Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, CLXI [1]. Halbsandwich-Komplexe mit *tert*-Leucin, Dipeptiden, Pentaglycin und Glutathion als Liganden

Metal Complexes with Biologically Important Ligands, CLXI [1]. Halfsandwich Complexes with *tert*-Leucine, Dipeptides, Pentaglycine and Glutathione

Winfried Hoffmüller, Harald Dialer und Wolfgang Beck

Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München, Butenandtstr. 5 – 13, D-81377 München

Sonderdruckanforderungen an Prof. W. Beck. E-mail: wbe@cup.uni-muenchen.de

Z. Naturforsch. **60b,** 1278 – 1286 (2005); eingegangen am 31. August 2005

Herrn Professor Fritz Eiden zum 80. Geburtstag gewidmet

Reactions of L-*tert*-Leucine (*tert*-butylglycine), *tert*-leucine methyl ester, GlyValOMe, and LeuAlaOMe with the chloro-bridged complexes $[Cp^*IrCl_2]_2$, $[(p\text{-cymene})RuCl_2]_2$ or $[(C_6Me_6)RuCl_2]_2$ in the presence of NaOMe give the complexes $[Cp^*Ir(Cl)NH_2CH(R)CO_2]$ (**1**), $[(p\text{-cymene})Ru(Cl)NH_2CH(R)CO_2]$ (**2**), $Cp^*Ir(Cl_2)[NH_2CH(R)CO_2Me]$ (**5**), $\{(C_6Me_6)Ru(Cl)[NH_2CH_2CONHCH(R)CO_2Me]\}^+Cl^-$ (**6**), $[Cp^*Ir(Cl)NH_2CH_2CONCH(R)CO_2Me]$ (**7**), $[Cp^*Ir(Cl)NH_2CH(CH_2CHMe_2)CONCH(R)CO_2Me)]$ (**8**), and $Cp^*Ir(Cl_2)[NH_2CH_2CONHCH(R)CO_2Me)$ (**9**).

With pentaglycine the complexes $[Cp^*Ir(Cl_2)(\text{pentaglycinate}^+Na^+)]$ (**10**) and $[(C_6Me_6)Ru(\text{pentaglycineOMe-}H^+)]$ (**11**) could be isolated. Coordination of one equivalent of the S-protected tripeptide glutathione to $[Cp^*Ir(Cl)]$ and to $[(C_6Me_6)Ru(Cl)]$ was observed. Some *in situ* prepared (p-cymene)Ru complexes with deprotonated dipeptide esters were tested as catalysts and the complex $[(p\text{-cymene})Ru(Cl)(NH_2CH(CHMeEt)NCH\ (CHMe_2)CO_2\textit{tert}\text{-Bu})]$ gave a yield of 73% and moderate entantiomeric excess (36% *ee*) in the transfer hydrogenation of acetophenone to 2-propanol.

Key words: tert-Leucine, Dipeptides, Pentaglycine, Ruthenium, Iridium

Einleitung

Halbsandwich-Komplexe von Molybdän, Ruthenium, Rhodium und Iridium mit Aminosäuren und Peptiden fanden unter verschiedenen Gesichtspunkten viel Beachtung [2]: Die Komplexe $[(Aren)M(L)(NH_2CHRCO_2)]$ (L = 2 CO, Halogenid) mit N,O-Chelatliganden sind vom Brunner-Typ [3]; sie enthalten ein „asymmetrisches“ Metallatom und ergeben somit mit Aminosäure-Anionen Diastereomere, z. T. sogar hoch selektiv [4 – 11]. Koordinativ ungesättigte Species bilden Trimere unter chiraler Selbsterkennung [12, 13]. Diese und ähnliche Komplexe mit Aminosäurederivaten fanden Verwendung für stereoselektive Reaktionen [14] und als optisch aktive Katalysatoren [8, 13, 15, 16]; sie erwiesen sich sogar als antitumoraktiv [17], was von Sheldrick [5] erstmals beobachtet wurde. (Aren)Metall-Komplexe mit Peptid-Liganden [5, 18, 19] wurden beschrieben und an diesen lassen sich mit nicht aktivierten Aminosäureestern Peptide aufbauen [19]. Metallorganische Komplexe lassen sich zur Markierung von Peptiden nutzen [2, 20] und neuerdings konnte Severin zeigen, daß mit Cp^*Rh als Rezeptor in Gegenwart von Indikatoren alle natürlichen Aminosäuren colorometrisch identifiziert werden können [21].

Im Folgenden berichten wir über einige neue Halbsandwich-Komplexe von Ruthenium und Iridium mit *tert*-Leucinat [22] und Dipeptiden als Liganden sowie über Reaktionen der Chlor-verbrückten Komplexe $[(p\text{-Cymol})RuCl_2]_2$ und $[Cp^*IrCl_2]_2$ mit Pentaglycin und Glutathion als mögliche Modellreaktionen für die metallorganische Markierung von Peptiden [20]. Komplexe von *tert*-Leucin könnten wegen der *tert*-Butylgruppe erhöhte Löslichkeit in organischen Solventien zeigen oder stereoselektive Reaktionen begünstigen [23]. Komplexe mit dem Tripeptid Glutathion fanden in der letzten Zeit vor allem

0932–0776 / 05 / 1200–1278 $ 06.00 © 2005 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

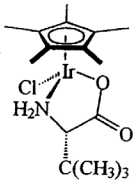
im Hinblick auf die biologische Wirkung des in fast allen Zellen vorkommenden Glutathions auf die antitumoraktiven cis-Platin-Verbindungen große Beachtung [24]. Die Ferrocenyl-Gruppe wurde zur Markierung und zum Schutz der S-Funktion von Glutathion genutzt [25].

Ergebnisse und Diskussion

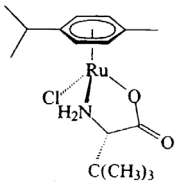
Die Umsetzungen von *tert*-Leucin mit den Chlor-verbrückten Komplexen $[Cp^*IrCl_2]_2$,[(*p*-Cymol)Ru Cl_2] sowie $[Et_3PPdCl_2]_2$ in Methanol führt wie mit anderen α- und β-Aminosäuren [2, 4 – 11] in Gegenwart von Na-methanolat als Base zu den N,O-Chelat-Verbindungen **1** – **3**.

Mit $NiCl_2 \cdot 6\ H_2O$ und *tert*-Leucinat in Methanol erhält man Komplex **4**, der nach der Analyse zwei Äquivalente Wasser enthält und nach dem ^{1}H-NMR-Spektrum paramagnetisch ist, was auf oktaedrische Umgebung an Ni(II) hinweist. Mit dem *tert*-Leucinmethylester und $[Cp^*IrCl_2]_2$ wurde Komplex **5** mit η^1-Koordination der Aminosäure isoliert. Durch Umsetzung der Chlor-verbrückten Komplexe mit den Dipeptidestern GlyValOMe und LeuAlaOMe wurden die Verbindungen **6** – **9** erhalten.

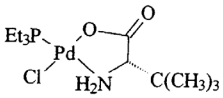
In $CDCl_3$-Lösung liegt **6** nach den NMR-Spektren als Gemisch von zwei Diastereoisomeren (7:3) vor. Im Verhältnis zur NMR-Zeitskala erfolgt die Umwandlung der Diastereoisomeren nur langsam. Für **6** wurde in Methanol eine erhebliche elektrische Leitfähigkeit (55 $cm^2\ \Omega^{-1}mol^{-1}$) gefunden; daher formulieren wir den Komplex ionogen mit O-koordinierter Amid-Gruppe. Entsprechende Ir- und Rh-Komplexe wurden früher mit Diglycinestern nachgewiesen [18].



