

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).

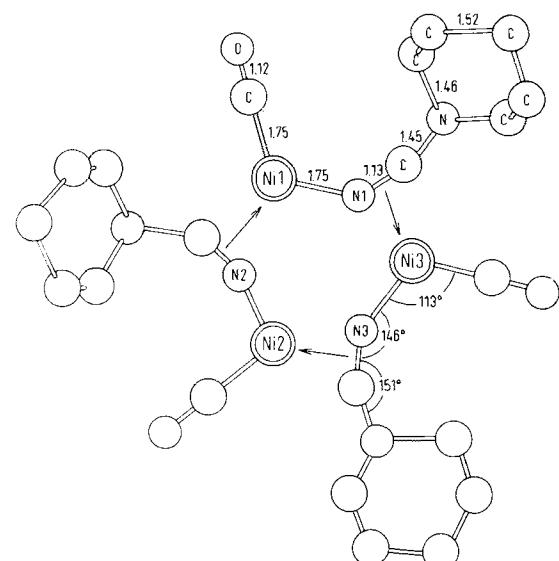
Kristallstruktur von Carbonyl-piperidin-N-carbonitril-nickel(0)

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.

Im letzten Schritt des Peptidketten-Aufbaus^[*] verwendeten wir daher eine *N*-(5,5-Dimethyl-3-oxocyclohex-1-en-1-yl)-aminoäure.

Wie die Elementaranalyse und die Daten in der Tabelle zeigen, kann man nach Hydrolyse der Harz-Peptid-Esterbindung, Filtrieren und Ansäuern durch direkte Kristallisation

Spektrum (Tabelle 1) fehlt jeder Hinweis auf eine V-F-Valenz- oder Deformationsschwingung. Zahl, Lage und Intensitäten der IR-Absorptionen lassen den Schluß zu, daß auch hier diskrete Ionen VO_2^+ (Symmetrie C_{2v}) und F^- vorliegen. Mit überschüssigem SbF_5 reagiert VO_2F bei 200°C quantitativ zu $\text{VO}_2^+\text{SbF}_6^-$. Im IR-Spektrum dieser Verbindung

Tabelle 1. IR-Spektren von VO_2Cl (C_8), VO_2^+F^- (C_{2v}) und $\text{VO}_2^+\text{SbF}_6^-$ (C_{2v} , O_h).

VO_2Cl				VO_2^+F^-			$\text{VO}_2^+\text{SbF}_6^-$			
Klasse	cm^{-1}	Int.	Zuordng.	Klasse	cm^{-1}	Int.	Klasse	cm^{-1}	Int.	Zuordng.
A''	997	sst [a]	vas VO_2	B ₁	1024	sst	B ₁	1028	st	vas VO_2^+
A'	857	m-st	vs VO_2	A ₁	875	m-st	A ₁	885	st	vs VO_2^+
A'	537	Sch	δVO_2	A ₁	558	st	A ₁	566	m-st	δVO_2^+
A'	503	sst	νVCl				F _{1u}	678	sst	vas SbF_6^-
A'	272	s-m	δVOCl				F _{1u}	283	m	$\delta \text{as SbF}_6^-$
A''	112	s	δVOCl							

[a] sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter

sehr reine *N*-(5,5-Dimethyl-3-oxocyclohex-1-en-1-yl)peptide^[**] gewinnen. Die Schutzgruppe kann durch Brom oder salpetrige Säure abgespalten werden^[3,4].

Peptide	F_p ($^\circ\text{C}$)	$[\alpha]_D$
Dim-Val-Ala-OH	246	-202
Dim-Val-Leu-Ala-OH	310-312	-228
Dim-Val-Val-Phe-Leu-Ala-OH	280-282	-154
Dim-Val-Gly-Val-Phe-Leu-Ala-OH	305-307	-142
Dim-Leu-Val-Ala-Phe-OH	296-297	-24,2

Eingegangen am 12. September 1966 [Z 335]

[*] Wir kondensierten *N*-(tert.-Butyloxycarbonyl)aminoäuren bei 20°C in Dimethylformamid mit Hilfe von Dicyclohexylcarbodiimid.

[**] Die gute sterische Reinheit wurde durch Gas-Flüssigkeits-Chromatographie nachgewiesen [5]. Dr. B. Halpern sei für seine Hilfe gedankt.

[1] Syntex Postdoctoral Fellow 1965-1966. — Gegenwärtige Anschrift: Squibb Institute for Medical Research, New Brunswick, N.J. (USA).

[2] R. B. Merrifield, Federat. Proc. 21, 412 (1962); J. Amer. chem. Soc. 85, 2149 (1963); 86, 304 (1964); R. B. Merrifield u. J. M. Stewart, Nature (London) 207, 522 (1965).

[3] B. Halpern u. L. B. James, Nature (London) 202, 592 (1964); B. Halpern, Austral. J. Chem. 19, 417 (1965).

[4] B. Halpern u. A. D. Cross, Chem. and Ind. 1965, 1183.

