

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.

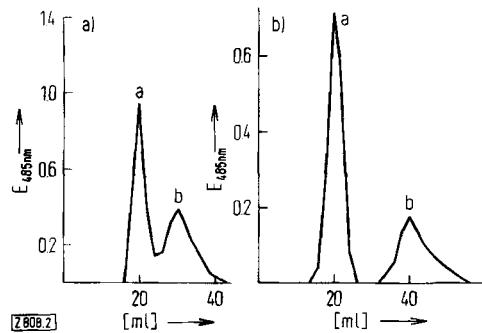


Abb. 2. a) Trennung von Maltose (a) und Isomaltose (b) sowie b) von Lactose (a) und Raffinose (b) an „Borsäuregel“; Bedingungen siehe Arbeitsvorschrift.

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<sup>[2]</sup>. 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<sup>[3-5]</sup> 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<sup>[6]</sup> 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“<sup>[1]</sup> 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 NH<sub>3</sub>-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<sup>[7]</sup> (Testansatz: 0.2 ml Fraktionslösung + 0.1 ml 90-proz. Phenol + 1 ml H<sub>2</sub>O, schütteln, dazu 3 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc.). Die getrennten Zucker werden durch Borat-Elektrophorese identifiziert.

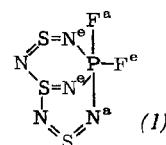
Ein eingegangen am 13. Februar 1973 [Z 808]

- [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. Kester, 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<sup>[\*]</sup>

Aus den Produkten der Umsetzung von Phosphorpentfluorid mit *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid<sup>[1]</sup> konnten wir ein phosphorhaltiges Schwefelnitrid der Zusammensetzung S<sub>3</sub>N<sub>5</sub>PF<sub>2</sub> (vollständige Elementaranalyse) mit ungewöhnlicher Struktur (1) isolieren. Da zu Beginn der Reaktion das Schwefeldiimid im Überschuss vorliegt, nehmen wir an, daß zunächst F<sub>2</sub>P[N=S=N—Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub> entsteht, das mit PF<sub>5</sub> unter Bildung von (1), (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiF und (NPF<sub>2</sub>)<sub>n</sub> im Verhältnis 1:3:1/n weiterreagiert. Es ist bekannt, daß entsprechende Umsetzungen von PF<sub>5</sub> nicht zu (NPF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Ringen führen, sondern daß sich dabei Derivate von PF<sub>6</sub><sup>-</sup> 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 <sup>31</sup>P- und <sup>19</sup>F-NMR-Untersuchungen sind dabei die Fluoratome nicht wie sonst üblich ausschließlich axial (a) und die Stickstoffatome äquatorial (e) angeordnet<sup>[2]</sup>, sondern man findet zwei Doublets im <sup>31</sup>P- und zwei Doublets im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum:  $\delta_{\text{P}} = +11.5$  ppm;  $J(\text{PF}^{\text{e}}) = 1008$ ,  $J(\text{PF}^{\text{a}}) = 925$ ,  $J(\text{F}^{\text{a}}\text{F}^{\text{e}}) = 86$  Hz;  $\delta_{\text{F}} = 85.4$ ,  $\delta_{\text{F}} = 46.8$  ppm (Messung bei 35 °C; als Lösungsmittel sowie interner Standard für <sup>19</sup>F-NMR diente CFCl<sub>3</sub>, für <sup>31</sup>P-NMR 85-proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 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 S<sub>2</sub>N<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> (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

entsteht durch Abspaltung von NSN aus (1) und kann als sechsgliedriges Ringsystem aufgefaßt werden. Erfahrungsgemäß tritt bei massenspektrometrischen Untersuchungen an Schwefel-Stickstoff-Ringen eine SN-Eliminierung auf<sup>[3]</sup>. Weitere charakteristische Fragmente sind m/e=161 S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>PF<sub>2</sub> (48.4%), 129 NSNPF<sub>2</sub> (5.1%), 115 SNPF<sub>2</sub> (23.7%), 92 S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (4%), 78 SNS (9.6%), 69 PF<sub>2</sub> (38.5%), 64 NPF (3.5%), 50 PF (3.7%), 46 SN (100%), 45 NP (1.3%), 32 S (21.8%), 28 N<sub>2</sub> (6.2%).

