

Das meso-Diepoxyd (2) ($F_p = 60^\circ\text{C}$) lässt sich durch Kristallisation vom flüssigen Racemat (3) [$K_p = 62^\circ\text{C}/12$ Torr) trennen. Beide besitzen charakteristische IR-Absorptionen [4] (Epoxydbanden (2): 1237, 899 und 802 cm^{-1} , (3): 1241, 897 und 810 cm^{-1} [5]). Chemische Strukturbeweise für (2) und (3) sind die Reduktion mit LiAlH_4 zu (5) sowie die saure Hydrolyse zu stereoisomeren Furandiolen, wobei (2) die cis-Form (6) und (3) die trans-Verbindung (7) liefert [6]. Das ausschließliche Auftreten der trans-Form des Hexendiols (4) ($F_p = 93\text{--}94^\circ\text{C}$) spricht für die trans-Struktur von (A), die inzwischen auch auf anderem Wege bestätigt wurde [1]. Die Bildung von Aceton und β -Methylcrotonaldehyd kann nur durch die Spaltung von 1.2-Peroxydeinheiten (B) gedeutet werden [7]. Die ermittelte Acetonmenge (5 %) lässt dann darauf schließen, daß in (1) das Verhältnis der $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ -Einheiten mit 1.4-Struktur (A) zu solchen mit 1.2-Struktur (B) ungefähr 7:1 beträgt.

Eingegangen am 7. Dezember 1964 [Z 877]

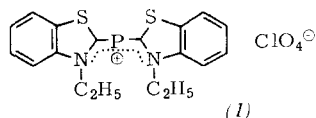
- [1] K. Griesbaum, A. A. Oswald u. W. Naegle, J. org. Chemistry 29, 1887 (1964).
 [2] S. H. Harper, H. W. B. Reed u. R. A. Thompson, J. Sci. Food Agric. 2, 94 (1951).
 [3] (3) ist identisch mit einem von J. Salkind u. S. Sabojew, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 2169 (1929), dargestellten Di-epoxyd.
 [4] Die IR-Spektren wurden mit einem P E 421 Spektralphotometer aufgenommen. Im Bereich $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ wurde in CCl_4 , zwischen $850\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ in CS_2 gemessen.
 [5] J. Bomstein, Analytic. Chem. 30, 544 (1958), und dort zitierte Literatur.
 [6] O. Heuberger u. N. L. Owen, J. chem. Soc. (London) 1952, 910.
 [7] W. Kern u. J. Stallmann, Makromolekulare Chem. 7, 199 (1951); W. Kern u. A. R. Heinz, ibid. 16, 81 (1955); C. T. Handy u. A. S. Rothrock, J. Amer. chem. Soc. 80, 5306 (1958).

Kristallstruktur eines Phosphacyanins

Von Dr. R. Allmann

Mineralogisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Die röntgenographische Strukturbestimmung des kürzlich von Dimroth und Hoffmann [1] hergestellten N-Äthyl-2-[(N-äthylbenzothiazolin-2-yliden)-phosphino]-benzothiazolium-perchlorat (Bis-[N-äthyl-2-benzthiazol]-monophosphacyanin-perchlorat (1) ergab völlige Übereinstimmung mit der angenommenen Konstitution.



Die beiden C-P-Abstände sind mit $1,76\text{ Å}$ deutlich kleiner als bei C-P-Einfachbindungen; der Winkel C-P-C beträgt 105° (zum Vergleich: $(\text{CH}_3)_3\text{P}$: $1,87\text{ Å}$; 100° [2] und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$: $1,83\text{ Å}$; 103° [3]).

