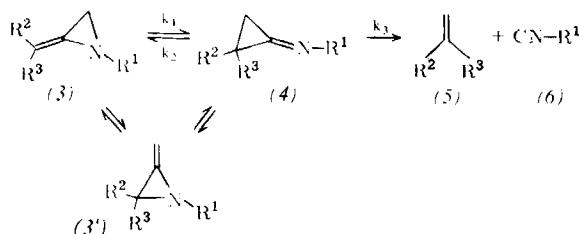


90 MHz): 1.00 (9 H/s), 1.70–1.77 ppm (8 H/m). MS: 139 (M, 40%), 124 (M–CH₃, 11%), 83 (M–C₄H₈, 55%), 82 (M–C₄H₉, 100%).

(3a) zerfällt langsam oberhalb 120°C, rasch bei 190°C, wobei quantitativ (5a) und (6a) gebildet werden. Diese können aber nur durch cheletropen Zerfall der Cyclopropaniminzwischenstufe (4a) entstehen. Dafür spricht insbesondere, daß auch das Cyclopropanimin (4b) ab 140°C quantitativ in diesem Sinne thermolysiert^[2,6]. Bei der NMR-spektroskopischen Verfolgung der Thermolyse von (3a) tauchen vorübergehend Signale auf, die dem Isomeren (3'a) (3.84, 4.06 ppm, >C=CH₂) und (sehr wahrscheinlich) dem Cyclopropanimin (4a) (bei 1.1 bis 1.3 ppm) zukommen.



	R ¹	R ²	R ³
(a)	C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃
(b)	[(CH ₃) ₂ CH] ₂ CH	C(CH ₃) ₃	H
(c)	CH ₃	H	H
(d)	C ₂ H ₅	H	H
(e)	C(CH ₃) ₃	H	H

Während bei (3a) prinzipiell ein Dreikomponentensystem vorliegt [(3a), (3'a), (4a)], ist eine einfachere Kinetik der Thermolyse der C-unsubstituierten Methylenaziridine (3c)–(3e) zu erwarten, da hier die mögliche Umwandlung (3) \rightleftharpoons (3') zu einer Valenztopomerisierung degeneriert. Wir untersuchten daher NMR-spektroskopisch die Thermolyse von (3c)–(3e)^[7]. Die Intensität der Olefinprotonensignale von (3c)–(3e) nahm über mehrere Halbwertszeiten nach erster Ordnung ab, wobei $[(3)] = [(3)]_{\text{exp}}[-k_1 t]$ (Tabelle 1).

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten k_1 und Aktivierungsparameter (für 150°C) der Valenzisomerisierung (3) \rightarrow (4).

	150.0°C	$10^5 \cdot k_1 [\text{s}^{-1}]$	170.0°C	190.0°C	ΔH^\ddagger [kcal mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [cal mol ⁻¹ grad ⁻¹]
(3c)	3.50 ± 0.03	21.4 ± 0.1	127.5 ± 0.8	34.1 ± 0.8	1.0 ± 1.7	
(3d)	1.561 ± 0.008					
(3e)	0.085 ± 0.002	0.510 ± 0.006	3.29 ± 0.04	34.8 ± 0.2	-4.8 ± 0.5	

Primär entstanden stets die Cyclopropanimine (4c)–(4e), die langsam in Äthylen (Ausbeute maximal 20–25%) und die Isocyanide (6c)–(6e) und im weiteren Verlauf der Thermolyse noch in nicht identifizierte Folgeprodukte übergingen^[8]. So erhielten wir aus (3c) nach 5.5 min bei 190°C (Halbwertszeit 9 min) eine Mischung aus 71% (3c), 28% (4c), 1% Äthylen und 1% (6c), die bei Raumtemperatur unverändert blieb. Die Struktur des Cyclopropanimins (4c) ist durch das AA'BB'X₃-Spektrum (AA'BB'-Teil bei 1.2 ppm, X₃-Teil bei 3.24 ppm) und Entkopplungsversuche gesichert. Diese Ergebnisse zeigen, daß die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Isomeri-

sierung (3) \rightarrow (4) zuzuordnen sind und, wie bei (4b)^[2,6], auch hier $k_1 \gg k_2$ ^[9].

