

Die Diskrepanzen zwischen den Ausbeuten an (3a) und Brombenzol zeigen, daß sich *o*-Nitrophenyllithium schon oberhalb -80°C merklich zersetzt. Dabei findet sich kein Hinweis auf das intermediäre Auftreten von Dehydrobenzol.

Eingegangen am 5. Oktober 1966 [Z 341]

[1] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

[2] Vgl. z. B. R. D. Topsom u. J. Vaughan, J. chem. Soc. (London) 1957, 2842.

[3] P. Buck, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1966.

[4] Th. Severin u. M. Adam, Chem. Ber. 97, 186 (1964).

Aminolyse von C—C-Bindungen

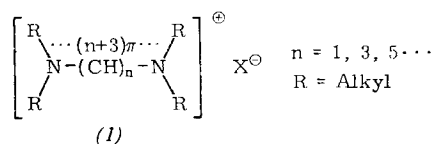
Von Dipl.-Chem. H. E. Nikolajewski und Dr. S. Dähne

Institut für Optik und Spektroskopie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

und von Prof. Dr. B. Hirsch und Dr. E.-A. Jauer

Institut für Farbenchemie
der Technischen Universität Dresden

Annähernd im idealen Polymethinzustand^[1] vorliegende Polymethincyanin-Farbstoffe (1) besitzen infolge ihrer stark alternierenden π -Elektronendichteverteilung entlang der



Kette polare C—C-Bindungen. Wir haben gefunden, daß sich diese aminolytisch spalten lassen. Es entstehen Polymethincyanine mit kürzeren Ketten.

Die Geschwindigkeit der Aminolyse nimmt mit steigender Kettenlänge stark zu. Undecamethincyanine (1), $n = 11$, und Nonamethincyanine (1), $n = 9$, werden durch stark basische sekundäre Amine bereits bei Raumtemperatur, Heptamethincyanine (1), $n = 7$, dagegen erst bei mehrstündigem Kochen der alkoholischen Lösung merklich gespalten. Das Pentamethincyanin (1), $n = 5$, läßt sich unter diesen Bedingungen nicht zum Trimethincyanin (1), $n = 3$, abbauen.

Kocht man beispielsweise das Dimethyl-(9-dimethylamino-2,4,6,8-nonatetraenyliden)ammonium-perchlorat (1), $n = 9$, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{ClO}_4$ ^[2], 30 min mit einem Überschuß von 8-proz. alkoholischer Dimethylamin-Lösung unter Rückfluß, so wechselt die Farbe der Lösung von tiefblau nach orangeviolett, und beim Abkühlen fällt nahezu reines Dimethyl-(7-dimethylamino-2,4,6-heptatrienyliden)ammonium-perchlorat (1), $n = 7$, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{ClO}_4$, in grünen Nadeln aus (Ausbeute 65 %).

Die Reaktion läßt sich als nucleophile Substitution an einer positiven Methingruppe unter Abspaltung von Enamin deuten. Bei Verwendung von stabilen Enaminen^[3] oder von 1,1-Bisdimethylamino-äthylen^[4] können in Umkehrung der Aminolyse langkettige Polymethine aufgebaut werden.

Eingegangen am 30. September 1966 [Z 342]

[1] S. Dähne u. D. Leupold, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 618 (1966).

[2] H. E. Nikolajewski, S. Dähne, B. Hirsch u. E.-A. Jauer, Chimia 20, 176 (1966).

[3] H. E. Nikolajewski, S. Dähne u. B. Hirsch, unveröffentlicht.

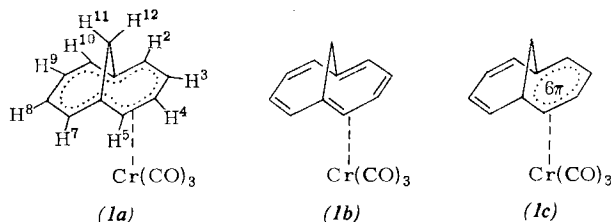
[4] Ch. Jutz u. E. Müller, Angew. Chem. 78, 747 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 724 (1966).

Zur Struktur des Tricarbonyl-1,6-methano-cyclodecapentaen-chroms

Von Dr. H. Günther und Dr. W. Grimme

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Die Bestimmung vicinaler Kopplungskonstanten zwischen Protonen an benachbarten C—C-Bindungen gestattet es in einzelnen Fällen, cyclisch konjugierte olefinische (lokalisierte) von aromatischen (delokalisierten) π -Elektronensystemen zu unterscheiden^[1,2]. Beim kürzlich synthetisierten Tricarbonyl-1,6-methanocyclodecapentaen-chrom (1)^[3] interessierte uns die Frage, ob der Ligand weiterhin ein delokalisiertes 10- π -Elektronensystem (1a) besitzt oder ob eine Struktur mit fixierten Doppelbindungen (1b) oder eine Kombination von delokalisiertem 6- π -Elektronensystem und isoliertem Dien (1c) vorliegt.



