

verhältnis 1:2:1 (0.03 M in CH_2Cl_2 ; $\delta_P = 123.2, 114.8$ und 83.7 ; bez. auf 85% H_3PO_4), das FD-Massenspektrum das Molekülion ($[M]^+$, m/z 1034, bez. auf ^{98}Mo).

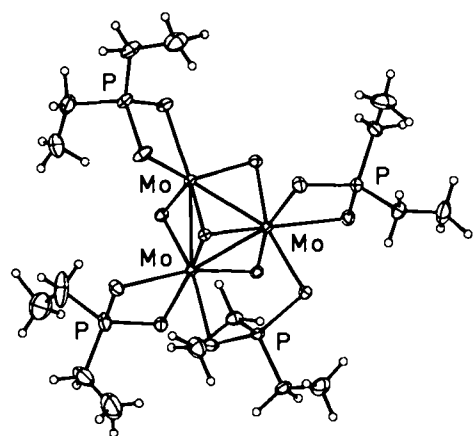
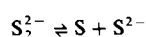


Fig. 1. Struktur des Molybdän(IV)-Clusters **2a** im Kristall.

Der Cluster enthält das zentrale Bauelement Mo_3S_4 ^[2-4]. Wie in **1a** sind die Mo-Atome, die ein Dreieck bilden, jeweils durch einen Dithiophosphinato-est chelatisiert und durch ein S-Atom trigonal-pyramidal überspannt; an Stelle der sie verbrückenden S_2^{2-} -Liganden sind nunmehr jedoch einfache Sulfidbrücken getreten. Zwei der Mo-Atome sind zusätzlich durch eine Dithiophosphinato-Brücke miteinander verknüpft, so daß der Schwefel in vier verschiedenen Bindungsfunktionen vorliegt. Die formale Oxidationsstufe der Metallatome hat sich in **2a** gegenüber **1a** nicht verändert. Bemerkenswerterweise ist im Gegensatz zu allen anderen dreikernigen MoS-Clustern jedoch die Koordinationszahl der drei Mo-Atome im Cluster **2a** verschieden: Sie beträgt bei einem Mo-Atom sieben, bei den beiden anderen Mo-Atomen acht. Die mithin koordinativ ungesättigten Verbindungen **2** vermögen daher z. B. Pyridin zu $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{R}_2\text{PS}_2)_4\text{Py}]$ (**3a**: $\text{R} = \text{Et}$; **3b**: $\text{R} = n\text{Pr}$) anzulagern, das beim Erwärmen im Vakuum quantitativ unter Rückbildung von **2** abgegeben wird. Die veränderten Koordinationsverhältnisse in **3** äußern sich unter anderem in einer deutlichen Hochfeldverschiebung der Resonanzen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. So zeigt auch **3a** drei Resonanzen im Intensitätsverhältnis 1:2:1, jedoch bei $\delta_P = 116.6, 114.1$ und 80.9 (0.03 M in CH_2Cl_2). Erwartungsgemäß ist hierbei die Resonanz des Chelatliganden am stärksten verändert: $\Delta\delta_P = 6.6$ gegenüber 0.7 und 2.8. Analoge Verhältnisse findet man beim Vergleich der Resonanzen von **2b** und **3b**.

Die Cluster **2** setzen sich mit S_8 oder $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{S}_2\text{P}(\text{S})\text{R}_2$ ($\text{R} = \text{Et}, n\text{Pr}$) als Schwefeldonor unter Rückbildung von **1** um. Reaktion (1) liegt somit der Redoxprozeß



zugrunde. Sowohl bei der koordinativen Absättigung von **2** als auch bei Reaktion (1) bleibt die Mo_3 -Dreiecksebene erhalten.

Eingegangen am 7. Juli 1981 [Z 402]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1962-1966

CAS-Registry-Nummern:

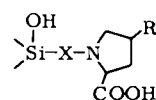
1a: 79594-15-3 / **1b**: 79594-18-6 / **2a**: 83664-61-3 / **2b**: 83664-62-4 / **3a**: 83664-63-5 / **3b**: 83664-64-6 / Ph_3P : 603-35-0.

- [1] H. Keck, W. Kuchen, J. Mathow, B. Meyer, D. Mootz, H. Wunderlich, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 975.
- [2] P. J. Vergamini, H. Vahrenkamp, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6327.
- [3] W. Beck, W. Danzer, G. Thiel, *Angew. Chem.* 85 (1973) 625; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 582.
- [4] A. Müller, U. Reinsch, *Angew. Chem.* 92 (1980) 69; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 72.