Im IR-Spektrum (cm<sup>-1</sup>) werden Absorptionen bei 1185 sst, 1138 sst, 1020 s, 1002 m, 960 st, 935 st, 835 st, 728 st, 707 st und 662 st beobachtet.

#### Arbeitsvorschrift:

In einen 250-ml-Zweihalskolben mit Gaseinleitungsrohr und nachgeschalteter Kondensationsfalle (Aceton/Trockeneis) wird zu 5 g (0.025 mol) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiN]<sub>2</sub>S bei 0°C unter Röhren PF<sub>5</sub> in schwachem Strom geleitet; dabei taucht das Einleitungsrohr nicht in die Flüssigkeit ein. Nach Beendigung der Reaktion (ca. 4 Std.) beobachtet man am Ausgang der Falle unumgesetztes PF<sub>5</sub>. Anschließend wird der Kolben mit dem Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt. (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiF sammelt sich in der Kondensationsfalle, und aus dem dunkelbraunen Rückstand sublimiert im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur (1), Ausbeute: 1–5%.

Eingegangen am 7. Dezember 1972, ergänzt am 22. Februar 1973  
[Z 805]

[1] U. Wannagat u. H. Kuckertz, Angew. Chem. 74, 117 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 113 (1962); O. J. Scherer u. R. Wies, Z. Naturforsch. 25b, 1486 (1970).

[2] R. Schmutzler, Angew. Chem. 77, 530 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 496 (1965).

[3] H. W. Roesky u. O. Petersen, Angew. Chem. 84, 946 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 918 (1972).

#### π-Ionisationspotentiale von Alkylfulvenen, oder die Grenzen des Koopmans-Theorems<sup>[\*\*]</sup>

Von Franz Brogli, Patricia A. Clark, Edgar Heilbronner und Markus Neuenschwander<sup>[\*]</sup>

Der Inhalt des sogenannten Koopmans-Theorems ist, daß vertikale Ionisationspotentiale I<sub>v,j</sub>, negativ genommen, den Hartree-Fock-SCF-Orbitalenergien ε<sub>j</sub> gleichgesetzt werden dürfen:

$$\varepsilon_j = -I_{v,j} \quad (1)$$

Hierin bedeutet ε<sub>j</sub> die SCF-Orbitalenergie desjenigen Orbitals ψ<sub>j</sub> im neutralen Singulett-Molekül M, das beim (Photo-)Ionisationsprozeß



[\*] Prof. Dr. E. Heilbronner und Dipl.-Chem. F. Brogli  
Physikalisch-chemisches Institut der Universität  
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)

Prof. Dr. P. A. Clark  
Department of Chemistry, Vassar College  
Poughkeepsie, N. Y. (USA)

Prof. Dr. M. Neuenschwander  
Institut für allgemeine und spezielle Organische Chemie  
der Universität  
CH-3000 Bern, Erlachstraße 9a (Schweiz)

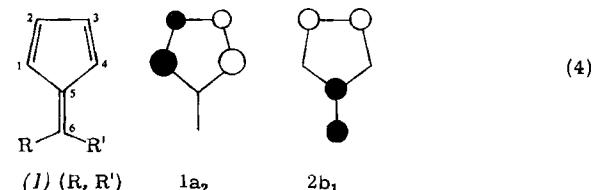
[\*\*] 52. Mitteilung über Anwendungen der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit ist Teil des Projekts SR 2.477.71 des Schweizerischen Nationalfonds.

