

ω,ω -Dimethyl-fulven (C_8H_{10}) zeigt bereits eine ausgeprägte Tendenz zur Dimerisierung. Dementsprechend dürften auch die hiermit erhältlichen Komplexe $C_{16}H_{20}Fe(CO)_2$ (gelb, Fp 92–95 °C, Zers.) und $C_{16}H_{20}Fe_2(CO)_6$ (rot, Zers. ca. 130 °C) mit dem dimeren Fulven als Liganden zu formulieren sein.

Ein stabiler Komplex vom Typ II, der das im freien Zustand sehr reaktionsfähige, unsubstituierte Fulven enthält, entsteht neben anderen Organo-eisen-carbonylen bei der Umsetzung von $Fe_3(CO)_{12}$ mit Acetylen unter Druck¹⁾. Er hat die Zusammensetzung $C_8H_6Fe_2(CO)_6$ (dunkelrot, Zers. ca. 140 °C). Bei der thermischen Zersetzung liefert er unter Wasserstoff-Aufnahme dimeres Methyl-cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl²⁾. Verbindungen dieses letzten Typs bilden sich auch unmittelbar, wenn substituierte Fulvene mit Eisencarbonylen bei höheren Temperaturen umgesetzt werden³⁾. Die Tendenz zur Bildung der stabileren Cyclopentadienyl-Komplexe zeigt sich auch bei anderen Reaktionen. Beispielsweise addiert ω,ω -Diphenyl-fulven-eisen-tricarbonyl Chlorwasserstoff unter Bildung des Kations⁴⁾ [Diphenylmethyl-cyclopentadienyl-eisen-tricarbonyl]⁺, welches als hellgelbes, lichtempfindliches Tetraphenylborat isoliert wurde.

Diese Untersuchungen wurden im Rahmen eines Forschungsprogrammes ausgeführt, das durch die Union Carbide Corporation, New York, unterstützt wird.

Eingegangen am 6. April 1961 [Z 76]

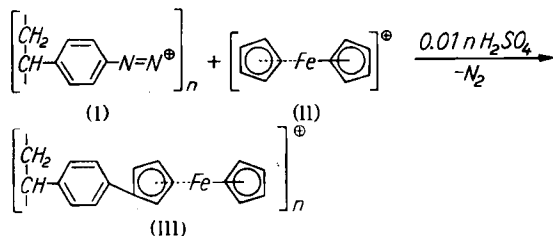
¹⁾ W. Hübel u. E. Weiss, Chem. and Ind. 1959, 703. — ²⁾ L. T. Reynolds u. G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. 9, 86 [1959]. — ³⁾ Vgl. entspr. Versuche mit $Mo(CO)_6$ und $W(CO)_6$; E. W. Abel, Apar Singh u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] 1960, 1321. — ⁴⁾ Das unsubstituierte Kation, $[C_8H_6Fe(CO)_3]^+$, wurde inzwischen auf anderem Wege erhalten: A. Davison, M. L. H. Green u. G. Wilkinson, priv. Mitteilung.

Ferrocenpolystyrol-Redoxit

Von Dr. B. SANSONI und cand. chem. O. SIGMUND

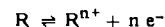
Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Es wurde versucht, reversibel reduzier- und oxydierbare Metallionen über metallaromatische Bindungen vom Typ der Metall-dicyclopentadienyle und des Dibenzolochroms¹⁾ elutionsstabil an Harzskellette zu binden. So wurde Eisen(II)/(III) in dieser Form in Polystyrol eingebaut²⁾. Dazu wird Ferroceniumsulfat (II) analog der Arylierung durch monomere Diazoniumsalze nach Weinmayr³⁾ mit Polystyrol-4-diazoniumsalz (I) in 0,01 n schwefelsaurer Lösung langsam zu (III) umgesetzt. Darin kann Ferrocen teilweise auch an zwei Polystyrol-Einheiten gebunden sein.



Das Harz ist in der Eisen(III)-Form schmutzig braun, in der mit Dithionit reduzierten Eisen(II)-Form hellocker. Reduktive potentiometrische Titration mit schwefelsaurer Titan(III)-Lösung ergibt ein scheinbares Normal-Redoxpotential von 415 ± 10 mV. Die mit schwefelsaurer Eisen(III)-Lösung bestimmte Gesamt-Redoxkapazität beträgt 5,4 mval/g getrocknetes Harz. Der irreversible Anteil der mit Cer(IV)-Lösung gemessenen Gesamt-Redoxkapazität von etwa 13 mval/g verhält sich zu der reduktiv mit Titan(III) erhaltenen reversiblen Redoxkapazität wie etwa 12:1. Auch bei längerer Oxydation mit überschüssiger 1 n schwefelsaurer Eisen(III)-Lösung ist mit irreversiblen Anteilen zu rechnen. Die Gesamt-Redoxkapazität ist somit größer als die nach Pyrosulfat-Aufschluß und komplexometrischer Bestimmung des Eisens (5–6 % Fe) zu etwa 1 mval/g ermittelte analytische Kapazität. Die Gesamtkapazität sinkt nach 12-maliger Oxydation/Reduktion von 5,4 auf etwa 2,4 mval/g. Dagegen stimmen analytische und reversible Kapazität größenordnungsmäßig überein. Erstere ergibt ferner, daß ein Eisenatom auf 7 bis 8 Polystyrol-Einheiten kommt.

