

Abbildung 1 zeigt die Strategie zur Synthese von Phe²-TRH. Kristalle wurden durch langsames Verdampfen wäßriger Lösungen oder von 2-Propanollösungen erhalten; Raumgruppe P₂₁2₁2₁, 4 Moleküle Phe²-TRH·H₂O pro Einheitszelle, Zellkonstanten^[3a] bei 120 K: $a=14.831(4)$, $b=11.440(2)$, $c=11.448(2)$ Å. Das ursprüngliche Kristallstrukturmodell^[3b] wurde mit einem Hochauflösungsdatensatz ($T \approx 120$ K) bis $R=0.044$ (3162 beobachtete Reflexe) verfeinert.

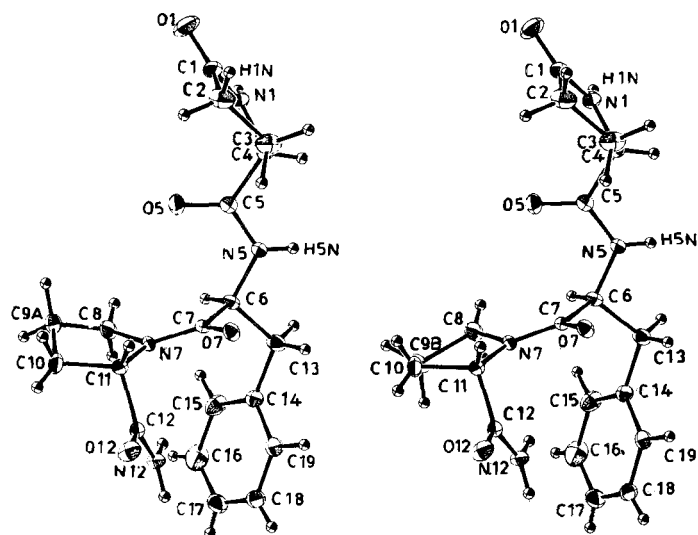


Abb. 2. Molekülstruktur von Phe²-TRH. Die beiden Konformationen des Prolinrings unterscheiden sich durch die Anordnung von C(9). Der Rest des Moleküls ist stereoskopisch dargestellt. Diederwinkel: $N(1)C(4)C(5)N(5) = 143.8^\circ$, $N(5)C(6)C(7)N(7) = 132.1^\circ$, $N(5)C(6)C(13)C(14) = 178.8^\circ$, $C(6)C(13)C(14)C(15) = 62.5^\circ$, $N(7)C(11)C(12)N(12) = -24.3^\circ$.

Abbildung 2 zeigt die Molekülstruktur von Phe²-TRH. Der Prolinring liegt im Kristall in zwei Konformationen vor. Beide Peptidbindungen sind *trans*-orientiert. Phe²-TRH bindet im Kristall intermolekular ein Molekül Wasser. Das Wassermolekül ist mit je einem Proton an O(1) eines Peptidmoleküls und an O(5) eines anderen Peptidmoleküls gebunden; sein Sauerstoffatom hat jedoch keine Acceptorfunktion. H(1N) und H(5N) sind über Wasserstoffbrücken an O(12) des nächsten Moleküls gebunden. O(7) ist durch eine Wasserstoffbrücke mit H(12N,1) verknüpft; H(12N,2) bildet im Kristall keine Wasserstoffbrücken.

Arbeitsvorschrift

Folgende geschützte Aminosäuren und Peptide wurden nach Literaturangaben synthetisiert: (1) (siehe Abb. 1)^[4], Boc-L-Pro^[4], Boc-L-Pro-NH₂^[5], L-Pro-NH₂·HCl^[6], Z-L-Glu^[7a], Z-L-Glutaminsäureanhydrid^[7b], Z-L-Pyr·DCHA^[7c], (3)^[7d].

L-Phe-L-Pro-NH₂ (4): 30 g (2) werden 30 min mit 250 ml 1.2 N HCl/HOAc bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend zieht man im Rotationsverdampfer das Lösungsmittel ab, extrahiert mehrmals mit Methanol, engt ein und kristallisiert das Öl aus Methanol/Ether; Ausbeute 22.08 g (89 %) (4); Fp: ab 60°C Zersetzung; $[\alpha]_D = -10.95^\circ$ ($c=1.13$ /HOAc).

Z-L-Pyr-L-Phe-L-Pro-NH₂ (5): 5 g (3) werden mit 4.36 g (4), HCl und 1.75 ml *N*-Ethylmorpholin 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Man engt zur Trockne ein, nimmt in Essigester auf, wäscht mehrmals mit NaHCO₃ und Wasser, trocknet mit Na₂SO₄ und kristallisiert aus wasserfreiem Ether; Ausbeute 3.41 g (48 %) (5); Fp: ab 70°C Zersetzung; $[\alpha]_D = -68.88^\circ$ ($c=1$, MeOH).

