

Die Ti-Atome in 3 haben die Oxidationszahl 3 ($\mu_{\text{eff}} = 1.85$ BM bei 293 K pro Titanzentrum). Das IR-Spektrum zeigt eine breite und starke CO-Bande bei $\tilde{\nu} = 1300 \text{ cm}^{-1}$. Die Struktur von 3 (Abb. 1)^[10] besteht im Zentrum

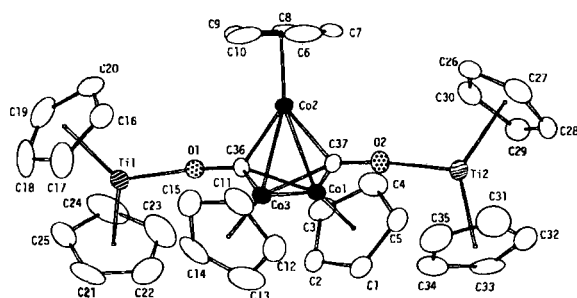


Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall [10]. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co1-Co2 2.404(2), Co1-Co3 2.385(2), Co2-Co3 2.401(2), Co1-C36 1.88(1), Co1-C37 1.87(1), Co2-C36 1.91(1), Co2-C37 1.89(1), Co3-C36 1.87(1), Co3-C37 1.88(1), Ti1-O1 1.89(1), Ti2-O2 1.91(1), O1-C36 1.30(2), O2-C37 1.29(2), Co2-Co1-Co3 60.2(1), Co1-Co2-Co3 59.5(1), Co1-Co3-Co2 60.3(1), Ti1-O1-C36 164.6(8), Ti2-O2-C37 160.2(8).

aus einem gleichseitigen Dreieck von Co-Atomen, von denen jedes von einem η^5 -Cyclopentadienyl-Liganden koordiniert ist; die Ebenen dieser Liganden stehen fast senkrecht zu der von Co₃ (Diederwinkel zwischen 87.9(3) und 89.5(4)°. Beide Seiten des Co₃-Dreiecks sind jeweils von einer (C₅H₅)₂TiOC-Gruppe überdacht, und die C–O-Bindungen stehen nahezu senkrecht zur Co₃-Ebene (89.1(1)°). Die Co–C- und Ti–O-Bindungen sind fast genauso lang wie in [Co₃(CO)₉(μ₃-C–O–MX(C₅H₅)₂)]^[8]. Der C–O-Abstand (ca. 1.30 Å) spricht, wie erwartet, für reduziertes Kohlenmonoxid, und die großen C–O–Ti-Winkel (164.6(8) und 160.2(8)°) deuten auf eine partielle Doppelbindung zwischen Titan und Sauerstoff hin. Der Ti–O-Streckschwingung kann im IR-Spektrum eine starke Bande bei $\tilde{\nu} = 795 \text{ cm}^{-1}$ zugeordnet werden. Die Bindungslängen im [Co₃(C₅H₅)₃]-Fragment ähneln den entsprechenden in den Komplexen [(C₅H₅)₃Co₃(CO)₃]^[11], [(C₅H₅)₃Co₃(μ₃-CMe)(μ₃-CCo₂Me)]^[12] und [(C₅H₅)₄Co₄(CO)₂]^[13]. Der Komplex 3 kann als Zweielektronen-Reduktionsprodukt von [(C₅H₅)₃Co₃(CO)₃] betrachtet werden^[11,14].

Eingegangen am 15. Oktober 1985 [Z 1498]

- [1] P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 121; S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1690; G. Erker, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 103.
- [2] D. H. Berry, E. J. Bercaw, A. J. Jircitano, K. B. Mertes, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4712; C. P. Casey, R. F. Jordan, A. L. Rheingold, *Organometallics* 3 (1984) 504.
- [3] C. P. Horwitz, D. F. Shriver, *Adv. Organomet. Chem.* 23 (1984) 219; W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 117.
- [4] T. D. Tilley, R. A. Andersen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 985; *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1772; J. M. Boncella, R. A. Andersen, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 432.

