

REVISTA
DE LA
ACADEMIA DE CIENCIAS
EXACTAS, FISICO-QUIMICAS Y NATURALES
DE
ZARAGOZA

SERIE 2.^a

TOMO XXVI

Núm. 4



1971

INDICE DE MATERIAS

ULF SCHLOTTERBECK. — <i>Über Klassen majorisierbarer Operatoren auf Banachverbanden</i>	585
PREM CHANDRA. — <i>Absolute summability of some sequences connected with Fourier series and conjugate series</i>	615
F. GÓMEZ BELTRÁN, L. A. ORO y L. PUEYO. — <i>Estudio de algunos complejos pentacoordinados de alto spin de Co^{++} y Ni^{++}</i>	619
R. USÓN AND V. RIERA. — <i>Preparation of hexachlorotitanates (IV) in acetyl chloride</i>	625
P. ROYO. — <i>Preparación y propiedades del hidroxobis-pentafluorofenil talio (III)</i>	633
ANTONIO MESQUIDA SEGUÍ. — <i>Síntesis y propiedades de ariloxi- y arilamino- etil-β-D-glucopiranosidos</i>	641
J. BELTRÁN y M. ^a D. CLIMENT. — <i>Estudio de las reacciones del Sn(II) y del Sn(IV) con la ditizona</i>	657

ÜBER KLASSEN MAJORISIERBARER OPERATOREN AUF BANACHVERBÄNDEN

P O R

ULF SCHLOTTERBECK

Mathematisches Institut der Universität, Tübingen (Alemania)

Summary

Two classes of operators are introduced, whose order-theoretic properties are similar to those of operators on AM-spaces, respectively on AL-spaces. There are simple relations to certain well-known classes of operators, such as absolutely summing, integral and Hilbert-Schmidt operators, giving some insight into the order structure of spaces $L(E, F)$.

Ordnungstheoretische Gesichtspunkte haben sich in der Operatorentheorie als besonders bedeutungsvoll erwiesen, und zur Untersuchung positiver Operatoren auf Banachverbänden sind eigene Methoden entwickelt worden. In diesem Zusammenhang sind Eigenschaften von Operatoren von Interesse, welche die Existenz eines Absolutbetrages implizieren, insbesondere solche, die beim Übergang zum Absolutbetrag erhalten bleiben. Dass solche Eigenschaften nicht auf der Hand liegen, zeigen bekannte Beispiele von Krengel [11]: Es gibt auf l^2 kompakte Operatoren ohne Absolutbetrag, und andererseits kompakte Operatoren mit nicht-kompaktem Absolutbetrag. In der vorliegenden Arbeit werden zwei Klassen von Operatoren eingeführt, die sich ordnungstheoretisch besonders einfach handhaben lassen. Es zeigt sich im übrigen, dass zwischen diesen Operatoren und anderen, wohlbekannten Operatorklassen einfache Beziehungen bestehen, die einen gewissen Einblick in die Ordnungsstruktur der Räume $\mathcal{L}(E, F)$ (E und F Banachverbände) gestatten.

Herrn Professor H. H. Schaefer danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für wertvolle Hinweise.

0. Präliminarien

Dieser Abschnitt dient zur Klärung von Terminologie und Bezeichnungsweise. Daneben werden einige Resultate angegeben, die im folgenden meits stillschweigend benutzt werden.

1. *Allgemeines.* Der Skaarkörper für die betrachteten Vektorräume ist durchweg der Körper $\mathbb{R}$ der reellen Zahlen. Wenn von Operatoren auf Banachräumen die Rede ist, sind immer stetige lineare Abbildungen gemeint. Es wird grundsätzlich die Termini-

nologie von Bourbaki und von Schaefer benutzt. Insbesondere bezeichnet (für Banachräume G, H) $\mathcal{L}(G, H)$ den Raum der stetigen linearen Abbildungen von G in H , $\mathfrak{B}(G, H)$ den Raum der stetigen Bilinearformen auf $G \times H$, beide Räume versehen mit der üblichen Norm.

2. *Vektorverbände*. Hierfür verweise ich generell auf [18]. Ein *Ideal* I in einem Vektorverband L ist ein solider linearer Teilraum von L , d.h. ein linearer Teilraum mit der Eigenschaft, dass $x \in I, y \in L, |y| \leq |x|$ stets $y \in I$ zur Folge hat.

An Stelle von $\sup \{x, y\}$ bzw. $\inf \{x, y\}$ ($x, y \in L$) wird gelegentlich auch $x \vee y$ bzw. $x \wedge y$ geschrieben.

3. *Operatoren auf Vektorverbänden*. V_1 und V_2 seien Vektorverbände, T sei eine lineare Abbildung von V_1 in V_2 . T heisst *positiv*, wenn $Tx \geq 0$ ist für alle positiven $x \in V_1$; T heisst *majorisierbar* oder *regulär*, wenn T Differenz von zwei positiven linearen Abbildungen von V_1 in V_2 ist. Der lineare Raum der majorisierbaren Operatoren von V_1 in V_2 wird mit $\mathcal{L}^b(V_1, V_2)$ bezeichnet. Der Kegel der positiven Abbildungen definiert in $\mathcal{L}^b(V_1, V_2)$ eine Ordnungsstruktur, die $\mathcal{L}^b(V_1, V_2)$ zu einem ordnungsvollständigen Vektorverband macht falls V_2 ordnungsvollständig ist (Kantorovitch [10]). Für $T_1, T_2 \in \mathcal{L}^b(V_1, V_2)$ und für $0 \leq x \in V_1$ ist dann.

$$(T_1 \vee T_2)x = \sup \{T_1 y + T_2 z : 0 \leq y, z \in V_1, y + z = x\}, \quad (0.1)$$

und für $S \in \mathcal{L}^b(V_1, V_2)$, $0 \leq x \in V_1$ ist

$$|S|x = \sup \{Sz : z \in V_1, |z| \leq x\}. \quad (0.2)$$

4. *Banachverbände*. Die Terminologie ist wieder die von Schaefer [18]. Insbesondere wird für ein positives Element x aus einem Banachverband E mit E_x der Raum $\bigcup_{n=1}^{\infty} \{n[-x, x]\}$ bezeichnet, versehen mit der Eichfunktion von $[-x, x]$ als Norm. Wie üblich bezeichnet $[-x, x]$ dabei die Menge $\{z \in E : -x \leq z \leq x\}$. E_x mit dieser Norm und mit der von E induzierten Ordnung (E_x ist ein Ideal in E) ist ein AM-Raum mit Einheit x .

Mit $C(X)$ wird der Raum der stetigen reellwertigen Funktionen auf einem kompakten Raum X bezeichnet, mit $\mathfrak{M}(X)$ der Raum der Radonschen Masse auf X . Beide Räume seien stets mit der natürlichen Norm und Ordnung versehen. Die Bezeichnungen $L^p(M, \mu)$ und $L^p(\mu)$ wehden im Sinne von Bourbaki [3] verwendet. Ist I eine mit der diskreten Topologie versehene Menge, μ das Mass mit der Masse + 1 in jedem Punkt von I , so wird l^p geschrieben anstelle von $L^p(I, \mu)$. l_n^p bezeichnet den Raum l^p für $I = \{1, \dots, n\}$, l^p den Raum $l_{\mathbb{N}}^p$.

Positive Operatoren von einem Banachverband E in einen Banachverband F sind immer stetig, $\mathcal{L}^b(E, F)$ ist also stets enthalten in $\mathcal{L}(E, F)$.

5. *Tensorprodukte von Banachräumen*. Im folgenden seien G und H Banachräume, $G \otimes H$ sei das Tensorprodukt von G und H . Für $u \in G \otimes H$ sei

$$\|u\|_{\pi} = \inf \left\{ \sum \|x_i\| \|y_i\| : x_i \in G, y_i \in H, u = \sum x_i \otimes y_i \right\}. \quad (0.3)$$

$u \rightarrow \|u\|_{\pi}$ ist eine Norm auf $G \otimes H$, die als π -Norm bezeichnet wird. Der Raum $G \otimes H$, versehen mit dieser Norm, wird mit $G \otimes_{\pi} H$ bezeichnet, seine Kompletterung mit $\tilde{G \otimes_{\pi} H}$.