Phe²-TRH^[8]: 3 g (5) werden 5 min mit HBr/Eisessig gerührt, das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand mehrmals mit Methanol gewaschen. Anschließend wird zur

Trockne eingengt, das Produkt in Wasser aufgenommen und mit Ionenaustauscher versetzt. Nach Filtration wird erneut eingengt, über eine Sephadex-G10-Säule getrennt und lyophilisiert. Ausbeute 1.78 g (81 %) Phe²-TRH; Fp=180–183°C; $[\alpha]_D = -43.2^\circ$ ($c=1$, MeOH).

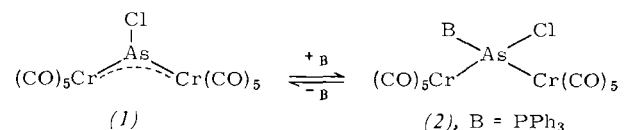
Eingegangen am 15. Dezember 1978 [Z 160]

- [1] Siehe z.B. D. Gupta, W. Voelter: Hypothalamic Hormones – Structure, Synthesis and Biological Activity. Verlag Chemie, Weinheim 1975.
- [2] W. Voelter, K. Zech, K. Klemm, G. Ludwig, H.-G. Menge, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [3] a) J. M. Stewart, P. A. Machin, C. Dickinson, H. Ammon, H. Heck, H. Flack: The XRAY System, Version of 1976. Tech. Rep. TR-446, Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, MD; b) P. Main, L. Lessinger, M. M. Woolfson, G. Germain, J. P. Declercq: Multan 77, A Program for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data. University of York 1977.
- [4] E. Schnabel, Justus Liebig's Ann. Chem. 702, 188 (1967).
- [5] K. Zech, Dissertation, Universität Tübingen 1973; S. Fuchs, Dissertation, Universität Tübingen 1975.
- [6] R. H. Chambers, F. H. Carpenter, J. Am. Chem. Soc. 77, 1522 (1955); D. Hammer, J. P. Greenstein, J. Biol. Chem. 193, 81 (1951).
- [7] a) S. Goldschmidt, C. Jutz, Chem. Ber. 86, 1116 (1953); b) W. J. LeQuesne, G. T. Young, J. Chem. Soc. 1950, 1954, 1959; c) H. Gibian, E. Klieger, Justus Liebig's Ann. Chem. 640, 145 (1961); d) P. Kurath, A. M. Thomas, Helv. Chim. Acta 56, 1656 (1972).
- [8] E. Pietrzik, Dissertation, Universität Tübingen 1977.

Stabilisierung eines Arsandiylphosphorans^[**]

Von Joachim von Seyerl und Gottfried Huttner^[*]

Arsiniden-Komplexe^[1] enthalten ein koordinativ ungesättigtes Nitren-homologes Arsanfragment als Brückenligand zwischen zwei Übergangsmetallzentren. Das Elektronendefizit am trigonal-planar koordinierten Arsenatom wird zwar durch Rückbindung seitens der Metallatome vermindert – dennoch vermögen Lewis-Basen dort anzugreifen:

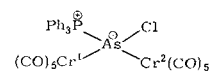


UV: 16840 cm⁻¹ ($\epsilon = 14000$)

UV: 26180 cm⁻¹ ($\epsilon = 6300$)

B = R₃N, R₃P, R₃As, R₂O, R₂CO

Das Gleichgewicht der Adduktbildung ist für Triphenylphosphan als Base (B) auch bei 20°C ganz nach rechts verschoben, für schwache Nucleophile wie Ether oder Ketone ist die Anlagerung an (1) leicht umkehrbar, so daß die Addukte bei Raumtemperatur nicht isoliert werden können. Am Beispiel des Triphenylphosphan-Addukts sicherte eine Einkristallstrukturbestimmung^[2] den Bau der Additionsverbindungen (2) und beweist somit erstmals die Existenz eines Arsandiylphosphoran-Liganden.



| Abstände [pm] | Winkel [°] |
|-----------------------------|--|
| As—Cr ¹ 246.6(2) | P—As—Cl 89.2(1) |
| As—Cr ² 249.9(2) | P—As—Cr ¹ 109.9(1) |
| As—P 240.1(2) | P—As—Cr ² 113.1(1) |
| As—Cl 225.6(2) | Cr ¹ —As—Cr ² 126.9(1) |
| Cr—C _{ax} 185.5(1) | Cl—As—Cr ¹ 102.9(1) |
| Cr—C _{eq} 190.7(1) | Cl—As—Cr ² 107.3(1) |
| P—C _{Ph} 180.5(1) | C—P—C 105.8–108.7(4) |
| | C—P—As 108.7–113.3(3) |

[*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. J. von Seyerl
Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität
Postfach 7733, D-7750 Konstanz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Die Atomabstände in (2), B = PPh₃, sprechen für eine mesoionische Formulierung des Komplexes: Die P—As-Bindungs-länge stimmt ungefähr mit der Summe der Kovalenzradien^[3a] überein, was auf eine hohe positive Teilladung am Phosphoniumpol schließen läßt. Auch die kurzen P—C_{Ph}-Abstände und die großen CPC-Winkel stützen diese Deutung^[3b].