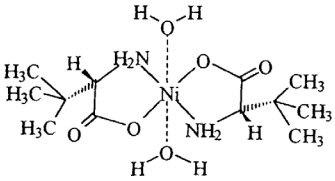
1



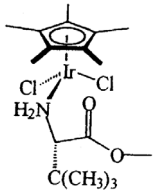
2



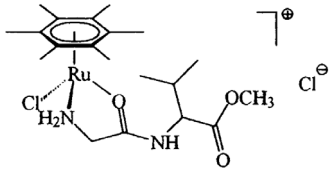
3



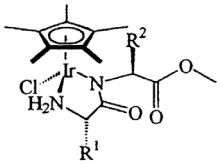
4

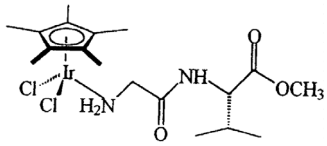


5



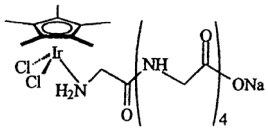
6



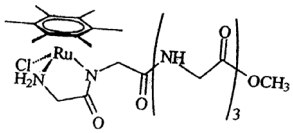


9

	R^1	R^2
7	H	$CH(CH_3)_2$
8	$CHG_2CH(CH_3)_2$	CH_3



10



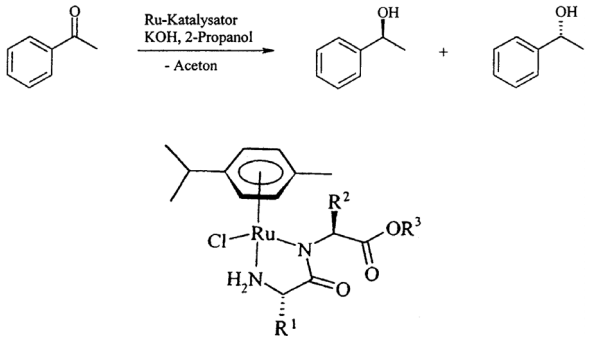
11

Für **7** und **8** wurde in methanolischer Lösung eine Leitfähigkeit von 15-25 $cm^2\ \Omega^{-1}mol^{-1}$ festgestellt, die auf die Anwesenheit einer weiteren, ionogenen Species hinweist. Für **7** wurde im ^{1}H-NMR-Spektrum der $CDCl_3$-Lösung ein Isomerenverhältnis von 7:3 festgestellt. Ohne Zusatz von Methanolat entsteht aus $[Cp^*IrCl_2]$ und GlyValOMe der Komplex **9**.

Die Struktur des zu **7** und **8** entsprechenden Komplexes $[Cp^*Ir(Cl)(S\text{-}Leu\text{-}S\text{-}LeuOMe\text{-}H^+)]$ wurde durch Röntgenstrukturanalyse gesichert [26].

Im Hinblick auf eine mögliche Markierung von Peptiden durch die reaktiven Chlor-verbrückten Komplexe wurden diese mit Pentaglycin und Pentaglycinester umgesetzt. Pentaglycin bildet mit $[Cp^*IrCl_2]_2$ und Na-methanolat in Methanol den Komplex **10**.

Bei dieser Reaktion ist die Reihenfolge der Zugabe der Edukte wichtig. Pentaglycin ist in kaltem Methanol nur wenig löslich. Daher wurde Pentaglycin in heißem Methanol gelöst (in 25 ml für 0.2 mol), Natriummethanolat zugegeben und dann erst $[Cp^*IrCl_2]_2$ zugesetzt. Andernfalls entstehen Gemische. Die für Peptid-Komplexe eher seltene η^1-Amino-Koordination wird durch das Auftreten der intensiven Banden bei 1662 cm^{-1} und 1589 cm^{-1} bewiesen; diese Absorptionen sind charakteristisch für nicht koordinier-



	R^1	R^2	R^3	Ausb. [%]	% *ee*	Konfig.*
12	$CH(CH_3)C_2H_5$	$-(CH_2)_3-$	Me	38	0.5	–
13	$CH(CH_3)_2$	$CH_2CH(CH_3)_2$	Bzl	51	16.3	R
14	$CH(CH_3)C_2H_5$	$CH(CH_3)_2$	*t*-Bu	73	35.8	R

* Konfiguration von 1-Phenylethanol.

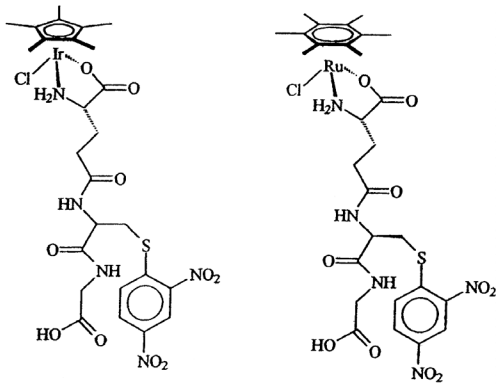
te Amid- bzw. Carboxylat-Gruppen. Das Elektrospray-Massenspektrum bestätigt die 1:1-Koordination; als Nebenprodukt konnten im Massenspektrum eine Spezies mit zwei Pentaglycin-Einheiten am Cp^*Ir-Fragment nachgewiesen werden.

Aus der Reaktion von Pentaglycin mit überschüssigem $[(p\text{-Cymol})RuCl_2]_2$ und Na-methanolat in Methanol/Wasser konnten in geringer Ausbeute zwei Verbindungen isoliert und durch FAB-Massenspektren identifiziert werden, die zwei Cp^*Ir-Einheiten pro Pentaglycinat enthalten [*m/z* = 807 ($C_{30}H_{42}ClN_5O_6Ru_2$) und *m/z* = 793 ($C_{30}H_{40}N_5NaO_6Ru_2$)].

Schließlich konnte aus der Umsetzung von Pentaglycinmethylester mit $[(C_6Me_6)RuCl_2]_2$ der Komplex **11** erhalten werden, für den die IR-Banden bei 1660 cm^{-1} und 1579 cm^{-1} eine N,N'-Koordination nahelegen. Entsprechende Halbsandwich-Komplexe mit anderen Oligopeptidestern, die auch durch Peptidsynthese am Komplex zugänglich sind, haben wir früher beschrieben [18, 19].

Aren-Ruthenium-Komplexe mit optisch aktiven α-Aminosäure-Anionen als Chelat-Liganden [13, 15], mit Prolinamid-Liganden [16] sowie Pseudodipeptid-Liganden [27] wurden sehr erfolgreich in der Transfer-Hydrierung von Ketonen mit 2-Propanol nach Noyori [28] eingesetzt.

Wir haben die Dipeptid-Ru-Komplexe **12** – **14**, die *in situ* aus $[(p\text{-Cymol})RuCl_2]_2$ und den Dipeptidestern zugänglich sind, für die Transferhydrierung von Acetophenon mit 2-Propanol getestet. Dabei ergab sich für den Komplex mit dem Dipeptid-*tert*-butylester die beste Ausbeute (73 %) und eine moderate Enantioselektivität (36 % *ee*).



15 **16**

Die Umsetzung der Chlor-verbrückten Halbsandwich-Komplexe von Ir(III) und Ru(II) mit Glutathion ergab Gemische, wie wegen der verschiedenen Donor-Gruppen (S,N,O) des Tripeptids zu erwarten war. Daher wurde die Thio-Gruppe durch Reaktion mit 2,4-Dinitro-1-fluorbenzol (Sangers Reagenz [29]) geschützt. Die Reaktion dieses S-geschützten Glutathions mit $[Cp^*IrCl_2]_2$ und $[(C_6Me_6)RuCl_2]_2$ ergab die Komplexe **15** und **16**.

Die IR-Absorptionen dieser Komplexe bei 1647 bzw. 1632 cm^{-1}, die der koordinierten Carboxylat-Gruppe zugeordnet werden kann, weist auf eine N,O-Chelat-Bindung hin. Auffällig ist im IR-Spektrum das Fehlen einer intensiven Bande für die freie Carboxylgruppe. Die 1:1-Koordination ist durch die Integrale der ^{1}H-NMR-Signale für die Protonen des Dinitrophenylrings und des π-gebundenen Aromaten belegt. Im Massenspektrum von **15** wurde als intensivstes Signal *m/z* = 800 (**15**-Cl) gefunden.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden unter Argon in *Schlenk*-Rohren durchgeführt. Die Chlor-verbrückten Ausgangskomplexe $[Cp^*IrCl_2]_2$ [30], $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})RuCl_2]_2$ [31], $[(\eta^6\text{-}C_6Me_6)RuCl_2]_2$ [31], $[(Et_3P)PdCl_2]_2$ [32] wurden nach Literaturangaben hergestellt.

