

schen 1,3-Dienen^[8] zeigen. Die für $J^{7,8}$ (und $J_{9,10}$) gegenüber der entsprechenden Konstante für (2) beobachtete Abnahme um 0,8 Hz lässt darauf schließen, daß in (1) der Diederwinkel zwischen den Bindungen C(7)–H(1) und C(8)–H(8) [bzw. C(9)–H(9) und C(10)–H(10)] größer ist als in (2). Die Ergebnisse sprechen also zugunsten der Struktur (1a), d.h. der aromatische Charakter von (2) (delokalisiertes 10- π -Elektronensystem)^[1,9] bleibt bei der Komplexbildung erhalten^[*].

Eingegangen am 27. September 1966 [Z 343]

- [1] H. Günther, Z. Naturforsch. 20b, 948 (1965).
- [2] E. Vogel, M. Biskup, A. Vogel u. H. Günther, Angew. Chem. 78, 755 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 734 (1966).
- [3] E. O. Fischer, H. Rühle, E. Vogel u. W. Grimme, Angew. Chem. 78, 548 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 518 (1966).
- [4] E. J. Snyder u. B. Franzus, J. Amer. chem. Soc. 86, 1166 (1964).
- [5] Für die Doppelresonanz-Experimente danken wir Dr. W. Naegele und E. Steinig, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen.
- [6] H. Günther u. R. Wenzl, unveröffentlicht.
- [7] H. G. Preston u. J. C. Davies, Jr., J. Amer. chem. Soc. 88, 1585 (1966).
- [8] H. Günther u. H. H. Hinrichs, Tetrahedron Letters 1966, 787; C. Ganter u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 88, 741 (1966).
- [9] F. Gerson, E. Heilbronner, W. A. Böll u. E. Vogel, Helv. chim. Acta 48, 1494 (1965).
- [*] Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen wurde Struktur (1a) unabhängig auch durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt. (P. E. Baikie u. O. S. Mills, Chem. Commun. 1966, 683).

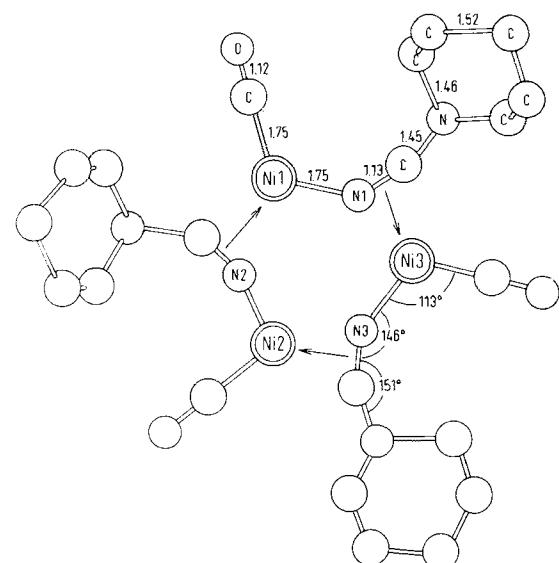
Kristallstruktur von Carbonyl-piperidin-N-carbonitril-nickel(0)

Von Doz. Dr. K. Krogmann und Dr. R. Mattes

Laboratorium für anorganische Chemie
der Technischen Hochschule Stuttgart

H. Bock und H. tom Dieck^[1] beschrieben 1962 das Carbonyl-piperidin-N-carbonitril-nickel(0), Ni(C₅H₁₀N–CN)(CO). Die Röntgenanalyse ergab jetzt, daß in dieser Verbindung ein neuartiger π -Komplex mit einer C≡N-Dreifachbindung vorliegt.

Die trikline Elementarzelle (Raumgruppe P $\bar{1}$) enthält zwei Moleküle aus je drei Formeleinheiten. In diesen Trimeren liegen die Nickelatome an den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks und haben die gleiche Umgebung von leichten



Atomen. Zwei Nickelatome (Ni-1 und Ni-2) besitzen relativ kurze Abstände (3,2 Å) zu zwei Nickelatomen des benachbarten Moleküls. Auswirkungen von Metall-Metall-Bindungen auf die Koordination lassen sich nicht erkennen.