Chirale Kieselgelphasen mit monomer über Alkyl- oder Alkylbenzylketten N-gebundenem L-Prolin oder L-Hydroxyprolin zur Trennung der Enantiomere von α -Aminosäuren durch HPLC

Von Panayiotis Roumeliotis, Klaus K. Unger*, Alexandre A. Kurganov und Vadim A. Davankov

Ein bevorzugter Weg, enantioselektive Trägermaterialien für die HPLC (Säulenflüssigkeitschromatographie)^[1] zu erhalten, besteht darin, optisch aktive Liganden über einen Spacer kovalent an die Oberfläche von Kieselgel zu binden^[2-4].



- 1**, $\text{X} = -\text{CH}_2-$
- 2**, $\text{X} = -(\text{CH}_2)_3-$
- 3**, $\text{X} = -(\text{CH}_2)_8-$
- 4**, $\text{X} = -(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$

a, $\text{R} = \text{H}$; **b**, $\text{R} = \text{OH}$

Wir synthetisierten Siliciumverbindungen des Typs $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{X}-\text{L}$ -Prolin und -L-Hydroxyprolin, die bei Umsetzung mit LiChrosorb Si 100 ($d_p = 10 \mu\text{m}$, Fa. E. Merck) chirale Kieselgelträger **1-4** ergaben.

Die Oberflächenkonzentration an funktionellen Gruppen betrug 3-4 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$. Die Träger wurden nach der

Tabelle 1. Retentionswerte (k'_L , k'_D) und Enantioselektivitätskoeffizient ($\alpha = k'_D/k'_L$) von α -Aminosäuren an den Phasen **1b-4b**. Säulen: $100 \times 4.6 \text{ mm}$; Eluens: $\text{pH} = 5.0$; 10^{-4} M an $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ und 10^{-2} M an NH_4OAc ; Fluß: 2 mL/min ; Säulentemperatur: 323 K; Detektion: UV 254 nm. Flüssigkeitschromatograph Hewlett-Packard, Typ 1084 A.

	1b			2b			3b			4b		
	k'_L	k'_D	α	k'_L	k'_D	α	k'_L	k'_D	α	k'_L	k'_D	α
Asp	1.10	1.03	0.94	2.38	2.22	0.93	2.01	2.13	1.06	16.83	16.53	0.98
Glu	1.02	1.13	1.11	1.93	2.02	1.05	1.57	1.57	1.00	12.37	14.72	1.19
His	3.80	2.33	0.61	4.13	2.48	0.60	2.22	1.92	0.86	18.50	6.53	0.35
Ala	1.40	1.47	1.05	1.33	1.60	1.20	0.40	0.58	1.45	5.50	5.70	1.04
Asn	2.05	1.76	0.86	2.52	2.35	0.93	0.89	0.82	0.92	8.58	8.28	0.97
Ser	1.72	1.46	0.85	2.12	1.67	0.79	0.82	0.74	0.92	7.36	6.25	0.85
Pro	1.93	2.51	1.30	1.93	3.15	1.63	1.07	2.06	1.93	16.43	16.33	0.99
Thr	2.14	1.94	0.91	2.78	2.32	0.83	1.14	1.16	1.02	11.73	11.50	0.98
Val	2.10	2.12	1.01	3.00	2.52	0.84	2.81	2.71	0.96	14.38	10.80	0.75
Lys	2.77	2.61	0.94	1.67	1.83	1.10	0.07	0.06	0.86	2.05	2.23	1.09
Tyr	2.30	1.52	0.66	5.85	3.67	0.63	12.25	9.72	0.79	28.58	19.73	0.69
Met	2.87	2.82	0.98	4.12	3.90	0.95	4.65	4.56	0.98	19.18	16.85	0.88
Arg	3.40	3.44	1.01	2.58	2.78	1.08	0.31	0.39	1.26	3.80	3.50	0.92
Ile	2.45	2.51	1.02	4.25	3.82	0.90	5.86	5.94	1.01	21.95	14.67	0.67
Leu	2.83	3.02	1.07	3.50	3.45	0.99	4.80	5.14	1.07	20.46	14.43	0.71
Phe	3.35	2.87	0.86	8.32	5.78	0.69	17.60	15.45	0.88	33.18	29.10	0.88
Trp	4.69	2.69	0.57	16.12	9.37	0.58	—	—	—	100.70	28.87	0.29

