

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.

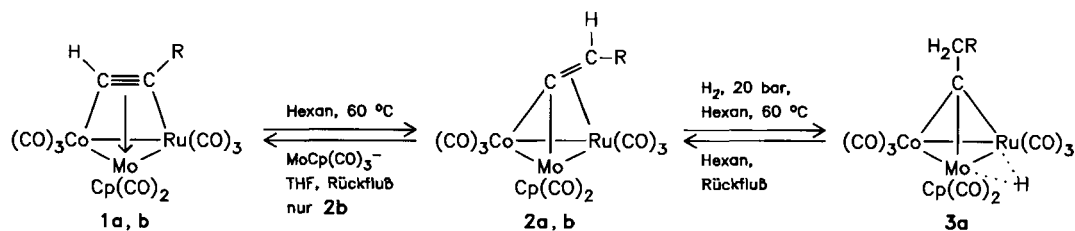
Reversible Umwandlungen von C-C- und C-N-Mehrfachbindungssystemen auf Clustern**

Von Wolfgang Bernhardt, Christine von Schnering und Heinrich Vahrenkamp*

Redox-Umwandlungen ungesättigter organischer Systeme sowie C-C-Verknüpfungen in der Koordinationssphäre 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

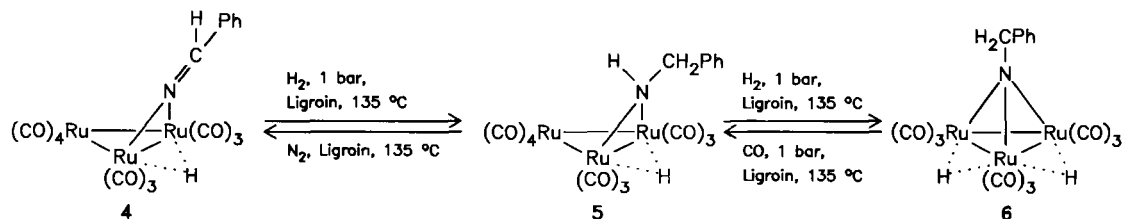
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Firma Heraeus gefördert.



a, R = H; b, R = *t*Bu

Die reversible Acetylen-Vinyliden-Alkylidin-Umwandlung gelang uns an einem RuCoMo-Gerüst. Aus den Clustern $[\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\text{HC}=\text{CR})]$ (R = H, *t*Bu)^[4] entstehen durch Metallaustausch mit $\text{Na}[\text{MoCp}(\text{CO})_3]$ (Cp = Cyclopentadienyl) in Tetrahydrofuran (THF) die Acetylen-verbrückten Cluster **1**. Erhitzen in Hexan auf 60°C überführt sie wie erwartet in die Vinyliden-verbrückten Cluster **2**. Mit Wasserstoff (20 bar) in Hexan bei 60°C kann **2a** zu **3a** umgesetzt werden^[5]. Die Rückreaktion von **3a** nach **2a** findet in siedendem Hexan in Abwesenheit von Wasserstoff statt; für diese spontane Alkylidin-Vinyliden-Umwandlung gab es bisher kein Beispiel. Alle diese Reaktionen verlaufen nahezu quantitativ. Die Vervollständigung der Rückwärtssequenz gelingt beim Metallaustausch an $[\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\text{C}=\text{CH}t\text{Bu})]$ ^[4] mit $\text{Na}[\text{MoCp}(\text{CO})_3]$, bei dem in geringer Ausbeute sowohl das erwartete **2b** als auch das Isomerisierungsprodukt **1b** entstehen.

Die reversible Imid-Amid-Nitren-Umwandlung konnte für die bereits beschriebenen Verbindungen **4**, **5** und **6**^[6] realisiert werden. Während beim Erhitzen unter Wasser-



stoff bei Normaldruck die Umwandlung **4** → **5** → **6** abläuft^[6a], geht **6** in CO-Atmosphäre bei Normaldruck in siedendem Ligroin (135°C) mit 77% Ausbeute wieder in **5** über. Die thermische Dehydrierung von **5** zu **4** tritt ebenfalls in siedendem Ligroin ein, allerdings nur als Nebenreaktion der Decarbonylierung zu **6**; Dehydrierung und Decarbonylierung werden durch CO inhibiert. Wie beim analogen Fe₃-System^[3] ist auch hier die weitere Dehydrierung von **4** zum unbekannten $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3-\eta^7-\text{PhC}\equiv\text{N})]$ nicht gelungen.