In der Abbildung ist das Molekül auf die Ebene der drei Nickelatome projiziert. Die wichtigsten Abstände und Winkel (gemittelte Werte) sind angegeben. Alle Atome der CO- und NCN-Gruppen liegen in der Ebene der Ni-Atome oder weichen um höchstens 0,3 Å davon ab. Jedes Ni-Atom ist durch σ -Bindungen mit einem Carbonyl-C und einem Cyan-N verknüpft. Drei solcher Bausteine lagern sich unter Benutzung der π -Bindungen der Cyan-Gruppen zum Trimeren zusammen. $\text{>N}=\text{C}=\text{NR}_2$ -Gruppierungen liegen nicht vor. Diese müssen gestreckt sein und senkrecht auf der Verbindungsline zweier Nickelatome stehen. Die Abstände und Winkel sprechen vielmehr für $\text{N}\equiv\text{C}=\text{NR}_2$ -Gruppen. Auch sind die N- und C-Atome der Cyan-Gruppen vom π -gebundenen Ni-Atom gleich weit entfernt (1,99 Å). Die Winkel in der Linie Ni–N–C–NR₂ dürften mit der Verlagerung der Elektronendichte im π -System der N≡C-Gruppe zusammenhängen. Das N-Atom des Piperidins erfüllt keine koordinative Funktion. Die Piperidinringe liegen in Sesselform vor, die CN-Gruppen sind einmal äquatorial, zweimal axial zur Sesselachse angeordnet.

Die Konstanten der Elementarzelle betragen

$$\begin{array}{ll} a = 12,28 \text{ \AA} & \alpha = 105,6^\circ \\ b = 9,33 \text{ \AA} & \beta = 109,5^\circ \\ c = 12,31 \text{ \AA} & \gamma = 82,4^\circ \end{array}$$

Aus dem Zellvolumen (1278 Å³) und dem Formelgewicht (196,9) für die monomere Einheit berechnet sich die Dichte D(ber.) = 1,54 g·cm⁻³, die gemessene Dichte ist D(gem.) = 1,53 g·cm⁻³.

1594 Reflexe wurden bei Zimmertemperatur mit Cu-K α -Strahlung photographisch registriert und ihre Intensität photometrisch bestimmt^[2]. Meßbare Intensitäten traten nur innerhalb von $\Theta = 45^\circ$ auf (allgemeiner Temperaturfaktor $B_0 \approx 6 \text{ \AA}^2$). Die Koordinaten der Ni-Atome konnten einer geschärften Patterson-Synthese entnommen werden, die der leichten Atome (21 C, 6 N, 3 O) wurden durch sukzessive Fourier-Synthesen und anschließende Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate erhalten. Dabei sank der R-Wert von 45 % auf bisher 16 %.

Eingegangen am 10. Oktober 1966 [Z 347]

- [1] H. Bock, Angew. Chem. 74, 695 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 550 (1962); H. Bock u. H. tom Dieck, Chem. Ber. 99, 213 (1966).

- [2] Das Kristallmaterial stellten uns die Herren Dr. H. Bock und Dr. H. tom Dieck freundlicherweise zur Verfügung.

Die N-(5,5-Dimethyl-3-oxocyclohex-1-en-1-yl)-Schutzgruppe zur Peptidsynthese an fester Phase

Von Dr. A. Deér^[1]

Institute of Steroid Chemistry, Syntex Research,
Palo Alto, California (USA)

Bei der Merrifield'schen Peptidsynthese an chlormethylierten Polystyrolharzen^[2] ließ sich bisher beim Ablösen der fertigen Peptidketten der gleichzeitige Verlust der Amino-Schutzgruppen vom anderen Kettenende nicht vermeiden. Die dabei entstehenden „freien“ Peptide mußten von den Nebenprodukten mit kürzerer Kette durch Ionenaustausch-Chromatographie mühsam getrennt werden.

Diese schwierige Reinigungsstufe kann jetzt übersprungen werden, indem man einerseits die hohe Säure- und Baseständigkeit der 5,5-Dimethyl-3-oxocyclohex-1-en-1-yl-Schutzgruppe und andererseits die Kristallisationsfreudigkeit^[3] der N-(5,5-Dimethyl-3-oxocyclohex-1-en-1-yl)peptide ausnutzt.