

no)benzolsulfonsäurechlorid (Bdbs-Cl)^[5] ist günstig für Peptide aus maximal zehn Aminosäuren; bei größeren Peptiden wird das Isotopenmuster von Brom durch den hohen Gehalt an ¹³C zu stark überlagert. In diesen Fällen sind Dansyl-Derivate vorzuziehen. Die bromhaltigen Verbindungen werden, wie bereits Sethi et al.^[7] fanden, bei der Aufnahme der Spektren entbromiert, das heißt das Bromatom wird durch ein Wasserstoffatom ersetzt. Dadurch tritt eine weitere Reihe von Bruchstücken auf, deren Massen um 78 bzw. 80 ME kleiner sind als die der bromhaltigen (Abb. 3).

Bei Peptiden, deren Aminosäuren in den Seitenketten noch funktionelle Gruppen enthalten, ist die Auswertung der Spektren erschwert. In jedem der untersuchten Fälle erhielten wir aber durch die Derivatisierungen aussagekräftigere Spektren als von den freien Peptiden.

Eingegangen am 14. Januar,
in veränderter Fassung am 4. Februar 1985 [Z 1133]

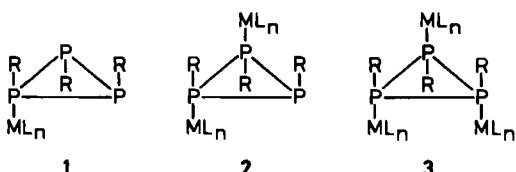
- [1] M. Barber, R. S. Bordoli, R. D. Sedgwick, A. N. Tyler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 325.
- [2] D. H. Williams, C. V. Bradley, S. Santikarn, G. Bojesen, *Biochem. J.* 201 (1982) 105.
- [3] M. E. Rose, M. C. Prescott, A. H. Wilby, I. J. Galbin, *Biomed. Mass Spectrom.* 11 (1984) 10.
- [4] K. B. Tomer, F. W. Crow, M. L. Gross, K. D. Kopple, *Anal. Chem.* 56 (1984) 880.
- [5] Arbeitsvorschrift für die Derivatisierung mit Dns-Cl oder Bdbs-Cl: 1 µmol Peptid wird in 60 µL 0.2 M NaHCO₃ gelöst. Nach Zugabe von Dns-Cl oder Bdbs-Cl (Molverhältnis 1:3) in 50 mM Lösung in Aceton wird der Ansatz 1.5 h bei 40°C inkubiert. Anschließend wird nach Abdestillieren des Acetons mit 10proz. H₃PO₄ angesäuert. Das derivatisierte Peptid wird durch RP-HPLC isoliert; die Fraktionen werden mehrmals gesammelt, vereinigt und gefriergetrocknet. Zur FAB-massenspektrometrischen Untersuchung wird der Rückstand in wenig Methanol gelöst.
- [6] Finnigan MAT 8500 Massenspektrometer mit modifizierter Ionenquelle für FAB-MS; Xenon-Kanone von ION TECH LTD., Teddington (UK), Matrixsubstanz: Glycerin; in den FAB-Spektren wurde der Glycerinuntergrund subtrahiert.
- [7] S. K. Sethi, C. C. Nelson, J. A. McCloskey, *Anal. Chem.* 56 (1984) 1977.

Ein neuer Typ von Cyclotriphosphoran-Komplexen: Synthese und Struktur von [Ni₂(µ-P₃iPr₃)₂(CO)₄]^{**}

Von Marianne Baudler*, Franz Salzer, Josef Hahn und
Eberhard Därr

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Komplexe mit Triorganocyclotriphosphoran-Liganden (PR)₃ sind bisher aus der Reihe 1^[1], 2^[1] und 3^[2] bekannt. Wir haben nun den ersten Zweikernkomplex des Typs

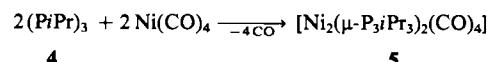


[*] Prof. Dr. M. Baudler, Dr. F. Salzer, Dr. J. Hahn, Dr. E. Därr
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

[**] Beiträge zur Chemie des Phosphors, 153. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 152. Mitteilung: M. Baudler, B. Makowka, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

