

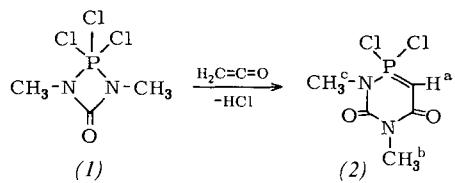
[$M(CN)_6$]⁴⁻-Ionen mehr nachzuweisen sind, filtriert und wäscht den Rückstand (KBF_4) mit viel Methylenchlorid. Aus dem Filtrat wird der Komplex vorsichtig mit Petroläther gefällt. Reinigung durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 oder $CHCl_3$. Farblose Kristalle.

Eingegangen am 6. März 1972 [Z 625]

Synthese von 2,2-Dichlor-1,5-dimethyl-4,6-dioxo-1,4,5,6-tetrahydro-1,5,2 λ^5 -diazaphosphorin

Von N. Singh und H. P. Latscha^[1]

In früheren Arbeiten erweiterten wir den viergliedrigen Ring (1)^[1] mit Isocyanat-Derivaten zu sechsgliedrigen Ringsystemen^[2]. Eine analoge Ringerweiterung gelang uns jetzt mit Keten. Je nach Reaktionstemperatur entstehen verschiedene Produkte^[3]. Bei -20 bis $-25^\circ C$ bildet sich eine Verbindung, der wir aufgrund der Molmasse (228, massenspektr.) und des ¹H-NMR-Spektrums [in $CDCl_3$, $\delta = 5.77$ (H^a , $J_{HP} = 7.0$ Hz), 3.55 (H^b), 3.25 ppm (H^c , $J_{HP} = 7.5$ Hz)] die Struktur eines 2,2-Dichlor-1,5-dimethyl-4,6-dioxo-1,4,5,6-tetrahydro-1,5,2 λ^5 -diazaphosphorins (2) zuordnen. (2) ist eine der möglichen Grenzformeln, über deren Anteil keine Aussage gemacht werden kann.



Die neue Verbindung bringt einen interessanten Beitrag zum Ylen-Ylid-Problem, da der Wasserstoff der Methingruppe in diesem Molekül fest gebunden ist, was im ¹H-NMR-Spektrum zu einer Aufspaltung des Signals des Methinprotons führt (vgl. [4]).

(2), ein gelbes Pulver oder gelbbraune Kristalle, ist mäßig hydrolyseempfindlich und zersetzt sich zwischen 98 und $106^\circ C$. Es löst sich z. B. in Chloroform, Methylenchlorid, 1,2-Dichloräthan, Tetrachloräthan; unlöslich ist es z. B. in Äther, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff. Die Daten der Elementaranalyse und das IR-Spektrum stehen mit der vorgeschlagenen Struktur im Einklang.

Arbeitsvorschrift:

Man leitet in eine ätherische Lösung von (1)^[1] bei einer Innentemperatur von -20 bis $-25^\circ C$ solange völlig acetofreies Keten ein, bis die Lösung gelb und viskos wird. Im ³¹P-NMR-Spektrum lässt sich die Reaktion am Verschwinden des Signals von (1) verfolgen. Reaktionszeit und Ausbeute hängen von der Ketenmenge ab, die mit (1) umgesetzt werden kann. Der von uns benutzte Ketengenerator lieferte ca. 40 g Keten pro Stunde (aus Aceton). Das Keten wurde durch die Rührerplatte eines Vibromischers in die Lösung eingegast. Mit dieser Anordnung betrug die durchschnittliche Reaktionszeit 5 Std. und die Ausbeute an (2) bei einem 0.2 molaren Ansatz ca. 5 g.

