

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	Fp ($^\circ\text{C}$)	$[\alpha]_D$
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 -Mehrachbindungsanteile 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).