

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, LV¹⁾

Der Pentacarbonyl(phenylcarben)chrom(0)-Rest als Amino-Schutzgruppe für Peptid-Synthesen

Karin Weiß und Ernst Otto Fischer*

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstraße 21

Eingegangen am 21. Dezember 1972

Die Aminolyse von Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom(0) mit den Aminosäureestern L-Phe-OMe, L-Pro-OMe und L-Ala-OMe liefert die entsprechenden *N*-Carbenkomplexe 1–3 aus Pentacarbonyl(phenylcarben)chrom(0) und den L-Aminosäure-methylestern. Am Beispiel des L-Ala-OMe-Derivates wird die Verwendung des Pentacarbonyl(phenylcarben)chrom(0)-Restes als Amino-Schutzgruppe für Peptidsynthesen untersucht. Nach der alkalischen Verseifung des Methylesters führt die Umsetzung mit L-Ala-OMe nach der NHS/DCCD-Methode zum Dipeptid-Derivat Pentacarbonyl(phenylcarben-L-Ala-L-Ala-OMe)chrom(0) (5), das in analoger Reaktion zum Tripeptid-Derivat Pentacarbonyl(phenylcarben-L-Ala-L-Ala-L-Ala-OMe)chrom(0) (6) umgesetzt wird. ¹H-NMR-, IR- und Massenspektren der neuen Verbindungen werden diskutiert. Die Abspaltung der Schutzgruppe erfolgt durch Trifluoressigsäure bei 20°C.

Transition Metal Carbene Complexes, LV¹⁾

Pentacarbonyl(phenylcarbene)chromium(0) as an Amino-Protecting Group in Peptide Syntheses

Aminolysis of pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carbene]chromium(0) with aminoacid esters L-Phe-OMe, L-Pro-OMe, and L-Ala-OMe yields the corresponding *N*-carbene complexes 1–3 from pentacarbonyl(phenylcarbene)chromium(0) and the aminoacid esters. In the case of the L-Ala-OMe derivative the use of pentacarbonyl(phenylcarbene)chromium(0) as amino-protecting group in peptide synthesis is studied. After alkaline hydrolysis of the methyl ester, reaction with L-Ala-OMe using the NHS/DCCD method gives the dipeptide derivative pentacarbonyl(phenylcarbene-L-Ala-L-Ala-OMe)chromium(0) (5), which yields analogously the tripeptide derivative pentacarbonyl(phenylcarbene-L-Ala-L-Ala-L-Ala-OMe)chromium(0) (6). ¹H n.m.r., i.r. and mass spectra of the new compounds are discussed. The protecting group is cleaved off with trifluoroacetic acid at 20°C.

Präparative Ergebnisse

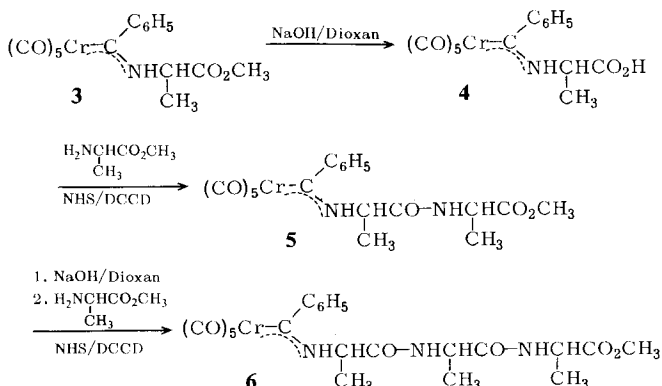
[Amino(phenyl)carben]pentacarbonylchrom(0)-Komplexe sind durch Aminolyse von Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom(0) leicht darzustellen^{2,3,4)}. Ihre außerordentliche thermische und chemische Stabilität zeigte sich bereits in früheren

¹⁾ LIV. Mitteil.: F. R. Kreißl, E. O. Fischer, C. G. Kreiter und H. Fischer, Chem. Ber. 106, 1262 (1973), vorstehend.

²⁾ B. Heckl, H. Werner und E. O. Fischer, Angew. Chem. 80, 847 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7, 817 (1968).

