

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].

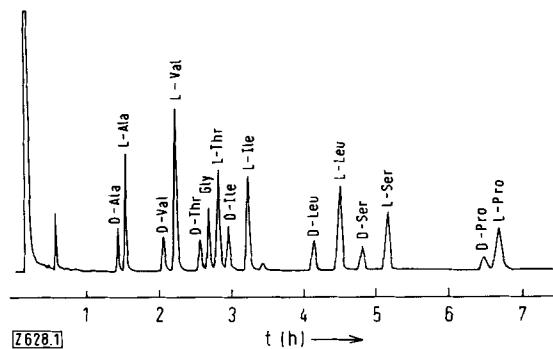


Abb. 1. Chromatogramm der TFA-Aminosäureisopropylester an *N*-TFA-L- α -Aminobutyryl-L- α -Aminobuttersäurecyclohexylester als stationärer Phase. Chromatographische Bedingungen: 122 m \times 0.508 mm Kapillarsäule, 110 °C isotherm; Einspritzblock 190 °C; Detektor-Temperatur 290 °C; Trägergas Helium mit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