

Slurrytechnik in Kolonnen gepackt und mit  $\text{Cu}^{2+}$  (Kupferacetatlösung) beladen. Tabelle 1 zeigt Retentions- und Selektivitätsdaten<sup>[5]</sup> der Enantiomere von  $\alpha$ -Aminosäuren.

Die getesteten Träger unterscheiden sich durch die hydrophoben Spacer X.  $\alpha$ -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.  $\alpha$ -Aminosäuren mit geringerer Hydrophobie haben ein recht kompliziertes Elutionsverhalten. Es ist anzunehmen, daß Wechselwirkungen durch Komplexierung, Hydrophobie oder elektrostatische Kräfte mit unterschiedlichem Gewicht eingehen, wenn sich der Spacer ändert.

Die Phasen 1–4 zeigen für alle  $\alpha$ -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  $\alpha$ -Aminosäuren wie Thr und Tyr wird stets die D- vor der L-Form eluiert.  $\alpha$ -Aminosäuren mit zusätzlichen komplexfähigen Gruppen verhalten sich anders.

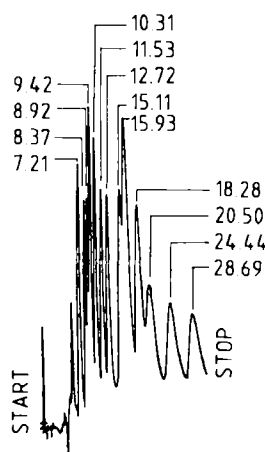


Fig. 1. Enantiomerentrennung von unmodifizierten  $\alpha$ -Aminosäuren an der Kieselgelphase **2b** ( $d_p = 10 \mu\text{m}$ ). Säule:  $250 \times 4.2 \text{ mm}$ ; Fluß:  $0.75 \text{ mL/min}$ ; Säulentemperatur:  $338 \text{ K}$ ; Eluens und Detektion siehe Tabelle 1. Elutionsreihenfolge und Retentionszeiten [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  $\alpha$ -Aminosäuren gute Selektivität. Es können auch Gemische mehrerer D,L- $\alpha$ -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  $\text{R}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{P}(\text{Li})\text{R}'$  ( $\text{R}' = \text{Ph}, \text{Me}$ ), die aus 3-Chlorpropylphosphanen  $\text{R}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{Cl}$  zunächst aufgebaut und dann mit diesen verknüpft werden<sup>[2,3]</sup>. 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*- $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ) 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  $110^\circ\text{C}$  in Gegenwart von 2,2'-Azobis(isobutyronitril)) demonstrieren<sup>[4]</sup>.

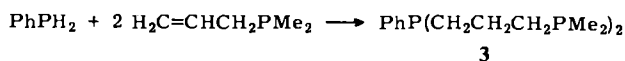


Tabelle 1. NMR-Daten der Verbindungen **1**, **2** und **3** [a].

	<sup>31</sup> P-NMR [b] und <sup>1</sup> H-NMR [c]		
	$\delta(^{31}\text{P})$	$\delta(^1\text{H})$	<sup>1</sup> J(PH)
<b>1</b>	PPh <sub>2</sub> - 17.8		
	PPh - 27.7		
	PMe <sub>2</sub> - 54.5	0.78, 0.76	2.6, 2.7
<b>2</b>	PPh <sub>2</sub> - 17.6		
	PMe - 45.0	0.77	2.7
	PMe <sub>2</sub> - 54.2	0.83	2.7
<b>3</b>	PPh - 27.3		
	PMe <sub>2</sub> - 54.5	0.78, 0.76	2.7, 2.7

	<sup>13</sup> C-NMR [d]		
	Phenyl-C	Methylen-C	Methyl-C
<b>1</b>	<i>ipso</i> 137.9(14), 137.6(14)	Me <sub>2</sub> P—C 33.3(21)	Me <sub>2</sub> P 13.5(13)
	<i>ortho</i> 131.8(18), 131.2(17)	Ph <sub>2</sub> 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)	
<b>2</b>	<i>ipso</i> 138.4(14)	Me <sub>2</sub> P—C 33.5(22)	Me <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> P—C 29.6(22)	
	<i>para</i> 128.2	C—C—C 21.9(27)	
<b>3</b>	<i>ipso</i> 138.1(16)	Me <sub>2</sub> P—C 33.4(20)	Me <sub>2</sub> 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,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  extern. [c] 90 und 270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösungen, TMS intern. [d] 22.63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ -Lösungen,  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = 76.9$ ) intern; Phenyl- und Methyl-Dubletts mit  $J(\text{PC})$ ,  $\text{CH}_2$ -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].