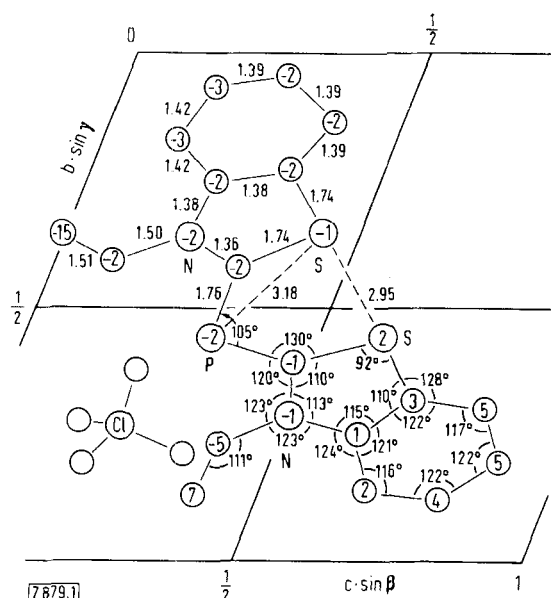
Die Ebenen der beiden Benzthiazolkerne sind nur um 3° gegeneinander verdreht. Die beiden S-Atome befinden sich mit einem Abstand von $2,95\text{ Å}$ relativ nahe beieinander.

Die orangefarbenen Nadeln des Phosphacyanin-perchlorats (1) gehören der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ an. Die Gitterkonstanten betragen [4]:

$$\begin{aligned} a &= 8,412 \pm 0,006\text{ Å} & \alpha &= 107^\circ 17' \pm 15' \\ b &= 11,673 \pm 0,009\text{ Å} & \beta &= 66^\circ 41' \pm 15' \\ c &= 11,713 \pm 0,011\text{ Å} & \gamma &= 95^\circ 32' \pm 15' \end{aligned}$$

Die aus den Volumen der Elementarzelle (1008 Å^3) und dem Molgewicht (456,9) berechnete Dichte beträgt $D_x = 1,51\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, die gemessene $D_m = 1,50\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Insgesamt wurden

3634 Intensitäten aus Weissenberg-Aufnahmen visuell geschätzt. Die Koordinaten der vier schweren Atome (2 S, P, Cl) konnten einer Patterson-Synthese entnommen werden. Die Lagen der leichten Atome (18 C, 2 N, 4 O) ergaben sich aus einer anschließenden Fourier-Synthese mit den Phasen



Die Abbildung zeigt die Y,Z-Projektion eines Perchlorat-Anions und eines Phosphacyanin-Kations mit gemittelten Abständen (Å) und Winkeln. In den Kreisen sind die Abweichungen in $1/10\text{ Å}$ aus der Ebene $2x + y + 2z = 2$ angegeben.

der schweren Atome. In fünf Verfeinerungszyklen fiel der R-Faktor (mittlere Abweichung zwischen beobachteten und berechneten Struktur Faktoren) auf 16,4 %. Aus den Koordinatenfehlern (ca. $0,01\text{ Å}$) ergibt sich ein mittlerer Fehler für die Abstände von $0,02\text{ Å}$ und für die Winkel von 1 bis 2° . Im Rahmen dieser Fehler sind die beiden Molekülhälften symmetrisch zueinander gebaut.

Eingegangen am 11. Dezember 1964 [Z 879]

- [1] K. Dimroth u. P. Hoffmann, Angew. Chem. 76, 433 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 384 (1964).
 [2] H. D. Springall u. L. O. Brockway, J. Amer. chem. Soc. 60, 996 (1938).
 [3] J. J. Daly, J. chem. Soc. (London) 1964, 3799.
 [4] P. J. Wheatley, persönliche Mitteilung.

Dichloro-trinitrosyl-vanadin $[\text{V}(\text{NO})_3\text{Cl}_2]_n$

Von Priv.-Doz. Dr. W. Beck, Dr. K. Lottes und cand. chem. K. Schmidtner

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München

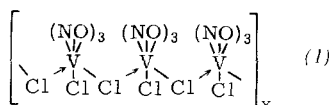
Beim Einleiten von Stickoxyd in eine 0,2 M Lösung von VCl_4 in wasserfreiem CCl_4 erhält man unter Enthalgeneierung des Vanadins Dichlorotrinitrosylvanadin mit fast quantitativer Ausbeute.



Die je nach Korngröße hell- bis dunkelbraune, sehr feuchtigkeitsempfindliche Verbindung ist in allen gebräuchlichen organischen Solventien praktisch unlöslich. Im Gegensatz zu den Nitrosylchloriden von Eisen [1] und Kobalt [2] ist sie nicht sublimierbar und daher wahrscheinlich polymer.