- [5] J. S. Merola, R. A. Gentile, G. B. Ansell, M. A. Modrick, S. Zentz, *Organometallics* 1 (1982) 1731.
- [6] J. Martin, C. Moise, *J. Organomet. Chem.* 232 (1982) C55; C. Moise, J. F. Reynoud, J. C. Leblanc, R. Broussier, *ibid.* 240 (1982) C15.
- [7] G. Fochi, C. Floriani, unveröffentlicht.
- [8] G. Schmid, V. Batzel, B. Stutte, *J. Organomet. Chem.* 113 (1976) 67; B. Stutte, G. Schmid, *ibid.* 155 (1978) 203; G. Schmid, B. Stutte, R. Boese, *Chem. Ber.* 111 (1978) 1239, 1603.
- [9] K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* 95 (1983) 729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 716; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1005.
- [10] Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 13.783(3)$, $b = 12.871(3)$, $c = 12.355(3)$ Å, $\alpha = 102.05(2)$, $\beta = 108.55(2)$, $\gamma = 69.50(2)^\circ$; $V = 1934.6(8)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.50 \text{ g cm}^{-3}$; $F(000) = 896$, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 16.85 \text{ cm}^{-1}$. Die Struktur wurde mit dem Programm MULTAN gelöst und anisotrop für alle Nichtwasserstoffatome verfeinert (mit Ausnahme der Toluol-C-Atome, da Toluol auf zwei Lagen fehlgeordnet war). H-Atome auf berechneten Positionen für die endgültige Verfeinerung ($U_{\text{iso}} = 0.100$ Å²). 3683 unabhängige Reflexe ($I > 3\sigma(I)$) bei Raumtemperatur ($6^\circ < 2\theta < 47^\circ$), $R = 0.068$. Intensitäten absorptionskorrigiert. Weitere Einzelheiten können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England) unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.
- [11] F. A. Cotton, J. D. Jamerson, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1273; W. I. Bailey, F. A. Cotton, J. D. Jamerson, B. W. S. Kolthammer, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3131.
- [12] H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, K. Aoki, *Chem. Lett.* 1979, 1041.
- [13] S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Organomet. Chem.* 296 (1985) C6.
- [14] R. B. King, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 2227; K. P. C. Vollhardt, J. E. Bercaw, R. G. Bergman, *J. Organomet. Chem.* 97 (1975) 283; W. S. Lee, H. H. Brintzinger, *ibid.* 127 (1977) 87.

Dünnschichtchromatographische Trennung stereoisomerer Dipeptide

Von Kurt Günther*, Jürgen Martens und Maren Schickedanz

Die direkte Enantiomerentrennung von D,L-Aminosäuren durch Ligandenaustausch auf DC-Platten wurde von uns entwickelt^[1–4]. Damit steht eine schnelle, apparativ einfache Analysenmethode^[5] zur Verfügung, die auch die Bestimmung des jeweiligen Antipoden im Spurenbereich^[3,4] ermöglicht. Die benötigten DC-Platten sind seit kurzem kommerziell erhältlich^[6].

Die dünn-schichtchromatographische Trennung diastereomerer Dipeptide ist bekannt^[7,8]. Trennungen enantiomerer Dipeptide durch Dünnschichtchromatographie sind nach unserer Kenntnis nicht beschrieben worden.

Lindner et al.^[9] gelang die HPLC-Trennung von enantiomeren Dipeptiden nach Dansylierung. Zur gaschromatographischen Bestimmung von Aminosäure-Enantiomeren in Proteinen und Peptiden müssen diese vorher sauer gespalten werden^[10]. Stereoisomere Dipeptide kann man gaschromatographisch auch trennen, indem man die Probe zuerst verestert und anschließend perfluoracyliert^[11]. Eine direkte Enantiomerentrennung durch Gaschromatographie ist bei Dipeptiden unmöglich. Sowohl bei der Derivatisierung als auch bei der Hydrolyse besteht erfahrungsgemäß die Gefahr einer Racemisierung. Folglich ist eine direkte Analysenmethode diesen Verfahren vorzuziehen.