Die Reaktionssequenzen $1 \rightleftharpoons 2 \rightleftharpoons 3$ und $4 \rightleftharpoons 5 \rightleftharpoons 6$ bestätigen, daß sich die Umwandlungen organischer Liganden an M₃-Clustern durch deren Zusammensetzung steuern läßt (vgl. das C-C-System auf der Os₃- oder RuCo₂-Einheit^[2,4] und das C-N-System auf der Fe₃- oder Os₃-Einheit^[3]). Der Stand der präparativen Organometall-Clusterchemie läßt gezielte Clustersynthesen in weitem Rahmen zu. Die nächste Herausforderung besteht nun darin, die Zusammenhänge zwischen M₃-Einheit und Richtung der Ligandenveränderung zu formulieren und zu systematisieren. Aufgabe bleibt ferner, Methoden für die Ablösung der umgewandelten C-C- oder C-N-Substrate unter Rückgewinnung des Ausgangsclusters zu finden, denn bisher gelang dies nur unter speziellen Bedingungen^[7].

- [1] Vgl. E. L. Muetterties, M. J. Krause, *Angew. Chem.* 95 (1983) 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 135.
- [2] Vgl. A. J. Deeming in B. F. G. Johnson (Hrsg.): *Transition Metal Clusters*, Wiley, New York 1980, S. 391.
- [3] M. A. Andrews, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7238, 7255; Z. Dawoodi, M. J. Mays, K. Henrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 433.
- [4] E. Roland, W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2858.
- [5] Die Zusammensetzung der neuen Komplexe wurde durch Elementaranalysen und Massenspektren bestimmt. Typische IR- (C₆H₁₂) und ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃, int. TMS): **1a**: IR $\tilde{\nu}$ = 2083 (s), 2051 (vs), 2036 (m), 2025 (vs), 1995 (m), 1982 (s), 1910 (m), 1880 (m) cm⁻¹; ¹H-NMR: δ = 8.45, 7.60 (je 1 H, d, *J* = 3.6 Hz), 5.43 (5 H). **2a**: IR $\tilde{\nu}$ = 2088 (s), 2075 (sh), 2047 (vs), 2040 (sh), 2029 (vs), 2017 (s), 1994 (s), 1986 (s), 1947 (m), 1865 (m) cm⁻¹; ¹H-NMR: δ = 5.42 (5 H), 4.81, 4.36 (je 1 H, d, *J* = 3.0 Hz). **3a**: IR $\tilde{\nu}$ = 2090 (sh), 2080 (w), 2045 (m), 2032 (s), 2019 (vs), 1995 (w), 1979 (w), 1970 (w), 1965 (w), 1915 (vw, br) cm⁻¹; ¹H-NMR: δ = 5.45 (5 H), 3.88 (3 H), -14.62 (1 H).
- [6] a) W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 96 (1984) 362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 381; b) P. Michelin Lausarot, M. Turini, G. A. Vaglio, M. Valle, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, P. Gariboldi, *J. Organomet. Chem.* 273 (1984) 239.
- [7] J. B. Keister, M. W. Pagne, M. J. Muscatella, *Organometallics* 2 (1983) 219; G. L. Geoffroy, R. A. Epstein, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 2795.

2-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-1-arsaethin – die erste Verbindung mit Arsen-Kohlenstoff-Dreifachbindung

Von Gottfried Märkl* und Hans Seipka

Seit der Synthese von 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan **1a**, dem ersten bei Raumtemperatur stabilen Phosphaethin, durch G. Becker et al.^[1] sind mehrere beständige Phosphaethine **1b-d**^[2-4] beschrieben worden. Stabile Arsaethine **2** hingegen waren nicht bekannt.

| | |
|---|--|
| R-C≡P 1 | R-C≡As 2 |
| a, R = <i>tert</i> -Butyl ^[1] | a, R = 2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl |
| b, R = 9-Triptycyl ^[2] | |
| c, R = Adamantyl ^[3] | |
| d, R = 2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl ^[4] | |

Dies ist nicht sehr überraschend, da auch die Arsinine^[5] (Arsabenzole) und die Arsaalkene^[6] mit der –As=C-Bindung weniger stabil als die entsprechenden Phosphorverbindungen sind und unter Abscheidung von braunen, arsenhaltigen Produkten zerfallen können. Ein der Synthese

* Prof. Dr. G. Märkl, Dipl.-Chem. H. Seipka
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Eingegangen am 11. November 1985 [Z 1527]