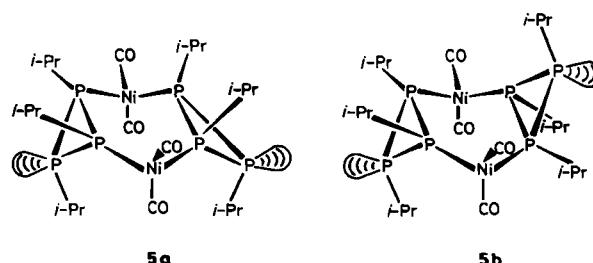
[L_nM(µ-P₃R₃)₂ML_n] synthetisiert, in dem die P₃-Ringe als Vierelektronenliganden mit den ML_n-Resten zu einem sechsgliedrigen P₄M₂-Metallacyclus verknüpft sind.

Bei der Reaktion von Triisopropylcyclotriphosphan 4^[3] mit Ni(CO)₄ (n-Pantan, 10°C → Raumtemperatur) entsteht Bis(µ-triisopropylcyclotriphosphan)-bis(dicarbonylnickel) 5 in praktisch quantitativer Ausbeute. Die Bildung von 5



verläuft über den Einkernkomplex [Ni(P₃iPr₃)(CO)₃], der zu Beginn der Reaktion ³¹P-NMR-spektroskopisch nachweisbar ist; mit fortschreitender Umsetzung treten weitere, nicht näher charakterisierte Zwischenprodukte auf.

5 entsteht als Gemisch der Isomere 5a und 5b, die sich in der Anordnung der Phosphor-Dreiringe zueinander unterscheiden. Während 5a als hellbeiger Feststoff (Zers. bei ca. 100°C) ausfällt (Isomerenreinheit > 99%), kann 5b im Filtrat (Isomerenengemisch ca. 1:1) durch schrittweise Kristallisation von 5a bei -30 bis -100°C auf ca. 90% angereichert werden. 5a lagert sich in Lösung (Tetrahydrofuran (THF), Benzol, n-Pantan) oberhalb von 0°C bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes (ca. 1:1) in 5b um.



Die Zusammensetzung der nur wenig luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindung 5 ist durch Elementaranalyse und kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung gesichert. Im Massenspektrum (20 eV, 50°C) tritt kein Signal des Molekülions auf; charakteristische Fragmente sind M⁺ - 2CO, M⁺ - 3CO und M⁺ - Ni(CO)₄. Das IR-Spektrum von 5a (n-Pantan) zeigt zwei CO-Banden bei 2018 (s) und 1971 (m) cm⁻¹.

Konstitutionsbeweisend für 5a,b sind die NMR-Daten^[4]. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum beobachtet man für beide Isomere ein AA'A''A'''MM'-System in dem für koordinierte Cyclotriphosphane charakteristischen Hochfeldbereich^[1]. Die Koordinationsverschiebung^[5] ist für alle P-Atome von 4 positiv (Tieffeldverschiebung), aber für die P_A-Kerne (5a: $\Delta = 55.5$; 5b: $\Delta = 55.1$) bedeutend größer als für die P_M-Kerne (5a: $\Delta = 11.3$; 5b: $\Delta = 16.2$). Demnach ist das Cyclotriphosphan 4 in 5a,b als zweizähniger Brückenzwischenligand gebunden^[6]. Die Konfigurationen von 5a,b ergeben sich aus den ¹³C{¹H,³¹P}-NMR-Spektren: Für die CO-Liganden beobachtet man bei 5a zwei Singulets (Intensitätsverhältnis 1:1), bei 5b dagegen nur ein Signal, das auch bis -120°C keine Aufspaltung zeigt. Bei beiden Isomeren sollte der P₄Ni₂-Ring in der Wannenform vorliegen und im Fall von 5b in Lösung durch rasche Pseudorotation im Mittel die NMR-spektroskopisch beobachtete C_{2h}-Symmetrie erreichen.

Die Bildung von 5a,b ist gegenüber derjenigen des entsprechenden Einkernkomplexes mit P₂Ni-Dreiringgerüst energetisch eindeutig bevorzugt.

