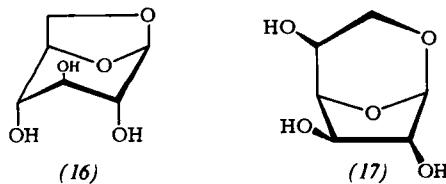


sterischen Wechselwirkungen im Anhydrid. Im Glucosederivat (16) stehen beispielsweise alle Hydroxygruppen axial, und die Wechselwirkungen sind dementsprechend stark<sup>[15]</sup>. Da die 1,6-Anhydropyranosen die 1C-Konformation des β-Anomeren haben, ist der Unterschied zwischen der freien Energie dieser Form und der des Zuckers im Gleichgewicht ein ungefähres Maß für die relative Stabilität dieser Anhydride. Berechnungen unter Verwendung der Werte aus Tabelle 1 erlauben die näherungsweise Vorhersage des Anteils der 1,6-Anhydropyranosen im Gleichgewicht<sup>[64]</sup>.



Eine andere Art von im Gleichgewicht auftretenden glykosidischen Anhydriden sind die 1,6-Anhydrofuranosen, z.B. 1,6-Anhydro-β-D-glucofuranose (17). Dieses Anhydrid hat zwar das gleiche Ringsystem (Dioxabicyclo[3.2.1]octan) wie die 1,6-Anhydro-pyranosen, aber im fünfgliedrigen (Furanose-)Ring von

(17) befinden sich mehr Substituenten als in dem von (16), und daher sind die Wechselwirkungen zwischen ekliptischen Gruppen ausgeprägter. Im Gleichgewicht ist deshalb die Konzentration dieser Anhydride viel geringer als die der 1,6-Anhydropyranosen, und in vielen Fällen sind die Anhydride noch nicht nachgewiesen worden. Nur im Gleichgewicht der D-Talose findet man ungefähr gleiche Konzentrationen (jeweils 2,5%) beider Anhydride<sup>[64]</sup>.

Es gibt Anzeichen für die Existenz von 1,4-Anhydropyranosen (= 1,5-Anhydrofuranosen) in den Gleichgewichtsmischungen einiger Zucker<sup>[65]</sup>. Bei Aldoheptosen findet man neben den bereits erwähnten Verbindungen auch 1,7-Anhydropyranosen und 1,7-Anhydrofuranosen.

In saurer Lösung bilden sich neben inneren Glykosiden auch Glykosidbindungen zwischen Zuckermolekülen, so daß Di- und Oligosaccharide entstehen. In verdünnten Lösungen darf diese „Reversion“ vernachlässigt werden, in konzentrierten Lösungen kann sie aber beträchtlich sein. In solchen Fällen ist die Gleichgewichtszusammensetzung außerordentlich kompliziert.

Eingegangen am 16. März 1968 [A 684]  
Übersetzt von Dr. H. Hopf, Karlsruhe

[64] S. J. Angyal u. K. Dawes, Austral. J. Chem. 21, 2747 (1968).

[65] N. K. Richtmyer, Arch. Biochem. Biophysics 78, 376 (1958).

## ZUSCHRIFTEN

### Tetrakis(cyclopentadienyl)protactinium(IV)

Von F. Baumgärtner, E. O. Fischer, B. Kanellakopulos und P. Laubereau<sup>[\*]</sup>

Tetrakis(cyclopentadienyl)protactinium(IV) (1) ist die erste metallorganische Verbindung und der erste reine Aromatenkomplex des Protactiniums. Überraschend ist die Vierwertigkeit des Zentralatoms in diesem Komplex. 110 mg Pa<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurden mit einem Cl<sub>2</sub>/CCl<sub>4</sub>/Ar-Gemisch 3 Std. bei 600 °C chloriert. Das sublimierte gelbweiße Chlorierungsprodukt setzte sich unmittelbar mit einer Schmelze von 2,6 g Be(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> bei 65 °C um. Aus dem dunkelgrünen Reaktionsgemisch wurde nach 45 Std. Reaktionsdauer der Be(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Überschuß durch Vakuumsublimation (80 °C/10<sup>-3</sup> Torr) entfernt. Durch 110-std. Extraktion des Rückstandes mit Benzol unter Luftausschluß erhielten wir schließlich chloridfreies (1) in Form orangefarbener Kristalle (Ausbeute, bezogen auf Pa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 54%).

