

Im letzten Schritt des Peptidketten-Aufbaus<sup>[\*]</sup> verwendeten wir daher eine *N*-(5,5-Dimethyl-3-oxocyclohex-1-en-1-yl)-aminosäure.

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  $\text{VO}_2^+$  (Symmetrie  $\text{C}_{2v}$ ) und  $\text{F}^-$  vorliegen. Mit überschüssigem  $\text{SbF}_5$  reagiert  $\text{VO}_2\text{F}$  bei 200 °C quantitativ zu  $\text{VO}_2^+\text{SbF}_6^-$ . Im IR-Spektrum dieser Verbindung

Tabelle 1. IR-Spektren von  $\text{VO}_2\text{Cl}$  ( $\text{C}_s$ ),  $\text{VO}_2^+\text{F}^-$  ( $\text{C}_{2v}$ ) und  $\text{VO}_2^+\text{SbF}_6^-$  ( $\text{C}_{2v}$ ,  $\text{O}_h$ ).

$\text{VO}_2\text{Cl}$				$\text{VO}_2^+\text{F}^-$			$\text{VO}_2^+\text{SbF}_6^-$			
Klasse	$\text{cm}^{-1}$	Int.	Zuordng.	Klasse	$\text{cm}^{-1}$	Int.	Klasse	$\text{cm}^{-1}$	Int.	Zuordng.
A''	997	sst [a]	$\nu_{\text{as}} \text{VO}_2$	B <sub>1</sub>	1024	sst	B <sub>1</sub>	1028	st	$\nu_{\text{as}} \text{VO}_2^+$
A'	857	m–st	$\nu_{\text{s}} \text{VO}_2$	A <sub>1</sub>	875	m–st	A <sub>1</sub>	885	st	$\nu_{\text{s}} \text{VO}_2^+$
A'	537	Sch	$\delta \text{VO}_2$	A <sub>1</sub>	558	st	A <sub>1</sub>	566	m–st	$\delta \text{VO}_2^+$
A'	503	sst	$\nu \text{VCl}$							
A'	272	s–m	$\delta \text{VOCl}$				F <sub>1u</sub>	678	sst	$\nu_{\text{as}} \text{SbF}_6^-$
A''	112	s	$\delta \text{VOCl}$				F <sub>1u</sub>	283	m	$\delta_{\text{as}} \text{SbF}_6^-$

[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<sup>[\*\*]</sup> gewinnen. Die Schutzgruppe kann durch Brom oder salpetrige Säure abgespalten werden<sup>[3,4]</sup>.

Peptide	Fp (°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)amino-säuren 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. biophysic. Res. Commun.* 19, 361 (1965); *Tetrahedron Letters* 1966, 2283.

## Zur Existenz der Kationen $\text{VO}_2^+$ , $\text{TiO}_2^+$ und $\text{ZrO}_2^+$

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

Laboratorium für Anorganische Chemie  
der Technischen Hochschule Stuttgart

J. Selbin<sup>[1]</sup> hat kürzlich die Existenz der Oxokationen  $\text{VO}_2^+$ ,  $\text{TiO}_2^+$  und  $\text{ZrO}_2^+$  bezweifelt. Es konnten jedoch Beweise für die Existenz dieser Ionen erbracht werden.

Die Baugruppe  $\text{VO}_2^+$  liegt im  $\text{VO}_2\text{Cl}$  vor, das nach dem IR-Spektrum (300 bis 1500  $\text{cm}^{-1}$ ) aus diskreten  $\text{VO}_2\text{Cl}$ -Einheiten besteht (Symmetrie  $\text{C}_s$ )<sup>[2]</sup>. Wir haben jetzt das IR-Spektrum des  $\text{VO}_2\text{Cl}$  auch zwischen 33 und 300  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen. Es bestätigt die ursprünglich vorgeschlagene Struktur<sup>[2]</sup>. Man erkennt (Tabelle 1), daß die nach den Auswahlregeln für die Punktgruppe  $\text{C}_s$  zu erwartenden 6 Grundschnwingungen beobachtet werden.

Durch Fluorierung von  $\text{VO}_2\text{Cl}$  mit  $\text{F}_2$  bei Raumtemperatur erhielten wir mit nahezu 100 % Ausbeute  $\text{VO}_2\text{F}$ . Im IR-

treten neben den beiden charakteristischen Frequenzen des  $\text{SbF}_6^-$ -Anions der Klasse  $\text{F}_{1u}$  (Symmetrie  $\text{O}_h$ ) die für  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie des Kations  $\text{VO}_2^+$  zu erwartenden 3 Absorptionen auf, und zwar bei nahezu denselben Frequenzen wie im Spektrum des  $\text{VO}_2^+\text{F}^-$  (Tabelle 1).  $\text{VO}_2\text{F}$  und  $\text{VO}_2\text{SbF}_6$  sind typisch salzartige Verbindungen, bis 350 °C stabil, sehr hygroskopisch und in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich.

$\text{TiO}_2^+$ -Kationen kommen im  $\text{Ti}_2\text{OF}_6$  vor<sup>[3]</sup>, das nach dem IR-Spektrum aus  $\text{TiO}_2^+$ - und  $\text{TiF}_6^{2-}$ -Ionen besteht. Hierfür sind insgesamt 3 Absorptionen zu erwarten, eine des Kations in der Klasse  $\Sigma^+$ , zwei der Klasse  $\text{F}_{1u}$  für das Anion. Tabelle 2 zeigt, daß diese Erwartung sowohl der Zahl wie der Frequenzlage der Absorptionsbanden nach erfüllt ist<sup>[3]</sup>. Setzt man  $\text{TiOCl}_2$  mit überschüssigem  $\text{SbF}_5$  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  $\text{TiO}_2^+$  charakteristische IR-Frequenz bei 965  $\text{cm}^{-1}$  neben den beiden Absorptionen des komplexen Anions (Tabelle 2).

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

Klasse	$\text{TiO}_2^+\text{TiF}_6^{2-}$		$\text{TiO}_2^+(\text{SbF}_6)_2^-$		Zuordng.
	$\text{cm}^{-1}$	Int.	$\text{cm}^{-1}$	Int.	
$\Sigma^+$	964	st	965	st	$\nu \text{TiO}_2^+$
$\text{F}_{1u}$	541	st	675	st	$\nu_{\text{as}} \text{MF}_6$
$\text{F}_{1u}$	333/311/291	m	285	m	$\delta_{\text{as}} \text{MF}_6$

Schließlich läßt die Interpretation des IR-Spektrums von  $\text{ZrOCl}_2$ <sup>[4]</sup> mit einer  $\text{ZrO}$ -Valenzschwingung bei 877  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{ZrCl}_4$  in Acetonitril liefert ein  $\text{ZrOCl}_2$ , dessen frequenzhöchste IR-Absorption bei 675  $\text{cm}^{-1}$  liegt und das wahrscheinlich ein Strukturisomeres ist, in dem keine  $\text{ZrO}$ -Mehrfachbindungsanteile vorkommen<sup>[5]</sup>.

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).