Erstmalig ist nun die direkte Trennung enantiomerer und diastereomerer Dipeptide gelungen. Eine Derivatisierung ist dabei überflüssig. Abbildung 1 zeigt typische Trennbeispiele enantiomerer Dipeptide auf Chiralplatt[®]^[6].

* Dr. K. Günther, M. Schickedanz
Forschung Chemie, Degussa AG
Postfach 1345, D-6450 Hanau 1
Dr. J. Martens
Unternehmensbereich Pharma, Degussa AG
Postfach 110533, D-6000 Frankfurt am Main 11

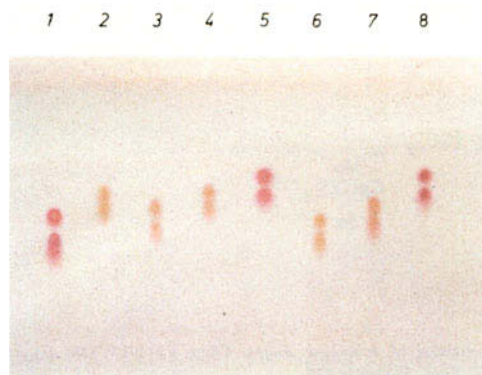


Abb. 1. Photographie eines Dünnschichtchromatogramms von enantiomeren Dipeptiden auf Chiralplate®. Laufmittel Methanol/Wasser/Acetonitril = 5/5/3 (v/v/v). Racemische Dipeptide: 1) D-Leu-L-Leu und L-Leu-D-Leu; 2) Gly-D,L-Val; 3) Gly-D,L-Leu; 4) Gly-D,L-Phe; 5) D-Ala-L-Phe und L-Ala-D-Phe; 6) Gly-D,L-Trp; 7) Gly-D,L-Ile; 8) D-Met-L-Met und L-Met-D-Met.

Tabelle 1. Dünnschichtchromatographische Enantiomer- und Diastereomeren-trennung von Dipeptiden auf Chiralplate® [a].

enantiomere Dipeptide	R _F -Wert (Konfiguration)	Laufmittel [b]
Gly-L-Phe	0.57 (L)	B
Gly-D-Phe	0.63 (D)	
Gly-L-Leu	0.53 (L)	B
Gly-D-Leu	0.60 (D)	
Gly-L-Ile	0.54 (L)	B
Gly-D-Ile	0.61 (D)	
Gly-L-Val	0.58 (L)	B
Gly-D-Val	0.62 (D)	
Gly-L-Trp	0.48 (L)	B
Gly-D-Trp	0.55 (D)	
D-Leu-L-Leu	0.48	B
L-Leu-D-Leu	0.57	
D-Leu-L-Leu	0.19	A
L-Leu-D-Leu	0.26	
D-Ala-L-Phe	0.59	B
L-Ala-D-Phe	0.65	
D-Ala-L-Phe	0.21	A
L-Ala-D-Phe	0.26	
D-Met-L-Met	0.64	B
L-Met-D-Met	0.71	
D-Met-L-Met	0.29	A
L-Met-D-Met	0.33	

diastereomere Dipeptide	R _F -Wert	Laufmittel [b]
L-Leu-L-Leu	0.45	B
L-Leu-D-Leu	0.53	
L-Ala-L-Ala	0.64	B
L-Ala-D-Ala	0.70	
L-Ala-L-Phe	0.59	B
L-Ala-D-Phe	0.65	
L-Met-L-Met	0.62	B
L-Met-D-Met	0.71	

[a] Laufstrecke 13 cm. [b] A: Methanol/Wasser/Acetonitril = 5/5/20 (v/v/v); B: Methanol/Wasser/Acetonitril = 5/5/3 (v/v/v).

Bei den Enantiomerentrennungen (Tabelle 1, oben) fällt auf, daß jeweils der Antipode mit C-terminaler L-Konfiguration einen kleineren R_F-Wert ergibt als das dazugehörige enantiomere Dipeptid mit C-terminaler D-Konfiguration.