*$[Cp^*Ir(Cl)NH_2CH(C(CH_3)_3)COO]$ (**1**)*

0,1 mmol (80 mg) $[Cp^*IrCl_2]_2$ und 0,22 mmol (29 mg) L-*tert*-Leucin werden zu 10 ml Methanol gegeben. Bei der tropfenweise Zugabe von 0.22 mmol Natriummethanolat bildet sich rasch eine gelbe Lösung. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand in 15 ml CH_2Cl_2/Pentan (4:1) aufgenommen, zentrifugiert, die überstehende Lösung abgetrennt und bis zur Trockne eingeengt. Es bleibt ein gelbes

Öl zurück, welches in wenigen Tropfen CH_2Cl_2 gelöst wird. Nach Zugabe von 20 ml Pentan fällt unter heftigem Rühren ein gelbes Pulver aus, das durch Zentrifugieren und Abdekantieren isoliert und anschließend getrocknet wird. Zur Reinigung wird **1** in 2 ml $CHCl_3$ gelöst und die Lösung in einem kleinen Reagenzglas in ein Schlenk-Rohr gestellt, das mit 20 ml Pentan gefüllt ist. Innerhalb eines Tages bilden sich kleine Kristalle in geringer Ausbeute. – Schmp. 182 °C (Zers.). – IR (KBr, cm^{-1}): 3289 m, 3229 m, 3110 m (NH_2-koord.), 1636 vs (COO-koord.), 1574,5 sh (δ (NH_2-koord.)). – ^{1}H-NMR (270 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1{,}12$, 1,14 (s, 9 H, $C(CH_3)_3$), 1,71, 1,73 (s, 15 H, Ar-CH_3), 2,89 – 2,97, 3,14 – 3,21 (dd, 1H, CH); eine nicht identifizierte Verbindung liefert Signale geringer Intensität bei 1,08, 1,22, 1,28, 1,63 – 1,67. – $C_{16}H_{27}NClIrO_2{\cdot}H_2O$ (493,07): ber. C 37,60, H 5,72, N 2,74; gef. C 37,45, H 5,51, N 2,80.

*[(p-Cymol)Ru(Cl)NH$_2$CH(C(CH$_3$)$_3$)COO] (**2**)*

0,15 mmol (91 mg) [(*p*-Cymol)$RuCl_2]_2$ gibt man in 10 ml Methanol; es bildet sich eine orange Lösung. Nach Zugabe von 0,33 mmol (43 mg) L-*tert*-Leucin und 0,33 mmol Natriummethanolat kann man eine leichte Farbaufhellung feststellen. Es wird über Nacht gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand in CH_2Cl_2/Methanol (5:1) auf und zentrifugiert ab. Das Lösungsmittel der überstehenden Lösung wird entfernt; es bleibt ein gelbes Pulver zurück. Das restliche Kochsalz wird säulenchromatographisch abgetrennt. Dazu wird die Substanz in möglichst wenig Ethanol/Methanol (4:1) gelöst und durch eine Säule mit mikrokristalliner Cellulose geschickt. Als Eluat dient das oben genannte Lösungsmittelgemisch. Man erhält nur eine Fraktion, die nach Entfernen des Lösungsmittels getrocknet wird. Es bleibt ein gelbes Pulver in geringer Ausbeute. Hierbei wurde technisches Ethanol verwendet und nicht unter Schutzgas gearbeitet. Schmp. 235 °C (Zers.). – IR (KBr, cm^{-1}): 3286 m, 3226 m, 3075 m (ν (NH_2-koord.)), 1632 vs (COO koord.), 1576 sh (δ(NH_2-koord.)). – ^{1}H-NMR (270 MHz, CD_3OD): $\delta = 1{,}03$, 1,06 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 1,26 – 1,32 (m, 6 H, CH(CH_3)$_2$), 2,13, 2,15 (s, 3H, Ar-CH_3), 2,67, 2,93 (s, 1 H, NCH), 2,7 – 2,9 (sept, 1 H, C*H*(CH_3)$_2$), 5,4 – 5,7 (m, 4 H, Ar-H). – ^{13}C-NMR (100,5 MHz, CD_3OD): $\delta = 18{,}36$ (Ar-CH_3), 22,32, 22,52, 22,68, 22,94 (CH(CH_3)$_2$), 27,14 (C(CH_3)$_3$), 31,97, 32,07 (*C*(CH_3)$_3$), 35,49, 35,68 (Ar-*C*H_3), 63,80, 66,27 (*C*HC(CH_3)$_3$), 80,96, 81,00 (ArCH), 81,54 (ArCH), 82,33, 82,61 (ArCH), 83,16, 83,64 (ArCH), 96,30, 96,93 (aromat. *C*CH_3), 102,61, 102,69 (aromat. *C*CH(CH_3)$_2$). – $C_{16}H_{26}ClNO_2Ru$ (400,90): ber. C 47,93, H 6,54, N 3,49; gef. C 47,68, H 6,82, N 3,54.

*[(PEt$_3$)Pd(Cl)NH$_2$CH(C(CH$_3$)$_3$)COO] (**3**)*

0,1 mmol (59 mg) [(PEt_3)$PdCl_2]_2$ werden in Methanol suspendiert. Man erhält eine orangefarbene Suspension. Nach Zugabe von 0,22 mmol (29 mg) L-*tert*-Leucin bildet sich eine orange Lösung, die sich nach Zugabe von 0,22 mmol Natriummethanolat gelb färbt. Die Lösung wird über Nacht gerührt, dabei wird sie grün, außerdem bildet sich offensichtlich etwas Pd-Metall. Man entfernt das Lösungsmittel, nimmt den Rückstand in CH_2Cl_2/Pentan (4:1) auf und zentrifugiert ab. Der graue Rückstand wird verworfen und von der überstehenden grünen Lösung wird das Lösungsmittel entfernt. Das zurückbleibende Öl löst man in wenigen Tropfen CH_2Cl_2 und gibt anschließend unter heftigem Rühren 20 ml Pentan zu. Durch Zentrifugieren und Abdekantieren gewinnt man ein graugrünes Pulver, das getrocknet wird. Ausbeute 60 mg (77 %). – Schmp. 190 °C (Zers.). – IR (KBr, cm^{-1}): 3185 s, 3122 s (ν (NH_2-koord.)), 1646 s, br, 1631 s, br (COO-koord.), 1594 sh (δ (NH_2-koord.). – ^{1}H-NMR (270 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1{,}18 - 1{,}30$ (dt, $^3J = 7{,}5$ Hz, $^3J(^{31}P, {}^1H) = 17{,}6$ Hz, 9 H, CH_2CH_3), 1,24 (s, 9 H, C(CH_3)$_3$), 1,77 – 1,90 (dq, $^2J(^{31}P, {}^1H) = 11{,}7$ Hz, $^3J = 7{,}8$ Hz, 6 H, CH_2CH_3), 3,25 – 3,35 (m, 1 H, CH). – ^{31}P-NMR (36,3 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 34{,}65$. $C_{12}H_{27}ClNO_2PPd$ (390,20): ber. C 36.94, H 6,97, N 3,49; gef. C 36,40, H 6,80, N 3,50.

*[Ni(NH$_2$CH(C(CH$_3$)$_3$)COO)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**4**)*

0,1 mmol (24 mg) $NiCl_2 \cdot 6\ H_2O$ werden in 5 ml Methanol gelöst. Man erhält eine hellgrüne Lösung. Die Zugabe von 0,22 mmol (29 mg) L-*tert*-Leucin und 0,22 mmol Natriummethanolat führt zu einer Farbverschiebung nach Blau. Man läßt 5 min Rühren und entfernt das Lösungsmittel. Es bleibt ein hellblaues Pulver zurück, welches in 15 ml CH_2Cl_2/MeOH (5:1) aufgenommen wird. Man zentrifugiert einen farblosen Niederschlag ab und entfernt das Lösungsmittel der überstehenden Lösung. Die Abtrennung von Kochsalzresten erfolgt säulenchromatographisch. Dazu wird der Rückstand in CH_2Cl_2/MeOH (10:1) gelöst, auf mikrokristalline Cellulose aufgebracht und mit Ethanol eluiert. Hierbei wurde technisches Ethanol verwendet und nicht unter Schutzgas gearbeitet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittel aus dem Eluat wird das in geringer Ausbeute erhaltene, hellblaue Pulver getrocknet. – IR (KBr, cm^{-1}): 3337 m, 3263 s, 3177 m (ν (NH_2-koord.), 1682,8 sh, 1586,1 *v*s (COO-koord., δ(NH_2-koord.). – $C_{12}H_{24}N_2NiO_4 \cdot 2\ H_2O$ (319,02): ber. C 40,59, H 7,95, N 7,89; gef. C 40,43, H 8,00, N 7,65.

