

diamin Aufschluß über den Aufbau des  $\text{Na}_4\text{Sn}_9$  zu erhalten, blieben ohne Ergebnis, da keine Absorption auftritt.

Die beschriebenen Daten, insbesondere der relativ hohe Diamagnetismus, stimmen jedoch mit der Annahme eines  $(\text{Sn}_9^4)$ -Polyeders (trigonales Prisma mit seitlich aufgesetzten Pyramiden) überein. Diese Struktur wurde für die elektronisch gleichartige Baugruppe  $\text{Bi}^{5+}$  des  $\text{Bi}_2\text{Cl}_{28}$  gefunden<sup>[4]</sup> und für das  $\text{Na}_4\text{Sn}_9$  und  $\text{Na}_4\text{Pb}_9$  aus Analogiegründen vermutet<sup>[5]</sup>. Eine endgültige Lösung dieser Frage wird erst nach einer Röntgenstrukturuntersuchung möglich sein, die in Arbeit ist (Röntgendiffraktionsdaten der Elementarzelle: monoklin, Raumgruppe C 2/c, Z = 8 bei Annahme von  $(\text{Sn}_9^4)$ -Baugruppen in Verbindung mit der experimentell bestimmten Dichte von  $2.05 \pm 0.2 \text{ g/cm}^3$ , Gitterkonstanten:  $a = 20.17 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.64 \text{ \AA}$ ,  $c = 39.36 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.61^\circ$ )<sup>[6]</sup>.

Eingegangen am 24. August 1970 [Z 272]

## Fourier-Transform- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie biologisch aktiver Cysteinpeptide<sup>[\*\*]</sup>

Von Günther Jung, Eberhard Breitmaier, Wolfgang Voelter, Toni Keller und Christian Tänzer<sup>[\*]</sup>

Direkte Aussagen über das Kohlenstoffgerüst großer organischer Moleküle mit Hilfe der Kernresonanz scheiterten bisher an der mit 1.1 % sehr kleinen natürlichen Konzentration des  $^{13}\text{C}$ -Isotops. Die Fourier-Transformation akkumulierter Impulsinterferogramme löst dieses Problem, indem sie trotz geringer Kernkonzentration innerhalb kurzer Zeit auswertbare  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ergibt.

Die Ergebnisse unserer Fourier-Transform- $^{13}\text{C}$ -Messungen an Aminosäurederivaten<sup>[1]</sup> mit natürlichem  $^{13}\text{C}$ -Gehalt sowie früherer Messungen an  $^{13}\text{C}$ -angereicherten Aminosäuren<sup>[2]</sup> gegen Tetramethylsilan als externen Standard lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Die  $^{13}\text{C}$ -Carbonylsignale der Carboxy-, Ester-, Amid-, Hydrazid- und Peptidgruppen erscheinen zwischen  $-185$  und  $-170 \text{ ppm}$ . Acylschutzgruppen wie Benzyloxycarbonyl- und tert.-Butyloxycarbonyl- werden durch Signale zwischen  $-160$  und  $-150 \text{ ppm}$  charakterisiert.
- Die  $^{13}\text{C}_\alpha$ -Signale der Aminosäuren erscheinen zwischen  $-65$  und  $-40 \text{ ppm}$ . Sie hängen charakteristisch von der Seitenkette ab.
- Die  $^{13}\text{C}_\beta$ -Signale von Aminosäuren erscheinen zwischen  $-70$  und  $-15 \text{ ppm}$  und werden von Heterosubstituenten wie  $-\text{SH}$  und  $-\text{OH}$  stark beeinflußt.
- Die  $^{13}\text{C}$ -Signale aromatischer Ringe in der Seitenkette liegen zwischen  $-140$  und  $-120 \text{ ppm}$ .