Hinsichtlich der bilinearform

$(\sum_i x_i \otimes y_i, \sum_j x'_j \otimes y'_j) \rightarrow (\sum_i x_i \otimes y_i, \sum_j x'_j \otimes y'_j) = \sum_{i,j} \langle x_i, y'_j \rangle \langle y_i, y_j \rangle$
 ist $\langle G \otimes H, G' \otimes H' \rangle$ ein separiertes Dualsystem. Die Abbildung $u \rightarrow \|u\|_\varepsilon$ mit

$$\|u\|_\varepsilon = \sup \{ \langle u, x' \otimes y' \rangle : x' \in G', y' \in H', \|x'\| \leq 1, \|y'\| \leq 1 \} \quad (0.4)$$
 ist eine Norm auf $G \otimes H$, die als ε -Norm bezeichnet wird. Der Raum $G \otimes H$, versehen mit dieser Norm, wird mit $G \otimes_\varepsilon H$ bezeichnet, seine Kompletterung mit $G \widetilde{\otimes}_\varepsilon H$.

Offenbar ist die Einheitskugel der ε -Norm auf $G \otimes H$ (bzw. auf $G' \otimes H'$) die Polare der π -Einheitskugel von $G' \otimes H'$ (bzw. von $G \otimes H$) im Dualsystem $\langle G \otimes H, G' \otimes H' \rangle$. Wenn G oder H (bzw. G' oder H') die metrische Approximationseigenschaft¹ besitzt, so ist auch die π -Einheitskugel von $G \otimes H$ (bzw. von $G' \otimes H'$) die Polare der ε -Einheitskugel von $G' \otimes H'$ (bzw. von $G \otimes H$) in diesem Dualsystem. Analog zu dem eben Gesagten kann man auch auf $G \otimes H' \times G' \otimes H$ die kanonische Bilinearform betrachten, die $\langle G \otimes H', G' \otimes H \rangle$ wieder zu einem separierten Dualsystem macht. Auch hier ist die ε -Norm auf jedem der beiden Tensorprodukte jeweils dual zur π -Norm auf dem anderen, und die π -Norm auf $G \otimes H'$ (bzw. auf $G' \otimes H$) ist dual zur ε -Norm auf $G' \otimes H$ (bzw. auf $G \otimes H'$), falls G oder H' (bzw. falls G' oder H) die metrische Approximationseigenschaft besitzt (vgl. Grothendieck [7], § 1).

6. *Summierbare und absolutsummierbare Familien.* G sei ein Banachraum, I sei eine Indexmenge, $\mathcal{F}(I)$ sei die durch Inklusion geordnete Menge der endlichen Teilmengen von I . Eine Familie $\{x_i : i \in I\}$ ² von Elementen aus G heisst *summierbar*, wenn die gerichtete Familie $\{X_j : j \in \mathcal{F}(I)\}$ mit $X_j = \sum_{i \in j} x_i$ in G konvergiert. Der Limes der Familie $\{X_j\}$ wird dann mit $\sum_{i \in I} x_i$ bezeichnet und heisst die Summe von $\{x_i\}$. $\{x_i\}$ heisst *absolutsummierbar*, wenn $\{\|x_i\| : i \in I\}$ eine summierbare Familie in $\mathbb{R}$ ist.

Man kann (vgl. Pietsch [17], Schaefer [18]) die summierbaren bzw. die absolutsummierbaren Familien $\{x_i : i \in I\}$ in G auf natürliche Weise identifizieren mit den Elementen des komplettierten Tensorprodukts $l^1_I \widetilde{\otimes} G$ bzw. $l^1_I \widetilde{\otimes}_\pi G$. Den Elementen des algebraischen Tensorprodukts $l^1_I \otimes G$ entsprechen dabei jeweils die Familien, deren Elemente in einem endlichdimensionalen Teilraum von G liegen. Diese Identifikationen werden im folgenden meist stillschweigend vorgenommen. Es ist nun klar, was man unter der ε -Norm einer summierbaren und unter der π -Norm einer absolutsummierbaren Familie zu verstehen hat. Es zeigt sich, dass für eine summierbare Familie $\{x_i : i \in I\}$ in G

$$\|\{x_i\}\| = \sup \left\{ \left\| \sum_{i \in I} \langle x_i, x' \rangle \right\| : x' \in G', \|x'\| \leq 1 \right\}$$

ist. Für eine absolutsummierbare Familie $\{y_j : j \in J\}$ in G ist

$$\|\{y_j\}\|_\pi = \sum_{j \in J} \|y_j\|$$

(vgl. etwa [18], chap. IV, sec. 10).

Man beachte, dass für eine positive summierbare Familie $\{x_i : i \in I\}$ in einem Banachverband E

$$\|\{x_i\}\| = \left\| \sum_{i \in I} x_i \right\|$$

ist.

¹ Ein Banachraum E besitzt die metrische Approximationseigenschaft, wenn die identische Abbildung von E auf jeder kompakten Teilmenge von E gleichmässig approximiert werden kann durch Operatoren aus $\mathcal{Q}(E)$, die von endlichem Rang sind und eine Norm ≤ 1 haben. Jeder AL-Raum und jeder AM-Raum besitzt die metrische Approximationseigenschaft (Grothendieck [6], chap. I, § 5).

² Im folgenden wird auch kurz $\{x_i\}$ geschrieben an Stelle von $\{x_i : i \in I\}$.

1. K-absolutsummierende und majorisierende Operatoren

Es werden Charakterisierungen der AL- bzw. der AM-Räume zum Anlass genommen, auf beliebigen Banachverbänden Operatoren zu definieren, die in ihren ordnungstheoretischen Eigenschaften den Operatoren auf AL- bzw. auf AM-Räumen sehr kommen. Grundsätzlich für das folgende sind die Dualitätseigenschaften und die Zerlegungseigenschaften (1.6, 1.7) dieser Operatoren.

1.1. Proposition

E sei ein Banachverband. Genau dann ist E (als lokalkonvexer Vektorverband) isomorph einem AL-Raum, wenn in E jede positive summierbare Folge absolutsummierbar ist.

Beweis. Wenn E einem AL-Raum isomorph ist, so ist jede positive summierbare Folge $\{x_n\} \subset E$ absolutsummierbar: Man kann annehmen, dass die Norm additiv ist auf dem positiven Kegel von E und hat dann

$$\sum \|x_n\| = \|\sum x_n\| < \infty.$$

Nun sei umgekehrt in E jede positive summierbare Folge absolutsummierbar. Setze für $0 \leq x \in E$

$$p(x) = \sup \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \|x_n\| : 0 \leq x_n \in E, \sum_{n=1}^{\infty} x_n = x \right\}.$$

Man hat $p(x) < \infty$ für alle positiven $x \in E$. Dies ergibt sich aus dem folgenden Lemma, wenn man für C den positiven Kegel von E nimmt, für T die identische Abbildung von E wenn man bedenkt, dass für eine positive summierbare Folge $\{x_n\} \subset E$ $\|\{x_n\}\|_\varepsilon = \|\sum x_n\|$ ist.

Lemma 1. I sei eine Indexmenge, C ein Kegel mit Spitze 0 in einem Banachraum G, T eine stetige lineare Abbildung von G in einen Banachraum H. Wenn für jede summierbare Folge $\{x_n\}$ mit $x_n \in C \cup \{0\}$ ($n \in \mathbb{N}$) die Folge $\{Tx_n\}$ in H absolutsummierbar ist, so existiert ein $k < \infty$ mit der Eigenschaft, dass für jede summierbare Familie $\{x_i : i \in I\}$ mit $x_i \in C \cup \{0\}$

$$\sum_{i \in I} \|Tx_i\| \leq k \|\{x_i\}\|_\varepsilon$$

ist.

Beweis. Angenommen, ein solches k existiert nicht. Dann gibt es zu jedem $n \in \mathbb{N}$ eine Familie $\{x_i^{(n)} : i \in I\}$, $x_i^{(n)} \in C \cup \{0\}$, und eine endliche Teilmenge $i_n \subset I$ mit

$$\|\{x_i^{(n)}\}\|_\varepsilon \leq 2^{-n} \quad (1.1)$$

und

$$\sum_{i \in i_n} \|Tx_i\| > 1. \quad (1.2)$$

Die endlichen Familien $\{x_i : i \in i_n\}$ ($n \in \mathbb{N}$) kann man zusammensetzen zu einer Folge $\{y_j : j \in \mathbb{N}\}$ von Elementen aus $C \cup \{0\}$, für die wegen (1.1)

$$\sum_{j=1}^{\infty} |\langle y_j, x' \rangle| \leq \|x'\| \sum_{n=1}^{\infty} 2^{-n} \leq \|x'\|$$

gilt für alle $x' \in G'$. $\{y_j\}$ ist also summierbar, indessen ist $\{Ty_j\}$ wegen (1.2) nicht absolutsummierbar, im Widerspruch zur Voraussetzung.