*[Cp*Ir(Cl$_2$)NH$_2$CH(C(CH$_3$)$_3$)COOCH$_3$] (**5**)*

0.2 mmol (36 mg) *tert*-Leucinmethylester-hydrochlorid werden in 2 ml Methanol gelöst und mit 0,2 mmol (168 μl) Natriummethanolat-Lösung (1,19 M) deprotoniert. 0,1 mmol (80 mg) [$Cp^*IrCl_2]_2$ werden zugegeben. Die Lösung färbt sich orangegelb. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in CH_2Cl_2 aufgenommen, NaCl abzentrifugiert und der Komplex mit Pentan gefällt. Die Reinigung er-

folgt durch Umfällen aus CH_2Cl_2/Pentan. Orangegelbes Pulver. Ausbeute: 50 mg (46 %). – Schmp. 156 °C. – IR (Nujol, cm^{-1}): 3311 m (NH), 3238 w (NH), 1728 s (C=O, Ester), 1632 w (COOIr ?, Verunreinigung ?), 1561 m (δ NH), 1257 s, 1141 s, 1062 m. – ^{1}H-NMR (270 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1{,}01$ (s, 9 H, $C(CH_3)_3$), 1,15 (d, $^3J = 5$ Hz, 1 H, NH_2), 1,64 (s, 15 H, $ArCH_3$), 1,72 (d, $^3J = 5$ Hz, 1 H, NH_2), 3,80 (s, 3H, OCH_3), 4,04 (br, 1 H, CH). – $C_{17}H_{30}Cl_2IrNO_2$ (543,54): ber. C 37,56, H 5,56, N 2,58; gef. C 37,69, H 5,74, N 2,75.

[(C_6Me_6)Ru(Cl)$NH_2CH_2CONHCH(CH(CH_3)_2)$-$COOCH_3$]Cl (**6**)

0,2 mmol (45 mg) Glycylvalinmethylester-hydrochlorid werden in 7 ml Methanol gelöst und mit 0,2 mmol (168 μl) Natriummethanolat-Lösung (1,19 M) deprotoniert. Anschließend werden 0,1 mmol (67 mg) [(η^6-C_6Me_6)$RuCl_2]_2$ zugegeben. Die orangefarbene Suspension wird *ca.* 15 min gerührt, bis eine klare Lösung entsteht. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der zurückbleibende, ölige Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen. NaCl wird abzentrifugiert, das Lösungsmittel i. Vak. auf *ca.* 2 ml eingeengt und mit *n*-Pentan der Komplex ausgefällt. Das Produkt wird durch Umfällen aus CH_2Cl_2/Pentan gereinigt. Gelbes Pulver. Ausbeute: 70 mg (67 %). – Schmp. 125 °C (Zers.). – IR (KBr, cm^{-1}): 3203 m (NH), 3070 m (NH), 2971 m, 2931 sh, 1927 vw, 1743 s (C=O, Ester), 1673 w (Amid I, unkoord., geringe Menge), 1608 vs (Amid I, koord.), 1462 sh, 1437 m, 1391 m, 1269 m, 1209 m, 1151 m, 1072 w, 1023 w, 554 m, 495 m, 296 w, 290 w, 258 m, 243 m (RuCl ?). – ^{1}H-NMR (270 MHz, $CDCl_3$), 2 Diastereomere, **A**:**B** = 7:3: $\delta = 0{,}94$ (d, $^3J = 6{,}8$ Hz, 3 H, $CH(CH_3)_2$, vorwiegendes **A**), 0,99 (d, $^3J = 6{,}8$ Hz, 3 H, $CH(CH_3)_2$, geringeres **B**), 1,00 (d, $^3J = 6{,}8$ Hz, 3 H, $CH(CH_3)_2$, **A**), 1,04 (d, $^3J = 6{,}8$ Hz, 3 H, **B**), *ca.* 2,1 (verdeckt durch $ArCH_3$, 1 H, $CH(CH_3)_2$), 2,18 (s, 18 H, $ArCH_3$, **A**), 2,18 (s, 18 H, $ArCH_3$, **B**), 3,0, 3,5 (m, 1 H, NH_2 ?), 3,64 (s, 3 H, OCH_3, **B**), 3,73 (s, 3 H, OCH_3, **A**), 3,71 (m, 1 H, NH_2CH_2), 3,90 (m, 1 H, NH_2CH_2), 4,20 (m, 1 H, NHC*H*), 7,10 (br, 1 H, NH_2 ?), 9,5, 10,2 (s, 1 H, NH ?). – ^{13}C-NMR (100,5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 16{,}14$, 16,23 ($ArCH_3$), 18,60, 18,74, 19,62, 19,85 ($CH(CH_3)_2$), 31,75, 32,40 ($CH(CH_3)_2$), 47,48, 47,52 (NH_2CH_2), 53,11, 53,16 (OCH_3), 61,00, 61,23 (NHCH), 92,28 (ArC), 172,15, 172,75 ($COOCH_3$?), 182,34 (CONH ?). Leitfähigkeit: $\Lambda_m = 55\ cm^2\Omega^{-1}mol^{-1}$. – $C_{20}H_{34}Cl_2N_2O_3Ru{\cdot}H_2O$ (540,62): ber. C 44,43, H 6,34, N 5,18; gef. C 44,50, H 6,50, N 5,14.

*[Cp*Ir(Cl)$NH_2CH_2CONHCH(CH(CH_3)_2)COOCH_3$]* (**7**)

0,2 mmol (45 mg) Glycylvalinmethylester-hydrochlorid werden in 5 ml Methanol gelöst und mit 0,2 mmol (168 μl) Natriummethanolat-Lösung (1,19 M) versetzt. Dazu werden 0,1 mmol (80 mg) [Cp*$IrCl_2]_2$ gegeben, wobei eine orangefarbene Lösung entsteht. Durch Zugabe von weiteren 0,2 mmol (168 μl) Natriummethanolatlösung (1,19 M) wird der N,N-Chelatkomplex gebildet. Bei der Zugabe färbt sich die Lösung zunächst rot, hellt sich aber beim weiteren Rühren wieder zu Gelborange auf. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Das zurückbleibende Öl wird in einem Gemisch aus 5 ml CH_2Cl_2 und 5 ml Pentan aufgenommen und NaCl abzentrifugiert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. bis auf 2 ml entfernt und der Komplex durch Zugabe von 30 ml Pentan gefällt. Das Reaktionsprodukt wird durch Umfällen aus CH_2Cl_2/Pentan gereinigt. Gelborangefarbenes Pulver. Ausbeute: 47 mg (43 %). – Schmp. 165 °C (Zers.). – IR (Nujol, cm^{-1}): 3195 s (NH), 3121 s (NH), 1736 s (C=O, Ester; Festkörperaufspaltung?), 1720 s (C=O, Ester; Festkörperaufspaltung?), 1678 w (Amid I, unkoord., Verunreinigung d. η^1-Komplex), 1612 w (δ-NH), 1579 vs (Amid I, koord., Festkörperaufspaltung?), 1560 vs (Amid I, koord., Festkörperaufspaltung?), 1194 s. – ^{1}H-NMR (270 MHz, $CDCl_3$), 2 Diastereomere, **A**:**B** = 7:3: $\delta = 0{,}91$ (d, $^3J = 6{,}6$ Hz, 6 H, $CH(CH_3)_2$ **B**), 1,04 (d, $^3J = 6{,}8$ Hz, 6 H, $CH(CH_3)_2$ **A**), 1,67 (s, 15 H, $ArCH_3$, Koaleszenz), 2,52 (m, 1 H, $CH(CH_3)_2$), 3,37 (m, 1 H, CH_2), 3,64 (s, 3 H, OCH_3), 3,96 (m, 1 H, CH_2), 4,81 (br, 1 H, NCH). Leitfähigkeit: $\Lambda_m = 25\ cm^2\Omega^{-1}mol^{-1}$. – $C_{18}H_{30}ClIrN_2O_3$ (550,12): ber. C 39,30, H 5,50, N 5,09; gef. C 38,78, H 5,40, N 5,06.