Die  $^1\text{H}$ -rauschentkoppelten 22.63-MHz-Fourier-Transform- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des Glutathions und seiner oxidierten

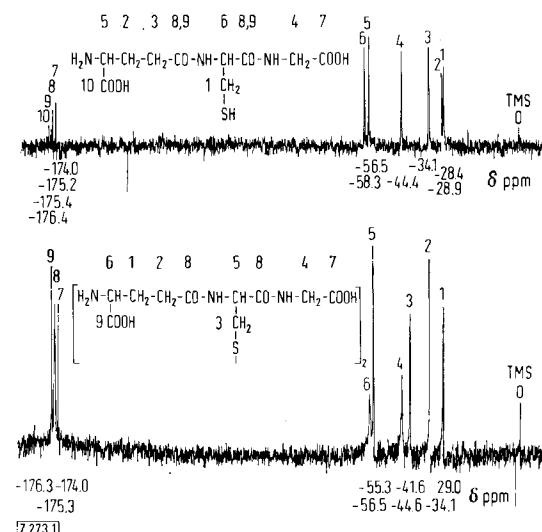


Abb. 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Glutathion (oben) und seiner oxidierten Form (unten).

Form (Abbildung 1) wurden gegen externes TMS an einem Bruker-HX-90-Multikernspektrometer bei  $25^\circ\text{C}$  in  $0.2 \text{ M}$  wäßrigen Lösungen aufgenommen. Bei einer Pulsbreite von  $40 \mu\text{s}$  wurden 4000 Durchgänge zu je  $0.4 \text{ s}$  akkumuliert, woraus sich eine Meßzeit von weniger als  $30 \text{ min}$  ergibt. Beide Beispiele (Abbildung 1) zeigen, wie zwanglos die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Spektren von Polypeptiden aus den  $^{13}\text{C}$ -Daten von Aminosäuren und deren Derivaten folgt.

So lassen sich die Carboxysignale der beiden Peptide durch Vergleich mit Glutaminsäure ( $-175.6 \text{ ppm}$ ) und Glycin ( $-173.5 \text{ ppm}$ ) zuordnen. Im Bereich der Carbonylresonanz liegen ferner die Signale der beiden Peptidgruppen, die im Glutathion aufgelöst sind ( $-175.2$  und  $-175.4 \text{ ppm}$ ), in der oxidierten Form dagegen zusammenfallen ( $-175.3 \text{ ppm}$ ). Ein weiterer Vergleich der Spektren des Glutathions und seiner oxidierten Form zeigt, daß die  $^{13}\text{C}$ -Signale der Methylengruppen der Glutaminsäure ( $\text{C}_\beta$ :  $-29.0$ ;  $\text{C}_\gamma$ :  $-34.1 \text{ ppm}$ ) und des Glycins ( $-44.6 \text{ ppm}$ ) in beiden Peptiden nahezu gleich sind.

Das wichtigste Ergebnis unserer Messungen sind die großen Unterschiede der chemischen  $^{13}\text{C}_\alpha$ - und  $^{13}\text{C}_\beta$ -Verschiebungen des Cysteins und Cystins im Glutathion bzw. seiner oxidierten Form: Das  $^{13}\text{C}$ -Signal des dem Schwefel benachbarten  $\text{C}_\beta$  verschiebt sich beim Übergang vom Glutathion ( $-\text{CH}_2-\text{SH}$ ) zur oxidierten Form ( $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-$ ) um  $13 \text{ ppm}$  nach tieferem Feld, das  $^{13}\text{C}$ -Signal des  $\text{C}_\alpha$  verschiebt sich um  $3 \text{ ppm}$  nach höherem Feld. Eine weitere Erhöhung der Oxidationsstufe hat eine noch größere Verschiebung zur Folge. So liegt das  $^{13}\text{C}$ -Signal des  $\text{C}_\beta$  in der Cystinsäure ( $-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ ) mit  $-52 \text{ ppm}$  um ca.  $24 \text{ ppm}$  bei tieferem Feld als das entsprechende Signal des Cysteins, während das  $^{13}\text{C}_\alpha$ -Signal der Cystinsäure um ca.  $5 \text{ ppm}$  bei höherem Feld liegt.