[*] N. Singh, M. Sc. und Doz. Dr. H. P. Latscha
Institut für Anorganische Chemie der Universität
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7

(2) kann von Nebenprodukten durch Digerieren des zähflüssigen Reaktionsgemisches mit warmem Benzol abgetrennt werden. Hierbei geht etwa die Hälfte in Lösung. Engt man das Filtrat auf etwa ein Drittel ein, so scheidet sich (2) beim Stehenlassen bei Raumtemperatur im Verlauf einiger Tage in analysenreinen gelbbraunen Kristallen aus. Löst man sie z. B. in Chloroform und fällt mit Äther, so erhält man ein in trockenem Zustand gelbes Pulver.

Eingegangen am 16. März 1972 [Z 626]

[1] H. Ulrich u. A. A. R. Sayigh, Angew. Chem. 76, 647 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 585 (1964).

[2] H. P. Latscha, Z. Anorg. Allg. Chem. 346, 166 (1966); P. B. Horfmuth u. H. P. Latscha, ibid. 365, 26 (1969); 369, 59 (1969); H. P. Latscha u. W. Klein, Angew. Chem. 81, 291 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 278 (1969).

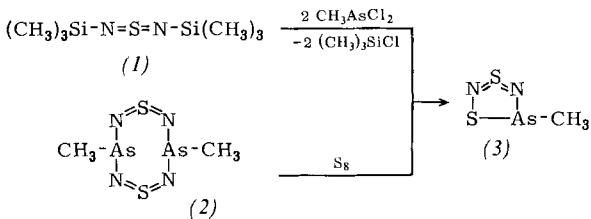
[3] N. Singh, Dissertation, Universität Heidelberg 1972.

[4] L. Stekmann, H. O. Hoppen u. R. Appel, Z. Naturforsch. 23b, 1156 (1968).

$CH_3AsS_2N_2$ – ein fünfgliedriger Arsen-Schwefel-Stickstoff-Ring

Von Otto J. Scherer und Reinhard Wies^[1]

Setzt man *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid (1) mit Methyldichlorarsan nicht wie beschrieben^[1] im Molverhältnis 1:1, sondern im Molverhältnis 1:2 um, so erhält man mit geringer Ausbeute 3-Methyl-1,4-dithia-2,5-diazarsol (3). Die gleiche Verbindung entsteht mit minimaler Ausbeute bei lösungsmittelfreier Umsetzung von (2) mit S_8 .



Das Produkt kann als Arsen-Analoges des S_3N_2 , dem bislang noch fehlenden Glied in der Reihe der Schwefelnitride S_4N_4 ^[2a], S_4N_2 ^[2a, 2b] und S_2N_2 ^[2a], angesehen werden. Es ist eine leicht hydrolyzierende, außerordentlich flüchtige, in Äther, Benzol gut, in Tetrachlorkohlenstoff mäßig und in Pentan unvollständig lösliche, weinrote Flüssigkeit, die bei $33-35^\circ C/0.05$ Torr unzersetzt destilliert werden kann und bei tiefer Temperatur glasartig erstarrt. Einstündigiges Erwärmen auf $100^\circ C$ führt zu reversibler Dunkelfärbung, nicht aber zur Zersetzung.

Die Verbindung (3) wurde durch vollständige Elementaranalyse, kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung (in Benzol: gef. 187, ber. 182) sowie ¹H-NMR-, Massen-, IR- und UV-Spektren charakterisiert. ¹H-NMR (60 MHz; 10-proz. CCl_4 -Lösung; TMS ext.): $\delta(CH_3As) = -72.0$ Hz (s). Massen-Spektrum (70 eV)^[3]: m/e = 182, Molekül-Ion (43); 167, AsN_2S_2 (100), 136 (22), 121 (21), 107 (16), 104 (2),

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer und Dr. R. Wies
Universität Trier-Kaiserslautern, z. Z.
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Landwehr

90 (10), 89 (8), 88 (5), 78 (5), 46 (8). Die relative Intensität ist für keines der zusätzlichen Bruchstücke > 1 . IR (kapillarer Film zwischen KBr-Platten): Die Banden bei 1050 und 930 cm^{-1} ordnen wir versuchweise dem NSN-System zu. UV (in CCl_4): λ_{max} (nm) 261 ($\epsilon = 2680$), 300 (860), 432 (1610).