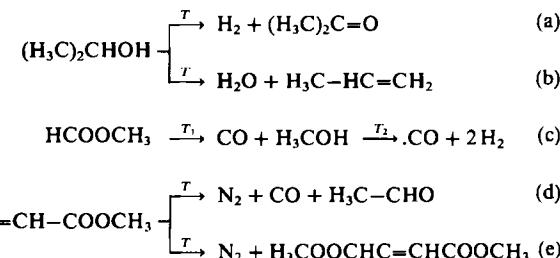
Arbeitsvorschrift

5a: Unter Inertgas werden zu einer Lösung von 4.2 g (18.9 mmol) 4 [3] in 50 mL *n*-Pentan bei 10°C unter Röhren 3.24 g (19.0 mmol) frisch destilliertes Ni(CO)₄ getropft. Sobald die CO-Entwicklung nachlässt, wird innerhalb von 30 min auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 17–20 h gerührt, bis insgesamt 38.1 mmol CO freigesetzt sind. Der hellbeige Feststoff wird bei +10°C über eine gekühlte Fritte abfiltriert und zweimal mit je 10 mL kaltem Methanol gewaschen; Ausbeute 3.8 g (59%) fast farbloses, isomerenreines 5a. Weiteres 5a kann aus der Mutterlauge gewonnen werden.

Eingegangen am 23. Januar,
ergänzt am 26. Februar 1985 [Z 1144]

- [1] M. Baudler, F. Salzer, J. Hahn, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1529.
 [2] G. Hüttnar, H. D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, *Angew. Chem. 87* (1975) 597; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14* (1975) 572.
 [3] M. Baudler, G. Fürstenberg, H. Suchomel, J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 498 (1983) 57.
 [4] Ausgewählte NMR-Parameter: ³¹P{¹H}-NMR (THF, 0°C, 24.3 MHz):
5a: $\delta = -76.8$ (λ^4P), -117.3 (λ^3P), $^1J(\lambda^4P, \lambda^4P) = -165.0$ Hz,
 $^1J(\lambda^4P, \lambda^3P) = -200$ bis -253 Hz (in diesem Bereich kann der Wert ohne Beeinträchtigung einer sinnvollen Zuordnung bzw. Änderung des Habitus variiert werden; eine genaue Berechnung ist wegen Fehlens der Intensitätsschwachen äußeren Signale nicht möglich), $^2J(\lambda^4P, \lambda^4P) = +22.0$ Hz,
 $^3J(\lambda^4P, \lambda^3P) = -39.9$ Hz, $^3J(\lambda^4P, \lambda^3P) = +0.6$ Hz, $^4J(\lambda^3P, \lambda^3P) = +1.3$ Hz;
5b: $\delta = -77.2$ (λ^4P), -112.4 (λ^3P), $^1J(\lambda^4P, \lambda^3P) = -163.8$ Hz,
 $^1J(\lambda^4P, \lambda^4P) = -200$ bis -258 Hz (s.o.), $^2J(\lambda^4P, \lambda^4P) = +21.4$ Hz,
 $^3J(\lambda^4P, \lambda^4P) = -37.2$ Hz, $^3J(\lambda^4P, \lambda^3P) = +1.9$ Hz, $^4J(\lambda^3P, \lambda^3P) = +0.5$ Hz. –
¹³C{¹H, ³¹P}-NMR (D_6 -Benzol, 24°C, 75.47 MHz): **5a:** $\delta = 198.81$, 200.33
 (CO), 28.41 (λ^4PC), 21.54, 22.08 (λ^4PCC), 25.41 (λ^3PC), 21.73 (λ^3PCC);
5b: $\delta = 199.67$ (CO), 29.10 (λ^4PC), 21.23, 21.91 (λ^4PCC), 25.14 (λ^3PC),
 22.08 (λ^3PCC).
 [5] Koordinationsverschiebung $\Delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{Ligand}}$; S. O. Grim, D. A. Wheatland, W. McFarlane, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 5573.
 [6] Verwandt mit 5 ist der Tetraphosphatrisila-nortricyclen-Komplex $[P_4(\text{SiMe}_2)_2\text{Cr}(\text{Co})_4]_2$ [7a], bei dem nach röntgenographischen Strukturuntersuchungen [7b] jedoch nur ein Konfigurationsisomer (C₂-Symmetrie, entsprechend 5b) auftritt; außerdem ist hier die P₃-Einheit starr in ein tricyclisches Molekülgerüst eingebunden und durch die drei *cis*-ständigen Me₂Si-Gruppen in ihrer Donorfähigkeit stark begünstigt [8].
 [7] a) G. Fritz, R. Uhlmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 465 (1980) 59; b) W. Hönnle, H. G. von Schnerring, *ibid.* 465 (1980) 72.
 [8] R. Gleiter, M. C. Böhm, M. Eckert-Maksić, W. Schäfer, M. Baudler, Y. Aktalay, G. Fritz, K.-D. Hoppe, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2972.