Diese Unterschiede erschließen eine neue Möglichkeit, die Struktur von Cysteinpeptiden ohne Substanzverlust aufzuklären. So könnten wir das  $^{13}\text{C}$ -Signal der  $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2$ -Gruppierung bei  $-41.6 \text{ ppm}$  auch in den Fourier-Transform- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Peptidhormone Oxytocin, Vasopressin und Insulin erkennen.

Eingegangen am 26. August 1970 [Z 273]

[\*] Dr. G. Jung, Dr. E. Breitmaier, Dr. W. Voelter<sup>[\*\*]</sup>  
Chemisches Institut der Universität  
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33  
T. Keller, Dr. Ch. Tänzer  
Bruker Physik AG  
7501 Karlsruhe-Förchheim, Silberstreifen

[\*\*] 2. Mitteilung über Fourier-Transform- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie. — 1. Mitteilung: W. Voelter, E. Breitmaier, G. Jung, T. Keller u. D. Häß, Angew. Chem. 82, 812 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, Nr. 10 (1970).

[\*\*\*] W. Voelter dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Habilitationsstipendium.

[1] E. Breitmaier, W. Voelter u. G. Jung, unveröffentlicht.

[2] W. Horsley, H. Sternlicht u. I. S. Cohen, J. Amer. chem. Soc. 92, 680 (1970).

## Röntgenstrukturanalyse von 1,2,3,4-Tetrathiadekalin<sup>[\*\*] [\*\*\*]</sup>

Von Franz Fehér, Aloys Klaeren und Karl-Heinz Linke<sup>[\*]</sup>

Das durch Umsetzung von Cyclohexandithiol und Dischwefelchlorid nach dem Verdünnungsprinzip synthetisierte 1,2,3,4-Tetrathiadekalin<sup>[1]</sup> kristallisiert im triklinen Kristallsystem mit den Gitterkonstanten  $a = 9.287 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.606 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.309 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 107.7^\circ$ ,  $\beta = 102.4^\circ$  und  $\gamma = 98.6^\circ$ . Die pyknometrisch bestimmte Dichte beträgt  $1.55 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  entsprechend einer Zellbesetzung von zwei Molekülen ( $\text{d}_{\text{ber.}}: 1.528 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). Aus der Statistik der Intensitätsverteilung<sup>[2]</sup> und dem äußeren Habitus der Kristalle leitet sich die Raumgruppe  $\bar{P}1$  ab.

Zur dreidimensionalen Röntgenstrukturanalyse wurden die Intensitäten von 962 unabhängigen Reflexen aus Präzes-

sions-Aufnahmen bestimmt. Für 43 Reflexe der  $hk0$ -Projektion und für 30 Reflexe der  $h0l$ -Projektion konnten die Vorzeichen mit Hilfe der Harker-Kasper-Ungleichungen festgelegt und danach über eine Reihe von sukzessiven Fourierprojektionen die Ausgangsparameter für eine dreidimensionale Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate gewonnen werden, wobei die Schwefelatome anisotrop und die Kohlenstoffatome isotrop behandelt wurden. Die Wasserstoffatome blieben unberücksichtigt. Unter diesen Bedingungen konvergierte der R-Wert bei 0.129. Im letzten Cyclus der Verfeinerung war die Veränderung aller Atoparameter kleiner als die Hälfte der entsprechenden Standardabweichung. In Abbildung 1 sind die gefundenen Bindungslängen und Bindungswinkel des 1,2,3,4-Tetrathiadekalin eingetragen.