Für $0 \leq x \in E$ ist also $p(x) < \infty$. Ich behaupte, dass $p(x+y) = p(x) + p(y)$ ist für je zwei positive $x, y \in E$. Zunächst ist $p(x+y) \geq p(x) + p(y)$, denn für positi-

ve summierbare Folgen $\{x_n\}, \{y_n\} \subset E$ mit $\sum x_n = x$ und $\sum y_n = y$ ist $\{x_n\} \cup \{y_n\}$ wieder eine positive summierbare Folge mit Summe $x + y$, also ist $p(x + y) \geq \sum \|x_n\| + \sum \|y_n\|$, woraus $p(x + y) \geq p(x) + p(y)$ folgt. Um die umgekehrte Relation zu beweisen, betrachte ich eine positive summierbare Folge $\{z_n\}$ in E mit Summe $x + y$. Mit

$$\begin{aligned} S_m &= \sum_{n=1}^m z_n, \\ U_m &= \inf_{n=1}^{\infty} (S_m, x) \\ V_m &= \sup (0, S_m - x) \\ x_n &= U_n - U_{n-1} \quad (U_0 = 0) \\ y_n &= V_n - V_{n-1} \quad (V_0 = 0) \end{aligned}$$

gilt $z_n = x_n + y_n$, und man hat $x_n \geq 0$, $\sum_{n=1}^{\infty} x_n = x$ und $y_n \geq 0$, $\sum_{n=1}^{\infty} y_n = y$, also

$$\sum \|z_n\| \leq \sum \|x_n\| + \sum \|y_n\| \leq p(x) + p(y).$$

Daraus folgt $p(x + y) \leq p(x) + p(y)$, also ist $p(x + y) = p(x) + p(y)$.

Offenbar ist $p(\lambda x) = \lambda p(x)$ für $\lambda \geq 0$, und $\|z\| \leq p(|z|) \leq k\|z\|$ für alle $z \in E$ (k die Konstante von Lemma 1). Folglich ist $z \rightarrow p(|z|)$ eine Norm auf E , welche additiv ist auf dem positiven Kegel und die Topologie von E erzeugt.

1.2. Proposition

E sei ein Banachverband. Genau dann ist E (als lokalkonvexer Vektorverband) isomorph einem AM-Raum, wenn in E jede Nullfolge majorisiert ist.

Beweis. Jede Nullfolge in einem AM-Raum ist majorisiert: Es sei E ein AM-Raum, $\{x_n\}$ eine Nullfolge in E und o. B. d. A. sei $\|x_n\| \leq 1$ für alle n . Bilde $y_i = \sup \{ \|x_n\| : 2^{-i} < \|x_n\| \leq 2^{-i+1} \}$ ($i = 1, 2, 3, \dots$). Es ist $\|y_i\| \leq 2^{-i+1}$, und $y = \sum y_i$ majorisiert $\{x_n\}$.

Nun sei umgekehrt E ein Banachverband, in dem jede Nullfolge majorisiert ist. Dann wird jede Nullfolge, die in der Einheitskugel von E enthalten ist, majorisiert durch ein positives Element von E mit einer Norm $\leq k$, k fest. Andernfalls gäbe es Nullfolgen $\{y_{ij} : i \in \mathbb{N}\}$ ($j = 1, 2, 3, \dots$) mit $\|y_{ij}\| \leq \frac{1}{j}$ und mit der Eigenschaft, dass jede Majorante von $\{y_{ij} : i \in \mathbb{N}\}$ eine Norm $> j$ hat. $\{y_{ij} : i \in \mathbb{N}, j \in \mathbb{N}\}$ ist wieder eine Nullfolge in E , nach Voraussetzung existiert also ein Element $y \in E$ mit $y_{ij} \leq y$ für alle i, j . Insbesondere hat jede der Folgen $\{y_{ij} : i \in \mathbb{N}\}$ mit $j > \|y\|$ y als Majorante, Widerspruch.

Hat man nun in E' eine positive summierbare Folge $\{x'_n : n \in \mathbb{N}\}$, so ist

$$\begin{aligned} \sum \|x'_n\| &= \sup \{ \sum \langle x'_n, x_n \rangle : \{x_n\} \rightarrow 0, \|x_n\| \leq 1 \} \\ &\leq \sup \{ \sum \langle x'_n, x_n \rangle : \{x_n\} \rightarrow 0, \|x_n\| \leq 1 \} \\ &\leq \sup \{ \sum \langle x'_n, y \rangle : 0 \leq y \in E, \|y\| \leq k \} \\ &\leq k \sum \|x'_n\| \varepsilon. \end{aligned}$$

Nach 1.1 ist E' also isomorph einem AL-Raum, E ist infolgedessen isomorph einem AM-Raum.

Ich nenne im folgenden einen Operator T von einem Banachverband E in einen Banachraum H *Kegel-absolutsummierend* oder kurz *K-absolutsummierend*, wenn für jede positive summierbare Folge $\{x_n\} \subset E$ die Folge $\{Tx_n\} \subset H$ absolutsummierbar ist. Einen Operator S von einem Banachraum G in einen Banachverband F nenne ich

³ $\sup \emptyset = 0$.

majorisierend, wenn für jede Nullfolge $\{Y_n\}$ in G $\{S Y_n\}$ eine majorisierte Nullfolge in F ist.

1.3. Proposition

E sei ein Banachverband, H ein Banachraum. $T \in \mathcal{L}(E, H)$ ist genau dann K -absolutsummierend, wenn $T' \in \mathcal{L}(H', E')$ majorisierend ist. $S \in \mathcal{L}(H, E)$ ist genau dann majorisierend, wenn $S' \in \mathcal{L}(E', H')$ K -absolutsummierend ist.

Beim Beweis von 1.3 wird der folgende Hilfssatz verwendet:

Lemma 2. $T \in \mathcal{L}(E, H)$ sei K -absolutsummierend. Durch die Vorschrift

$$x \rightarrow \sup \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \|T x_n\| : 0 \leq x_n \in E, \sum_{n=1}^{\infty} x_n = x \right\}$$

wird auf dem positiven Kegel von E eine additive und positiv-homogene Abbildung p in $\mathbb{R}_+$ erklärt. Die eindeutig bestimmte positive Linearform $e' \in E'$, welche p auf ganz E fortsetzt, erfüllt die Ungleichung $\|Tx\| \leq \langle e', |x| \rangle$ für alle $x \in E$.

Beweis. Dass p additiv, positiv-homogen und endlich ist, ergibt sich wie im Beweis von 1.1. Wegen $\|Tx\| \leq \|T(x^+)\| + \|T(x^-)\|$ ist $\|Tx\| \leq \langle e', |x| \rangle$ für alle $x \in E$.

Beweis von 1.3. T sei K -absolutsummierend, e' sei die positive Linearform von Lemma 2. Man hat für $y' \in H'$, $0 \leq x \in E$

$$\langle T' y', x \rangle = \langle y', Tx \rangle \leq \|y'\| \|Tx\| \leq \langle \|y'\| e', x \rangle,$$

also ist $T' y' \leq \|y'\| e'$, e' majorisiert also das Bild der Einheitskugel von H' unter T' . A fortiori wird das Bild einer Nullfolge in H' unter T' majorisiert durch ein geeignetes Vielfaches von e' . Ist umgekehrt T' majorisierend, $\{x_n\}$ eine positive summierbare Folge in E , so ist

$$\begin{aligned} \sum \|T x_n\| &= \sup \left\{ \left| \sum \langle T x_n, y_n' \rangle \right| : \{y_n'\} \rightarrow 0, \|y_n'\| \leq 1 \right\} \\ &\leq \sup \left\{ \left| \sum \langle x_n, T' y_n' \rangle \right| : \{y_n'\} \rightarrow 0, \|y_n'\| \leq 1 \right\} \end{aligned}$$

Mit $\{T' y_n'\}$ und $\{-T' y_n'\}$ ist auch $\{|T' y_n'|\}$ majorisiert in E' , und man findet wieder wie beim Beweis von 1.2 dass $\{|T' y_n'|\}$ für jede Nullfolge $\{y_n'\}$ in H' mit $\|y_n'\| \leq 1$ majorisiert wird durch ein Element aus E' mit einer Norm $\leq k$, k fest. Daraus folgt wieder $\sum \|T x_n\| \leq k \|\{x_n\}\|_e < \infty$.