Eine massenspektrometrische Analyse (Varian-MAT-CH-5; Elektronenenergie: 70 eV; Probentemperatur: ≈ 20 °C) bestätigte durch die Molekülion-Spitze bei m/e = 491 und durch ein Fragmentierungsmuster analog zum entsprechenden Th(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>[1]</sup> das Vorliegen von Pa(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>.

In Benzol löst sich die Verbindung (1) mäßig (ca. 1,1 mg/ml) mit schwach gelber Farbe. Im Gegensatz zu Th(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> ist sie nicht sublimierbar, sondern zersetzt sich oberhalb 210 bis 230 °C wie U(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>[2]</sup> und Np(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>[3]</sup>.

Das IR-Spektrum (KBr-Preßling) von (1) zeigt das Vorhandensein von ausschließlich symmetrischen Fünfringen durch

charakteristische Banden bei 784 und 811 ( $\gamma_{\text{CH}}$ ), 1008 ( $\delta_{\text{CH}}$ ), 1445 ( $\omega_{\text{CC}}$ ) und 3078 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{CH}}$ ) an. Aus den Intensitäten und Lagen der Banden lässt sich ableiten, daß (1) einen zu den übrigen Tetrakis(cyclopentadienyl)-Komplexen der 5f-Elemente analogen Molekülbau hat.

Eingegangen am 28. November 1968 [Z 926]

[1] E. O. Fischer u. A. Treiber, Z. Naturforsch. 17b, 276 (1962); E. O. Fischer u. K. Deckermann, unveröffentlicht; K. Deckermann, Diplomarbeit, TH München 1968.

[2] E. O. Fischer u. Y. Hristidu, Z. Naturforsch. 17b, 275 (1962).

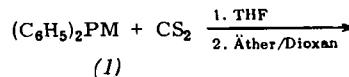
[3] F. Baumgärtner, E. O. Fischer, B. Kanellakopulos u. P. Laubereau, Angew. Chem. 80, 661 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 634 (1968).

### Alkalimetall-diphenylphosphinodithioformate und -diphenylthiophosphinodithioformate

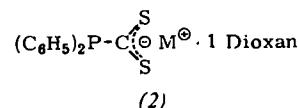
Von R. Kramolowsky<sup>[\*]</sup>

Metall-dithiocarbamate werden seit langem eingehend untersucht und analytisch sowie industriell angewendet. Dagegen sind von den ihnen verwandten Phosphinodithioformaten bisher nur ein Triphenylzinn-<sup>[1]</sup> und ein Phenylzink-Derivat<sup>[2]</sup> der Diphenylphosphinodithioameisensäure kurz beschrieben worden<sup>[3]</sup>.

Alkalimetall-diphenylphosphinodithioformate können durch Umsetzung der Alkalimetall-diphenylphosphide (1) mit CS<sub>2</sub>



(M = Li, Na, K)



[\*] Prof. Dr. F. Baumgärtner und Dr. B. Kanellakopulos  
Kernforschungszentrum Karlsruhe und  
Lehrstuhl für Radiochemie der Universität Heidelberg  
75 Karlsruhe, Postfach 3640

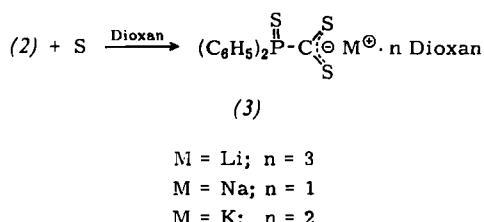
Prof. Dr. E. O. Fischer und Dr. P. Laubereau  
Anorganisch-Chemisches Laboratorium  
der Technischen Hochschule  
8 München 2, Arcisstraße 21

in Tetrahydrofuran (THF) bei etwa  $-50^{\circ}\text{C}$  unter Stickstoff dargestellt und als Dioxan-Addukte (2) mit 70–90% Ausbeute isoliert werden.