In Anbetracht der notorischen Instabilität des Cyclopropanons^[10] überrascht die Stabilität der entsprechenden Imine (4c)–(4e), die jetzt leicht zugänglich sind.

Eingegangen am 12. Februar 1973 [Z 803]

- [1] H. Quast u. E. Schmitt, Chem. Ber. 103, 1234 (1970); Angew. Chem. 82, 395 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 381 (1970).
- [2] H. Quast, E. Schmitt u. R. Frank, Angew. Chem. 83, 728 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 651 (1971).
- [3] J. A. Deyrup u. R. B. Greenwald, Tetrahedron Lett. 1966, 5091; J. C. Sheehan u. M. M. Nafissi-V., J. Amer. Chem. Soc. 91, 4596 (1969); vgl. jedoch E. R. Talaty, A. E. Dupuy, Jr., C. K. Johnson, T. P. Pirotte, W. A. Fletcher u. R. E. Thompson, Tetrahedron Lett. 1970, 4435, und [2].
- [4] O. C. Dermer u. G. E. Ham: Ethylenimine and Other Aziridines. Academic Press, New York 1969; J. E. Den Besten u. R. C. Wenger, J. Amer. Chem. Soc. 87, 5500 (1965), erhielten jedoch aus Kohlenstoffdampf und Iminen Produktgemische mit Komponenten, die aufgrund von IR- und Massenspektren als höher substituierte Methylenaziridine angesprochen wurden.
- [5] In Anlehnung an S. R. Sandler, J. Org. Chem. 33, 4537 (1968).
- [6] Dabei sind die Isomeren (3b), (3'b) nicht nachweisbar, hier ist also $k_1 > 100 k_2$ und/oder $k_3 \gg k_2$ [2].
- [7] 0.16–0.18 mol Benzol/mol (3) dienten als interner Intensitätsstandard.
- [8] Bei (3e) traten gegen Ende der Thermolyse noch (5a) und, als Folgeprodukt von (6e), Pivalonitril auf.
- [9] Weder eine Steady-State-Näherung noch eine Gleichgewichtsnäherung beschreibt die Befunde; vgl. C. W. Pyun, J. Chem. Educ. 48, 194 (1971).
- [10] N. J. Turro, Accounts Chem. Res. 2, 25 (1969).

Säulenchromatographische Trennung von Neutral-Zuckern an einem dihydroxyboryl-substituierten Polymeren^[**]

Von Konrad Reske und Herbert Schott^[*]

Vor kurzem wurde über die Trennung von Ribo- und Desoxyribonucleinsäurebausteinen an dihydroxyboryl-substituierten Polymeren („Borsäuregelen“) berichtet^[11]. Inzwischen konnten wir mit diesem Gel Gemische von

Mono- und von Oligosacchariden trennen (Abb. 1 und 2).

Wie wir fanden, entsprechen die Komplexe der Zucker mit der Gelmatrix den Zucker-Borat-Komplexen in Lö-

[*] Dipl.-Chem. K. Reske
Max-Planck-Institut für Immunbiologie
78 Freiburg, Stübeweg 51
Dr. H. Schott
Institut für Biologie III der Universität
78 Freiburg, Schänzelstraße 9–11

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

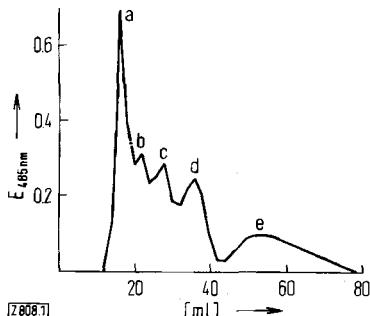


Abb. 1. Elutionsprofil eines Gemisches aus L-Rhamnose (a), D-Mannose (b), D-Galaktose (c), D-Glucose (d) und D-Ribose (e) an „Borsäuregel“; Bedingungen siehe Arbeitsvorschrift.