Selbstverständlich können nach der hier beschriebenen Methode auch zueinander diastereomere Dipeptide getrennt werden. Dafür sind einige typische Beispiele aus ei-

ner großen Anzahl realisierter Trennungen aufgeführt (Tabelle 1, unten).

Durchführung

Auf eine gebrauchsfertige DC-Platte [6] werden jeweils 2 µL des zu trennenden Gemisches der stereoisomeren Dipeptide in 1proz. Lösung aufgetragen und mit dem in Tabelle 1 angegebenen Laufmittel entwickelt (30–90 min). Nach Trocknung werden die Flecken durch Besprühen mit 0.1proz. Ninhydrin-Reagens sichtbar gemacht. Wie aus Abbildung 1 ersichtlich, sollte die Bestimmung des jeweiligen Antipoden auch im Spurenbereich möglich sein.

Eingegangen am 28. Oktober,
ergänzt am 10. Dezember 1985 [Z 1511]

- [1] K. Günther, J. Martens, M. Schickedanz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 514; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 506.
- [2] K. Günther, M. Schickedanz, J. Martens, *Naturwissenschaften* 72 (1985) 149.
- [3] K. Günther, J. Martens, M. Schickedanz, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 322 (1985) 513.
- [4] K. Günther, J. Martens, M. Schickedanz, *Arch. Pharm. (Weinheim)* 320 (1986), im Druck.
- [5] U. A. T. Brinkman, D. Kamminga, *J. Chromatogr.* 330 (1985) 375.
- [6] Chiralplate®. Hersteller: Macherey & Nagel, D-5160 Düren. Der chirale Selektor ist (2S,4R,2'RS)-4-Hydroxy-1-(2-hydroxydodecyl)prolin (vgl. [1]).
- [7] A. Arendt, A. Kotodziejczyk, T. Solotowska, *Chromatographia* 9 (1976) 123.
- [8] L. Lepri, P. G. Desideri, D. Heimler, S. Giannesi, *J. Chromatogr.* 265 (1983) 328.
- [9] W. Lindner, J. N. Le Page, G. Davies, D. E. Seitz, B. L. Karger, *J. Chromatogr.* 185 (1979) 323.
- [10] H. Frank, W. Woiwode, G. Nicholson, E. Bayer, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 354.
- [11] N. Ōi, M. Horiba, H. Kitahara, H. Shimada, *J. Chromatogr.* 202 (1980) 302. zit. Lit.

Reversible Umwandlungen von C-C- und C-N-Mehrfachbindungssystemen auf Clustern**

Von Wolfgang Bernhardt, Christine von Schnering und Heinrich Vahrenkamp*

Redox-Umwandlungen ungesättigter organischer Systeme sowie C-C-Verknüpfungen in der Koordinations-sphäre von Clustern sind geeignete Objekte zum Studium der Cluster-Oberflächen-Analogie^[1]. So sind denn auch Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen an clustergebundenen C-C- und C-N-Mehrfachbindungssystemen gut untersucht^[2], und für alle Einzelschritte der Reaktionssequenzen $C \equiv C \rightleftharpoons C = C \rightleftharpoons C - C$ bzw. $C \equiv N \rightleftharpoons C = N \rightleftharpoons C - N$ gibt es Beispiele. In speziellen Fällen konnten auch die ganzen Sequenzen für jeweils eine Verbindung in einer Richtung verwirklicht oder die Umkehrbarkeit von Einzelschritten demonstriert werden^[2,3]. Zur Abrundung des Bildes fehlten Verbindungen, an denen vollständige Sequenzen in beiden Richtungen realisierbar sind. Wir konnten nun reversible Umwandlungen clustergebundener Mehrfachbindungssysteme sowohl für das C-C- als auch für das C-N-System finden.

[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. W. Bernhardt, Dipl.-Chem. C. von Schnering, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Firma Heraeus gefördert.