[5] B. Halpern u. J. W. Westley, Biochem. biophys. Res. Commun. 19, 361 (1965); Tetrahedron Letters 1966, 2283.

Zur Existenz der Kationen VO_2^+ , TiO_2^+ und ZrO_2^+

Von Priv.-Doz. Dr. K. Dehnicke und Dr. J. Weidlein

Laboratorium für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule Stuttgart

J. Selbin^[1] hat kürzlich die Existenz der Oxokationen VO_2^+ , TiO_2^+ und ZrO_2^+ bezweifelt. Es konnten jedoch Beweise für die Existenz dieser Ionen erbracht werden.

Die Baugruppe VO_2^+ liegt im VO_2Cl vor, das nach dem IR-Spektrum (300 bis 1500 cm^{-1}) aus diskreten VO_2Cl -Einheiten besteht (Symmetrie C_8)^[2]. Wir haben jetzt das IR-Spektrum des VO_2Cl auch zwischen 33 und 300 cm^{-1} aufgenommen. Es bestätigt die ursprünglich vorgeschlagene Struktur^[2]. Man erkennt (Tabelle 1), daß die nach den Auswahlregeln für die Punktgruppe C_8 zu erwartenden 6 Grundschatzungen beobachtet werden.

Durch Fluorierung von VO_2Cl mit F_2 bei Raumtemperatur erhielten wir mit nahezu 100 % Ausbeute VO_2F . Im IR-

treten neben den beiden charakteristischen Frequenzen des SbF_6^- -Anions der Klasse F_{1u} (Symmetrie O_h) die für C_{2v} -Symmetrie des Kations VO_2^+ zu erwartenden 3 Absorptionen auf, und zwar bei nahezu denselben Frequenzen wie im Spektrum des VO_2^+F^- (Tabelle 1). VO_2F und VO_2SbF_6 sind typisch salzartige Verbindungen, bis 350°C stabil, sehr hygrokopisch und in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich.

TiO_2^+ -Kationen kommen im Ti_2OF_6 vor^[3], das nach dem IR-Spektrum aus TiO_2^{2+} - und TiF_6^{2-} -Ionen besteht. Hierfür sind insgesamt 3 Absorptionen zu erwarten, eine des Kations in der Klasse Σ^+ , zwei der Klasse F_{1u} für das Anion. Tabelle 2 zeigt, daß diese Erwartung sowohl der Zahl wie der Frequenzlage der Absorptionsbanden nach erfüllt ist^[3]. Setzt man TiOCl_2 mit überschüssigem SbF_5 bei 150 bis 200°C (3 Std.) um, so entsteht mit nahezu 100 % Ausbeute Titanyl-hexafluoroantimonat, $\text{TiO}_2^+(\text{SbF}_6)_2^-$. Auch diese Verbindung zeigt die für TiO_2^+ charakteristische IR-Frequenz bei 965 cm^{-1} neben den beiden Absorptionen des komplexen Anions (Tabelle 2).

Tabelle 2. IR-Spektren von TiO_2^+ , TiF_6^{2-} und $\text{TiO}_2^+(\text{SbF}_6)_2^-$.

Klasse	$\text{TiO}_2^+\text{TiF}_6^{2-}$		$\text{TiO}_2^+(\text{SbF}_6)_2^-$		Zuordng.
	cm^{-1}	Int.	cm^{-1}	Int.	
Σ^+	964	st	965	st	νTiO_2^+
F_{1u}	541	st	675	st	vas MF_6
F_{1u}	333/311/291	m	285	m	$\delta \text{as MF}_6$

Schließlich läßt die Interpretation des IR-Spektrums von ZrOCl_2 ^[4] mit einer ZrO -Valenzschwingung bei 877 cm^{-1} nur den Schluß zu, daß hier ein erheblicher Doppelbindungscharakter vorliegt. Bei der Interpretation des restlichen Spektrums treten kaum Abweichungen vom vorgeschlagenen Modell $\infty \text{ZrO}_2^+(\text{ZrOCl}_4^{2-}) \infty$ auf. Die partielle Hydrolyse von ZrCl_4 in Acetonitril liefert ein ZrOCl_2 , dessen frequenzhöchste IR-Absorption bei 675 cm^{-1} liegt und das wahrscheinlich ein Strukturisomeres ist, in dem keine ZrO -Mehrfachbindungsanteile vorkommen^[5].

Eingegangen am 15. August 1966 [Z 340]

[1] J. Selbin, Angew. Chem. 78, 736 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 712 (1966).

[2] K. Dehnicke, Angew. Chem. 73, 535 (1961); Chem. Ber. 97, 3354 (1964).

[3] G. Lange u. K. Dehnicke, Naturwissenschaften 53, 38 (1966).

[4] K. Dehnicke u. K.-U. Meyer, Z. anorg. allg. Chem. 331, 121 (1964).

[5] A. Feltz, Z. anorg. allg. Chem. 335, 304 (1965).