[*] Prof. Dr. K. K. Unger, Dr. P. Roumeliotis
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität
Johann-Joachim-Becher-Weg 24, D-6500 Mainz
Dr. A. A. Kurganov, Prof. V. A. Davankov
Nesmejanov Institute of Organo-Element Compounds
Academy of Sciences, 117813, Moscow (UdSSR)

Slurrytechnik in Kolonnen gepackt und mit Cu^{2+} (Kupferacetatlösung) beladen. Tabelle 1 zeigt Retentions- und Selektivitätsdaten^[5] der Enantiomere von α -Aminosäuren.

Die getesteten Träger unterscheiden sich durch die hydrophoben Spacer X. α -Aminosäuren mit hydrophoben Gruppen, z. B. Phe, Trp, Leu, Ile, Tyr, zeigen steigende Retentionswerte mit zunehmend hydrophobem Charakter des Spacers in der Reihenfolge der Phasen $4 > 3 > 2 > 1$. Demnach wird die Retention von hydrophoben Wechselwirkungen kontrolliert. α -Aminosäuren mit geringerer Hydrophobie haben ein recht kompliziertes Elutionsverhalten. Es ist anzunehmen, daß Wechselwirkungen durch Komplexbildung, Hydrophobie oder elektrostatische Kräfte mit unterschiedlichem Gewicht eingehen, wenn sich der Spacer ändert.

Die Phasen 1–4 zeigen für alle α -Aminosäuren dieselbe Reihenfolge der Elution, d. h. für eine gegebene Aminosäure erscheint an allen Phasen die D- vor der L-Form oder umgekehrt. Ausnahmen sind Asp, Lys, Arg, Leu, Ile. Die Ursachen dafür können noch nicht angegeben werden. Bei hydrophoben und Hydroxygruppen-haltigen α -Aminosäuren wie Thr und Tyr wird stets die D- vor der L-Form eluiert. α -Aminosäuren mit zusätzlichen komplexfähigen Gruppen verhalten sich anders.

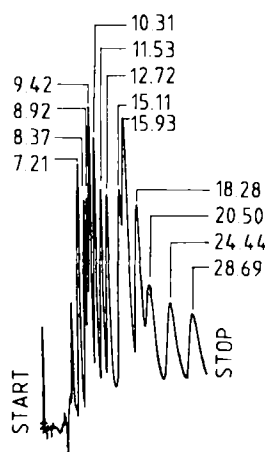


Fig. 1. Enantiomerentrennung von unmodifizierten α -Aminosäuren an der Kieselgelphase **2b** ($d_p = 10 \mu\text{m}$). Säule: $250 \times 4.2 \text{ mm}$; Fluß: 0.75 mL/min ; Säulentemperatur: 338 K ; Eluens und Detektion siehe Tabelle 1. Elutionsreihenfolge und Retentionszeiten [min]: DL-Glu (7.21), L-Ala (8.37), D-Ala (8.92), D-Ser (9.42), L-Ser (10.31), D-Thr (11.53), L-Thr (12.72), D-Phe (15.11), D-His (15.93), L-Phe (18.28), D-Trp (20.50), L-His (24.44), L-Trp (28.69).

Die optisch aktiven Phasen zeigen für alle α -Aminosäuren gute Selektivität. Es können auch Gemische mehrerer D,L- α -Aminosäuren an solchen Säulen getrennt werden (Fig. 1).

Eingegangen am 24. März,
in veränderter Fassung am 1. Oktober 1982 [Z 403]

- [1] V. A. Davankov, A. A. Kurganov, A. S. Bochkov, *Adv. Chromatogr.* **21**, im Druck.
[2] A. Foucault, M. Caude, L. Oliveros, *J. Chromatogr.* **185** (1979) 345.
[3] W. Lindner, *Naturwissenschaften* **67** (1980) 354.
[4] P. Roumeliotis, K. K. Unger, A. A. Kurganov, V. A. Davankov, *J. Chromatogr.*, im Druck.
[5] Variation der Parameter sowie Retentionsmechanismus siehe P. Roumeliotis, K. K. Unger, A. A. Kurganov, V. A. Davankov, *Second International Symposium on HPLC of Proteins, Peptides and Polynucleotides*, 6.-8. Dez. 1982, Baltimore.