Im IR-Spektrum treten neben den NO-Absorptionen (1924 (s) , $1761\text{ (ss)}\text{ cm}^{-1}$ in Nujol) zwei Banden bei 309 und

261 cm⁻¹ auf, die V-Cl-Valenzschwingungen entsprechen. Ein Vergleich der IR-Spektren verschiedener Metallnitrosylchloride [3] zeigt, daß für [V(NO)₃Cl₂]_n eine mehrkernige Struktur (1) mit endständigen und brückenartig gebundenen Cl-Liganden anzunehmen ist. Diese Struktur mit hexakoor-



diniertem, edelgaskonfiguriertem Vanadin und trigonal pyramidalen Anordnung der NO-Gruppen steht in Einklang mit dem gefundenen Diamagnetismus und dem Auftreten von nur zwei NO-Valenzschwingungen.

Eingegangen am 15. Dezember 1964 [Z 880]

- [1] W. Hieber u. R. Nast, Z. anorg. allg. Chem. 244, 23 (1940).
[2] W. Hieber u. R. Marin, Z. anorg. allg. Chem. 240, 241 (1939); W. Hieber u. W. Beck, Z. Naturforsch. 13b, 194 (1958).
[3] W. Beck u. K. Lottes, Angew. Chem. 76, 574 (1964).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Ein internationales Symposium über die Chemie der Kohlenhydrate fand vom 13. bis 17. Juli 1964 in Münster/Westf. statt. Vor Teilnehmern aus 19 Ländern wurden in fast 50 Vorträgen Probleme aus den Gebieten der Mono- und Polysaccharide, der Aminozucker und der Biochemie der Kohlenhydrate behandelt.

Aus den Vorträgen:

K. Freudenberg, Heidelberg, berichtete über die Bindung des Lignins an Kohlenhydrate. Bei der Bildung des Lignins durch Dehydrierung der p-Hydroxyzimmtalkohole sind p-Chinonmethide Zwischenprodukte, die z. B. mit einem oder zwei Molekülen Rohrzucker ätherartige Verbindungen bilden und nach erneuter Dehydrierung in das Lignin eingebaut werden. Auf diesem Weg werden die Polysaccharide des Holzes auf das Lignin aufgepfropft.

G. G. S. Dutton und A. M. Unrau, Vancouver (Canada), haben die Struktur synthetischer Polysaccharide (Glucosane, Xylane, Mannane und Arabane) untersucht, die von Mora und Mitarbeitern durch Polymerisation von Monosacchariden bei 120 °C mit Phosphorsäure als Katalysator dargestellt worden sind. Die Strukturauklärung gelang durch Hydrolyse der Methyl-Derivate, Reduktion mit NaBH₄, Oxydation der Zuckeralkohole mit Perjodat und erneute Reduktion mit NaBH₄. Die Produkte konnten gaschromatographisch getrennt werden. Sie zeigten, daß alle Polysaccharide stark verzweigt sind und die Monosaccharideinheiten zum großen Teil furanoid vorliegen.

E. Husemann und G. J. M. Müller, Freiburg/Brsg., haben 2,3,6-Tricarbanilyl-glucose in Chloroform/Dimethylsulfoxid mit P₂O₅ polykondensiert. Die Produkte besitzen Polymerisationsgrade zwischen 200 und 600 und lassen sich durch alkalische Verseifung in Verbindungen überführen, die stark abgebauten Cellulosen entsprechen. Durch partielle Hydrolyse wurden Cellobiose und Cellotriose erhalten. Es sind also β-1,4-Polyglucosane entstanden, die z. B. mit *Acetobacter xylinum*, nicht aber mit Amylase abgebaut werden konnten.

P. S. O'Colla und E. E. Lee, Galway (Irland), berichteten über die Polymerisation von β-1,2,3,4-Tetraacetyl-mannose und -galaktose mit ZnCl₂ als Katalysator. Im Falle des Mannose-Derivates entstehen Oligosaccharide und ein Polymeres. Perjodatabbau und Methylierung ergaben, daß das Polymere hauptsächlich aus einem α-1,6-Mannan mit einem Polymerisationsgrad von 10 besteht.