*[Cp*Ir(Cl)$NH_2CH(CH_2CH(CH_3)_2)CONHCH(CH_3)$-$COOCH_3$]* (**8**)

0,2 mmol (50 mg) Leucylalaninmethylester-hydrochlorid werden in Methanol gelöst und mit 0,2 mmol (168 μl) Natriummethanolat-Lösung (1,19 M) versetzt. Nach Zugabe von 0,1 mmol (80 mg) [Cp*$IrCl_2]_2$ werden weitere 0,2 mmol (168 μl) Natriummethanolatlösung (1,19 M) zugesetzt. Die Lösung färbt sich zunächst tiefrot. Nach kurzer Zeit erfolgt Farbaufhellung nach orange. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, das zurückbleibende Öl in CH_2Cl_2 aufgenommen, NaCl abzentrifugiert und das Reaktionsprodukt durch Umfällen aus CH_2Cl_2/Pentan gereinigt. Gelbes Pulver. Ausbeute: 42 mg (38 %). – Schmp. 114 °C (Zers.). – IR (KBr, cm^{-1}): 3270 m (NH), 3223 m (NH), 3143 w (NH), 2957 s, 2918 sh, 2871 m, 1737 s (C=O, Ester), 1675 w (Amid I, unkoord., Verunreinigung d. η^1-Komplex), 1607 sh (δ-NH), 1586 vs (Amid I, koord.) 1458 m, 1384 m, 1365 m, 1319 w, 1296 w, 1212 m, 1158 m, 1144 sh, 1115 m, 1060 w, 1034 m. IR (PE, cm^{-1}): 282 w, 260 m (IrCl ?). – ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0{,}96$ (d, $^3J = 6{,}0$ Hz, 3 H, $CH(CH_3)_2$), 1,01 (d, $^3J = 6{,}0$ Hz, 3 H, $CH(CH_3)_2$), 1,38 (m, 1 H, $CH(CH_3)_2$), 1,50 – 1.85 (m, 2 H, CH_2), 1,58 (d, $^3J = 7{,}0$ Hz, 3 H, $CHCH_3$), 1,70 (s, 15 H, $ArCH_3$), 3,47 (br, 1 H, NH_2), 3,64 (br, 1 H, NH_2), 3,71 (s, 3 H, OCH_3), 3,89 (br, 1 H, NH_2CH), 4,34 (br, 1 H, NCH). ^{13}C-NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 9{,}14$ ($ArCH_3$), 17,35 (br, $CHCH_3$), 21,24 ($CH(CH_3)_2$), 23,23 ($CH(CH_3)_2$), 24,76 ($CH(CH_3)_2$), 41,80 (br, CH_2), 51,45 (OCH_3), 56,93 (br, NH_2CHCH_2), 85,11 (ArC), 175,49 ($COOCH_3$?), 177,20

(br, CON ?). Das Signal für NCH liegt unter einem der breiten Signale oder ist durch Koaleszenz so stark verbreitert, daß es nicht mehr gefunden wird. Leitfähigkeit: Λ_m = 14 $cm^2\Omega^{-1}mol^{-1}$. – $C_{20}H_{34}ClN_2O_3Ir{\cdot}H_2O$ (596,19): ber. C 40,29, H 6,09, N 4,70; gef. C 40,15, H 5,83, N 4,71.

*[Cp*Ir(Cl$_2$)NH$_2$CH$_2$CONHCH(CH(CH$_3$)$_2$)COOCH$_3$] (**9**)*

0,2 mmol (45 mg) Glycylvalinmethylester-hydrochlorid werden in 5 ml Methanol gelöst und mit 0,2 mmol (168 μl) Natriummethanolat-Lösung (1,19 M) versetzt. Dazu werden 0,1 mmol (80 mg) $[Cp^*IrCl_2]_2$ gegeben, wobei eine orangefarbene Lösung entsteht. Nach 15 min Rühren wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in einem Gemisch aus 5 ml CH_2Cl_2 und 5 ml Pentan ausgenommen und NaCl abzentrifugiert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. bis auf 2 ml entfernt und der Komplex durch Zugabe von 30 ml Pentan gefällt. Das Reaktionsprodukt wird durch Umfällen aus CH_2Cl_2/Pentan gereinigt. Gelbes Pulver. Ausbeute: 70 mg (58 %). – Schmp. 80 °C (Zers.). – IR (Nujol, cm^{-1}): 3221 m (NH), 1743 vs (C=O, Ester), 1680 s (Amid I, unkoord.), 1613 s (Amid I, koord., δ-NH), 1547 m (Amid II), 1312 m, 1273 m, 1211 s, 1034 m. – ^{1}H-NMR (270 MHz, $CDCl_3$): δ = 0,91 (d, ^3J = 6,8 Hz, 3 H, CH(C*H*$_3$)$_2$), 0,93 (d, ^3J = 6,8 Hz, 3 H, CH(C*H*$_3$)$_2$), 1,65 (s, 15 H, ArCH$_3$), 2,16 (m, 1H, C*H*(CH$_3$)$_2$), 3,73 (s, 3 H, OCH$_3$), 3,7 – 4.3 (m, 2 H, CH$_2$), 4,48 (m, 1 H, NHCH), 6,30 (br, 1H, NH). Leitfähigkeit: Λ_m = 47,5 $cm^2\Omega^{-1}mol^{-1}$. – $C_{18}H_{31}Cl_2IrN_2O_3{\cdot}H_2O$ (604,58): ber. C 35,76, H 5,50, N 4,63; gef. C 35.57, H 5,54, N 4,75.

*[Cp*Ir(Cl$_2$)NH$_2$CH$_2$CO(NHCH$_2$CO)$_3$NHCH$_2$CO$_2$Na] (**10**)*

0,2 mmol (61 mg) Pentaglycin werden in 25 ml Methanol suspendiert und mit 0,2 mmol NaOMe versetzt. Beim Erhitzen zum Sieden klart die Suspension auf. Durch Zugabe von 0,1 mmol (80 mg) $[Cp^*IrCl_2]_2$ entsteht eine klare gelbe Lösung. Nach 5 min Rühren wird das Lösungsmittel i. Vak. bis auf *ca.* 3 ml entfernt. Durch Zugabe von 30 ml Ether wird ein flockiger gelber Niederschlag gefällt. Dieser wird mehrfach aus Methanol/Ether umgefällt und i. Vak. getrocknet. Gelbes Pulver. Ausbeute: 80 mg (55 %). - Schmp. 167 °C (Zers.). – IR (KBr, cm^{-1}): 3267 s (NH), 2462 w, 3077 sh, 2982 m, 2931 m, 2462 w, 2403 w, 1662 vs (CONH, Amid I, unkoord.), 1589 vs (COO), 1543 s (CONH, Amid II, unkoord.), 1455 m, 1407 s (COO?), 1235 m, 1111 w, 1031 m, 685 w, 557 w. IR (PE, cm^{-1}): 558 s, 504 s, 244 m (IrCl?), 208 m. – ^{1}H-NMR (270 MHz, CD_3OD): δ = 1,70 (s, 15 H, CH$_3$), 3,50 (s, 2 H, CH$_2$COO), 3,90 (m, 6 H, 3*NHCH$_2$), 4,24 (s, 2 H, NH$_2$CH$_2$). ^{13}C-NMR (67,9 MHz, CD_3OD): δ = 9,05 (ArCH$_3$), 42,38, 42,41, 43,36, 43,64 (4+NHCH$_2$), 54,35 (NH$_2$CH$_2$), 86,72 (ArC), 171,94, 172,35, 175,49, 184,07, 184,13 (4+CONH, COO). MS (Electrospray) m/z = 992 (2 %, $C_{30}H_{49}ClIrN_{10}NaO_{12}$, 2 Pentagly pro Ir + Na), 969 (2 %, $C_{30}H_{49}ClIrN_{10}O_{12}$, 2 Pentagly pro Ir), 956 (16 %, $C_{30}H_{49}IrN_{10}NaO_{12}$, 2 Pentagly pro Ir – Cl + Na), 735 (80 %, $C_{20}H_{32}Cl_3IrN_5O_6$, 1 Pentagly pro Ir + Cl), 701 (50 %, $C_{20}H_{32}Cl_2IrN_5O_6$, 1 Pentagly pro Ir), 691 (90 % $C_{19}H_{31}Cl_3IrN_5O_4$, 1 Pentagly pro Ir – CO_2 + Cl), 657 (95 %, $C_{19}H_{32}Cl_2IrN_5O_4$, 1 Pentagly pro Ir – CO_2). – $C_{20}H_{31}Cl_2IrN_5NaO_6$ (723,59): ber. C 33,20, H 4,32, N 9,68; gef. C 33,67, H 4,67, N 9,42.

Veresterung von Pentaglycin

0,6 mmol (193 mg) Pentaglycin-monohydrat werden in 60 ml Methanol suspendiert. Die Supension wird in einer Eis/NaCl-Mischung gekühlt. Dazu werden tropfenweise 1,8 mmol (131 μl) Thionylchlorid gegeben. Die Suspension wird vorübergehend klarer, trübt sich aber innerhalb von 30 min erneut ein. Nach 24 h wird das Lösungsmittel bis auf 5 ml i. Vak. entfernt und mit Ether ein farbloser Niederschlag gefällt. Zur Reinigung wird dieser in 40 ml Methanol suspendiert, erhitzt (die heiße Lösung neigt zum Siedeverzug) und heiß filtriert. Die Lösung wird erneut auf *ca.* 5 ml eingeengt und mit Ether das Produkt gefällt. Farbloses Pulver. Ausbeute: 64 mg (30 %).