Wenn S majorisierend ist, so ergibt gleiche Rechnung wie eben, dass für positive summierbare Folgen $\{y_n'\}$ in E' $\sum \|T' y_n'\| \leq h \|\{y_n'\}\|_e$ ist für ein geeignetes $h < \infty$. Ist schliesslich S' K -absolutsummierend, so ist nach dem oben Gesagten das Bild der Einheitskugel von H unter S' majorisiert in E'' , etwa durch $y'' \in E''$. Ist nun $\{x_n\}$ eine Nullfolge in H , etwa $\|x_n\| \leq 1$ für alle n , so setze

$$y_n = \sup \{S x_j : 2^{-n} < \|x_j\| \leq 2^{-n+1}\}$$

für $n \in \mathbb{N}$ ($\sup \emptyset = 0$). Wegen $\|S x\| \leq y''$ für $x \leq 1$ hat man $\|y_n\| \leq 2^{-n-1} \|y''\|$, $y = \sum y_n$ ist also ein Element von F , welches $\{S x_n\}$ majorisiert.

1.4. Proposition

E sei ein Banachverband, G ein Banachraum, $T \in \mathcal{L}(E, G)$. Folgende Aussagen sind äquivalent:

- (a) T ist K -absolutsummierend.

(b) Auf dem positiven Teil U_+° der Einheitskugel von E' , U_+° versehen mit der Topologie der einfachen Konvergenz auf E , existiert ein positives Radonsches Mass μ mit der Eigenschaft dass

$$\|Tx\| \leq \int_{U_+^\circ} \langle |x|, x' \rangle d\mu(x')$$

gilt für alle $x \in E$.

(c) T lässt sich zerlegen in der Form

$$T : E \xrightarrow{T_1} L \xrightarrow{T_2} G,$$

wo L ein AL-Raum ist, $0 \leq T_1 \in \mathcal{L}(E, L)$, $T_2 \in \mathcal{L}(L, G)$.

(c') T lässt sich zerlegen wie in (c), wobei T_1 aber ein Verbandshomomorphismus auf einen dichten Unterverband von L ist.

Beweis. (a) $\Rightarrow$ (b): Bekanntlich kann man E homöomorph einbetten in den Banachraum $C(U_+^\circ)$ der stetigen reellen Funktionen auf U_+° . Die nach Lemma 2 existierende Linearform $e' \in E'$ mit $\|Tx\| \leq e'(|x|)$ lässt sich daher fortsetzen zu einem Radonmass ν auf U_+° . Das Mass $\mu = |\nu|$ hat die gewünschte Eigenschaft.

(a) $\Rightarrow$ (c'): Es sei wieder $e' \in E'$ die positive Linearform von Lemma 2. Ich setze $N = \{x \in E : e'(|x|) = 0\}$. N ist ein (Verbands-) Ideal in E , E/N ist also für die natürliche Ordnung ein Verband, und die kanonische Abbildung T_1 von E auf E/N ist ein Verbands-homomorphismus. e' kann als strikt positive Linearform auf E/N aufgefasst werden, definiert also vermöge $\dot{x} \rightarrow e'(|x|)$ eine Norm q auf E/N welche additiv ist auf dem positiven Kegel. Wegen $N \subset T^{-1}(0)$ induziert T auf natürliche Weise eine lineare Abbildung T_0 von E/N in G , die wegen $\|Tx\| \leq e'(|x|)$ ($x \in E$) als Abbildung von $(E/N, q)$ in G stetig ist, also eine stetige Fortsetzung T_2 auf die Kompletierung L von $(E/N, q)$ besitzt. L ist ein AL-Raum, und $T = T_2 \circ T_1$ ist eine Zerlegung der gewünschten Art von T .

(c') $\Rightarrow$ (c) ist trivial.

(c) $\Rightarrow$ (a): Ergibt sich aus 1.1.

(b) $\Rightarrow$ (a): Für eine positive summierbare Folge $\{x_n\} \subset E$ ist wegen (b)

$$\sum \|Tx_n\| \leq \sum \int \langle x_n, x' \rangle d\mu(x') = \int \sum \langle x_n, x' \rangle d\mu(x'),$$

also ist $\{Tx_n\}$ absolutsummierbar.

1.5. Proposition

G sei ein Banachraum, F ein Banachverband, $T \in \mathcal{L}(G, F)$. Folgende Aussagen sind äquivalent:

- (a) T ist majorisierend.
- (b) Das Bild der Einheitskugel von G unter T ist majorisiert in F'' .
- (c) T lässt sich zerlegen in der Form.

$$T : G \xrightarrow{T_1} C \xrightarrow{T_2} F,$$

wobei C ein AM-Raum ist, $0 \leq T_2 \in \mathcal{L}(C, F)$, $T_1 \in \mathcal{L}(G, C)$.

(c') T lässt sich zerlegen wie in (c), wobei T_2 aber ein Verbandshomomorphismus auf ein Ideal in F ist.

Beweis. (a) $\Rightarrow$ (b): T' ist nach 1.3 K-absolutsummierend. In F'' gibt es nach Lemma 2 ein positives Element y'' , für welches $\|T' y'\| \leq y'' \langle y', y' \rangle$ gilt für alle $y' \in F'$. Dieses y'' majorisiert das Bild der Einheitskugel von G unter T in F'' (vgl. Beweis von 1.3).

(b) $\Rightarrow$ (c'): $y'' \in F''$ möge das Bild der Einheitskugel von G unter T majorisieren. Bilde $(F'')_y \cap F = C$. C ist ein Ideal in F und ein AM-Raum für die von $(F'')_y$ induzierte Norm, und T bildet G ab in C .

(c') $\Rightarrow$ (c) ist trivial.

(c) $\Rightarrow$ (a): Der Beweis ergibt sich sofort aus Theorem 1.2.

Die K-absolutsummierenden Operatoren von einem Banachverband E in einen Banachraum H (bzw. die majorisierenden Operatoren von einem Banachraum G in einen Banachverband F) bilden offenbar einen linearen Teilraum von $\mathcal{L}(E, H)$ (bzw. von $\mathcal{L}(G, F)$). Es liegt nahe, diese Räume wie folgt mit Normen zu versehen:

Wenn $T \in \mathcal{L}(E, H)$ K-absolutsummierend ist, so sei (vgl. Lemma 2)

$$\|T\|_L = \inf \{ \|x'\| : 0 \leq x' \in E', \|Tx\| \leq x' \langle x, x \rangle \text{ für alle } x \in E \}.$$

Entsprechend sei für einen majorisierenden Operator S von G in F

$$\|S\|_C = \inf \{ \|y''\| : 0 \leq y'' \in F'', |Sx| \leq y'' \text{ falls } \|x\| \leq 1 \}.$$

Man überlegt sich leicht, dass $T \rightarrow \|T\|_L$ eine Norm auf dem Raum der K-absolutsummierenden Operatoren von E in H ist. Diese Norm wird im folgenden als *L-Norm* bezeichnet. Ebenso ist die Abbildung $S \rightarrow \|S\|_C$ eine Norm auf dem Raum der majorisierenden Operatoren von G in F , die im folgenden als *C-Norm* bezeichnet wird. Der Raum der K-absolutsummierenden Operatoren von E in H , versehen mit der *L-Norm*, wird mit $\mathcal{L}^L(E, H)$ bezeichnet, der Raum der majorisierenden Operatoren von G in F , versehen mit der *C-Norm*, mit $\mathcal{L}^C(G, F)$.

Lemma 3. $T \in \mathcal{L}(E, H)$ sei K-absolutsummierend, e' sei die positive Linearform von Lemma 2. Es ist $\|T\|_L = \|e'\|$.

Beweis. Es sei $0 \leq x' \in E'$, und für alle $x \in E$ sei $\|Tx\| \leq \langle x', x \rangle$. Dann ist $\|x'\| = \sup \{ \sum \langle x', x_n \rangle : 0 \leq x_n \in E, \|\sum x_n\| \leq 1 \} \geq \sup \{ \sum \|Tx_n\| : 0 \leq x_n \in E, \|\sum x_n\| \leq 1 \} = \|e'\|$.