Irreversible Oxydationsanteile stören Anwendungen im Laboratorium nicht. So wird das Harz seit einhalb Jahren mit Erfolg als unlöslicher Harzreduktor zur Reduktion und anschließenden oxydimetrischen Bestimmung von Eisen(III) und anderen Metallionen in saurer Lösung verwendet. Es handelt sich um einen Typ von Redoxiten, welche nach



nur Elektronen abgeben oder aufnehmen²⁾.

Wir danken Prof. Dr. E. O. Fischer, München, herzlich für Diskussionen in den Jahren 1958/59 und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeit.

Eingegangen am 4. April 1961 [Z 75]

¹⁾ E. O. Fischer u. H. P. Fritz in H. J. Emeleus u. A. G. Sharpe: Adv. in Inorgan. Chem. and Radiochem. Bd. 1, N.Y. u. London 1959, S. 55. — ²⁾ B. Sansoni, Vortrag Chem. Ges. u. GDCh-Ortsverband Marburg/L. am 29. I. 1960; das uns nach Beginn der Arbeiten bekanntgewordene reduzier- und oxydierbare Polyvinyl-dicyclopentadienyl-eisen(II)/(III) von F. S. Arimoto u. A. C. Haven, J. Amer. chem. Soc. 77, 3009 [1955], scheint nach Y.-H. Chen, M. F. Refojo u. H. G. Cassidy, J. Polymer Sci. 40, 433 [1959] keine praktische Anwendung als Redoxit gefunden zu haben. — ³⁾ V. Weinmayr, J. Amer. chem. Soc. 77, 3012 [1955].

Darstellung von Oxo-glykosiden

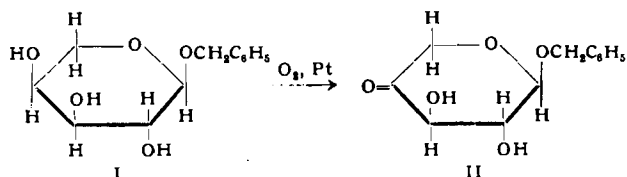
Über katalytische Oxydationen

XVII. Mitteilung*)

Von Prof. Dr. K. HEYNS und Dipl.-Chem. J. LENZ

Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie, Universität Hamburg

Bei Cycliten werden durch katalytische Oxydation mit Platin und Sauerstoff bzw. Luft in wäßriger Lösung nur die axialen OH-Gruppen oxydiert¹⁾.



Diese selektive Oxydation bzw. Dehydrierung axial stehender Hydroxyl-Gruppen zeigt sich auch beim Heteroring von Pyranosiden der Hexosen und Pentosen, bei denen die Sauerstoff-Funktionen am C-Atom 1 und 6 bzw. 5 nicht angreifbar sind.

In den energetisch günstigen Konformationen der Sesselformen steht beim D-Arabinopyranosid I am C-Atom 4, beim D-Ribopyranosid am C-Atom 3 die OH-Gruppe in axialer Stellung. Die katalytische Oxydation greift bevorzugt diese OH-Gruppen an und liefert entspr. 4- bzw. 3-Oxoglykoside. D-Xylopyranosid ohne axiale OH-Gruppen ist mit sehr viel geringerer Geschwindigkeit oxydierbar. Die Oxydationsprodukte der Methylglykoside sind sirupartig und teilweise zersetzlich. Günstiger verhalten sich Benzylglykoside als Ausgangsmaterial. Das so erhaltene, gut kristallisierende Benzyl-β-D-4-oxoarabinopyranosid II, Fp 80 °C, $[\alpha]_D^{25} -145^\circ$ (c = 1 in H₂O), ist relativ beständig. Die Oxoglykoside wurden mittels Austauscher in der Bisulfit-Form abgetrennt und mit Aceton-Wasser steigender Konzentration eluiert. Ähnlich wie die Pentosepyranoside lassen sich 6-Desoxy-hexosepyranoside mit der katalytischen Oxydation behandeln.

Damit sind die sonst schwierig zu erhaltenen 4-Oxo-glykoside, wertvolle Ausgangsstoffe zur Darstellung von Amino- und Desoxy-zuckern oder verzweigten Zuckern, gut zugänglich. Die Darstellung von 3-Oxo-glykosiden wurde von anderer Seite beschrieben^{2,3)}.

Eingegangen am 24. März 1961 [Z 74]

*) XVI. Mitt. K. Heyns u. J. Lenz, Chem. Ber. 94, 348 [1961]. — ¹⁾ K. Heyns u. H. Paulsen, Angew. Chem. 69, 600 [1957]. — ²⁾ E. Brimacombe, J. S. Brimacombe u. B. Lindberg, Acta chem. scand. 14, 2236 [1960]. — ³⁾ S. S. Burton, W. G. Overend u. N. R. Williams Chem. and Ind. 1961, 175.