*[(C$_6$Me$_6$)Ru(Cl)NH$_2$CH$_2$CONCH$_2$CO(NHCH$_2$CO)$_3$OCH$_3$] (**11**)*

0,19 mmol (65 mg) Pentaglycinmethylesterhydrochlorid werden in Methanol suspendiert und 0,09 mmol (62 mg) $[(C_6Me_6)RuCl_2]_2$ werden dazugegeben. Der rotbraunen Suspension werden 0,37 mmol (311 μl) Natriummethanolatlösung (1,19 M) tropfenweise zugesetzt. Nach *ca.* 1 h entsteht eine orangegelbe Lösung. Geringfügige Verunreinigungen werden abfiltriert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in einem Gemisch aus 5 ml CH_2Cl_2, 1 ml Methanol und 2,5 ml Pentan aufgenommen und NaCl wird abzentrifugiert. Zugabe von 30 ml Pentan führt zu einem orangefarbenen, öligen Niederschlag. Das Lösungsmittel wird abgegossen und der Niederschlag in einem Gemisch aus Methanol/CH_2Cl_2 gelöst und durch Etherzugabe als pulveriger, flockiger, gelber Niederschlag wieder gefällt. Nach mehrfachem entsprechenden Umfällen erhält man beim Eindiffundieren von Ether in eine Lösung aus 2/3 Methanol und 1/3 CH_2Cl_2 bei 26 °C nicht röntgenfähige, orangefarbene Kristalle. Ausbeute: 40 mg (35 %). – Schmp. 198 °C (Zers.). – IR (KBr, cm^{-1}): 3289 s (NH), 3243 sh (NH), 3084 m, 2938 m, 1758 m (C=O, Ester, Festkörperaufspaltung), 1743 m (C=O, Ester, Festkörperaufspaltung), 1691 sh, (Amid I, unkoord.), 1660 vs (Amid I, unkoord.), 1579 vs (Amid I, koord.), 1558 sh, 1407 m, 1399 m, 1209 m, 1031 w, 1019 w. IR (PE, cm^{-1}): 591 s, 552 s, 536 s, 504 m, 462 m, 446 m, 426 m, 397 w, 356 w, 332 w, 271 m, 237 m (RuCl ?). – ^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD): δ = 2,13 (s, 18 H, ArCH$_3$), 3,14 (s, 2H, NH$_2$C*H*$_2$), 3,31 (CH$_2$, verdeckt durch CD$_2$HOD), 3,37 (s, 2H, CH$_2$),

3,73 (s, 3 H, OCH_3), 3,89 (s, br, 2 H, CH_2), 3,95 (s, 2 H, CH_2). – $C_{23}H_{36}ClN_5O_6Ru \cdot H_2O$ (633,11): ber. C 43,63, H 6,05, H 11,06; gef. C 44,01, H 6,24, N 11,02.

S-2,4-Dinitrophenylglutathion

1,66 mmol (0,51 g) Glutathion werden in 5 mmol (5 ml) Natronlauge (1 N) aufgelöst und mit 1,66 mmol (4,68 ml) 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol-Lösung (0,355 mol l-1) versetzt. Dabei färbt sich die vorher klare, farblose Lösung orangebraun. Die Lösung wird filtriert und mit 0,01 N Salzsäure auf pH 4 eingestellt. Eine sehr geringe Menge eines flockigen Niederschlags fällt aus. Beim Kühlen auf −18 °C fällt eine geringe Menge amorphen gelben Niederschlags aus. Dieser wird abzentrifugiert und verworfen. Bei 50 °C wird i. Vak. die Lösung auf 70 ml eingeengt. Nach 14 h wird ein gelber, kristalliner Kristallbrei abzentrifugiert. Dieser wird in 100 ml siedendem Wasser gelöst. Die Lösung wird i. Vak. auf 50 ml eingeengt und anschließend im Eisbad gekühlt. Ein gelber kristalliner Niederschlag wird abzentrifugiert. – $C_{19}H_{19}O_{10}N_5S \cdot 2H_2O$ (509,44): ber. C 37,72, H 4,55, N 13,75; gef. C 37,75, H 4,40, N 13,68.

*[Cp*IrClNH$_2$CH(COO)CH$_2$CH$_2$CONHCH(CH$_2$S(C$_6$H$_3$-(NO$_2$)$_2$))CONHCH$_2$COOH] (**15**)*

0,2 mmol (98 mg) S-2,4-Dinitrophenylglutathion werden in Methanol suspendiert. Bei Zugabe von 0,2 mmol (171 μl) Natriummethanolatlösung (1,17 N) klart die Suspension etwas auf. $[Cp^*IrCl_2]_2$ wird in Methanol suspendiert, und die Dinitrophenylglutathion-Suspension wird unter Rühren langsam zu der $[Cp^*IrCl_2]_2$-Suspension getropft. Eine geringe Niederschlagsmenge wird abzentrifugiert. Von der klaren gelben Lösung wird i. Vak. das Lösungsmittel entfernt. Der gelbe Rückstand wird in einem Gemisch aus 10 ml CH_2Cl_2 und 0,5 ml Methanol aufgenommen. Ein farbloser Rückstand wird durch Zentrifugieren und anschließendes Filtrieren entfernt. Die gelbe Lösung wird i. Vak. zur Trockne eingeengt, in 3 ml Methanol aufgenommen und durch Zugabe von 30 ml Ether gefällt. Die Vorreinigung erfolgt durch Umfällen aus Methanol/Ether. Gelbes Pulver. Ausbeute: 100 mg (59 %). Die weitere Reinigung erfolgt mit Säulenchromatographie über Cellulose mit einem 5:1-Gemisch aus CH_2Cl_2 und Methanol. Die erste Fraktion (hellgelb) wird gewonnen. – Schmp. 175 – 178 °C (Zers.). – IR (KBr, cm^{-1}): 3276 m (NH), 3110 w, 2977 vw, 2924 w, 1731 w (COOH ?), 1647 vs, br (COOIr, Amid I, unkoord.), 1595 vs (ν (C=C) des Dinitrophenylrings), 1524 vs (ν (N=O)), 1455 w, 1384 m, 1342 vs (ν (N=O)), 1303 w, 1248 w, 1156 w, 1136 w, 1098 w, 1052 w, 1036 w, 919 w, 834 w, 746 w, 736 m, 569 m, 540 m, 349 w, 283 m, 276 m (IrCl?), 232 w. – ^{1}H-NMR (400 MHz, CD_2Cl_2/CD_3OD): δ = 1,70 (s, 15 H, $ArCH_3$), 2,02 (m, 2H, CHCH_2), 2,53 (m, 2H, CH_2CH_2CO), 3,41 (m, 2H, CH_2S ?), 3,6 – 4,1, 4,8 (m, 4H, NH_2CH, NHC*H*, NHCH_2), 7,96 (m, 1H, ArC(6)H), 8,47 (m, 1H, ArC(5)H), 9,03 (m, 1H, ArC(3)H). – ^{13}C-NMR (100,4 MHz, CD_2Cl_2/CD_3OD): δ = 9,14, 9,37 ($ArCH_3$), 9,76 ($ArCH_3$ evtl. Verunreinigung durch $[Cp^*IrCl_2]_2$), 28,72 (NH_2CHCH_2), 33,24, 33,28 (CH_2CH_2CO), 34,87, 34,89 (CH_2S), 42,02 ($NHCH_2$), 52,50, 52,58 ($CHNH_2$), 56,47 (NHCHCO), 85,29, 85,47 (ArC), 122,35 (C3-Aryl), 128,39 (C5-Aryl), 128,70, 128,82, 129,06 (C6-, C1-Aryl), 145,29 (C4-Aryl), 146,36, 146,57 (C2-Aryl). MS (FAB, m-NBA) m/z = 800 ($C_{26}H_{33}ClIrN_5O_{10}S$ - Cl), 822 ($C_{26}H_{33}ClIrN_5O_{10}S$ - Cl - H + Na), 836 ($C_{26}H_{33}ClIrN_5O_{10}S$ + H), 858 ($C_{26}H_{33}ClIrN_5O_{10}S$ + Na). – $C_{26}H_{33}ClIrN_5O_{10}S \cdot 1/2H_2O$ (844,29): ber. C 36,99, H 4,00, N 8,29; gef. C 36,93, H 4,16, N 8,29.