Die hellorangegegelben Verbindungen (2) geben mit polaren Lösungsmitteln wie Aceton, THF und Alkohol stabile hellrote Lösungen, während wäßrige Lösungen sich nach kurzer Zeit zersetzen. In Aceton zeigen sie ihrem ionischen Charakter entsprechend ausgeprägte Leitfähigkeit ( $M = K$ : Äquivalentleitfähigkeit bei  $25^\circ C$ :  $\Lambda_c = 90,5 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ;  $v = 569,0 \text{ l mol}^{-1}$ ).

Durch doppelte Umsetzung von (2) mit wasserfreiem  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  in flüssigem Ammoniak entsteht das in siedendem  $\text{NH}_3$  leichtlösliche, bei  $-70^\circ\text{C}$  in hellroten, glänzenden Blättchen auskristallisierende Barium-bis(diphenylphosphinodithioformiat), das sich in seinen Löslichkeitseigenschaften den Alkalimetallsalzen (2) weitgehend anschließt und wie diese leicht hydrolysiert wird.

In Dioxan-Lösung lagern die Alkalimetall-diphenylphosphinodithioformate schon bei Raumtemperatur Schwefel an unter Bildung der bisher unbekannten Alkalimetall-diphenylthiophosphinodithioformate, die als hellbraune Dioxan-Addukte (3) in praktisch quantitativer Ausbeute auskristallisieren.



Der ionische Aufbau der Verbindungen (3) wird durch ihre Löslichkeit in polaren organischen Solventien sowie die beträchtliche Leitfähigkeit in Aceton bestätigt ( $M = K$ : Äquivalenteleitfähigkeit bei  $25^\circ C$ :  $\Lambda_e = 124,5 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ;  $v = 551,0 \text{ l mol}^{-1}$ ).

In den IR-Spektren (Aceton-Lösungen) von (2) kann eine breite, sehr intensive Bande bei  $1009-1011\text{ cm}^{-1}$  der  $\nu_{as}\text{SCS}$ -Schwingung zugeordnet werden; im Falle (3) erscheint  $\nu_{as}\text{SCS}$  kurzwellig verschoben bei  $1046$  (sst),  $\nu\text{P=S}$  erwartungsgemäß bei  $645\text{ cm}^{-1}$  (sst).

Versetzt man wäßrige Lösungen von Nickel(II)-Salzen mit alkoholischen Lösungen von (2), so fällt quantitativ ockerfarbenes Nickel(II)-bis(diphenylphosphinodithioformiat) (4) aus, das sich mit roter Farbe in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton und Benzol löst. (4) liegt nach dem Ergebnis der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung in 1,2-Dibromäthan monomer vor und zeigt in Aceton keine elektrische Leitfähigkeit. Die Verbindung ist diamagnetisch, woraus auf einen quadratisch-ebenen Chelatkomplex mit „low spin“-Konfiguration des Nickel(II)-Ions geschlossen werden kann.

### **Arbeitsvorschrift:**

Sämtliche Operationen werden unter Reinstickstoff durchgeführt. Die Lösungen von (1) in THF erhält man

- a) für M = Na, K: durch Erhitzen von 10 ml  $\approx$  10,6 g (57 mmol) Diphenylphosphin und 1,5 g Natrium bzw. 3 g Kalium in 75 ml THF unter Rückfluß,  
 b) für M = Li: durch Lösen von 16,0 g (57 mmol) Lithium-diphenylphosphid-Dioxan<sup>[5]</sup> in 75 ml THF.

Jede dieser Lösungen tropft man bei  $-50^{\circ}\text{C}$  unter Rühren während 1 Std. zu 3,5 ml (4,4 g  $\approx$  57 mmol)  $\text{CS}_2$  in 100 ml THF. Das THF wird im Hochvakuum weitgehend abgezogen, der ölige Rückstand in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit 10 ml Dioxan versetzt. Bei  $0^{\circ}\text{C}$  kristallisiert

langsam die Dioxan-Addukte (2) aus, die durch Lösen in Dioxan und Fällen mit Äther gereinigt werden (Ausbeute 70–90%).

Eingegangen am 29. März, ergänzt am 20. Dezember 1968 [Z 928a]

- [1] H. Schumann, P. Jutzi u. Max Schmidt, Angew. Chem. 77, 812 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 787 (1965); H. Schumann u. P. Jutzi, Chem. Ber. 101, 24 (1968).