Die positive Teilladung des Phosphors wird durch das ³¹P-NMR-Signal bestätigt, das mit $\delta = 11.8$ (rel. H₃PO₄ ext.) gegenüber dem Signal von PPh₃ bei $\delta = -7$ eine Tieffeldverschiebung zeigt, wie sie für Phosphoniumsalze^[4a] und Ylide^[4b] charakteristisch ist. Die entsprechende negative Ladung scheint wesentlich am Arsen lokalisiert zu sein, da die Cr—C_{CO}-Abstände im Mittel (189.7 pm) kaum kürzer sind als in Cr(CO)₆ (190.9 pm)^[5]. Ein geringer Ladungstransfer deutet sich nur für die axialen Carbonylgruppen an, deren Cr—C-Abstände gegenüber den äquatorialen um 5 pm verkürzt sind.

Die As—Cr-Abstände (Mittelwert 248.2 pm) entsprechen Bindungen, wie sie für Carbonylchromkomplexe mit Arsenid-^[6a] oder Arsan-Liganden^[6b] typisch sind. Das Dreizentren-4 π -System Cr...As...Cr der Komplexe vom Typ (1) ([Cr(CO)₅]₂AsPh: As—Cr 238 pm)^[1b] ist in den Addukten (2) nicht mehr vorhanden; die für dieses System charakteristische Absorptionsbande ((1): 16840 cm⁻¹) fehlt im Elektronenspektrum von (2), dessen längstwellige Absorption bei 26180 cm⁻¹ beobachtet wird.

Die Adduktbildung gibt sich daher durch eine Farbaufhellung zu erkennen, die mit dem Verschwinden der langwelligen Bande des Arsiniden-Komplexes einhergeht. Spektroskopisch konnten wir so nachweisen, daß alle bisher beschriebenen Phosphiniden-, Arsiniden- und Stibiniden-Komplexe^[1, 7] analoge Addukte im Sinne (1) \rightleftharpoons (2) bilden, wenn sich auch in manchen Fällen das Gleichgewicht noch bei -60°C weitgehend auf der Seite des Ausgangskomplexes befindet. Diese Reaktivität hat ihre Parallele in der Chemie der Carben-Komplexe, wo das koordinativ ungesättigte Carbenkohlenstoffatom zur Ylid-Bildung mit Phosphanen und Aminen fähig ist^[8].

Arbeitsvorschrift

Sämtliche Arbeiten sind unter N₂-Schutz in wasserfreien Lösungsmitteln auszuführen. — Zu 300 mg (0.6 mmol) ClAs[Cr(CO)₅]₂^[1c] in 20 ml CH₂Cl₂ wird eine Lösung von 200 mg (0.76 mmol) Triphenylphosphan in 10 ml CH₂Cl₂ getropft, bis die intensiv blaue Farbe verschwunden ist. Nach Abziehen des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand in 20 ml Toluol auf und filtriert über 2 cm Silicagel (Merck, Korngröße 0.063–0.200 mm, Säule: 0.5 \times 10 cm). Das Eluat wird eingengt, der Rückstand aus Dichlormethan in der Kälte umkristallisiert. Die orangefarbenen Kristalle von (2) \cdot CH₂Cl₂ geben das Solvens bereits bei 20°C ab, und man erhält nach Trocknen 400 mg (83%) analysenreines Ph₃P(Cl)As[Cr(CO)₅]₂, Fp = 115–117°C (Zers.). — Das IR-Spektrum (*n*-Hexan) zeigt mit Banden bei 2073 (m), 2056 (m), 1999 (w), 1990 (w), 1966 (ss), 1962 (m), 1950 (ss) und 1936 (s) das Vorliegen von Rotameren an.

Eingegangen am 29. Dezember 1978 [Z 163]

[1] a) G. Huttner, H.-G. Schmid, Angew. Chem. 87, 454 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 433 (1975); b) G. Huttner, J. v. Seyerl, M. Marsili, H.-G. Schmid, ibid. 87, 455 (1975) bzw. 14, 434 (1975); c) J. v. Seyerl, U. Moering, A. Wagner, A. Frank, G. Huttner, ibid. 90, 912 (1978) bzw. 17, 844 (1978).