1, 2 und 3 wurden durch Säulenchromatographie in Ausbeuten von ca. 50% als analytisch reine, farblose Öle erhalten, welche durch ihre NMR-Daten charakterisiert sind (Tabelle 1).

Die Diastereotopie der Me<sub>2</sub>P-Fragmente tritt in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 1 und 3 deutlich zutage: Diese Methylprotonen ergeben jeweils zwei Dubletts mit einer Verschiebungsdifferenz von 0.02 ppm. Bei 2 hingegen ist die Inäquivalenz der Methylprotonen selbst bei 270 MHz nicht nachweisbar.

Da die für die Phosphan/Allylphosphan-Kupplung benötigten Synthesebausteine leicht zu erhalten sind, erwarten wir, daß auf diese Weise eine Serie systematisch variiert Liganden herstellbar ist, mit denen sich die Reaktivität von Übergangsmetallkomplexen steuern läßt.

Eingegangen am 2. November 1979,  
in veränderter Fassung am 22. Oktober 1982 [Z 404]  
Das vollständige Manuskript der Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1950–1955

- [2] R. Uriarte, T. J. Mazanec, K. D. Tau, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 79.  
[3] E. Arpac, L. Dahlenburg, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 146.  
[4] Anmerkung bei der Abfassung des „vollständigen Manuskripts“: Stelzer et al. synthetisierten ebenfalls eine Reihe methylierter „μ-C<sub>3</sub>“-Oligophosphate (unter anderem 3) durch PH/Allyl-Addition: M. Baacke, O. Stelzer, V. Wray, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1356; M. Baacke, S. Hietkamp, S. Morton, O. Stelzer, *ibid.* 114 (1981) 2568.

## Olefin-Selektivitäten bei der Addition von Carbenen\*\*

Von Wolfgang W. Schoeller\*, Nevzat Aktekin und Henniger Friege

Abweichend von früherer Vorstellung<sup>[1]</sup> lassen sich anhand des Differentiellen Grenzorbital-Modells die Singulett-Carbene in zwei Klassen einteilen, je nachdem, ob sie einer direkten oder inversen Reaktivitäts-Selektivitäts-Beziehung folgen<sup>[2]</sup>. Dieses Modell haben wir nun für die Reihe der elektrophilen Carbene experimentell geprüft und auf eine quantitative Grundlage gestellt.

Für eine Änderung der Reaktivität eines Carbens (C) gegenüber einem Olefin (O) gilt die Beziehung:

$$dE = \left[ \frac{\partial E}{\partial \beta_{\varphi(O)\varphi(C)^*}} \frac{\partial E}{\partial \beta_{\varphi(C)\varphi(O)^*}} \frac{\partial E}{\partial E_{\varphi(O)}} \frac{\partial E}{\partial E_{\varphi(O)^*}} \frac{\partial E}{\partial E_{\varphi(C)}} \frac{\partial E}{\partial E_{\varphi(C)^*}} \right] \begin{pmatrix} d\beta_{\varphi(O)\varphi(C)^*} \\ d\beta_{\varphi(C)\varphi(O)^*} \\ dE_{\varphi(O)} \\ dE_{\varphi(O)^*} \\ dE_{\varphi(C)} \\ dE_{\varphi(C)^*} \end{pmatrix} \quad (a)$$

wobei  $E$  proportional zum Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante ist und  $dE$  seiner (differentiellen) Änderung entspricht. Nach Beziehung (a) werden somit Veränderungen der Reaktivität eines Carbens (d. h. seine Selektivität) *additiv* und *linear* durch Veränderung der einzelnen Größen (z. B. Orbitalenergien, Grenzorbitalkoeffizienten etc.) verursacht.

In bezug auf (a) wurden folgende Zusammenhänge untersucht: (1)  $\pi$ -Ionisationspotentiale der Olefine und Log-

arithmen der relativen Geschwindigkeitskonstanten der Additionsreaktionen mit CCl<sub>2</sub> [ $\lg k_{rel} = a \cdot E_I(\text{Olefin}) + c$ ] über einen möglichst großen Reaktivitätsbereich<sup>[4]</sup> ( $k_{rel} = 1$  bis 1000; vgl. Fig. 1); (2) dito für sämtliche unter Standardbedingungen<sup>[6]</sup> untersuchten Carbene, sowohl mit (Fall a) als auch ohne (Fall b) Berücksichtigung der unterschiedlichen Koeffizienten der HOMOs der verschiedenen Olefine [für (2a) gilt  $\ln k_{rel} = a \cdot E_I(\text{Olefin}) + b \cdot \text{Koef}(\text{Olefin}) + c$ ] (siehe Tabelle 1). Die Koeffizienten wurden nach dem CNDO/2-Verfahren berechnet.

