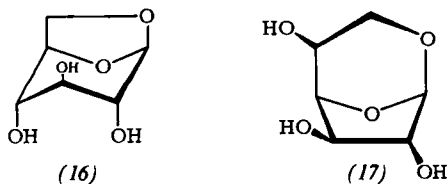


sterischen Wechselwirkungen im Anhydrid. Im Glucosederivat (16) stehen beispielsweise alle Hydroxygruppen axial, und die Wechselwirkungen sind dementsprechend stark [15]. Da die 1,6-Anhydropyranosen die 1C-Konformation des β -Anomeren haben, ist der Unterschied zwischen der freien Energie dieser Form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

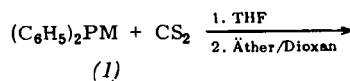
[3] F. Baumgärtner, E. O. Fischer, B. Kanellakopulos u. P. Laubereau, Angew. Chem. 80, 661 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 634 (1968).

Alkalimetall-diphenylphosphinodithioformiate und -diphenylthiophosphinyldithioformiate

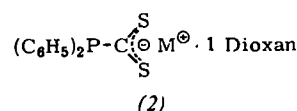
Von R. Kramolowsky [*]

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