³⁾ E. O. Fischer, B. Heckl und H. Werner, J. Organomet. Chem. 28, 359 (1971).

⁴⁾ E. O. Fischer und M. Leupold, Chem. Ber. 105, 599 (1972).



Die Peptidderivate **5** und **6** entstehen in guten Ausbeuten als gelbe kristalline Produkte. Sie sind in polaren organischen Lösungsmitteln wie Methylenechlorid, Dioxan und Alkohol leicht, in Kohlenwasserstoffen und Wasser dagegen schwer löslich.

Als Vorteile der neuen Schutzgruppe vom „Carben-Komplex-Typ“ lassen sich ihre leichte Einführung, die schonende Abspaltungsmöglichkeit*) sowie die durch die gelbe Farbe erleichterte chromatographische Reinigung der Peptidderivate anführen.

Spektroskopische Untersuchungen

Die Strukturaufklärung der neuen Verbindungen **1–6** erfolgte durch ihre Massen-IR- und ^1H -NMR-Spektren.

Massenspektren

Die Spektren der Methylesterderivate **1**, **2**, **3** und **5** (**4** und **6** ergaben kein Massenspektrum mehr) zeigen alle ausgehend vom Molekül-Ion (M^+) die stufenweise Abspaltung der CO-Liganden vom $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Rest. Daraus ergeben sich für jede Verbindung 6 charakteristische Peaks (Tab. 1).

Tab. 1. Massenspektren der Verbindungen **1**, **2**, **3** und **5**. Relative Intensität in ()

	1		2		3		5	
	<i>m/e</i>	%	<i>m/e</i>	%	<i>m/e</i>	%	<i>m/e</i>	%
M^+	459	(14)	409	(18)	383	(13)	454	(24)
$(\text{M}-\text{CO})^+$	431	(2)	381	(12)	355	(3)	426	(2)
$(\text{M}-2\text{CO})^+$	403	(1)	353	(10)	327	(3)	398	(1)
$(\text{M}-3\text{CO})^+$	375	(31)	325	(16)	299	(15)	370	(10)
$(\text{M}-4\text{CO})^+$	347	(16)	297	(28)	271	(32)	342	(52)
$(\text{M}-5\text{CO})^+$	319	(100)	269	(100)	243	(100)	314	(100)

Der weitere Zerfall der $\text{CrC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NRR}'$ -Ionen verläuft durch die unterschiedlichen Substituenten am N nicht mehr nach einem einheitlichen Fragmentierungsweg. **1** und **2** spalten $\cdot\text{CH}_3$ und CH_3OH ab. Dies führt zu den Ionen *m/e* 304, 287 (**1**)

*) *Anm. b. d. Korr.* (6. 3. 73): Die Abspaltung der Carben-Schutzgruppe gelingt auch durch Behandlung mit 80 proz. Essigsäure (30 min, 80°C).

und 254, 237 (2). Nach einer CO-Abspaltung zu m/e 259 (1) und 211 (2) führt die unterschiedliche Fragmentierung der *N*-Substituenten über mehrere Stufen zu den gemeinsamen Ionen m/e 170 $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NHCH}_2]^+$ und 129 $(\text{CrC}_6\text{H}_5)^+$.

3 und 5 zeigen einen anderen Fragmentierungsverlauf. Beiden gemeinsam ist die Abspaltung des Ketens $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{O}$ zu m/e 187 (3) bzw. 258 (5). 5 zeigt daneben ausgehend vom $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NRR}']^+$ mit hoher Intensität eine CO-Abspaltung zu m/e 286 ($m^* = 260.5$, entspr. $314 = 286 + \text{CO}$) und ergibt ferner den Peak m/e 220 $[\text{Cr}(\text{CO})_6]^+$. Dies deutet auf eine beginnende thermische Zersetzung der Verbindung im Massenspektrometer hin.

