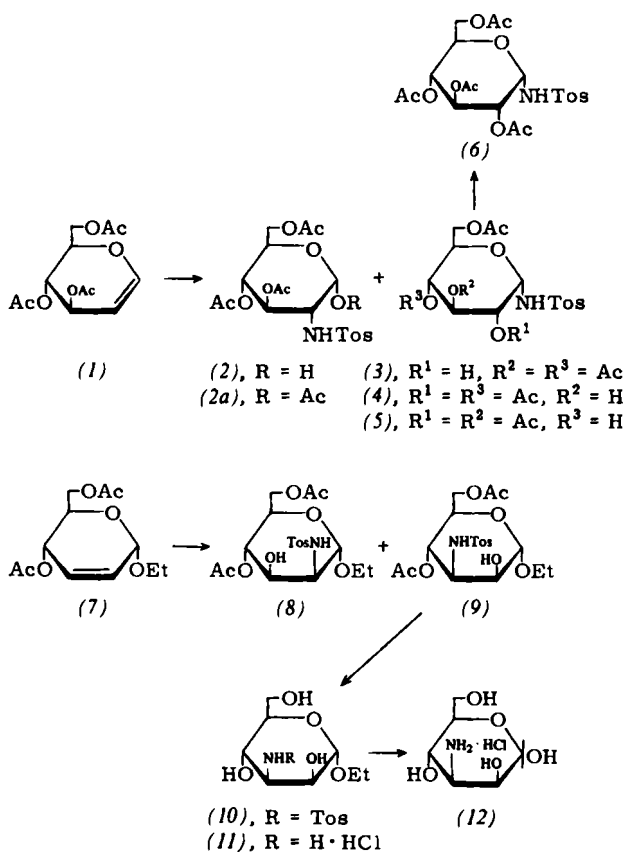


schließlich zum entsprechenden Mannose-Derivat^[7], und erwartungsgemäß reagiert (7) innerhalb 40 h bei 40°C zum amorphen Ethyl-4,6-di-O-acetyl-N-tosyl- α -D-mannosaminid



(8) [Fp=48–54°C, $[\alpha]_D^{25} = +14.5^\circ$ (CHCl₃), Ausb. 16 %] und zum Ethyl-4,6-di-O-acetyl-3-desoxy-3-N-tosylamino- α -D-mannosid (9) [Fp=146–148°C, $[\alpha]_D^{25} = +43.7^\circ$ (CHCl₃), Ausb. 37 %]. (8), (9) und nicht umgesetztes (7) lassen sich mit Chloroform/Cyclohexan/2-Propanol (6:10:1) trennen. Die sehr unterschiedlichen Massenspektren von (8) und (9) sprechen für Konstitutions- und nicht für Konfigurationsisomere. So treten die Massenzahlen der starken H⁺-Fragmente^[8] [(8): m/e=241 TosHNCH=CHOEt⁺; (9): m/e=88 HOCH=CHOEt⁺] im Spektrum des anderen Isomers nur mit geringer Intensität auf. Das Hauptprodukt (9) läßt sich fast quantitativ nach Zemplén zu (10) [Fp=168–170°C, $[\alpha]_D^{25} = +61.9^\circ$ (CH₃OH)] sowie mit Natrium in flüssigem Ammoniak nach Säurebehandlung zum Hydrochlorid (11) umsetzen [Fp=225–227°C, $[\alpha]_D^{25} = +59.7^\circ$ (CH₃OH)]. Abspaltung des Aglycons aus (11) mit 4N HCl führt zu einem Produkt, das einen negativen Elson-Morgan-Test gibt, also kein 2-Amino-2-desoxy-Zucker sein kann^[9a]. Die Daten des kristallinen Hydrochlorids stimmen mit denen von 3-Amino-3-desoxy-D-mannopyranose-hydrochlorid (12) [Zp=165–167°C, $[\alpha]_D^{25} = +15.2^\circ$ (3 min) \rightarrow +5.8° (2 h; H₂O)] überein, das bisher nur durch vielstufige Synthese zugänglich war^[9b].