*[(C$_6$Me$_6$)RuClNH$_2$CH(COO)CH$_2$CH$_2$CONHCH-(CH$_2$S(C$_6$H$_3$(NO$_2$)$_2$))CONHCH$_2$COOH] (**16**)*

0,15 mmol (100 mg) $[(C_6Me_6)RuCl_2]$ werden in Chloroform gelöst. 0,32 mmol (163 mg) S-2,4-Dinitrophenylglutathion-dihydrat werden in Methanol suspendiert und mit 0,30 mmol (257 μl) Natriummethanolatlösung (1.17 N) deprotoniert. Die gelbe Suspension des Liganden wird zu der roten Lösung von $[(C_6Me_6)RuCl_2]$ gegeben. Dabei entsteht eine orangebraune Suspension, von der ein gelb-grauer Niederschlag abfiltriert wird. Von der orangefarbenen Lösung wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in einem Gemisch aus 6 ml CH_2Cl_2 und 1 ml Methanol aufgenommen und NaCl abzentrifugiert. Durch Zugabe von Ether wird der Komplex gefällt und mit Ether gewaschen. Orangegelbes Pulver. – Ausbeute: 205 mg (Rohprodukt). – Die weitere Reinigung erfolgt mit Säulenchromatographie über Cellulose mit einem 3:1-Gemisch aus $CHCl_3$ und Methanol. – Ausbeute: 155 mg (67 %). – Schmp. 217 °C (Zers.). – IR (KBr, cm^{-1}): 3400 s (NH), 3270 s (NH), 3110 m, 2932 m, 1632 vs, br (COORu, Amid I, unkoord.), 1595 vs (ν (C=C) des Dinitrophenylrings), 1522 vs (ν (C=C)), 1389, 1341 vs (ν (C=C)), 1303 s, 1252 m, 1153 m, 1097 m, 1071 m, 1051 m, 1022 m, 919 m, 833 m, 746 m, 736 s. IR (PE, cm^{-1}), 555 m, 542 m, 462 w, 442 w, 374 w, 347 w. – ^{1}H-NMR (270 MHz, $CDCl_3/CD_3OD$): δ = 1,8 – 2,6 (m, 4H, CHCH_2, CH_2CH_2CO), 2,14, 215 (s, 18 H, $ArCH_3$), 3,0 – 4,0, 4,6 – 4,9 (m, 6H, NH_2CH, NHC*H*, NHCH_2, CH_2S), 7,95 (m, 1H, ArC(6)H), 8,47 (m, 1H, ArC(5)H), 9,06 (m, 1H, ArC(3)H). – $C_{28}H_{36}ClN_5O_{10}RuS$ (771,20): ber. C 43,61, H 4,71, N 9,08; gef. C 43,78, H 4,76, N 8,96.

Dank

Herrn Professor Dr. Karlheinz Drauz, Degussa AG, Hanau-Wolfgang, danken wir für eine Spende von L-*tert*-Leucin, Herrn Professor Kay Severin, Lausanne, für die Bestimmung der Enantioselektivitäten durch GC. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Wacker-Chemie GmbH, München, gilt unser Dank für großzügige Förderung.

[1] 160. Mitteilung: R. Urban, W. Beck, Z. Naturforsch. eingereicht.
[2] Übersicht: K. Severin, R. Bergs, W. Beck, Angew. Chem. **110**, 1722 (1998); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **37**, 1634 (1998); F. C. Pigge, J. J. Coniglio, Current Organic Chemistry **5**, 757 (2002).
[3] H. Brunner, Angew. Chem. **111**, 1248 (1999); Angew. Chem. Int. Ed. **38**, 1194 (1999); H. Brunner, Eur. J. Inorg. Chem. 905 (2001) und dort zit. Literatur; H. Brunner, Adv. Organomet. Chem. **18**, 151 (1980).
[4] D. F. Dernsnah, M. C. Baird, J. Organomet. Chem. **127**, C55 (1977).
[5] W. S. Sheldrick, S. Heeb, J. Organomet. Chem. **377**, 357 (1989).
[6] W. S. Sheldrick, S. Heeb, Inorg. Chim. Acta **168**, 93 (1990); W. S. Sheldrick, A. Gleichmann, J. Organomet. Chem. **470**, 183 (1994); A. Gleichmann, J. M. Wolff, W. S. Sheldrick, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1549 (1995); A. Frodl, D. Herebian, W. S. Sheldrick, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 3664 (2002); D. Herebian, W. S. Sheldrick, J. Chem. Soc. Dalton Trans 966 (2002).
[7] W. Beck, W. Petri, J. Organomet. Chem. **127**, C 40 (1977); W. Petri, J. Meder, M. Girnth-Weller, K. Bartel, V. Bejenke, G. Huttner, W. Beck, Chem. Ber. **115**, 846 (1982); R. Krämer, K. Polborn, H. Wanjek, I. Zahn, W. Beck, Chem. Ber. **123**, 767 (1990). Neue Beispiele: D. Koch, K. Sünkel, W. Beck, Z. Anorg. Allg. Chem. **629**, 1322 (2003); D. Koch, W. Beck, Z. Naturforsch. **56b**, 1271 (2001); D. Koch, W. Hoffmüller, K. Polborn, W. Beck, Z. Naturforsch. **56b**, 403 (2001); H. Dialer, P. Mayer, K. Polborn, W. Beck, Eur. J. Inorg. Chem. 1051 (2001).
[8] D. Carmona, A. Mendoza, F. J. Lahoz, L. A. Oro, M. P. Lamata, E. San José, J. Organomet. Chem. **396**, C 17 (1990); D. Carmona, M. Lamata, L. A. Oro, Eur. J. Inorg. Chem. 2239 (2002); D. Carmona, C. Vega, F. J. Lahoz, R. Atencio, L. A. Oro, M. P. Lamata, F. Viguri, E. San Jose, Organometallics **19**, 2273 (2000); D. Carmona, F. J. Lahoz, R. Atencio, L. A. Oro, M. P. Lamata, E. San Jose, Tetrahedron Asymmetry **4**, 1425 (1993).
[9] H. Werner, T. Daniel, O. Nürnberg, W. Knaup, U. Meyer, J. Organomet. Chem. **445**, 229 (1993).
[10] D. B. Grotjahn, T. L. Groy, Organometallics **14**, 3669 (1995); D. B. Grotjahn, C. Joubran, J. L. Hubbard, Organometallics **15**, 1230 (1996).
[11] L. C. Carter, D. L. Davies, K. T. Duffy, J. Fawcett, D. R. Russel, Acta Crystallogr. C **50**, 1559 (1994); G. Capper, D. L. Davies, J. Fawcett, D. R. Russel, Acta Crystallogr. C **51**, 578 (1995).
[12] R. Krämer, K. Polborn, W. Beck, Inorg. Chim. Acta **198 – 200**, 415 (1992); S. Ogo, H. Chen, M. M. Olmstead, R. H. Fish, Organometallics **15**, 2009 (1996); K. Sünkel, W. Hoffmüller, W. Beck, Z. Naturforsch. **53**, 1365 (1998); T. Poth, H. Paulus, H. Elias, C. Dücker-Benfer, R. van Eldik, Eur. J. Inorg. Chem. 1361 (2001).
[13] D. Carmona, F. J. Lahoz, R. Atencio, L. A. Oro, M. P. Lamata, F. Viguri, E. San Jose, C. Vega, J. Reyes, F. Joo, A. Katho, Chem. Eur. J. **5**, 1544 (1999).
[14] D. B. Grotjahn, C. Joubran, Tetrahedron Asymmetry **6**, 745 (1995); D. B. Grotjahn, T. L. Groy, J. Am. Chem. Soc. **116**, 6969 (1994); U. Koelle, K. Bücken, U. Englert, Organometallics **15**, 1376 (1996); U. Koelle, Chem. Res. **98**, 1313 (1998).
[15] T. Ohta, S. Nakahara, Y. Shigemura, K. Hattori, I. Furukawa, Chem. Lett. 491 (1998); T. Ohta, S. Nakahara, Y. Shigemura, K. Hattori, I. Furukawa, Appl. Organomet. Chem. **15**, 699 (2001); A. Kathó, D. Carmona, F. Viguri, C. D. Remacha, J. Kovács, F. Joó, L. A. Oro, J. Organomet. Chem. **593**, 299 (2000); D. Carmona, M. P. Lamata, F. Viguri, I. Dobrinovich, F. J. Lahoz, L. A. Oro, Adv. Synth. Catal. **344**, 499 (2002); D. Carmona, M. P. Lamata, L. A. Oro, Eur. J. Inorg. Chem. 2239 (2002); P. Pelagatti, A. Bacchi, F. Calbiani, M. Carcelli, L. Elviri, C. Pelizzi, D. Rogolino, J. Organomet. Chem. **690**, 4602 (2005) und dort zit. Lit.
[16] J. W. Faller, A. R. Lavoie, Organometallics **20**, 5245 (2001); H. Y. Rhyoo, H. J. Park, Y. K. Chung, Chem. Commun. 2064 (2001); H. Y. Rhyoo, Y. A. Yoon, H. J. Park, Y. K. Chung, Tetrahedron Lett. **42**, 5045 (2001); H. Y. Rhyoo, H. J. Park, W. H. Suh, Y. K. Chung, Tetrahedron Lett. **43**, 269 (2002).
[17] F. Wand, H. M. Chen, J. A. Parkinson, P. S. Murdoch, P. J. Sadler, Inorg. Chem. **41**, 4509 (2002); F. Wang, H. Chen, S. Parsons, I. D. H. Oswald, J. E. Davidson, P. J. Sadler, Chem. Eur. J. **9**, 5810 (2003); F. Wang, J. Bella, J. A. Parkinson, P. J. Sadler, JBIC **10**, 197 (2005); Y. K. Yan, M. Melchart, A. Habtemariam, P. J. Sadler, Chem. Commun. 4764 (2005).
[18] R. Krämer, M. Maurus, R. Bergs, K. Polborn, K. Sünkel, B. Wagner, Chem. Ber. **126**, 1969 (1993); R. Krämer, K. Polborn, W. Beck, Chem. Ber. **124**, 2429 (1991); W. Ponikwar, P. Mayer, W. Beck, Eur. J. Inorg. Chem. 1932 (2002).
[19] R. Krämer, W. Beck, Angew. Chem. **103**, 1492 (1991); Angew. Chem. Int. Ed. **30**, 1467 (1991); R. Krämer, M. Maurus, K. Polborn, K. Sünkel, C. Robl, W. Beck, Chem. Eur. J. **2**, 1518 (1996); W. Hoffmüller, M. Maurus, K. Severin, W. Beck, Eur. J. Inorg. Chem. 729 (1998); R. Bergs, R. Krämer, M. Maurus, B. Schreiner, R. Urban, C. Missling, K. Polborn, K. Sünkel, W. Beck, Z. Naturforsch. **51b**, 187 (1996); K. Haas, W. Beck, Eur. J. Inorg. Chem. **2001**, 2485; K. Haas, W. Beck, Z. Anorg. Allg. Chem. **628**, 788 (2002).
[20] D. B. Grotjahn, Coord. Chem. Rev. **190**, 1125 (1999); M. Salmain, G. Jaouen, C. R. Chimie **6**, 249 (2003); A. Schlüter, K. Bieber, W. S. Sheldrick, Inorg. Chim.