Chemische Verschiebungen [ppm] [a]

$\tau_2 = \tau_5$	$\tau_3 = \tau_4$	$\tau_7 = \tau_{10}$
3,799	5,671	3,232
$\tau_8 = \tau_9$	τ_{11}	τ_{12}
3,584	11,769	11,138

Kopplungskonstanten [Hz]

$J_{2,3} = J_{4,5}$	$J_{3,4}$	$J_{2,4} = J_{3,5}$	$J_{2,5}$	
7,05	7,31	0,37	1,18	
$J_{7,8} = J_{9,10}$	$J_{8,9}$	$J_{7,9} = J_{8,10}$	$J_{7,10}$	
8,16	9,22	0,24	1,56	
$J_{2,11} = J_{5,11}$	$J_{2,12} = J_{5,12}$	$J_{7,11} = J_{10,11}$	$J_{7,12} = J_{10,12}$	$J_{11,12}$
0,91	< 0,4	< 0,3	1,08	8,90

[a] Bezogen auf Tetramethylsilan (= 10,0 ppm) als inneren Standard; Spektren wurden in C_6D_6 bei 60 MHz mit einem Varian-A-60-A-Spektrometer aufgenommen.

Die Analyse des ^1H -NMR-Spektrums von (1) (vgl. Tabelle) bestätigt die unsymmetrische Anordnung der Metallocarbonylgruppe^[3]. Das Spektrum läßt sich als Überlagerung eines AA'XX'- und eines AA'BB'-Systems behandeln. Die Zuordnung der Resonanzfrequenzen stützt sich auf die Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen Methylen- und α -ständigen Ringprotonen (wobei $J_{\text{anti}} > J_{\text{syn}}$ gilt^[1,4]) sowie auf Doppelresonanz-Experimente^[5]. Der Befund $\tau_{11} > \tau_{12}$ ist nur mit der anti-Stellung von Tricarbonylchrom- und Methylengruppe vereinbar.

Die vicinalen Kopplungskonstanten der mit dem Metall koordinierten Molekülhälfte zeigen keine nennenswerte Alternation, wie man sie etwa beim Tricarbonyl-cycloheptatrien-molybdän beobachtet^[6]. Die mit der Komplexbildung verbundene Abnahme um ca. 2 Hz gegenüber den analogen Größen im freien 1,6-Methanocyclodecapentaen (2)^[1] entspricht den bei anderen Metallkomplexen gemachten Erfahrungen^[7]. Die vicinalen Kopplungskonstanten der nicht koordinierten Molekülhälfte, die ebenfalls nur wenig alternieren, sind den Werten für (2)^[1] ähnlich. Für (1b) und (1c) sollte dagegen $J_{7,8} > J_{8,9}$ sein, wie Untersuchungen an cycli-

schen 1,3-Dienen^[8] zeigen. Die für $J^{7,8}$ (und $J_{9,10}$)⁷ 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), $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}-\text{CN})(\text{CO})$. Die Röntgenanalyse ergab jetzt, daß in dieser Verbindung ein neuartiger π -Komplex mit einer $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung vorliegt.

Die trikline Elementarzelle (Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$) 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 müßten gestreckt sein und senkrecht auf der Verbindungslinie 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 $\text{Ni}-\text{N}-\text{C}-\text{NR}_2$ dürften mit der Verlagerung der Elektronendichte im π -System der $\text{N}\equiv\text{C}$ -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 Sessellachse angeordnet.

Die Konstanten der Elementarzelle betragen

a = 12,28 Å	$\alpha = 105,6^\circ$
b = 9,33 Å	$\beta = 109,5^\circ$
c = 12,31 Å	$\gamma = 82,4^\circ$

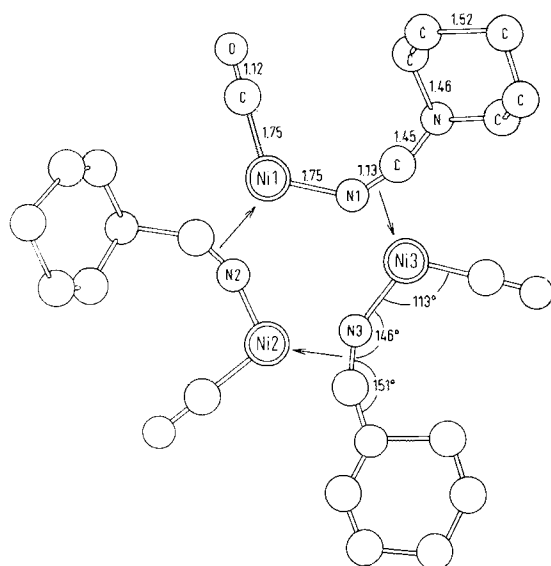
Aus dem Zellvolumen (1278 Å³) und dem Formelgewicht (196,9) für die monomere Einheit berechnet sich die Dichte $D(\text{ber.}) = 1,54 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, die gemessene Dichte ist $D(\text{gem.}) = 1,53 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

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 $B_0 \approx 6 \text{ Å}^2$). 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 Merrifieldschen 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 Basebeständigkeit 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.