1.6. Proposition

E sei ein Banachverband, H ein Banachraum, $T \in \mathcal{L}(E, H)$. Folgende Aussagen sind äquivalent:

- (a) T ist K-absolutsummierend, $\|T\|_L \leq k$.
- (b) T' ist majorisierend, $\|T'\|_C \leq k$.
- (c) Es existiert ein AL-Raum L sowie eine positive lineare Abbildung $T_1 \in \mathcal{L}(E, L)$ mit einer Norm $\leq k$ und eine stetige lineare Abbildung $T_2 \in \mathcal{L}(L, H)$ mit Norm ≤ 1 , so dass $T = T_2 \circ T_1$ ist.
- (d) Für jede positive summierbare Folge $\{x_n\} \subset E$ ist $\sum \|Tx_n\| \leq k \|\sum x_n\|$.

Beweis. $a \Rightarrow (c)$: Die beim Beweis von 1.4, (a) $\Rightarrow$ (c'), konstruierte Zerlegung von T hat wegen Lemma 3 die gewünschten Eigenschaften.

(c) $\Rightarrow$ (d): Dies ist klar, da in AL-Räumen wegen der Additivität der Norm auf dem positiven Kegel $\sum \|z_n\| = \|\sum z_n\|$ gilt für jede positive summierbare Folge $\{z_n\}$.

(d) $\Rightarrow$ (b): Aus (d) folgt, dass T K-absolutsummierend ist und dass die positive Linearform $e' \in E'$ von Lemma 2 eine Norm $\leq k$ hat. Da e' das Bild der Einheitskugel von H' unter T' majorisiert, ist T' majorisierend mit einer C-Norm $\leq k$.

(b) $\Rightarrow$ (a): Jede Majorante des Bildes der Einheitskugel von H' unter T' in E'' hat als Einschränkung auf E eine positive Linearform $x' \in E'$, für die wegen

$$\|Tx\| = \sup \{ \langle x, T'y' \rangle : y' \in H', \|y'\| \leq 1 \}$$

$\|Tx\| \leq \langle x', x \rangle$ gilt für alle $x \in E$. $\|T'\|_0 \leq k$ hat also $\|T\|_L \leq k$ zur Folge.

Korollar 1. Die identische Abbildung von $\mathcal{L}^L(E, H)$ in $\mathcal{L}(E, H)$ ist stetig mit einer Norm ≤ 1 .

Korollar 2. $\mathcal{L}^L(E, H)$ ist ein Banachraum.

Beweis. Es genügt nach Korollar 1, zu zeigen dass die Einheitskugel von $\mathcal{L}^L(E, H)$ abgeschlossen ist in $\mathcal{L}(E, H)$. Sei also $\{T_n\}$ eine Folge K -absolutsummierender Operatoren von E in H mit $\|T_n\|_L \leq 1$ ($n \in \mathbb{N}$), die in der Operatornorm gegen ein $T \in \mathcal{L}(E, H)$ konvergiert. Gegeben seien ferner r positive Elemente $x_1, \dots, x_r$ aus der Einheitskugel von E sowie ein $\varepsilon > 0$. Es sei m so gewählt, dass $\|T - T_m\|_m \leq \frac{\varepsilon}{r}$ ist. Dann hat man

$$\sum \|Tx_i\| \leq \sum \|T_mx_i\| + \sum \|(T - T_m)x_i\| \leq \sum \|x_i\| + \varepsilon.$$

Also ist $\sum \|Tx_i\| \leq \|\sum x_i\|$, nach 1.6 ist T also K -absolutsummierend mit einer L -Norm ≤ 1 .

Korollar 3. L sei ein AL -Raum. Die Räume $\mathcal{L}^L(L, H)$ und $\mathcal{L}(L, H)$ sind normisomorph.

Beweis. Die algebraische Identität der beiden Räume ergibt sich aus Thm. 1.1. Nach 1.6, (c) $\Rightarrow$ (a), ist die Einheitskugel von $\mathcal{L}(L, H)$ enthalten in der Einheitskugel von $\mathcal{L}^L(L, H)$, woraus wegen Korollar 1 die Normisomorphie folgt.

Korollar 4. E sei ein Banachverband. E ist genau dann norm- und verbandisomorph einem AL -Raum, wenn die identische Abbildung von E K -absolutsummierend ist mit einer L -Norm ≤ 1 .

Korollar 5. E und E_1 seien Banachverbände, H und H_1 seien Banachräume, und es sei $0 \leq S \in \mathcal{L}(E_1, E)$, $T \in \mathcal{L}(E, H)$ und $R \in \mathcal{L}(H, H_1)$. Wenn T K -absolutsummierend ist, so ist auch $R \circ T \circ S$ K -absolutsummierend, und man hat dann $\|R \circ T \circ S\|_L \leq \|R\| \|T\|_L \|S\|$.

Die Voraussetzung $S \geq 0$ kann in Korollar 5 nicht weggelassen werden. Vgl. dazu Abschnitt 3.

1.7. Proposition

G sei ein Banachraum, F ein Banachverband, $T \in \mathcal{L}(G, F)$. Folgende Aussagen sind äquivalent:

- (a) T ist majorisierend, $\|T\|_0 \leq k$.
- (b) T' ist K -absolutsummierend, $\|T'\|_L \leq k$.
- (c) Es existiert ein AM -Raum C sowie eine positive lineare Abbildung $T_2 \in \mathcal{L}(C, F)$ mit Norm $\leq k$ und eine stetige lineare Abbildung $T_1 \in \mathcal{L}(G, C)$ mit Norm ≤ 1 , so dass $T = T_2 \circ T_1$ ist.
- (d) Für je endlich viele Elemente $x_1, \dots, x_n$ aus der Einheitskugel von G ist $\|\sup \{ |Tx_i| : i = 1, \dots, n \}\| \leq k$.

Beweis. (a) $\Leftrightarrow$ (b): Für jede Majorante y'' des Bildes der Einheitskugel von G unter T in F'' gilt $\|T'y'\| \leq \langle y'', |y'| \rangle$ (y' beliebig aus F'), und umgekehrt.

(b) $\Rightarrow$ (c): Man wendet Lemma 3 an und findet, dass ein $y'' \in F''$ existiert mit $\|y''\| \leq k$, welches das Bild der Einheitskugel von G unter T majorisiert. Nun

kann man wie im Beweis von 1.5 eine Zerlegung von T mit den gewünschten Eigenschaften konstruieren.

(c) $\Rightarrow$ (d): Dies ist klar.

(d) $\Rightarrow$ (b): Es sei $\{x_n\}$ eine Nullfolge in G , $\|x_n\| \leq 1$ für alle n . Bilde $y_m = \sup \{ \|Tx_n\| : 2^{-m} < \|x_n\| \leq 2^{-m+1} \}$ ($\sup \emptyset = 0$), und $z_m = \sup \{ y_n : 1 \leq n \leq m \}$ für $m = 1, 2, 3, \dots$. Wegen (d) ist $\|z_n\| \leq k$ und $\|\sum_{n=m}^{\infty} y_n\| \leq \frac{2k}{m}$ für $m \in \mathbb{N}$, ferner ist $z_m + \sum_{n=m}^{\infty} y_n$ eine Majorante von $\{\|Tx_n\|\}$ für alle m . Die Folge $\{\|Tx_n\|\}$ hat also Majoranten in F , deren Normen beliebig nahe an k herankommen. Für eine positive summierbare Folge $\{y_n\} \subset F'$ ist also $\sum \|T'y_n'\| = \sup \{ \sum \langle y_n', Tx_n \rangle : \{x_n\} \rightarrow 0, \|x_n\| \leq 1 \} \leq k \|\sum y_n'\|$, nach 1.6 ist daher $\|T'\|_L \leq k$.

Korollar 1. Die identische Abbildung von $\mathcal{L}^C(G, F)$ in $\mathcal{L}(G, F)$ ist stetig mit einer Norm ≤ 1 .

Korollar 2. $\mathcal{L}^C(G, F)$ ist ein Banachraum.

Korollar 3. C sei ein AM-Raum. Die Räume $\mathcal{L}^C(G, C)$ und $\mathcal{L}(G, C)$ sind normisomorph.