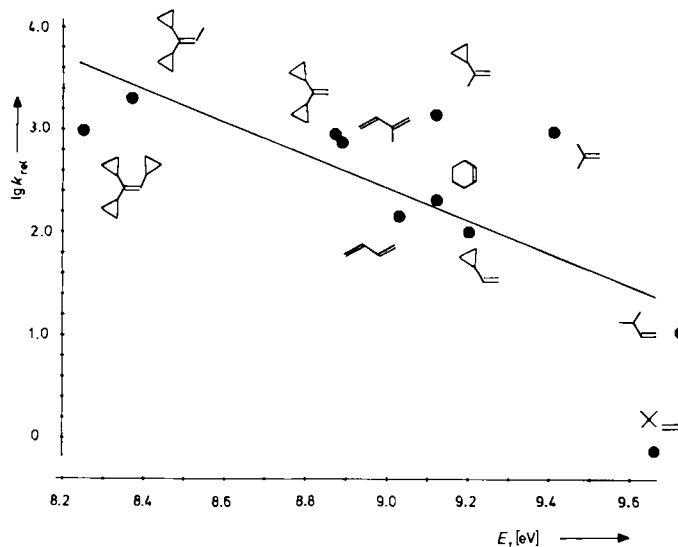


Fig. 1. Korrelation der Logarithmen der relativen Geschwindigkeitskonstanten mit den  $\pi$ -Ionisationspotentialen substituierter Olefine für die 1,2-Addition von CCl<sub>2</sub>.

Wie Fig. 1 zeigt, nimmt die relative Reaktivität von CCl<sub>2</sub> mit abnehmendem  $\pi$ -Ionisationspotential des Olefins zwar zu, ein linearer Zusammenhang ist aber durch weite Streuungen beeinträchtigt. Eindeutige Zusammenhänge ( $r^2 \approx 0.90$ ) ergeben sich hingegen für (2a), den unter Standardbedingungen untersuchten Carbene, wenn man zusätzlich die unterschiedlichen Koeffizienten in den HOMOs der verschiedenen Olefine berücksichtigt (Tabelle 1).

Tabelle 1. Parameter der Geradengleichung nach Ansatz (2a) und daraus berechnete relative Selektivitäten der Carbene ( $S = a/a_{CCl_2}$ ).

Carbene	a	b	r <sup>2</sup>	S	S <sub>Moss</sub> [6]
CF <sub>2</sub>	-8.75	36.63	0.933	1.51	1.48
CCl <sub>2</sub>	-5.80	24.96	0.927	1.00	1.00
CBr <sub>2</sub>	-3.70	15.80	0.887	0.64	0.65
CF <sup>3</sup> H	-0.74	-0.12	0.945	0.13	0.12
CFCI	-7.41	30.88	0.918	1.28	1.28
CClMe	-2.82	10.08	0.872	0.49	0.50
CBrCO <sub>2</sub> Et	-1.66	7.01	0.923	0.29	0.29
CClSMe	-5.51	24.28	0.961	0.95	0.93
CFPh	-5.09	22.87	0.904	0.88	0.89
CClPh	-4.67	20.96	0.850	0.81	0.83
CBrPh	-3.88	16.74	0.838	0.67	0.70
CClPr	-2.30	9.84	0.852	0.40	0.41

Die Parameter  $a$  der Geradengleichungen (Tabelle 1) sind ein quantitatives Maß für die Reaktivitätsänderung eines Carbens bei Veränderung des  $\pi$ -Ionisationspotentials des Olefins. In bezug auf CCl<sub>2</sub> ergibt sich eine relative Selektivitätsskala, die mit der von Moss et al.<sup>[6]</sup> angegebenen Skala übereinstimmt. Anhand der Differentiellen Grenzorbitaltheorie ist es somit möglich, die relative Reaktivität eines Carbens gegenüber einem Olefin aus den entsprechenden Geradengleichungen vorauszusagen. Dies erfordert le-

[\*] Priv.-Doz. Dr. W. W. Schoeller, Dr. N. Aktekin  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1  
Dr. H. Friege  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

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