Eingegangen am 16. Juni 1977 [Z 764]

- [1] R. U. Lemieux, T. L. Nagabhushan, Can. J. Chem. 45, 401 (1967).
 [2] K. B. Sharpless, A. O. Chong, K. Oshima, J. Org. Chem. 41, 177 (1976); A. O. Chong, K. Oshima, K. B. Sharpless, J. Am. Chem. Soc. 99, 3402 (1977).
 [3] F. Micheel, E. Michaelis, Chem. Ber. 91, 188 (1958); Fp=126–127°C, $[\alpha]_D^{25} = +75 \pm 1^\circ$ (CHCl₃).
 [4] (4) und (5) sind offenbar durch Acylwanderung aus (3) entstanden. Diese Umlagerung findet nicht statt, wenn man die Behandlung der Reaktionslösung mit Natriumhypochlorit vermeidet, durch die als Nebenprodukt gebildetes *p*-Toluolsulfonamid wieder in Chloramin-T um-

gewandelt wird [2]. Unter solchen Bedingungen werden nur (2) [Ausb. 10 %] und (3) [Fp=133–135°C, $[\alpha]_D^{25} = +41.0^\circ$ (CHCl₃), Ausb. 30 %] gebildet. – Die Daten von (6) unterscheiden sich von denen des von B. Helferich und A. Mitrowsky auf anderem Wege erhaltenen „Tetracetyl-N-*p*-tolylsulfonyl-glucosylamins“ [Fp=163°C, $[\alpha]_D^{25} = +29.6^\circ$ (CHCl₃)]. Beide Verbindungen liefern aber bei der Entacetylierung mit Ammoniak das gleiche *gluco*-konfigurierte Produkt [Chem. Ber. 85, 1 (1952)].

- [5] Mit 3,4,6-Tri-O-acetyl-D-galactal wurden ähnliche Ergebnisse wie mit (1) erhalten. Die Produkte besitzen *galacto*-Konfiguration. *talo*-Isomere konnten nicht nachgewiesen werden.
 [6] R. J. Ferrier, N. Prasad, J. Chem. Soc. C 1969, 570.
 [7] S. McNally, W. G. Overend, J. Chem. Soc. C 1966, 1978; C. L. Stevens, J. B. Filippi, K. G. Taylor, J. Org. Chem. 31, 1292 (1966). – Entsprechend reagiert *cis*-2,5-Dimethoxy-5,6-dihydro-2H-pyran mit OsO₄ ausschließlich zu Methyl-4-O-methyl- α -DL-lyxopyranosid [R. M. Srivastava, R. K. Brown, Can. J. Chem. 49, 1339 (1971)].
 [8] Nomenklatur: N. K. Kochetkov, O. S. Chizhov, Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. 21, 39 (1966).
 [9] a) D. Horton in R. W. Jeanloz: The Amino Sugars, Vol. 1A. Academic Press, New York 1969, S. 7; b) H. H. Baer, F. Kienzle, Can. J. Chem. 41, 1606 (1963); H. H. Baer, H. O. L. Fischer, J. Am. Chem. Soc. 82, 3709 (1960); Zp=165–167°C, $[\alpha]_D^{25} = +17 \pm 6^\circ$ (H₂O).

K₆[Si₂Te₆] – Synthese und Struktur des ersten Tellurodisilicats

Von Günter Dittmar^[*]

Während Thio- und Seleno-Analoga von Silicaten schon lange bekannt sind^[1], konnten entsprechende Tellurverbindungen bisher nicht dargestellt werden.

Durch Zusammenschmelzen eines stöchiometrischen Gemischs der Elemente im evakuierten Quarzrohr gelang es jetzt, die Verbindung K₆[Si₂Te₆] als metallisch glänzende, grauschwarze, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle zu erhalten. Ihr Bau wurde durch vollständige Röntgen-Strukturanalyse aufgeklärt (Raumgruppe C2/m, Z=2; a₀=965.2, b₀=1362.1, c₀=890.2 pm, $\beta = 117.34^\circ$; 1305 beobachtete Reflexintensitäten aus Vierkreisdiffraktometerdaten; ungewichteter R-Wert 6.1 % für anisotrope Temperaturfaktoren).

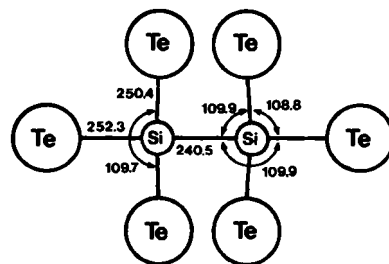


Abb. 1. Struktur von Hexatellurodisilicat(6–). Bindungslängen [pm] und -winkel [°].

Anders als in der Struktur von Si₂Te₃^[2], die auch Si₂Te₆-Baueinheiten enthält, welche dort zweidimensional zu einer unendlichen Doppelschicht vernetzt sind, liegen in K₆[Si₂Te₆] solche Disilicatgruppen isoliert vor (Abb. 1). Die Bindungslängen haben die für kovalente Bindungen zu erwartenden Werte. Die Si₂Te₆-Gruppe besitzt die Eigensymmetrie 2/m, weicht jedoch nur geringfügig von der idealen Symmetrie $\bar{3} 2/m$ ab. Die Bindungswinkel am Silicium ergeben eine nahezu ideale Tetraederkoordination. Die K-Atome verknüpfen in deformiert oktaedrischer oder trigonal-prismatischer Umgebung die Si₂Te₆-Gruppen zu einem dreidimensionalen Verband ohne bevorzugte Spaltbarkeit.