IR-Spektren

Die intensivsten IR-Banden von 1–6 entstehen durch νCO -Schwingungen des $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Restes. Die entsprechenden Banden der einzelnen Verbindungen zeigen nur eine geringfügige Abhängigkeit von den unterschiedlichen Substituenten am N. Die Anzahl und Lage der einzelnen Banden unterscheiden sich nicht wesentlich von den bisher bekannten *N*-substituierten [Amino(phenyl)carben]pentacarbonylchrom(0)-Komplexen. Dies deutet auf sehr ähnliche Bindungsverhältnisse in den neuen Komplexen 1–6 hin.

Tab. 2. νCO -Absorptionen (cm^{-1}) und CO-Kraftkonstanten ($\text{mdyn}/\text{\AA}$)⁷⁾ von 1–6

	A_1^z	B	E	A_1^x	k_1	k_2	k_i
1a)	2058 m	1978 w	1938 vs	1919 ssh	15.05	15.76	0.29
2a)	2055 m	1972 w	1932 vs	1923 ssh	15.13	15.68	0.30
3a)	2058 m	1978 w	1940 vs	1927 ssh	15.18	15.78	0.29
4b)	2055 m	1974 w	1927 vs	1927 vs	15.21	15.62	0.31
5b)	2055 m	1972 w	1923 vs	1908 ssh	14.90	15.38	0.32
6b)	2058 m	1974 w	1927 vs	1927 vs	15.11	15.65	0.32

a) In Hexan.

b) In Methylenchlorid.

¹H-NMR-Spektren

Nach den ¹H-NMR-Spektren (Tab. 3) liegen 1–5 wie die bereits bekannten *N*-alkylsubstituierten [Amino(phenyl)carben]pentacarbonylchrom(0)-Komplexe entsprechend dem starken Doppelbindungscharakter der $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}$ -Bindung bereits bei Raumtemp. als *E/Z*-Isomerenmische vor.

Für das *L*-Pro-OME-Derivat 2, ein tertiäres Amin, ergibt sich eine Isomerie durch die *cis*- oder *trans*-Stellung der CO_2CH_3 -Gruppe zur C_6H_5 -Gruppe am Carben-C.

Wie bereits frühere Untersuchungen ergaben^{3,8)}, werden die Protonensignale der *E*-ständigen *N*-Alkylgruppen durch die Wechselwirkung mit dem Phenylrest am Carben-C zu höheren τ -Werten verschoben. Die Identifizierung der Signale der *N*-CH- und NH-Protonen bereitet teilweise Schwierigkeiten, da sie sehr stark verbreitert sind und geringe Intensität aufweisen. Eine eindeutige Zuordnung war daher nicht in allen Fällen möglich.

⁷⁾ Berechnet nach F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc. **84**, 4432 (1962).

⁸⁾ C. G. Kreiter, Habilitationsarbeit, Techn. Univ. München 1971.

Tab. 3. ¹H-NMR-Spektren von 1–6 in CDCl₃. Standard i. TMS, Multiplizitäten sind als hochgestellte Zahl vor den τ-Werten (br = verbreitert, m = Multiplett) angegeben, relat. Intensitäten in (), Kopplungskonstanten J_{HH} in Hz in [], E = E-Isomeres, Z = Z-Isomeres (bei 2 c = cis, f = trans = Stellung von CO₂CH₃ und C₆H₅ zueinander)

R	R'	(CO) ₅ Cr—C C ₆ H ₅ NRR'	τ C ₆ H ₅	τ NCH	τ NCH ₂	τ CCH ₃ τ CCH ₂	τ OCH ₃ τ OCH ₂	τ NH
1	H	CHCO ₂ CH ₃ CH ₂ C ₆ H ₅	m2.73 (10)	br5.63		m6.88 E (2) m6.49 Z	16.14 (3)	br0.93
2	H	CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ -- CO ₂ CH ₃	m3.20 (2) m2.67 (3)	br5.57 c (1) br4.50 f	br6.64 f (2) br5.57 c	br7.75 (4)	16.41 c (3) 16.30 f	
3	H	CHCO ₂ CH ₃ CH ₃	m3.02 (2) m2.76 (3)	br5.84 E (1) br4.75 Z		28.62 [7] E (3) 28.28 [7] Z	16.27 E (3) 16.17 Z	br0.87
4	H	CHCO ₂ H CH ₃	m3.12 (2) m2.87 (3)			br8.72 E (3) br8.30 Z	16.40 (8) Dioxan	
5	H	CHCONHCHCO ₂ CH ₃ CH ₃ CH ₃	m3.03 (5) m2.68	br4.87 br5.32 (2) br5.97		m8.52 (6)	16.22 (3) 16.17	br0.63
6	H	CHCONHCHCONHCHCO ₂ CH ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₃	m3.08 (2) m2.67 (3)			m8.67 (9)	16.24 (3)	