Folgende Modellreaktionen wurden in einem horizontal angeordneten Festbett-Reaktor mit PE-spektroskopischer Analyse^[4] des Gasstroms (vgl. Abb. 1) untersucht: Die mit der Dehydratisierung konkurrierende Dehydrierung von 2-Propanol, die Decarbonylierung von Ameisensäuremethylester sowie die N₂-Abspaltung aus Diazoessigsäuremethylester [Reaktionen (a)–(e)].



2-Propanol wird beim Durchströmen einer 5cm-Schicht von Raney-Nickel bei Raumtemperatur und 10^{-2} mbar etwa zur Hälfte zu Aceton dehydriert [Reaktion (a)]; der

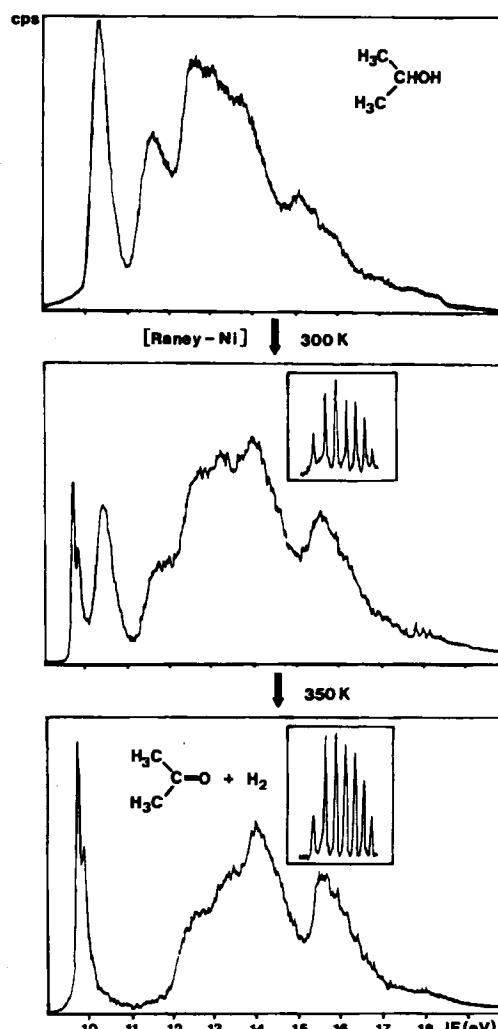


Abb. 1. He(I)PE-Spektren von 2-Propanol (oben) sowie vom Produktgemisch nach Überleiten über Raney-Nickel bei 300 K und 350 K (Mitte bzw. unten). Die feinstrukturierte H₂-Bande – aufgenommen nach Kondensation der Restgase bei 77 K – ist jeweils im Ausschnitt wiedergegeben.

Gasphasen-Reaktionen organischer Verbindungen an Raney-Nickel**

Von Hans Bock* und Hans Peter Wolf

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Raney-Nickel wird aus Ni/Al-Legierung mit hochprozentiger Alkalilauge hergestellt^[1] und industriell^[2a] wie im Labor^[2b] als aktiver Skelett-Katalysator vorzugsweise für Flüssigphasen-Hydrierungen genutzt. Physikalische Untersuchungen^[3] ergaben, daß das weitgehend uniforme Poren-Netzwerk je nach Darstellung bis zu 100 m^2 Oberfläche/g mit Bezirken geordneter Ni-Kristalle aufweist, und daß der Al-Anteil nicht nur die Textur beeinflußt, sondern auch als Elektronendonor auf das Ni(3d)-Band wirkt. Wir berichten hier über Umsetzungen gasförmiger organischer Verbindungen an festem Raney-Nickel^[1], die im Vergleich zur Pyrolyse dieser Verbindungen an Quarzwolle oder zur katalytischen Zersetzung an Nickelspänen bei erheblich niedrigeren Temperaturen mit bemerkenswerter Selektivität ablaufen.

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. H. P. Wolf

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Gasphasen-Reaktionen, 50. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Land Hessen, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 49. Mitteilung: H. Bock, B. S. Louki, G. Maier, *Angew. Chem.* 97 (1985) 205; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 205.