[*] Dr. G. Dittmar
 Eduard-Zintl-Institut, Anorganische Chemie II, Technische Hochschule
 Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt

In eine Quarzampulle ($d=20\text{ mm}$, $l=50\text{ mm}$) werden 0.1680 g Si , 0.7015 g K und 2.2892 g Te eingewogen, die evakuierte und zugeschmolzene Ampulle wird in einem Schutztiegel aus Korund bis 630°C aufgeheizt (Sillitrohfen). Nach 1 h Tempern wird die Temperatur innerhalb von 6 h langsam auf 280°C erniedrigt, dann läßt man weiter abkühlen. Aus dem so erhaltenen Regulus können kurzprismatische, grauschwarze Kristalle isoliert und unter wasserfreiem Paraffinöl unzersetzt aufbewahrt werden.

Eingegangen am 1. Juni 1977 [Z 767]

- [1] A. Weiss, G. Rocktäschel, Z. Anorg. Allg. Chem. 307, 1 (1960); G. Rocktäschel, W. Ritter, A. Weiss, Z. Naturforsch. B 19, 958 (1964); H. Hahn, H. Schulze, L. Sechser, Naturwissenschaften 52, 451 (1965); H. Hahn, W. Klingen, P. Ness, H. Schulze, ibid. 53, 18 (1966); B. Krebs, J. Mandt, Z. Anorg. Allg. Chem. 388, 193 (1972); J. E. Iglesias, H. Steinfink, J. Solid State Chem. 6, 93 (1973); J. T. Lemley, Acta Crystallogr. B 30, 549 (1974).
[2] G. Dittmar, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1976; K. Ploog, W. Stetter, A. Nowitzki, E. Schoenherr, Mater. Res. Bull. 11 (9), 1147 (1976).

Schwingungsspektroskopischer Nachweis eines Orthonitrats: $\text{Na}_3[\text{NO}_4]$ [**]

Von Martin Jansen [**]

Vor kurzem konnte nachgewiesen werden, daß Na_3NO_3 nicht wie früher angenommen als Orthonitrit (Anion NO_3^{3-}) vorliegt, sondern entsprechend $(\text{NO}_2)_2\text{ONa}_3$ eine vom Perowskit-Typ abgeleitete Struktur besitzt^[1]. Dies legt die Vermutung nahe, daß Na_3NO_4 ^[2] ebenfalls ein Addukt $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{NaNO}_3$ ist.

Bisher scheiterten alle Versuche, von Na_3NO_4 Einkristalle für eine Röntgen-Strukturanalyse zu gewinnen; eindeutige Aussagen darüber, ob in Na_3NO_4 Nitrat-Ionen vorhanden sind, sollten jedoch auch mit schwingungsspektroskopischen Methoden möglich sein.

Na_3NO_4 wurde durch Erhitzen äquimolarer Gemenge aus NaNO_3 (p.a. Merck) und Na_2O ^[3] im verschlossenen Silbertiegel (300°C , 7 d) als mikrokristallines, farbloses Pulver erhalten. Das Produkt ist extrem feuchtigkeits- und CO_2 -empfindlich und zersetzt sich an der Luft in wenigen Minuten unter Hydroxid- und Carbonatbildung.

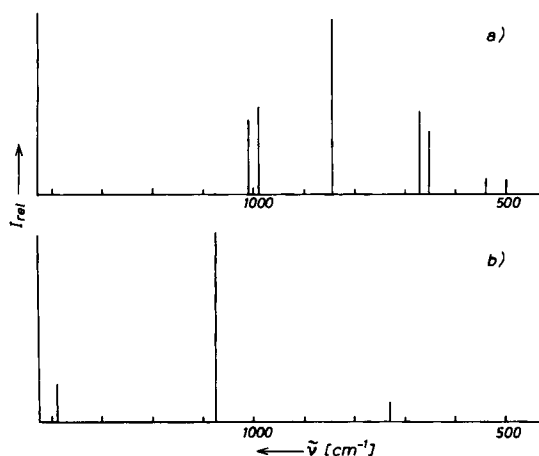


Abb. 1. Raman-Spektren von a) Na_3NO_4 und b) NaNO_3 .

[**] Dr. M. Jansen
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen

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

Zur raman-spektroskopischen Untersuchung wurden die Proben unter Argon in Glaskapillaren eingeschmolzen. Das Spektrum (LRDH 800 Coderg, Ar-Laser, 514.5 nm)^[4], ist in Abbildung 1 a in Form eines Strichdiagramms wiedergegeben.