Arbeitsvorschrift:

Zu 12.0 g (58 mmol) *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid gibt man bei Raumtemperatur unter N_2 18.6 g (116 mmol) Methylchlorarsan. Die ursprünglich gelbe Farbe schlägt innerhalb kurzer Zeit ohne merkliche Temperaturänderung nach weinrot um. Trimethylchlorsilan, das sich als obere Schicht abschneidet, wird innerhalb von 2 Std. bei Normaldruck (Außentemperatur 80–85 °C) abdestilliert. Anschließend wird der Rückstand im Ölumpenvakuum fraktionierend destilliert. $K_p = 40\text{--}95 \text{ °C}/2 \text{ Torr}$ (Badtemperatur bis ca. 130 °C). Redestillation ergibt 2.2 g (Ausbeute 21% bezogen auf eingesetztes Schwefeldiimid) vom $K_p = 33\text{--}35 \text{ °C}/0.05 \text{ Torr}$. Als Destillationsrückstand verbleibt eine bislang noch nicht identifizierte aufgeschäumte, voluminöse Festsubstanz.

Eingegangen am 23. März 1972 [Z 627]

[1] O. J. Scherer u. R. Wies, *Angew. Chem.* 83, 882 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 812 (1971).

[2] a) z. B. M. Goehring: *Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefelstickstoffverbindungen*. Akademie-Verlag, Berlin 1957; b) J. Nelson u. H. G. Heal, *J. Chem. Soc. A* 1971, 136.

[3] Herrn Dipl.-Chem. N. Pelz danken wir für die Messung.

Schnellmethode zur Bestimmung der optischen Reinheit von Aminosäuren^[**]

Von Wolfgang Parr und Patrick Y. Howard^[*]

Die Bestimmung geringer Mengen von D-Aminosäuren in Gegenwart eines großen Überschusses an L-Isomeren (oder umgekehrt) ist auch heute noch eine der schwierigsten Aufgaben in der analytischen Chemie. Da kürzlich Corrigan^[1] die weite Verbreitung von D-Aminosäuren in der Natur festgestellt hat, ist eine Methode zur schnellen und verlässlichen Bestimmung dieser „unnatürlichen“ Aminosäuren aber sehr erwünschenswert.

Wir haben schon früher gezeigt, daß Aminosäure-Enantiomere als TFA-(Trifluoracetyl-L)-Aminosäureisopropylester gaschromatographisch an optisch aktiven stationären Phasen getrennt werden können^[2, 3]. Dabei traten aber Überlagerungen auf, z. B. von D-Serin und L-Leucin.

Aufgrund unserer theoretischen Untersuchungen des diastereomeren Assoziationskomplexes^[4–6], der für die Trennung der chiralen Aminosäuren verantwortlich ist, haben wir eine neue optisch aktive stationäre Dipeptid-Phase – *N*-TFA-L- α -Aminobutyryl-L- α -Aminobuttersäurecyclohexylester – synthetisiert.

Zuerst wurden aus L- α -Aminobuttersäure die beiden benötigten Derivate hergestellt [*N*-Boc-L- α -Aminobuttersäure und L- α -Aminobuttersäurecyclohexylester-hydro-

[*] Prof. Dr. W. Parr und Dr. P. Y. Howard [***]
Chemistry Department, University of Houston
Houston, Texas 77004 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation unterstützt.

[***] Neue Adresse: Texas Research Institute for Mental Sciences, Houston, Texas 77004.

chlorid; Boc = tert.-Butyloxycarbonyl]. Die Peptidbindung wurde mit Dicyclohexylcarbodiimid in Gegenwart von 1-Hydroxybenzotriazol geknüpft^[7]. Nach Abspalten der Boc-Gruppe mit 5 N HCl in Dioxan wurde mit Trifluoressigsäureanhydrid acyliert; die neue Phase kristallisierte in weißen Nadeln aus (Ausbeute 79%, $F_p = 110\text{--}112 \text{ °C}$; einheitlich bei der Dünnschichtchromatographie in verschiedenen Laufmitteln sowie bei der Gaschromatographie-Massenspektrometrie an einer SE-30 Säule).