Wir danken der *Badischen Anilin- & Sodafabrik AG*, Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen, Herrn Dozent Dr. J. Müller und Dipl.-Chemiker W. Kalbfus für Diskussionen über die Massenspektren, Herrn Dozent Dr. C. G. Kreiter für solche über die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten, außer den Abspaltungsversuchen, wurden unter Stickstoff und in stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung des Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chroms(0) erfolgte nach Literaturangaben⁹⁾.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian A 60; IR-Spektren: Perkin-Elmer Modell 21 (CO-Bereich) und Beckman IR 10; Massenspektren: Atlas CH-4 Massenspektrometer (Ionenquelle TO4, 50 eV); optische Drehungen: Polarimeter Digital Type 71 Roussel Jouan, 2-cm-Küvetten.

1) *Pentacarbonyl(phenylcarben-L-Phe-OMe)chrom(0)* (1): Zu einer Mischung von 800 mg (2.5 mmol) $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ und 540 mg (2.6 mmol) L-Phe-OMe·HCl in 20 ml Äther wird eine Lösung von 522 mg (2.5 mmol) Äthylidicyclohexylamin getropft. Nach 30 min wird die hellrote Lösung eingedampft, der Rückstand in Äther gelöst und auf einer Kieselgelsäule (Kieselgel Merck, 2.5×20 cm) mit Äther/Hexan (1:1) chromatographiert. Aus der intensiv gelben Zone fällt die Substanz nach Abziehen des Lösungsmittels als zähflüssiges, dunkelgelbes Öl an. Ausb. 1.0 g [87%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$]. $[\alpha]_{578}^{20}$: -76° , $[\alpha]_{580}^{20}$: -74° ($c = 2\%$ in Äthanol).

$\text{CrC}_{22}\text{H}_{17}\text{NO}_7$ (459.4) Ber. Cr 11.35 C 57.52 H 3.73 N 3.05 O 24.38
Gef. Cr 11.49 C 57.94 H 3.93 N 3.20 O 23.70
Mol.-Masse 459 (massenspektrometr.)

2) *Pentacarbonyl(phenylcarben-L-Pro-OMe)chrom(0)* (2): Zu 1.6 g (5 mmol) $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ in 20 ml Äther läßt man innerhalb 40 min eine Lösung von 1.1 g (8.6 mmol) L-Pro-OMe in 10 ml Äther tropfen. Nach 2 h wird das Lösungsmittel abgezogen und der gelbe Rückstand wie unter 1) chromatographiert. Das Isomerengemisch kristallisiert aus Äther/Hexan in gelben Nadeln. Ausb. 1.6 g [78%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$], Schmp. $86-89^\circ\text{C}$ (Zers.). $[\alpha]_{578}^{20}$: -66° , $[\alpha]_{589}^{20}$: -63° ($c = 2\%$ in Äthanol).

$\text{CrC}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_7$ (409.3) Ber. Cr 12.71 C 52.82 H 3.69 N 3.42 O 27.36
Gef. Cr 12.73 C 52.76 H 3.78 N 3.42 O 27.47
Mol.-Masse 409 (massenspektrometr.)