Der Vergleich mit dem Raman-Spektrum von NaNO_3 (Abb. 1 b) und anderer Nitrats^[5] zeigt, daß Na_3NO_4 keine NO_3^- -Ionen enthält; auch ist aufgrund des Spektrums ein thermischer Abbau zu Nitriten auszuschließen. Die Raman-Absorptionen lassen sich vielmehr unter Annahme eines Orthonitrats mit tetraedrischen NO_4^{3-} -Ionen deuten. Eine Zuordnung der beobachteten Schwingungsfrequenzen wird in Tabelle 1 vorgeschlagen. Die Aufspaltungen für die bei strenger T_d -Symmetrie entarteten Schwingungen (ν_2, ν_3, ν_4) sind vermutlich auf Kristallfeldeffekte zurückzuführen; sie können mit der Lagesymmetrie D_{2d} gedeutet werden. Eine endgültige Interpretation des Spektrums setzt jedoch die Kenntnis der Raumgruppe von Na_3NO_4 und der Lagesymmetrie von NO_4^{3-} voraus. Zum Vergleich sind in Tabelle 1 die beobachteten Schwingungsfrequenzen für NF_4^+ ^[6] angegeben; die Ähnlichkeit der beiden Spektren entspricht der Erwartung, da NF_4^+ mit NO_4^{3-} isoelektronisch ist und die Atommassen von O und F vergleichbar sind. Die Existenz von NO_4^{3-} ist nach unseren bisherigen Befunden an den festen Zustand gebunden: kalte 1 N Natronlauge zersetzt Na_3NO_4 unter Rückbildung von NO_3^- .

Tabelle 1. Raman-Spektrum von Na_3NO_4 , Vergleich mit NF_4^+ (in NF_4SbF_6).

| Na_3NO_4 | Zuordnung | | NF_4^+ |
|--------------------------|------------|--------------|-----------------|
| | D_{2d} | T_d | |
| 1012, 988 | B_2, E | $F_2(\nu_3)$ | 1160, 1150 |
| 843 | A_1 | $A_1(\nu_1)$ | 843 |
| 669, 651 | B_2, F | $F_2(\nu_4)$ | 604 |
| 540, 500 | A_1, B_1 | $E(\nu_2)$ | 437 |

Eingegangen am 18. Mai 1977 [Z 740]

CAS-Registry-Nummern:

Na_3NO_4 : 62973-62-0 / NaNO_3 : 7631-99-4.

- [1] M. Jansen, Angew. Chem. 88, 410 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 376 (1976); Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
[2] E. Zintl, W. Morawietz, Z. Anorg. Allg. Chem. 236, 372 (1938); A. Klemenc, V. Gutmann, Monatsh. Chem. 81, 361 (1950); R. Kohlmüller, Ann. Chim. Paris [13] 4, 1183 (1959).
[3] A. Klemenc, G. Ofner, H. Wirth, Z. Anorg. Allg. Chem. 265, 221 (1951).
[4] Aufgenommen von D. Wald.
[5] S. D. Ross: Inorganic Infrared and Raman Spectra. McGraw-Hill, London 1972.
[6] K. O. Christe, R. D. Wilson, C. J. Schack, Inorg. Chem. 16, 937 (1977).

Kinetik der Alkalimetall-Komplexbildung bei bicyclischen Cryptaten

Von Karsten Henco, Burkhard Tümmeler und Günther Maass [**]

Die von Lehn et al. synthetisierten Diazapolyoxamakrobicyclen („Cryptanden“) sind mit Stabilitätskonstanten bis zu $10^5\text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ die stärksten derzeit bekannten Komplexbildner für Alkalimetallionen in wäßriger Lösung^[1]. Die Kinetik der Komplexbildung ist bisher nur am Cryptanden [2.2.2] gemessen worden, wobei mit den Methoden der Potentiometrie, ^1H -NMR- und ^{23}Na -NMR-Spektroskopie nur die Gesamtdissoziationsgeschwindigkeitskonstanten der Komplexe von [2.2.2] ermittelt wurden^[2].

Wir berichten hier über Untersuchungen zur Kinetik der Komplexbildung von nicht und einfach protonierten Cryptan-

[**] Prof. Dr. G. Maass, Dipl.-Biochem. K. Henco, Dipl.-Biochem. B. Tümmeler
Institut für Physiologische Chemie und Klinische Biochemie, Abt. Biophysikalische Chemie der Medizinischen Hochschule
Karl-Wiechert-Allee 9, D-3000 Hannover 61