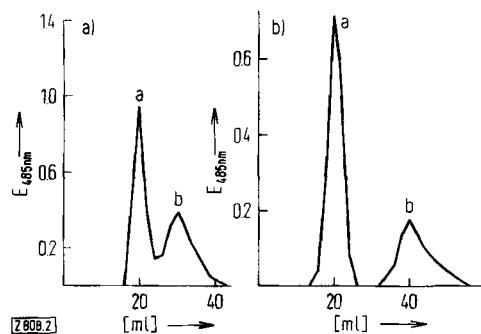


Abb. 2. a) Trennung von Maltose (a) und Isomaltose (b) sowie b) von Lactose (a) und Raffinose (b) an „Borsäuregel“; Bedingungen siehe Arbeitsvorschrift.

sung; ihre Bildung ist stark pH-abhängig. Optimale Trennungen gelingen bei $\text{pH} > 9$. Die Konfiguration des Zuckerhalbacetalringes ist für die Komplexbildung von besonderer Bedeutung, denn Zucker bilden bekanntlich in ihrer Furanose-Form begünstigt Borat-Komplexe^[2]. Abbildung 1 bestätigt diesen Befund. Mit Furanosebildung der endständigen Glucose lässt sich auch die Trennung von Maltose und Isomaltose erklären (Abb. 2a). Eine wachsende Zahl cis-Hydroxygruppen führt zu intensiverer Komplexbildung; so lassen sich Lactose und Raffinose quantitativ trennen (Abb. 2b). Die Disaccharidpaare Maltose und Cellobiose sowie Maltose und Lactose zeigen dagegen nur sehr geringe Differenzen in ihren Elutionsmaxima, da sie alle keine Furanose-Form bilden können und die gleiche Anzahl cis-Hydroxygruppen besitzen.

Gegenüber den bisher verwendeten Techniken^[3–5] bietet die Chromatographie an „Borsäuregel“ folgende Vorteile:

1. Die Verwendung flüchtiger Puffer gestattet ein rasches Aufarbeiten der Fraktionen, da die getrennten Zuckerkomponenten ohne Entsalzung in hoher Reinheit quantitativ isolierbar sind. Außerdem ist die Abwesenheit von Boratrückständen für strukturchemische Arbeiten an Oligosacchariden^[6] von besonderer Bedeutung.
2. Bei geeigneter Wahl von Gel und Gelvolumen lassen sich sowohl Mono- als auch Oligosaccharide optimal trennen, selbst wenn sich die Komplexbildungskonstanten nur geringfügig unterscheiden.

Arbeitsvorschrift:

Eine Chromatographiesäule (1/20 cm) wird mit gequollenem „Borsäuregel“^[1] gefüllt, mit 0.5 N HCl gewaschen und schließlich neutral gespült. Die Zuckergemische (pro Mono- oder Oligosaccharid je 1 mg) werden in 0.2 ml Elutions-

mittel gelöst, auf die Säule aufgetragen und mit 0.1-proz. wässriger NH₃-Lösung (pH = 10.5) eluiert, wobei Fraktionen von 4 ml pro Stunde aufgefangen werden. Aliquote der Fraktionen (0.2 ml) werden mit dem Phenol/Schwefelsäure-Reagens auf die Anwesenheit von Zuckern getestet^[7] (Testansatz: 0.2 ml Fraktionslösung + 0.1 ml 90-proz. Phenol + 1 ml H₂O, schütteln, dazu 3 ml H₂SO₄ conc.). Die getrennten Zucker werden durch Borat-Elektrophorese identifiziert.