[2] Syntex P3, Graphitmonochromator, λ_{Mo} = 71.069 pm, ω -Scan ($1.5 < \dot{\omega} < 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$), T = -80°C. (2) \cdot CH₂Cl₂, 2977 unabhängige Reflexe; Raumgruppe P $\bar{1}$, Z = 2; a = 1021(2), b = 1095(2), c = 1637(2) pm, α = 105.7(2), β = 92.3(2), γ = 101.8(2)°; R₁ = 0.048.

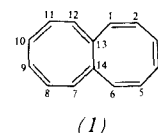
[3] a) G. Huttner, H.-G. Schmid, H. Lorenz, Chem. Ber. 109, 374 (1976); G. Huttner, H.-D. Müller, V. Bejenke, O. Orama, Z. Naturforsch. B31, 1166 (1976); b) J. J. Daly, Perspect. Struct. Chem. 3, 165 (1970).

[4] a) M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, J. H. Letcher, V. Mark, J. R. Van Wazer, Top. Phosphorus Chem. 5, 1ff. (1967); b) H. Schmidbaur, J. Eberlein, W. Richter, Chem. Ber. 110, 677 (1977).
[5] A. Withaker, J. W. Jeffery, Acta Crystallogr. 23, 977 (1967).
[6] a) H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 105, 1486 (1972); b) F. A. Cotton, T. R. Webb, Inorg. Chim. Acta 10, 127 (1974); F. W. B. Einstein, R. D. G. Jones, Inorg. Chem. 12, 1148 (1973).
[7] J. v. Seyerl, G. Huttner, Angew. Chem. 90, 911 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 843 (1978); G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, ibid. 87, 714 (1975) bzw. 14, 705 (1975).
[8] F. R. Kreißl, E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. Fischer, Chem. Ber. 106, 1262 (1973); F. R. Kreißl, P. Stückler, E. W. Meineke, ibid. 110, 3040 (1977).

Dianion und Tetraanion von Octalen

Von Klaus Müllen, Jean F. M. Oth, Hans-Wilhelm Engels und Emanuel Vogel^[*]

Die ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren von Octalen^[1] bei -150°C zeigen, daß das Molekül im Grundzustand π -Bindungslokalisation aufweist und in der durch Formel (1) wiedergegebenen Doppelbindungskonfiguration vorliegt. Octalen ist nicht planar, besitzt kein Symmetrieelement und ist deshalb chiral. Wie temperaturabhängige NMR-Untersuchungen (zwischen -150 und +140°C) darüber hinaus erkennen lassen, geht Octalen schnelle, isodynamische Prozesse ein: bereits bei sehr tiefen Temperaturen die Inversion des Cyclooctatrien- oder/und Cyclooctatetraen-Rings und oberhalb von ca. 70°C eine π -Bindungsverschiebung^[2]. Die olefinische Natur dieses potentiell aromatischen 14 π -Elektronensystems ist dadurch zu erklären, daß die Delokalisationsenergie nicht ausreicht, um die Spannung bei der Einebnung der beiden Achtringe zu überwinden^[3].



Mono- und polycyclische π -Elektronensysteme erfahren bei der elektrochemischen oder durch Alkalimetall bewirkten Reduktion zu Anionen tiefgreifende Änderungen im π -Bindungszustand und in der Geometrie^[4]. Bei Octalen erscheint die Darstellung anionischer Derivate besonders reizvoll, da der Aufbau dieses (4n+2) π -Systems aus zwei (4n) π -Cyclooctatetraen-Fragmenten für die ionischen Spezies mehrere Möglichkeiten der Ladungsverteilung und damit der Struktur zuläßt.

Die Messung der klassischen Polarogramme [Dimethylformamid, Tetra-*n*-butylammonium-perchlorat als Leitsalz, Kalomelelektrode, 1 N KCl (SCE), als Referenz] zeigt an, daß Octalen bei der Reduktion vier Elektronen aufzunehmen vermag. Aus zyklischer Voltammetrie und Potentialsprung-Experimenten geht zudem hervor, daß das erste Elektron reversibel bei $E_{1/2} = -1.67$ V und die drei weiteren Elektronen in einer gemeinsamen Welle bei $E_{1/2} = -1.70$ V übertragen werden. Diese zweite Welle entspricht chemisch reversiblen Prozessen, da unter strikt aprotischen Bedingungen keine Folgereaktionen beobachtet werden; die Elektronenübertragungen selbst sind jedoch insofern irreversibel, als die Reoxidationspotentiale gegenüber den Reduktionspotentialen deutlich nach positiveren Werten verschoben werden. Die elektrochemischen Befunde^[5] ließen erwarten, daß Octalen (1) bei Metallreduk-

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Prof. Dr. J. F. M. Oth
Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule
Universitätstraße 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Dipl.-Chem. H.-W. Engels, Prof. Dr. E. Vogel
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41