Korollar 4. E sei ein Banachverband. Genau dann ist E norm und verbandsisomorph einem AM-Raum, wenn die identische Abbildung von E majorisierend ist mit einer C -Norm ≤ 1 .

Korollar 5. G und G_1 seien Banachräume, F und F_1 seien Banachverbände, und es sei $R \in \mathcal{L}(G_1, G)$, $T \in \mathcal{L}(G, F)$ und $0 \leq S \in (F, F_1)$. Wenn T majorisierend ist, so ist auch $S \cdot T \cdot R$ majorisierend, und man hat dann $\|S \cdot T \cdot R\|_C \leq \|S\| \|T\|_C \|R\|$.

Die Voraussetzung $S \geq 0$ ist wieder unentbehrlich, vgl. Abschn. 3.

2. Die Ordnungsstruktur in $\mathcal{L}^L(E, F)$ und in $\mathcal{L}^C(E, F)$

Im folgenden seien E und F stets Banachverbände. Die in 1.4 und in 1.5 ausgesprochenen Zerlegungseigenschaften der K -absolutsummierenden und der majorisierenden Operatoren von E in F haben zur Folge, dass diese Operatoren stets majorisierbar sind durch Operatoren derselben Sorte von E in F'' (Prop. 2.1). Ist F Bild von F'' unter einer positiven, kontraktiven Projektion, so sind $\mathcal{L}^L(E, F)$ und $\mathcal{L}^C(E, F)$ für die natürliche Ordnung Banachverbände und Ideale im Verband der regulären Operatoren von E in F (Thm. 2.2). Die Fälle, wo $\mathcal{L}^L(E, F)$ bzw. $\mathcal{L}^C(E, F)$ ein AL- oder ein AM-Raum ist kann man genau charakterisieren (2.3 und 2.4). Interessant ist, dass im Gegensatz zu der Situation in 2.3 aus $\mathcal{L}^L(E, F) = \mathcal{L}^C(E, F) = \text{AL-Raum}$ nicht die Identität von $\mathcal{L}^L = \mathcal{L}^C$ mit $\mathcal{L}(E, F)$ folgt: Im allgemeinen ist hier $\mathcal{L}^L(E, F)$ ($= \mathcal{L}^C(E, F)$) echter Teilraum von $\mathcal{L}(E, F)$, und die L -Norm ($= C$ -Norm) ist grösser als die Operatornorm.

Lemma 1. (Krengel [11]). E sei ein Banachverband, F ein ordnungsvollständiger AM-Raum mit Einheit. Dann ist $\mathcal{L}(E, F)$ für die natürliche Ordnung und die Operatornorm ein Banachverband.

Beweis. Offenbar sind alle stetigen linearen Operatoren von E in F ordnungsbeschränkt, also ist $\mathcal{L}(E, F) = \mathcal{L}^b(E, F)$ für die natürliche Ordnung ein Vektorverband. Der Darstellung (0.2) von $|T|$ entnimmt man, dass im übrigen $\|T\| = \||T|\|$ ist für alle $T \in \mathcal{L}(E, F)$. Da die Operatornorm monoton ist auf dem positiven Kegel, ist die Einheitskugel von $\mathcal{L}(E, F)$ also solid.

2.1. Proposition

E und F seien Banachverbände, $T \in \mathcal{Q}(E, F)$ sei K -absolutsummierend mit $\|T\|_L \leq 1$ (bzw. majorisierend mit $\|T\|_C \leq 1$). Es existiert ein positiver Operator $\hat{T} \in \mathcal{Q}(E, F'')$ mit $T \leq \hat{T}$ und $-\hat{T} \leq -T$, der K -absolutsummierend ist mit $\|\hat{T}\|_L \leq 1$ (bzw. der majorisierend ist mit $\|\hat{T}\|_C \leq 1$).

$$\|T\|_L \leq 1$$

Beweis. T sei K -absolutsummierend, $\|T\|_L \leq 1$. Nach 1.6 existiert eine Zerlegung von T' in

$$F' \xrightarrow{S_1} C \xrightarrow{S_2} E'$$

mit positiven S_2 , $\|S_2\| \leq 1$, $\|S_1\| \leq 1$, wobei C der Dual eines AL-Raums ist, also ein ordnungsvollständiger AM-Raum mit Einheit. Nach Lemma 1 existiert $|S_1| \in \mathcal{Q}(F', C)$, und $\| |S_1| \|$ ist nicht grösser als 1. $S_2 \cdot |S_1|$ ist majorisierend mit C -Norm ≤ 1 (Prop. 1.7), positiv und $\geq T'$. Die Adjungierte von $S_2 \cdot |S_1|$, eingeschränkt auf E , ist also eine positive K -absolutsummierende Majorante von T und $-T$ mit L -Norm ≤ 1 (Prop. 1.6 und 1.7).

Wenn T majorisierend ist, $\|T\|_C \leq 1$, so existiert nach dem eben Gesagten eine positive K -absolutsummierende Majorante $S \in \mathcal{Q}(F', (E')')$ von T' und $-T'$ mit $\|S\|_L \leq 1$. E' ist, wie man weiss, Bild von $(E')'$ unter einer positiven Projektion P mit $\|P\| \leq 1$. $P \cdot S$ ist wieder positiv K -absolutsummierend und $\geq T'$ und $-T'$, und die Adjungierte von $P \cdot S$, eingeschränkt auf E , ist eine Majorante von T und $-T$ mit den gewünschten Eigenschaften.

Lemma 2. E und F seien Banachverbände, $S, T \in \mathcal{Q}(E, F)$ mit $0 \leq S \leq T$. Ist T K -absolutsummierend (bzw. majorisierend), so auch S , und man hat $\|S\|_L \leq \|T\|_L$ (bzw. $\|S\|_C \leq \|T\|_C$).

Beweis. T sei K -absolutsummierend. Man wendet 1.6 an und findet, dass für eine positive summierbare Folge $\{x_n\} \subseteq E$ wegen $\|Sx\| \leq \|Tx\|$ ($0 \leq x \in E$)

$$\sum \|Sx_n\| \leq \|T\|_L \|\{x_n\}\|_2$$

ist. Also ist S K -absolutsummierend, $\|S\|_L \leq \|T\|_L$.

Ist T majorisierend, so hat man wegen $|Sx| \leq S|x| \leq T|x|$ ($x \in E$) nach 1.7 für endlich viele Elemente $x_1, x_2, \dots, x_n$ aus der Einheitskugel von E

$$\sup \{ |Sx_i| : 1 \leq i \leq n \} \leq \|T\|_C,$$

also ist auch S majorisierend mit $\|S\|_C \leq \|T\|_C$.

2.2. Theorem

E und F seien Banachverbände, und es existiere eine positive Projektion P von F'' auf F mit $\|P\| \leq 1$. Dann sind $\mathcal{Q}^L(E, F)$ und $\mathcal{Q}^C(E, F)$, versehen mit der natürlichen Ordnung, ordnungsvollständige Banachverbände und Ideale im Verband der regulären Operatoren von E in F .

Beweis. F ist unter den gegebenen Voraussetzungen ordnungsvollständig: Eine majorisierte Teilmenge A von F hat in F'' ein Supremum z'' , und Pz'' ist das Supremum von A in F . $\mathcal{Q}^b(E, F)$ ist also ein ordnungsvollständiger Vektorverband. Nun sei $T \in \mathcal{Q}(E, F)$ K -absolutsummierend, $\|T\|_L \leq 1$, und $0 \leq \hat{T} \in \mathcal{Q}(E, F'')$ sei eine K -absolutsummierende

Majorante von T und $-T$ mit $\|\hat{T}\|_L \leq 1$ (vgl. Prop. 2.1). $\hat{T}_0 = P \cdot T \in \mathcal{Q}(E, F)$ ist wieder K -absolutsummierend mit $\|\hat{T}_0\|_L \leq 1$ und majorisiert T und $-T$. Insbesondere ist T regulär, es existiert also $|T| \in \mathcal{Q}(E, F)$, und man hat $|T| \leq \hat{T}_0$. Nach Lemma 2 ist $|T|$ K -absolutsummierend mit L -Norm ≤ 1 . Ist ferner $S \in \mathcal{Q}^b(E, F)$, $|S| \leq |T|$, so ist auch $|S|$ K -absolutsummierend mit L -Norm ≤ 1 (Lemma 2), und dies impliziert wegen $\|Sx\| \leq \| |S| x \|$ ($0 \leq x \in E$) wiederum $\|S\|_L \leq 1$ (Prop. 1.6). $\mathcal{Q}^L(E, F)$ ist also ein Ideal in $\mathcal{Q}^b(E, F)$, und die Einheitskugel in $\mathcal{Q}^L(E, F)$ ist solid.