3) *Pentacarbonyl(phenylcarben-L-Ala-OMe)chrom(0)* (3): Zu einer Lösung von 1.5 g (4.8 mmol) $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ in 20 ml Äther werden 550 mg (5.3 mmol) L-Ala-OMe in 20 ml Äther getropft. Nach 30 min wird das Lösungsmittel abgezogen und der ölige Rückstand wie unter 1) chromatographiert. Ausb. 1.6 g Isomerengemisch [87%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$]. Aus Äther/Hexan kristallisieren 450 mg (24%) reines Z-Isomeres in hellgelben Nadeln aus. Schmp. $87-88^\circ\text{C}$ (Zers.). Die Mutterlauge enthält ein Isomerengemisch, das nur teilweise kristallisiert. $[\alpha]_{578}^{20}$: $+13.4^\circ$, $[\alpha]_{580}^{20}$: $+13^\circ$ ($c = 2\%$ in Äthanol).

$\text{CrC}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_7$ (383.3) Ber. Cr 13.57 C 50.14 H 3.42 N 3.65 O 29.22
Gef. Cr 13.34 C 50.11 H 3.58 N 3.65 O 29.10
Mol.-Masse 383 (massenspektrometr.)

⁹⁾ E. O. Fischer, B. Heckl, K. H. Dötz, J. Müller und H. Werner, J. Organomet. Chem. **16**, P29 (1969).

4) *Pentacarbonyl(phenylcarben-L-Ala)chrom(0)* (**4**): 1.15 g (3 mmol) **3** (Isomerengemisch) in 35 ml Dioxan werden mit 35 ml 0.1 N NaOH 2 h gerührt. Anschließend wird mit 35 ml 0.1 N HCl neutralisiert und das Dioxan i.Vak. abgezogen. Aus der wäbr. Phase wird die Substanz mit Äther extrahiert. Die Ätherphase wird getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand kristallisiert beim Verreiben mit Hexan. Ausb. 1.19 g (87%, bez. auf **3**), Schmp. 77–82°C (Zers. ab 103°C). $[\alpha]_{578}^{20}$: +18.5°, $[\alpha]_{589}^{20}$: +16.3° ($c = 2\%$ in Äthanol).

CrC₁₅H₁₁NO₇·C₄H₈O₂ (457.4) Ber. Cr 11.37 C 49.90 H 4.19 N 3.06 O 31.48
Gef. Cr 11.57 C 49.90 H 4.33 N 3.05 O 31.50

5) *Pentacarbonyl(phenylcarben-L-Ala-L-Ala-OMe)chrom(0)* (**5**): Eine Lösung von 1.15 g (2,5 mmol) **4** in 15 ml CH₂Cl₂ wird mit 575 mg (5 mmol) *N*-Hydroxysuccinimid versetzt und auf 0°C abgekühlt. Dann werden 555 mg (2.7 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid zugegeben. Nach 1 h wird vom Dicyclohexylharnstoff abfiltriert und zum Filtrat eine Lösung von 280 mg (2.7 mmol) L-Ala-OMe in 5 ml CH₂Cl₂ getropft. Nach 4 h wird die CH₂Cl₂-Lösung mit 5proz. Citronensäurelösung, Wasser, gesättigter NaHCO₃-Lösung und Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen wird das Lösungsmittel abgezogen. Aus CH₂Cl₂/Hexan hellgelbe Nadeln, Ausb. 840 mg (73%, bez. auf **4**), Schmp. 93–104°C (Zers.). $[\alpha]_{578}^{20}$: –13.5°, $[\alpha]_{589}^{20}$: –15° ($c = 1\%$ in Äthanol).

CrC₁₉H₁₈N₂O₈ (454.4) Ber. Cr 11.45 C 50.22 H 3.99 N 6.17 O 28.17
Gef. Cr 11.37 C 50.66 H 4.21 N 6.51 O 27.40
Mol.-Masse 454 (massenspektrometr.)

6) *Pentacarbonyl(phenylcarben-L-Ala-L-Ala-L-Ala-OMe)chrom(0)* (**6**)

a) *Pentacarbonyl(phenylcarben-L-Ala-L-Ala)chrom(0)*: 730 mg (1.6 mmol) **5** in 20 ml Dioxan werden mit 20 ml 0.1 N NaOH 2 h gerührt. Anschließend wird mit 20 ml 0.1 N HCl neutralisiert und das Dioxan i.Vak. abgezogen. Die Substanz wird mit Äther extrahiert, der Ätherextrakt getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der gelbe Rückstand erstarrt beim Trocknen. Ausb. 613 mg (72%, bez. auf **5**).