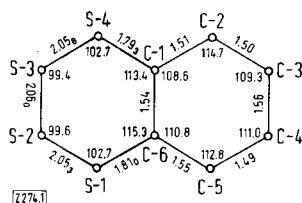


Abb. 1. Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) und Bindungswinkel ( $^\circ$ ) im 1,2,3,4-Tetrathiadekalin. Standardabweichung der Bindungslängen und Bindungswinkel:  $\sigma_{\text{S-S}}: 0.008 \text{ \AA}$ ;  $\sigma_{\text{S-C}}: 0.020 \text{ bis } 0.023 \text{ \AA}$ ;  $\sigma_{\text{C-C}}: 0.025 \text{ bis } 0.033 \text{ \AA}$ ;  $\sigma_{\text{S-S-S}}: 0.3^\circ$ ;  $\sigma_{\text{S-S-C}}, \sigma_{\text{S-C-C}}, \sigma_{\text{C-C-C}}: 0.7 \text{ bis } 1.8^\circ$ . [Z 274]

1,2,3,4-Tetrathiadekalin liegt in einer Sessel-Sessel-Konformation vor. Die Stellung der an C-1 und C-6 gebundenen Schwefelatome ist transäquatorial bezüglich des Cyclohexanrings. Die intermolekularen Abstände der Schwefel-Kohlenstoff-Gerüste sind alle größer als  $3.8 \text{ \AA}$ , so daß wesentliche Einflüsse der Kristallpackung auf die Molekulkonformation auszuschließen sind.

Die Abweichungen von der zweizähligen Symmetriearchse der Moleköl sind nicht signifikant. Alle Bindungslängen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den in der Literatur angegebenen Werten für die entsprechenden Einfachbindungen überein. Die relativ kleinen Bindungswinkel der Schwefelatome besonders an S-2 und S-3 sind durch den Einbau der beiden Kohlenstoffatome C-1 und C-6 im Schwefelring zu erklären. Auffallend sind die Diederwinkel (C-6)-(S-1)-(S-2)-(S-3) =  $66.1^\circ$ , (S-1)-(S-2)-(S-3)-(S-4) =  $69.1^\circ$  und (S-2)-(S-3)-(S-4)-(C-1) =  $68.3^\circ$ , die signifikant kleiner sind als die entsprechenden Winkel im  $\text{S}_6$ -Schwefel. Überträgt man die Betrachtungen von Pauling<sup>[3]</sup>, der die Differenz der Bindungsenthalpien der Schwefel-Schwefel-Bindung im Cyclohexa- und Cyclooctaschwefel in erster Näherung auf die unterschiedlichen Diederwinkel zurückführte, auf den vier Schwefelatome enthaltenden Sechsring im 1,2,3,4-Tetrathiadekalin, so kann bei einem mittleren Diederwinkel von  $68^\circ$  eine gegenüber dem Cyclooctaschwefel um  $1.9 \text{ kcal/mol}$  größere Bindungsenthalpie pro S-S-Bindung berechnet werden.

Eingegangen am 3. September 1970 [Z 274]

[\*] Prof. Dr. F. Fehér, Dr. A. Klaeren und Prof. Dr. K.-H. Linke  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
5 Köln 1, Zülpicher Straße 47

[\*\*] Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie finanziell unterstützt.

[\*\*\*] Beiträge zur Chemie des Schwefels, 102. Mitteilung. — 101. Mitteilung: F. Lemmer, F. Fehér, A. Gieren, S. Hecht-fischer u. W. Hoppe, Angew. Chem. 82, 319 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 313 (1970).

[1] F. Fehér u. B. Degen, Angew. Chem. 79, 689 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 703 (1967).

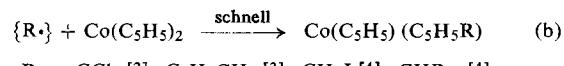
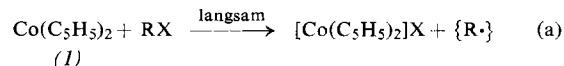
[2] E. R. Howells, D. C. Phillips u. D. Rogers, Acta crystallogr. 3, 210 (1950).

[3] L. Pauling: Die Natur der chemischen Bindung. Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 131.