das Elektron e<sup>-</sup> verliert. Daß das Theorem (1) in vielen Fällen versagen muß, ist bereits von Koopmans selbst in seiner grundlegenden Arbeit<sup>[11]</sup> eingehend diskutiert worden (vgl. auch<sup>[21]</sup>). In letzter Zeit hat die Photoelektronenspektroskopie zahlreiche Beispiele geliefert, welche zeigen, daß vor allem die Reorganisation der im Radikalkation M<sup>+</sup>(ψ<sub>j</sub>) verbleibenden Elektronen zu erheblichen Korrekturen Anlaß gibt. Als extremes Beispiel sei Bis(π-allyl)nickel erwähnt, dessen erstes Ionisationspotential I<sub>v</sub> = 7.85 eV<sup>[3]</sup> der Entfernung eines Elektrons aus dem 9a<sub>g</sub>-Orbital des neutralen Moleküls entspricht. Es ist dies praktisch das reine Ni-3d-Orbital<sup>[4]</sup>, welches aber keineswegs das oberste besetzte Molekülorbital, sondern vielmehr das 13. Orbital (!) ist – vom obersten besetzten Orbital 7a<sub>u</sub> aus gezählt. Rohmer und Veillard<sup>[5]</sup> berechneten nach einem ab-initio-Verfahren ε(9a<sub>g</sub>) = -18.3 eV, während sie als Energie für M<sup>+</sup>(9a<sub>g</sub>) nach Relaxation der Elektronen, nur ΔE(M<sup>+</sup>(9a<sub>g</sub>)) = 7.9 eV erhielten, in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Im Gegensatz zum bekannten und auch wohlverstandenen Versagen von Gl. (1) wird aber oft implizit angenommen, daß das Koopmans-Theorem zumindest in der abgeschwächten Form

$$\delta \varepsilon_j = -\delta I_{v,j} \quad (3)$$

gilt, d. h., daß z. B. substitutionsbedingte Änderungen δI<sub>v,j</sub> des Ionisationspotentials eines Grundkörpers M anhand störungstheoretisch berechneter Orbitalenergie-Verschiebungen δε<sub>j</sub> vorausgesagt werden können (vgl. z. B.<sup>[16]</sup>). Am Beispiel der alkylsubstituierten Fulvene (1) (R,R') soll gezeigt werden, daß auch dies nur unter ganz bestimmten Voraussetzungen zutrifft.



Das PE-Spektrum des Fulvens (1) (H,H) weist zwei Bändern bei I<sub>v,1</sub> = 8.55 und I<sub>v,2</sub> = 9.54 eV auf, die entsprechend Gl. (2) mit den π-Orbitalen 1a<sub>2</sub> und 2b<sub>1</sub> zu korrelieren sind<sup>[7]</sup>. Die in (4) angegebenen π-Orbital-Diagramme für 1a<sub>2</sub> und 2b<sub>1</sub> sind jene, die beispielsweise aus dem HMO-Modell hervorgehen.

Da 1a<sub>2</sub> eine Knotenebene besitzt, welche die Zentren 5 und 6 enthält, würde man erwarten, daß der Einfluß von Substituenten R,R' keine Verschiebung δI<sub>v,1</sub> verursacht, während δI<sub>v,2</sub> – wegen des endlichen Wertes des π-Orbitals 2b<sub>1</sub> an den Stellen 5 und 6 – deutlich von Null verschieden und negativ sein sollte. Diese Erwartung wird von theoretischer Seite durch Berechnungen der Orbitalenergien des Fulvens (1) (H,H) und seiner Substitutionsprodukte nach EHT<sup>[8]</sup>, MINDO/2<sup>[9]</sup>, SPINDO<sup>[10]</sup> und INDO<sup>[11]</sup>-Verfahren gestützt<sup>[12]</sup>, wenn man Gültigkeit von Gl. (1) bzw. (3) voraussetzt. Im schroffen Gegensatz dazu zeigt aber das Experiment (s. Tabelle 1), daß δI<sub>v,1</sub> von gleicher Größenordnung ist wie δI<sub>v,2</sub>.

Aus den Werten von Tabelle 1 berechnet man (in eV)

$$\delta I_{v,2} = (-0.0694 \pm 0.0297) + (1.503 \pm 0.071) \delta I_{v,1} \quad (5)$$