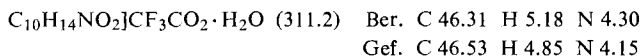
b) *Umsetzung zum Tripeptid-Derivat*: Eine Lösung von 529 mg (1 mmol) *Pentacarbonyl(phenylcarben-L-Ala-L-Ala)chrom(0)* in 10 ml CH₂Cl₂ wird bei 0°C mit 252 mg (2.2 mmol) *N*-Hydroxysuccinimid und 247 mg (1.2 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid versetzt. Nach 1 h wird eine Lösung von 125 mg (1.2 mmol) L-Ala-OMe in 5 ml CH₂Cl₂ zugegeben und 4 h bei 20°C gerührt. Anschließend wird mit 5proz. Citronensäurelösung, Wasser, gesätt. NaHCO₃-Lösung und Wasser ausgeschüttelt, die CH₂Cl₂-Phase getrocknet und eingengt. Das gelbe Tripeptid-Derivat kristallisiert nach Zugabe von Hexan aus. Es wird nochmals in wenig CH₂Cl₂ gelöst, vom ungelösten Dicyclohexylharnstoff wird abfiltriert und mit Hexan ausgefällt. Ausb. 430 mg (82%, bez. auf das eingesetzte *Pentacarbonyl(phenylcarben-L-Ala-L-Ala)chrom(0)*). Zers. ab 120°C. $[\alpha]_{578}^{20}$: –51°, $[\alpha]_{589}^{20}$: –50° ($c = 1\%$ in Äthanol).

CrC₂₂H₂₃N₃O₉ (525.4) Ber. Cr 9.89 C 50.29 H 4.41 N 8.00
Gef. Cr 9.99 C 51.01 H 4.59 N 8.17

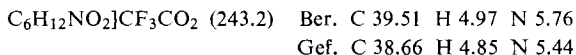
7) *Abspaltungsversuche mit Trifluoressigsäure*

a) 45 mg **1** werden in 5 ml TFE 10 min bei 20°C an der Luft gerührt. Dabei tritt eine Farbänderung von hellgelb über grün nach hellviolett auf. Außerdem kristallisiert Cr(CO)₆ aus. Die TFE wird i.Vak. abgezogen, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherphase enthält Benzaldehyd und Cr(CO)₆ (IR-Vergleich). Die wäbr. Phase wird zur Trockne eingedampft. L-Phe-OMe·TFE·H₂O fällt

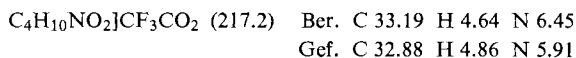
als farbloses Kristallinat an. Ausb. 24.9 mg (81%, bez. auf **1**), Schmp. 156–158°C, R_F 0.64 (DC-Alufolie Kieselgel Merck, $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 9:1$).



b) 300 mg **2** werden in 5 ml TFE 10 min an der Luft gerührt. Die Aufarbeitung wie unter a) ergibt 141 mg öliges L-Pro-OMe·TFE (79%, bez. auf **2**), R_F 0.22 (DC-Alufolie Kieselgel Merck, $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 9:1$).



c) 750 mg **3** werden in 5 ml TFE 10 min an der Luft gerührt. Die Aufarbeitung wie unter a) ergibt 350 mg öliges farbloses L-Ala-OMe·TFE (83%, bez. auf **3**), R_F 0.31 (DC-Alufolie Kieselgel Merck, $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 9:1$).



d) 62 mg **6** werden in 5 ml TFE 10 min an der Luft gerührt. Die Aufarbeitung wie unter a) ergibt 34 mg farbloses kristallines L-Ala-L-Ala-L-Ala-OMe·TFE (80%, bez. auf **6**), Schmp. 95–98°C. $R_F = 0.25$ (DC-Alufolie Kieselgel Merck, $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 9:1$).



[462/72]