Acta **340**, 35 (2002); A. Schlüter, K. Bieber, W. S. Sheldrick, Inorg. Chim. Acta **340**, 35 (2002); I. W. McNae, K. Fishburne, A. Habtemariam, T. M. Hunter, M. Melchart, F. Wang, M. D. Walkinshaw, P. J. Sadler, Chem. Commun. 1786 (2004); D. R. van Staveren, N. Metzler-Nolte, Chem. Rev. **104**, 5931 (2004); A. Schmid, T. Lindel, Angew. Chem. **116**, 1607 (2004); Angew. Chem. Int. Ed. **43**, 1581 (2004); R. Stodt, S. Gencasian, M. Iris, W. S. Sheldrick, Eur. J. Inorg. Chem. 1873 (2003); R. Stodt, S. Gencasian, A. Frodl, C. Schmidt, W. S. Sheldrick, Inorg. Chim. Acta **355**, 242 (2003); R. Krämer, Angew. Chem. **108**, 1287 (1996); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **35**, 1197 (1996); D. A. Herebian, C. S. Schmid, W. S. Sheldrick, C. van Wuellen, Eur. J. Inorg. Chem. 1991 (1998); J. M. Wolff, W. S. Sheldrick, Chem. Ber. / Recueil **130**, 981 (1997); J. Organomet. Chem. **531**, 191 (1997); N. Metzler-Nolte, Angew. Chem. **113**, 1072 (2001); Angew. Chem. Int. Ed. **40**, 1040 (2001); A. Schmid, H. Piotrowski, T. Lindel, Eur. J. Inorg. Chem. 2255 (2003); D. Leone-Stumpf, T. Lindel, Eur. J. Org. Chem. **2003**, 1853; D. Leone-Stumpf., T. Lindel, Chem. Eur. J. **7**, 3961 (2001); D. R. van Staveren, T. Weyhermüller, N. Metzler-Nolte, Organometallics **19**, 3730 (2000); A. Kazimierczak, J. Zakrzewski, M. Salmain, G. Jaouen, Bioconjugate Chem. **8**, 489 (1997).

[21] A. Buryak, K. Severin, J. Am. Chem. Soc. **127**, 3700 (2005); A. Buryak, K. Severin, Angew. Chem. **116**, 4875 (2004); Angew. Chem. Int. Ed. **43**, 4771 (2004).

[22] Für weitere Komplexe mit *tert*-Leucin siehe: W. Hoffmüller, K. Polborn, W. Beck, Z. Naturforsch. **54b**, 734 (1999); M. Maurus, B. Aechter, W. Hoffmüller, K. Polborn, W. Beck, Allg. Chem. **623**, 299 (1997).

[23] Vgl. z.B. R. S. Prasad, C. E. Anderson, C. J. Richards, L. E. Overman, Organometallics **24**, 77 (2005).

[24] Im SciFinder Scholar 2004 wurden *ca.* 1000 Zitate (Juni 2005) mit den Stichwörtern „Glutathion, Platin“ gefunden, z. B. S. Fakih, V. P. Munk, M. A. Shipman, P. del Socorro Murdoch, J. A. Parkinson, P. J. Sadler, Eur. J. Inorg. Chem. 1206 (2003); M. E. Oehlsen, Y. Qu, N. Farrell, Inorg. Chem. **42**, 5498 (2003); J.-M. Teuben, M. Rodriguez i Zubiri, J. Reedijk, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 369 (2000); P. del Socorro Murdoch, N. A. Kratochwil J. A. Parkinson, M. Patriarca, P. J. Sadler, Angew. Chem. **111**, 3062 (1999); Angew. Chem. Int. Ed. **38**, 2949 (1999); Z. Yang, P. J. Faustino, P. A. Andrews, R. Monastra, A. A. Rasmussen, C. D. Ellison, K. J. Cullen, Cancer Chemotherapy and Pharmacology **46**, 255 (2000); P. Allain, O. Heudi, A. Cailleux, A. Le Bouil, F. Larra, M. Boisdron-Celle, E. Gamelin, Drug Metabolism and Disposition **28**, 1379 (2000); T. Ishikawa, F. Ali-Osman, J. Biological Chem. **268**, 20116 (1993); B. Salles, P. Calsou, Toxicology **72**, 341 (1992); P. Mistry, L. R. Kelland, G. Abel, S. Sidhar, K. R. Harrap, British J. of Cancer **64**, 215 (1991); S. Xu, P. Dou, L. Yu, K. Wang, X. Ji, C. A. **102**, 8899 (1985); O. Heudi, H. Brisset, A. Cailleux, P. Allain, Int. J. Clinical Pharmacology and Therapeutics **39**, 344 (2001); H. Wei, Q. Liu, J. Lin, P. Jiang, Z. Guo, Inorg. Chem. Commun. **7**, 792 (2004).

[25] A. S. J. Stewart, C. N. C. Charles, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1**, 1753 (1990); B. Misterkiewicz, M. Salmain, G. Jaouen, Tetrahedron Lett. **45**, 7511 (2004), **46**, 5781 (2005); D. R. van Staveren, N. Metzler-Nolte, Chem. Rev. **104**, 5931 (2004); K. Di Gleria, H. A. O. Hill, L.-L. Wong, FEBS Lett. **390**, 142 (1996); K. K.-W. Lo, J. S.-Y. Lau, N. D. C.-Ug, N. Zhu, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1753 (2002).

[26] K. Polborn, W. Hoffmüller, W. Beck, Z. Kristallogr. NCS **21b**, 231 (2001).

[27] I. M. Pastor, P. Västilä, A. Adolfsson, Chem. Commun. 2046 (2002); I. M. Pastor, P. Västilä, A. Adolfsson, Chem. Eur. J. **9**, 4031 (2003); A. Bogevig, I. M. Pastor, H. Adolfsson, Chem. Eur. J. **10**, 294 (2004).

[28] R. Noyori, S. Hashiguchi, Acc. Chem. Res. **30**, 97 (1997); M. J. Palmer, M. Wills, Tetrahedron Asymmetry **10**, 2045 (1999).

[29] P. Sanger, Biochem. J. **45**, 563 (1963).

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

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

[32] W. Baratta, P. S. Pregosin, Inorg. Chim. Acta **209**, 85 (1993); F. R. Hartley, Organomet. Chem. Rev. A **6**, 119 (1970).