inorg. Chim. Acta **147**, 99 (1988).

[7] K. E. Sandmann, P. Fuhrmann, S. J. Lippard, J. Biol. Inorg. Chem. **3**, 74 (1988); C. J. Ziegler, K. E. Sandmann, C. H. Liang, S. J. Lippard, J. Biol. Inorg. Chem. **4**, 402 (1999); K. E. Sandmann, S. J. Lippard, in B. Lippert (ed.): Cisplatin, Chemistry and Biochemistry of a Leading Anticancer Drug, Wiley-VCH, Weinheim (1999).

[8] B. Radomska, M. Kubiak, T. Glowiak, H. Kozlowski, T. Kiss, Inorg. Chim. Acta **159**, 111 (1989); G. Fusch, E. C. Hillgeris, B. Lippert, Inorg. Chim. Acta **217**, 33 (1994).

[9] K. Severin, R. Bergs, W. Beck, Angew. Chem. **110**, 1722 (1998); Angew. Chem. Int. Ed. **37**, 1634 (1998).

[10] H. Beyer, W. Walter, Lehrbuch der Organischen Chemie, 22. Überarb. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart (1991).

[11] J. Powell, B. L. Shaw, J. Chem. Soc. (A) 583 (1968).

[12] S. Sprouse, K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, J. Am. Chem. Soc. **106**, 6647 (1984).

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

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

[15] W. Ponikwar, P. Mayer, W. Beck, Z. Naturforsch. **57b**, 810 (2002).

[16] R. Urban, R. Krämer, S. Mihan, K. Polborn, B. Wagner, W. Beck, J. Organomet. Chem. **517**, 191 (1996); A. Böhm, K. Polborn, W. Beck, Z. Naturforsch. **56b**, 293 (2001).