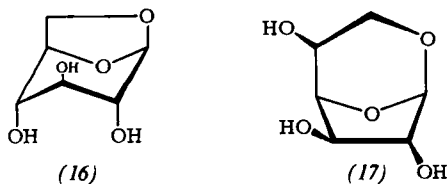


sterischen Wechselwirkungen im Anhydrid. Im Glucosederivat (16) stehen beispielsweise alle Hydroxygruppen axial, und die Wechselwirkungen sind dementsprechend stark [15]. Da die 1,6-Anhydropyranosen die 1C-Konformation des β -Anomeren haben, ist der Unterschied zwischen der freien Energie dieser Form 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 [64].



Eine andere Art von im Gleichgewicht auftretenden glykosidischen Anhydriden sind die 1,6-Anhydrofuranosen, z. B. 1,6-Anhydro- β -D-glucufuranose (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 [64].

Es gibt Anzeichen für die Existenz von 1,4-Anhydropyranosen (= 1,5-Anhydrofuranosen) in den Gleichgewichtsmischungen einiger Zucker [65]. 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 [*]

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_2O_5 wurden mit einem $\text{Cl}_2/\text{CCl}_4/\text{Ar}$ -Gemisch 3 Std. bei 600 °C chloriert. Das sublimierte gelbweiße Chlorierungsprodukt setzte sich unmittelbar mit einer Schmelze von 2,6 g $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ bei 65 °C um. Aus dem dunkelgrünen Reaktionsgemisch wurde nach 45 Std. Reaktionsdauer der $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -Überschuß durch Vakuumsublimation (80 °C/10⁻³ Torr) entfernt. Durch 110-std. Extraktion des Rückstandes mit Benzol unter Luftausschluß erhielten wir schließlich chloridfreies (1) in Form orangegelber Kristalle (Ausbeute, bezogen auf Pa_2O_5 : 54 %).

Eine massenspektrometrische Analyse (Varian-MAT-CH-5; Elektronenenergie: 70 eV; Proben temperatur: ≈ 20 °C) bestätigte durch die Molekülion-Spitze bei $m/e = 491$ und durch ein Fragmentierungsmuster analog zum entsprechenden $\text{Th}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ [1] das Vorliegen von $\text{Pa}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$.

In Benzol löst sich die Verbindung (1) mäßig (ca. 1,1 mg/ml) mit schwach gelber Farbe. Im Gegensatz zu $\text{Th}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ ist sie nicht sublimierbar, sondern zersetzt sich oberhalb 210 bis 230 °C wie $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ [2] und $\text{Np}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ [3].

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

charakteristische Banden bei 784 und 811 (ν_{CH}), 1008 (δ_{CH}), 1445 (ω_{CC}) und 3078 cm^{-1} (ν_{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. Deckelmann, unveröffentlicht; K. Deckelmann, Diplomarbeit, TH München 1968.

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

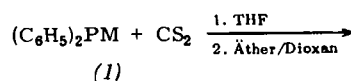
[3] F. Baumgärtner, E. O. Fischer, B. Kanellakopulos u. P. Laubereau, Angew. Chem. 80, 661 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 634 (1968).

Alkalimetall-diphenylphosphinodithioformiate und -diphenylthiophosphinyldithioformiate

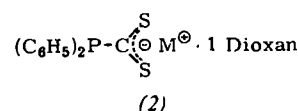
Von R. Kramolowsky [*]

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

Alkalimetall-diphenylphosphinodithioformiate können durch Umsetzung der Alkalimetall-diphenylphosphide (1) mit CS_2



(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

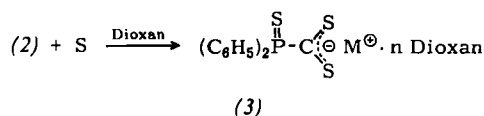
Prof. Dr. E. O. Fischer und Dr. P. Laubereau
Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

in Tetrahydrofuran (THF) bei etwa -50°C unter Stickstoff dargestellt und als Dioxan-Addukte (2) mit 70–90% Ausbeute isoliert werden.

Die hellorangefarbenen 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°C : $\Lambda_c = 90,5 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$; $\nu = 569,0 \text{ l mol}^{-1}$).