## Radikaladditionen an Dicyclopentadienyl-kobalt<sup>[1][2][3]</sup>

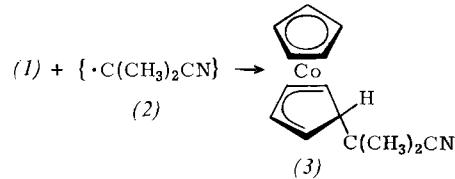
Von Gerhard E. Herberich und Johann Schwarzer<sup>[\*]</sup>

Für die Reaktion von Dicyclopentadienylkobalt (1) mit organischen Halogeniden<sup>[2-4]</sup> ist ein Zweistufen-Radikalmechanismus vorgeschlagen worden<sup>[3]</sup>, bei dem (1) zugleich als Einelektronen-Donor [Gl. (a)] und als Radikalfänger [Gl. (b)] fungiert:



$\text{R} = \text{CCl}_3$  [2],  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  [3],  $\text{CH}_2\text{J}$  [4],  $\text{CHBr}_2$  [4] u. a.  
 $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$

Wir haben die Addition eines Radikals an (1) direkt nachweisen können. Bei der thermischen Zersetzung eines Überschusses von Azoisobutyronitril (AIBN) in siedendem Toluol in Gegenwart von (1) bildet sich praktisch quantitativ Cyclopentadienyl[5-*exo*-(1-cyan-1-methyläthyl)-cyclopentadienyl]kobalt (3). Es sind rote, luftbeständige Prismen,  $\text{Fp} = 93\text{--}94^\circ\text{C}$ ;  $\nu_{\text{CN}} = 2230 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$ :  $\tau = 5.02$  ( $\text{H}_{(2)}$ ,  $\text{H}_{(3)}$ ; „Triplet“),  $\tau = 5.54$  ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ; Singulett),  $\tau = 7.32$  ( $\text{H}_{(\text{endo})}$ ; Triplet),  $\tau = 7.46$  ( $\text{H}_{(1)}$ ,  $\text{H}_{(4)}$ ; „Quartett“),  $\tau = 9.39$  (2  $\text{CH}_3$ ; Singulett); vgl. [2, 4]. Wie die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von (3) zeigen, erfolgt die Addition stereospezifisch.



Die mechanistische Alternative einer primären Einelektronen-Übertragung von (1) auf (2) mit anschließender nucleophiler Addition von  $[\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}]^-$  an  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$  kann ausgeschlossen werden, da (3) auch in *n*-Butanol bei  $100^\circ\text{C}$  in sehr guten Ausbeuten erhalten wird.

Bei der Thermolyse von AIBN in Styrol werden nur 50% der gebildeten Radikale (2) in die Polymerketten eingebaut<sup>[5]</sup>; der hohe Dimerisierungsanteil wird einem Käfig-Effekt zugeschrieben. Zersetzt man dagegen AIBN in Gegenwart eines geringen Überschusses von (1) in verdünnter benzolischer Lösung, so erhält man über 80% des Additionsproduktes (3). Diese Befunde stützen den angeführten Mechanismus und machen wahrscheinlich, daß (1) nach Gl. (b) eine Vielfalt von C-Radikalen addieren kann.

[\*] Doz. Dr. G. E. Herberich und Dipl.-Chem. J. Schwarzer  
Anorganisch-chemisches Laboratorium  
Technische Universität  
8 München 2, Arcisstraße 21

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft gefördert.

[1] Untersuchungen zur Reaktivität organometallischer Komplexe, VII. Mitteilung. — VI. Mitteilung: G. E. Herberich u. R. Michelbrink, Chem. Ber., im Druck.

[2] M. L. H. Green, L. Pratt u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1959, 3753.

[3] G. E. Herberich u. E. Bauer, J. organometallic Chem. 16, 301 (1969).

[4] G. E. Herberich, E. Bauer u. J. Schwarzer, J. organometallic Chem. 17, 445 (1969).

[5] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Makromolekulare Chemie 58, 188 (1962).

[6] Berechnet nach Angaben in G. Henrici-Olivé u. S. Olivé: Polymerisation. Verlag Chemie, Weinheim 1969.