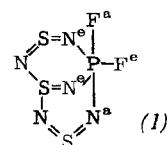
Ein eingegangen am 13. Februar 1973 [Z 808]

- [1] H. Schott, Angew. Chem. 84, 819 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 824 (1972); H. Schott et al., Biochemistry, im Druck.
- [2] J. Böeseken, Advan. Carbohydr. Chem. 4, 189 (1949).
- [3] J. L. Frahn u. J. A. Mills, Austral. J. Chem. 12, 65 (1959).
- [4] L. P. Zill, J. X. Khyu u. G. M. Cheniae, J. Amer. Chem. Soc. 75, 1339 (1953); R. B. Kesler, Anal. Chem. 39, 1416 (1967).
- [5] H. L. Weith, J. L. Wiebers u. P. T. Gilham, Biochemistry 9, 4396 (1970).
- [6] K. Reske u. K. Jann, Eur. J. Biochem. 31, 320 (1972).
- [7] M. Dubois, K. H. Gilles, J. K. Hamilton, P. A. Rebers u. R. Smith, Anal. Chem. 28, 350 (1955).

Ein bicyclisches Phosphor-trischwefelpentanitrid

Von Herbert W. Roesky und Olaf Petersen^[*]

Aus den Produkten der Umsetzung von Phosphorpentafluorid mit *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid^[1] konnten wir ein phosphorhaltiges Schwefelnitrid der Zusammensetzung S₃N₅PF₂ (vollständige Elementaranalyse) mit ungewöhnlicher Struktur (1) isolieren. Da zu Beginn der Reaktion das Schwefeldiimid im Überschuss vorliegt, nehmen wir an, daß zunächst F₂P[N=S=N—Si(CH₃)₃]₃ entsteht, das mit PF₅ unter Bildung von (1), (CH₃)₃SiF und (NPF₂)_n im Verhältnis 1:3:1/n weiterreagiert. Es ist bekannt, daß entsprechende Umsetzungen von PF₅ nicht zu (NPF₂)_n-Ringen führen, sondern daß sich dabei Derivate von PF₆⁻ bilden.



(1) ist ein extrem feuchtigkeitsempfindlicher, goldgelber kristalliner Festkörper, der bei Raumtemperatur im Öl-pumpenvakuum sublimiert. Für den pentakoordinierten Phosphor wird als wahrscheinlichste Konfiguration eine trigonale Bipyramide angenommen. Nach ³¹P- und ¹⁹F-NMR-Untersuchungen sind dabei die Fluoratome nicht wie sonst üblich ausschließlich axial (a) und die Stickstoffatome äquatorial (e) angeordnet^[2], sondern man findet zwei Doublets im ³¹P- und zwei Doublets im ¹⁹F-NMR-Spektrum: $\delta_p = +11.5 \text{ ppm}$; $J(\text{PF}^a) = 1008$, $J(\text{PF}^b) = 925$, $J(\text{F}^a\text{F}^b) = 86 \text{ Hz}$; $\delta_{\text{F}^a} = 85.4$, $\delta_{\text{F}^b} = 46.8 \text{ ppm}$ (Messung bei 35 °C); als Lösungsmittel sowie interner Standard für ¹⁹F-NMR diente CFCl₃, für ³¹P-NMR 85-proz. H₃PO₄, extern). Dies entspricht dem Strukturvorschlag (1), wo ein Fluoratom sich in axialer und ein Fluoratom in äquatorialer Position befindet. Aus sterischen Gründen nehmen die Stickstoffatome unterschiedliche Stellungen ein. Im Massenspektrum beobachtet man als Ion mit der höchsten Massenzahl m/e = 175 S₂N₃PF₂ (8%). Dieses Bruchstück

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky und Dipl.-Chem. O. Petersen
Anorganisch-chemisches Institut I der Universität
6 Frankfurt 1, Robert-Mayer-Straße 7-9