Ganz analog zeigt man, dass auch $\mathcal{Q}^c(E, F)$ ein Ideal ist in $\mathcal{Q}^b(E, F)$ und dass die Einheitskugel solid ist $\mathcal{Q}^c(E, F)$. Daraus folgt alles Weitere.

Wegen 1.6, Kor. 3 und 1.7, Kor. 3 ergibt sich:

Korollar. Wenn E ein AL-Raum ist oder F ein AM-Raum (F wie in 2.2), so ist $\mathcal{Q}(E, F)$ für die natürliche Ordnung und die Operatornorm ein ordnungsvollständiger Banachverband.

Beispiele von Banachverbänden, die Bilder ihres Biduals sind unter einer positiven Projektion mit Norm ≤ 1 , sind die Räume $L^p(\mu)$ ($1 \leq p \leq \infty$), die ordnungsvollständigen Räume $C(X)$, die reflexiven Banachverbände und die Banachverbände, in denen der Satz von der monotonen Konvergenz gilt⁴. Insbesondere bilden also nach 2.2, Korollar die stetigen linearen Operatoren von einem AL-Raum in einen Banachverband in dem der Satz von der monotonen Konvergenz gilt, für die natürliche Ordnung und die Operatornorm einen ordnungsvollständigen Banachverband (Kantorovitch [10], Krengel [11]), und dasselbe gilt für die stetigen linearen Operatoren von einem AL-Raum in einen ordnungsvollständigen $C(X)$. Im letzteren Fall (E AL-Raum, F ordnungsvollständiger $C(X)$) ist $\mathcal{Q}(E, F)$ sogar ein AM-Raum mit Einheit (Ellis [5]). Umgekehrt: Wenn $\mathcal{Q}(E, F)$ für die natürliche Ordnung und die Operatornorm ein AM-Raum mit Einheit ist, so ist nach Ellis [5] E ein AL-Raum und F ein AM-Raum mit Einheit. Es liegt die Frage nahe, ob entsprechende Aussagen für den Fall gemacht werden können, dass E ein AM-Raum ist, F ein AL-Raum. Das folgende Beispiel zeigt, dass hier $\mathcal{Q}(E, F)$ im allgemeinen nicht einmal ein Verband ist.

Beispiel. Es sei T ein linearer topologischer Isomorphismus von l^2 in einen AL-Raum L . (l^2 ist nach Kadec und Pelczynski [8] z.B. dem abgeschlossenen Teilraum von $L^1([0,1])$ (Lebesguesches Mass) isomorph, der von den Rademacherschen Funktionen erzeugt wird. Nach Grothendieck [7] kann man im übrigen jeden Hilbertraum linear-homöomorph einbetten in einen geeigneten AL-Raum). $S = T \cdot T'$ ist ein stetiger linearer Operator von dem AM-Raum $C = L'$ in L . S ist nicht majorisierbar: Wäre nämlich S majorisierbar, so wäre S als Differenz zweier positiver Operatoren von C in L majorisierend. Damit wäre auch T majorisierend, denn jede Nullfolge in l^2 ist Bild einer Nullfolge in C unter T' (T' ist ein Homomorphismus von C auf l^2). Nach 2.2. wäre T dann majorisierbar, also Differenz von zwei positiven Operatoren von l^2 in L und somit K -absolutsummierend, also wäre auch T K -absolutsummierend. Dies hätte schliesslich zur Folge, dass in l^2 jede positive summierbare Folge absolutsummierbar wäre (T ist ein topologischer Isomorphismus), nach 1.1. wäre l^2 also isomorph einem AL-Raum, also endlichdimensional. Das Beispiel zeigt auch, dass Operatoren von einem Raum $L^2(\mu)$ in einen AL-Raum im allgemeinen nicht regulär sind, ebensowenig wie die Operatoren von einem AM-Raum in einen $L^2(\mu)$: T und T' sind beide nicht majorisierbar.

Da die Ordnungsstruktur eines AL-Raumes alle Eigenschaften besitzt, die sich bisher im Zusammenhang mit Majorisierbarkeitsfragen als wichtig erwiesen haben (ein AL-Raum ist stets ordnungsvollständig und ein Band in seinem Bidual), scheint zu dem oben erwähnten Sachverhalt, dass $\mathcal{Q}(E, F)$ im wesentlichen genau dann AM-Raum ist wenn E AL-Raum ist und F AM-Raum, keine Parallele zu existieren für den Fall E

⁴ D.h. Banachverbände, in denen für jede ($\leq$) gerichtete, topologisch beschränkte Menge A der Abschnittsfilter von A konvergiert.

AM-Raum, F AL-Raum. Im folgenden wird indessen eine Variante davon angegeben (Prop. 2.3), die sich vollständig 'dualisieren' lässt (Prop. 2.4). Zunächst wird ein Hilfssatz bewiesen.

Lemma 3. Die Operatoren vom Rang 1 von einem Banachverband E in einen Banachverband F sind sowohl K -absolutsummierend als auch majorisierend, und es ist für $T = x' \otimes y \in \mathcal{L}(E, F)$ ($x' \in E', y \in F$)

$$\|T\|_L = \|T\|_C = \|x'\| \|y\|.$$

Beweis. Es ist klar, dass T K -absolutsummierend und majorisierend ist. $\|T\|_C = \|x'\| \|y\|$ ist unmittelbar aus der Definition der C -Norm ersichtlich. Die L -Norm von T ist die C -Norm von $T' = y \otimes x' \in \mathcal{L}(F', E')$, also ebenfalls gleich $\|x'\| \|y\|$.

2.3. Proposition

E und F seien Banachverbände $\neq \{0\}$, F wie in 2.2. Folgende Aussagen sind äquivalent:

- (a) $\mathcal{L}^L(E, F)$ ist ein AM-Raum.
- (b) $\mathcal{L}^C(E, F)$ ist ein AM-Raum.
- (c) E ist ein AL-Raum und F ein AM-Raum.

Beweis. (a) $\Rightarrow$ (c): x_1' und x_2' seien positive Elemente von E' , und es sei $0 \leq x \in E$ mit $\|x\| = 1$. T_i sei der Operator $x_i' \otimes x \in \mathcal{L}(E, F)$ ($i = 1, 2$). T_1 und T_2 sind beide positiv, nach Voraussetzung ist also $\|T_1 \vee T_2\|_L = \|T_1\|_L \vee \|T_2\|_L$. Nach (0.1) ist $T = (x_1' \vee x_2') \otimes x$ das in $\mathcal{L}(E, F)$ gebildete Supremum von T_1 und T_2 . T ist offenbar K -absolutsummierend, also ist T auch das Supremum von T_1 und T_2 in $\mathcal{L}^L(E, F)$. Nun kann man Lemma 3 anwenden und findet

$$\|x_1' \vee x_2'\| = \|x_1'\| \vee \|x_2'\|,$$

also ist E' ein AM-Raum und E folglich ein AL-Raum.

F ist AM-Raum: seien y_1 und y_2 positive Elemente von F , und es sei $0 \leq x' \in E'$ mit $\|x'\| = 1$. S_i sei der Operator $x' \otimes y_i \in \mathcal{L}(E, F)$. Man findet wieder, dass $S = x' \otimes (y_1 \vee y_2)$ das in $\mathcal{L}^L(E, F)$ gebildete Supremum von S_1 und S_2 ist, woraus wie oben $\|y_1 \vee y_2\| = \|y_1\| \vee \|y_2\|$ folgt.

(b) $\Rightarrow$ (c) ergibt sich genauso.

(c) $\Rightarrow$ (a): Es genügt, zu zeigen dass für positive Operatoren $S, T \in \mathcal{L}(E, F)$ $\|S \vee T\| = \|S\| \vee \|T\|$ ist. Nun gilt nach einem Satz von Ellis ([8], Thm. 1) für das in $\mathcal{L}(E, F')$ gebildete Supremum U von S und T $\|U\| = \|S\| \vee \|T\|$. Führt man hinter U die (nach Voraussetzung existierende) positive kontraktive Projektion $P: F' \rightarrow F$ aus, so erhält man einen positiven Operator U_0 von E in F , der S und T majorisiert und eine Norm $\leq \|S\| \vee \|T\|$ hat. Dieselbe Abschätzung gilt auch für die Norm des in $\mathcal{L}(E, F)$ gebildeten Supremum von S und T , die umgekehrte Relation ist trivial.