Die gaschromatographischen Untersuchungen mit der neuen stationären Phase wurden mit einem Varian 1200-I Gaschromatograph mit FID-Detektor, der für Kapillarsäulen modifiziert war, durchgeführt. Eine Edelstahlkapillarsäule (122 m \times 0.508 mm) wurde mit einer 10-proz. Lösung von *N*-TFA-L- α -Aminobutyryl-L- α -Aminobuttersäurecyclohexylester in Methylenechlorid nach dem üblichen Verfahren belegt und ausgeheizt^[2, 3]. Bei 120 °C und einem Trägergasdruck (He) von 1.76 kp/cm² ließen sich Enantiomerengemische der *N*-TFA-Isopropylester von D,L-Alanin, D,L-Valin, D,L-Threonin, D,L-Isoleucin, D,L-Leucin, D,L-Serin, D,L-Prolin und D,L-Asparaginsäure vollständig trennen, jedoch waren Glycin und L-Threonin nicht ganz aufgetrennt. Dies gelang bei 110 °C (Abb. 1). Die Trennung der höhersiedenden *N*-TFA-Aminosäureisopropylester an einer 30 m langen Kapillarsäule haben wir bereits beschrieben^[2].

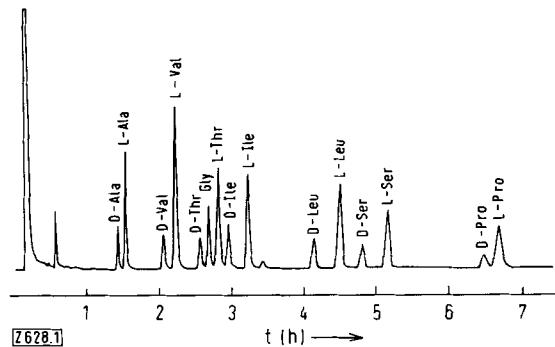


Abb. 1. Chromatogramm der TFA-Aminosäureisopropylester an *N*-TFA-L- α -Aminobutyryl-L- α -Aminobuttersäurecyclohexylester als stationärer Phase. Chromatographische Bedingungen: 122 m \times 0.508 mm Kapillarsäule, 110 °C isotherm; Einspritzblock 190 °C; Detektor-Temperatur 290 °C; Trägergas Helium mit 1.76 kp/cm².

Mit dieser neuen optisch aktiven stationären Trennflüssigkeit können nun auch die leichter flüchtigen Aminosäure-Derivate eindeutig voneinander getrennt werden. Damit lassen sich 16 der natürlich vorkommenden Aminosäuren verhältnismäßig schnell (6 Std.) und mit großer Genauigkeit (1%) bei einer unteren Bestimmungsgrenze von 0.1% untersuchen. Da keine diastereomeren Derivate der Aminosäuren hergestellt werden müssen, ist es nicht notwendig, die Ergebnisse zu korrigieren.

Eingegangen am 23. März 1972 [Z 628]

[1] J. J. Corrigan, *Science* 164, 142 (1969).

[2] W. Parr, J. Pleterski, C. Yang u. E. Bayer, *J. Chromatogr. Sci.* 9, 141 (1971).

[3] W. Parr u. P. Y. Howard, *Chromatographia* 4, 162 (1971).

[4] K. Grohmann u. W. Parr, *Chromatographia* 5, 18 (1972).

[5] W. Parr u. P. Y. Howard, *J. Chromatogr.* 67, 227 (1972).

[6] P. Y. Howard, *Dissertation*, Universität Houston 1971.

[7] W. König u. R. Geiger, *Chem. Ber.* 103, 788 (1970).