[2] J. G. Noltes, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 84, 782 (1965).

[3] Bei der Reaktion von  $(C_6H_5)_2PH$  mit  $CS_2$  bildet sich nicht das von C. Dörken [Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 1505 (1888)] formulierte  $[(C_6H_5)_2PH_2]^+[(C_6H_5)_2PCSS]^-$ , sondern ein Gemisch, aus dem bisher die Verbindungen  $(C_6H_5)_2PCH_2P(S)(C_6H_5)_2$  und  $(C_6H_5)_2P(S)CH_2P(S)(C_6H_5)_2$  [4] isoliert wurden; R. Kramolowsky noch unveröffentlicht.

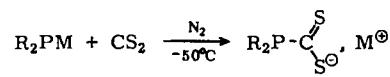
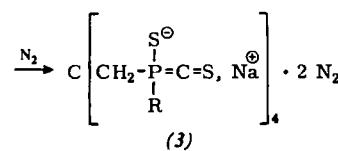
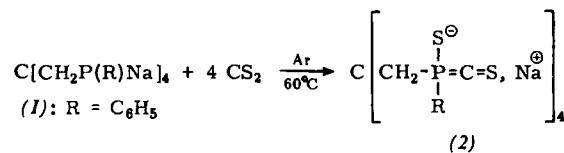
[4] K. Issleib u. L. Baldauf, Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 99, 329 (1960).

[5] K. Issleib u. A. Tzsachach, Chem. Ber. 92, 1118 (1959).

## **Ein salzartiger organischer Komplex mit molekularem Stickstoff<sup>[1]</sup>**

Von *J. Ellermann, F. Poersch, R. Kunstmann und  
R. Kramolowsky* [\*]

Tetrakis[(natrium - phenylphosphino)methyl]methan [2] (1) setzt sich mit  $\text{CS}_2$  im Molverhältnis 1:4 in Tetrahydrofuran-(THF) unter Argon bei  $60^\circ\text{C}$  zum ockerfarbigen, in polaren Solventien löslichen Tetrannatrium-neopentantetrayl-tetra(phenylthiocarbonylphosphoranthiolat) (2) um. Dieses absorbiert begierig molekularen Stickstoff und bildet innerhalb 24 Std. quantitativ den gelbbraunen Komplex (3) im stöchiometrischen Verhältnis (2):  $\text{N}_2 = 1:2$ . (3) ist schneller (2 Std.) auch direkt durch analoge Reaktion von (1) mit  $\text{CS}_2$  unter Stickstoff zugänglich. Bemerkenswert erscheint, daß die bei  $-50^\circ\text{C}$  aus Alkalimetall-diphenylphosphiden (4) und  $\text{CS}_2$  entstehenden Alkalimetall-diphenylphosphinodithioformate [3] (5) nicht mit  $\text{N}_2$  reagieren [3].



Daß die Umsetzungen von (1) und (4) mit  $\text{CS}_2$  zu verschiedenartigen Produkten führen, dürfte primär in der unterschiedlichen Reaktionstemperatur begründet sein. Die Absorption von nur zwei mol  $\text{N}_2$  pro mol (2) deutet darauf hin, daß (2) wie zahlreiche andere Verbindungen mit Neopentan-gerüst<sup>[4-6]</sup> als zweimal zweizähniger Reaktionspartner und Chelatbildner wirkt und  $\text{N}_2$  in einem spirocyclischen 1:2-Komplex (3) bindet.

Wir vermuten, daß im ersten Reaktionsschritt  $\text{CS}_2$  sich in die polaren P–Na-Bindungen von (1) einschiebt. Durch Elektronenumgruppierung (1a) und Umlagerung (1b,c) könnte (1a) in (2a) übergehen. Die Möglichkeit zur Mesomeriestabilisierung in einer Carbonium- (2a), Carben- (2b), Thiocarbonyl- (2c) und Carbanion-Struktur (2d) erklärt zum einen, daß

[\*] Dr. R. Kramolowsky

Dr. R. Kramolowsky  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
2 Hamburg 13, Papendamm 6