Durch doppelte Umsetzung von (2) mit wasserfreiem $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ in flüssigem Ammoniak entsteht das in siedendem NH_3 leichtlösliche, bei -70°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-diphenylphosphinodithioformiate schon bei Raumtemperatur Schwefel an unter Bildung der bisher unbekannten Alkalimetall-diphenylthiophosphinyldithioformiate, die als hellbraune Dioxan-Addukte (3) in praktisch quantitativer Ausbeute auskristallisieren.



$$M = \text{Li}; n = 3$$

$$M = \text{Na}; n = 1$$

$$M = \text{K}; n = 2$$

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

In den IR-Spektren (Aceton-Lösungen) von (2) kann eine breite, sehr intensive Bande bei $1009\text{--}1011 \text{ cm}^{-1}$ der ν_{asSCS} -Schwingung zugeordnet werden; im Falle (3) erscheint ν_{asSCS} kurzweilig verschoben bei 1046 (sst) , $\nu_{\text{P=S}}$ erwartungsgemäß bei 645 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 quadratischen 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 $M = \text{Na}, K$: durch Erhitzen von $10 \text{ ml} \approx 10,6 \text{ g}$ (57 mmol) Diphenylphosphin und $1,5 \text{ g}$ Natrium bzw. 3 g Kalium in 75 ml THF unter Rückfluß,

b) für $M = \text{Li}$: durch Lösen von $16,0 \text{ g}$ (57 mmol) Lithiumdiphenylphosphid-Dioxan^[5] in 75 ml THF.

Jede dieser Lösungen tropft man bei -50°C unter Rühren während 1 Std. zu $3,5 \text{ ml}$ ($4,4 \text{ g} \approx 57 \text{ mmol}$) 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°C kristallisieren

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 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$ mit CS_2 bildet sich nicht das von C. Dörken [Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 1505 (1888)] formulierte $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}_2]^+[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCSS}]^-$, sondern ein Gemisch, aus dem bisher die Verbindungen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{CH}_2\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ [4] isoliert wurden; R. Kramolowsky noch unveröffentlicht.

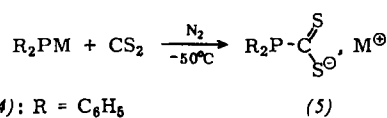
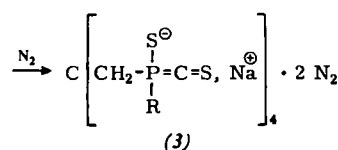
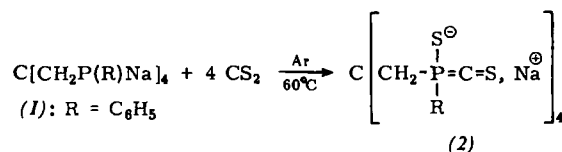
[4] K. Issleib u. L. Baldauf, Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 99, 329 (1960).

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

Ein salzartiger organischer Komplex mit molekularem Stickstoff^[1]

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

Tetrakis[(natrium-phenylphosphino)methyl]methan^[2] (1) setzt sich mit CS_2 im Molverhältnis 1:4 in Tetrahydrofuran (THF) unter Argon bei 60°C zum ockerfarbigen, in polaren Solventien löslichen Tetranatrium-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 CS_2 unter Stickstoff zugänglich. Bemerkenswert erscheint, daß die bei -50°C aus Alkalimetall-diphenylphosphiden (4) und CS_2 entstehenden Alkalimetall-diphenylphosphinodithioformiate^[3] (5) nicht mit N_2 reagieren^[3].



Daß die Umsetzungen von (1) und (4) mit CS_2 zu verschiedenen Produkten führen, dürfte primär in der unterschiedlichen Reaktionstemperatur begründet sein. Die Absorption von nur zwei mol N_2 pro mol (2) deutet darauf hin, daß (2) wie zahlreiche andere Verbindungen mit Neopentangerüst^[4–6] als zweimal zweizähliger Reaktionspartner und Chelatbildner wirkt und N_2 in einem spirocyclischen 1:2-Komplex (3) bindet.

Wir vermuten, daß im ersten Reaktionsschritt CS_2 sich in die polaren $\text{P}-\text{Na}$ -Bindungen von (1) einschleibt. 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
Institut für Anorganische Chemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6