„ $\mu\text{-C}_3$ “-Trisphosphane durch direkte Phosphan/Allylphosphan-Kupplung**

Von Ertugrul Arpac und Lutz Dahlenburg*

Trimethylenverbrückte Trisphosphane sind wertvolle Chelatliganden für die größeren Übergangsmetall-Ionen. Der bisher einfachste Weg zu dieser Verbindungsklasse verläuft über lithiierte Trimethylenbisphosphane $\text{R}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{P}(\text{Li})\text{R}'$ ($\text{R}' = \text{Ph, Me}$), die aus 3-Chlorpropylphosphanen $\text{R}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{Cl}$ zunächst aufgebaut und dann mit diesen verknüpft werden^[2,3]. Der Anwendungsbereich des Verfahrens ist begrenzt, da die leicht quaternisierenden Schlüsselverbindungen $\text{R}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{Cl}$ nur mit großen Substituenten am Phosphor ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, *cyclo*- C_6H_{11}) bekannt sind.

In der radikalischen Addition PH-funktionalisierter Mono- und Bisphosphane an Allylphosphane fanden wir eine prinzipiell variablere Synthesemethode, deren Leistungsfähigkeit wir an der einstufigen Herstellung der beiden chiralen Trisphosphane **1** und **2** sowie des an den terminalen Phosphinogruppen permethylierten Derivats **3** (2 h bei 110°C in Gegenwart von 2,2'-Azobis(isobutyronitril)) demonstrieren^[4].

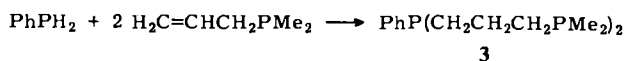


Tabelle 1. NMR-Daten der Verbindungen **1**, **2** und **3** [a].

		³¹ P-NMR [b] und ¹ H-NMR [c]		¹³ C-NMR [d]		
		$\delta(^{31}\text{P})$	$\delta(^1\text{H})$			
1	PPh ₂	-17.8				
	PPh	-27.7				
	PMe ₂	-54.5	0.78, 0.76			2.6, 2.7
2	PPh ₂	-17.6				
	PMe	-45.0	0.77			2.7
	PMe ₂	-54.2	0.83			2.7
3	PPh	-27.3				
	PPh	-27.3	0.78, 0.76			2.7, 2.7
	PMe ₂	-54.5				
¹³ C-NMR [d]						
		Phenyl-C		Methylen-C		Methyl-C
1	<i>ipso</i>	137.9(14), 137.6(14)		Me ₂ P—C	33.3(21)	Me ₂ P 13.5(13)
	<i>ortho</i>	131.8(18), 131.2(17)		Ph ₂ P—C	29.3(21)	
	<i>meta</i>	127.5(7)		PhP—C	29.3(21)	
	<i>para</i>	127.7		C—C—C	21.9(28)	
2	<i>ipso</i>	138.4(14)		Me ₂ P—C	33.5(22)	Me ₂ P 13.7(14)
	<i>ortho</i>	132.4(20)		MeP—C	31.0(25)	MeP 11.1(15)
	<i>meta</i>	128.1(6)		Ph ₂ P—C	29.6(22)	
	<i>para</i>	128.2		C—C—C	21.9(27)	
3	<i>ipso</i>	138.1(16)		Me ₂ P—C	33.4(20)	Me ₂ P 13.6(13)
	<i>ortho</i>	132.0(19)		PhP—C	29.5(23)	
	<i>meta</i>	127.9(7)		C—C—C	21.9(28)	
	<i>para</i>	128.4				

[a] Kopplungsparameter in Hz. [b] 36.44 MHz, Toluol-Lösungen, H_3PO_4 extern. [c] 90 und 270 MHz, C_6D_6 -Lösungen, TMS intern. [d] 22.63 MHz, CDCl_3 -Lösungen, CDCl_3 ($\delta = 76.9$) intern; Phenyl- und Methyl-Dubletts mit $J(\text{PC})$, CH_2 -ABX-Tripletts mit $|J(\text{P}_\text{A}\text{C}) + J(\text{P}_\text{B}\text{C})|$ in Klammern.

[*] Priv.-Doz. Dr. L. Dahlenburg, E. Arpac
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Oligophosphan-Liganden, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. E. A. dankt der Friedrich-Ebert-Stiftung für ein Stipendium. – 1. Mitteilung: [3].