E. J. Bourne und Mitarbeiter, London (England), haben die Struktur verzweigter Dextrane durch Säurehydrolyse, Acetolyse, Methylierung und Perjodatabbau untersucht. Bei der katalytischen Oxydation und Hydrolyse wurden α-D-Glucuronido-D-glucosen erhalten, die im Dextran die Verzweigungsstellen bilden. α-1,3-Verzweigte Dextrane liefern nach Perjodatabbau, Reduktion und partieller Hydrolyse α-D-Gluco-

sido-glycerin und α-Isomaltosido-glycerin. Aus den Spaltprodukten lassen sich Schlüsse auf Größe und Verteilung der Seitenketten in den Dextranen ziehen.

Die Struktur des Pflanzengummis von *Sterculia*-Arten wurde von G. O. Aspinall und Mitarbeitern, Edinburgh (Schottland), untersucht. Es handelt sich um partiell acetylierte Polysaccharide, die D-Glucuronsäure, D-Galakturonsäure, D-Galaktose und L-Rhamnose enthalten. Durch Isolierung der Spaltprodukte aus den methylierten Polysacchariden wurden Art und Ausmaß der Verzweigung bestimmt.

E. Percival, Englefield Green (England), hat aus *Phaeodactylum tricornutum*, einer Meeresalge, ein β-1,3-verknüpftes Glucosan und ein Mannan isoliert, das 27 % Uronsäure und 7,5 % Schwefelsäureester enthält. Das schwefelhaltige Glucuronido-mannan ist das erste Polymere dieses Typs, das in der Natur gefunden wurde.

I. Bremner und K. C. B. Wilkie, Old Aberdeen (Schottland), haben aus den Stengeln einer Farnart (*Pteridium aquilinum*) zwei hemicellulose-artige Polymere isoliert, ein wasserlösliches Xylan und ein verzweigtes Gluco-mannan, in dem Mannose und Glucose im Verhältnis 4:1 durch β-1,4-Bindungen verknüpft sind. Das Xylan besteht aus β-1,4-verknüpften Xyloseresten, die z. T. in 2-Stellung glykosidisch mit 4-Methyl-D-glucuronsäureresten verbunden sind.

A. S. Perlin und W. Klöcker, Saskatoon (Canada), haben die Kohlenhydrate aus den Sporen von *Puccinia graminis tritici*, dem Erreger des Weizenrostes, untersucht. Die extrahierten Polysaccharide enthalten D-Mannose (durch β-1,4- und z. T. durch β-1,3-Bindungen verknüpft) neben weniger D-Glucose und D-Galaktose. Durch partielle Acetolyse und Hydrolyse des Rückstandes konnten zahlreiche Mono- und Oligosaccharide isoliert werden, u. a. Xylose, Ribose und Glucosamin.

V. C. Barry und J. E. McCormick, Dublin (Irland), haben einfache Glykoside nach Perjodat-Oxydation mit Isonicotinylhydrazin und Thiosemicarbazid umgesetzt. Hierbei entstehen Kondensationsprodukte, wie sie schon früher nach Oxydation mit Perjodat aus Polysacchariden erhalten wurden; d. h. die beiden Aldehydgruppen der oxydierten Zucker reagieren nur mit einem Molekül der Hydrazin-Verbindung unter Bildung eines cyclischen Derivates und nicht zu einem Bishydrazon.

G. Henseke und G. Hanisch, Freiburg/Sachsen, haben Dimethylsulfoxid für Oxydationen in der Zuckerreihe verwendet. Überführt man die 1,2-Isopropyliden-6-tosyl-D-glucose in das 5,6-Epoxyd, dann läßt sich dieses mit Dimethylsulfoxid in Gegenwart von BF₃ zur 1,6-Dialdose oxydieren. Analog lassen sich α-Methyl-2,3-epoxy-4,6-benzal-allopyranosid und das entsprechende Mannopyranosid oxydieren. Unter Wanderung der Aldehydgruppe in das Innere der