(c) $\Rightarrow$ (b) ergibt sich genauso.

2.4. Proposition

E und F seien Banachverbände $\neq \{0\}$. Folgende Aussagen sind äquivalent:

- (a) $\mathcal{L}^L(E, F)$ ist ein AL-Raum.
- (b) $\mathcal{L}^C(E, F)$ ist ein AL-Raum.
- (c) E ist ein AM-Raum, F ist ein AL-Raum.

Beweis. (a) $\Rightarrow$ (c): Ich wende wieder Lemma 3 an um zu zeigen, dass E' AL-

Raum ist. Für $0 \leq x_1', x_2' \in E'$, $0 < y \in F$ mit $\|y\| = 1$, $T_1 = x_1' \otimes y \in \mathcal{L}(E, F)$ ist nach Voraussetzung

$$\|T_1 + T_2\|_L = \|T_1\|_L + \|T_2\|_L.$$

Die linke Seite ist aber gleich $\|x_1' + x_2'\|$, die rechte ist gleich $\|x_1'\| + \|x_2'\|$. Ganz analog findet man, dass F ein AL-Raum ist.

(b) $\Rightarrow$ (c) geht genauso.

(c) $\Rightarrow$ (b): Zunächst bemerkt man, dass die C-Norm auf dem positiven Kegel von $\mathcal{L}^c(E, F)$ mit der Operatornorm zusammenfällt (Prop. 1.7, (c) $\Rightarrow$ (a)). Für positive Operatoren $S, T \in \mathcal{L}(E, F)$ ist aber $\|S + T\| = \|S'' + T''\| = \|S''e + T''e\| = \|S''e\| + \|T''e\| = \|S''\| + \|T''\| = \|S\| + \|T\|$, wobei e die Ordnungseinheit von E'' ist.

(c) $\Rightarrow$ (a) ergibt sich genauso.

Wie gesagt, die Aussagen von 2.4 implizieren im allgemeinen nicht, dass $\mathcal{L}(E, F)$ ein Verband ist. Krengel [12] hat im übrigen an einem einfachen Beispiel gezeigt, dass die Operatornorm auf $\mathcal{L}^b(E, F)$ (E AM-Raum, F AL-Raum) im allgemeinen keine Verbandsnorm ist, selbst wenn E oder F endlichdimensional ist.

3. Integrale, absolutsummierende und hypermajorisierende Operatoren

In Abschnitt 2 wurde ein nicht majorisierbarer Operator von einem AM-Raum in einen AL-Raum angegeben. Da die identische Abbildung eines AL-Raumes stets K-absolutsummierend ist, zeigt dies, dass für Operatoren $T \in \mathcal{L}^L(E, F)$, $T_1 \in \mathcal{L}(E_1, E)$ (E_1, E und F Banachverbände) der Operator $T \cdot T_1 \in \mathcal{L}(E_1, F)$ nicht mehr K-absolutsummierend zu sein braucht. Die Forderung an T , dass $T \cdot T_1$ stets wieder K-absolutsummierend sein soll, für jeden Banachverband E_1 und für jeden Operator $T_1 \in \mathcal{L}(E_1, E)$, ist sehr einschneidend: T muss dann alle summierbaren Folgen in E überführen in absolutsummierbare Folgen in F (Thm. 3.5). Dieser Sachverhalt deutet auf einen natürlichen Zusammenhang zwischen den K-absolutsummierenden und den majorisierenden Operatoren auf der einen Seite und den integralen Operatoren (im Sinne von Grothendieck [6]) auf der anderen hin. Im ersten Teil dieses Abschnitts werden diese letzteren Operatoren untersucht (Prop. 3.1 - Prop. 3.3). Diese Aussagen sind bekannt (Grothendieck [6]), die Beweise sind daher kurz gehalten. Theorem 3.5 stellt Beziehungen der K-absolutsummierenden zu den integralen Operatoren her. Entsprechende Beziehungen zwischen den majorisierenden und den integralen Operatoren werden in 3.6 angegeben. Theorem 3.6 wird zum Anlass genommen, zwischen den majorisierenden und den integralen eine weitere Klasse von Operatoren auszuzeichnen, die hypermajorisierenden. Diese Operatoren sind u.a. dadurch gekennzeichnet, dass sie eine absolutsummierende Adjungierte haben (Thm. 3.7).

Eine Bilinearform B auf dem Produkt $G \times H$ zweier Banachräume heisst nach Grothendieck [6] *integral*, wenn die Linearform auf $G \otimes H$, welche B entspricht, stetig ist für die ε -Topologie. $T \in \mathcal{L}(G, H)$ heisst ein *integraler Operator*, wenn die durch T definierte Bilinearform auf $G \times H'$ integral ist. Die Bezeichnung 'integral' erklärt sich dadurch, dass diese Bilinearformen und Operatoren eine Integraldarstellung besitzen, die im Fall der integralen Operatoren so aussieht:

3.1. Proposition

G und H seien Banachräume, $T \in \mathcal{L}(G, H)$. U° sei die Einheitskugel von G' , versehen mit der von $\sigma(G', G)$ induzierten Topologie, $V^{\circ\circ}$ sei die Einheitskugel von H'' ,

versehen mit der von $\sigma(H'', H')$ induzierten Topologie. Genau dann ist T integral, wenn auf dem (kompakten) topologischen Produkt $U^\circ \times V^{\circ\circ}$ ein Radonsches Mass μ existiert mit der Eigenschaft, dass

$$Tx = \int_{U^\circ \times V^{\circ\circ}} \langle x, x' \rangle y'' d\mu(x', y'') \quad (3.1)$$

gilt für alle $x \in G$. Der Integrand werde dabei als Abbildung in den lokalkonvexen Raum $(H'', \sigma(H'', H'))$ aufgefasst, das Integral ist im Sinne von Bourbaki zu verstehen.

Beweis. Nach (0.4) ist $G \otimes_\varepsilon H'$ ein normierter Teilraum von $C(U^\circ \times V^{\circ\circ})$, $(G \otimes_\varepsilon H')'$ also ein Quotient von $\mathfrak{M}(U^\circ \times V^{\circ\circ})$. Offenbar kann man den linearen Raum der integralen Bilinearformen auf $G \times H'$ auf natürliche Weise identifizieren mit $(G \otimes_\varepsilon H')'$. Man bekommt so eine natürliche Abbildung $\nu \rightarrow B_\nu$ von $\mathfrak{M}(U^\circ \times V^{\circ\circ})$ in $\mathfrak{B}(G, H')$, deren Bildraum gerade aus den integralen Bilinearformen besteht. Diese Abbildung ist gegeben durch

$$B_\nu(x, y') = \int_{U^\circ \times V^{\circ\circ}} \langle x, x' \rangle \langle y', y'' \rangle d\nu$$

Insbesondere existiert zu einer integralen Abbildung $T \in \mathcal{L}(G, H)$ ein Mass μ auf $U^\circ \times V^{\circ\circ}$ mit

$$\langle Tx, y' \rangle = \int_{U^\circ \times V^{\circ\circ}} \langle x, x' \rangle \langle y', y'' \rangle d\mu \quad (3.2)$$

woraus (3.1) folgt.

Ist umgekehrt T in der Form (3.1) gegeben, so schreibt sich die durch T definierte Bilinearform auf $G \times H'$ in der Form (3.2).

Daraus folgt aber, dass diese Bilinearform im Bild von $\mathfrak{M}(U^\circ \times V^{\circ\circ})$ unter der kanonischen Abbildung in $\mathfrak{B}(G, H')$ liegt, also dass sie integral ist.

Es ist leicht zu verifizieren, dass Kompositionen von stetigen und integralen Operatoren bzw. Bilinearformen stets wieder integral sind. Von diesem Sachverhalt wird fernerhin stillschweigend Gebrauch gemacht. In dem folgenden Hilfssatz wird ein typisches Beispiel eines integralen Operators angegeben.

Lemma 1. X sei ein kompakter Raum, μ ein Radonsches Mass auf X . Die identische Abbildung I von $L^\infty(\mu)$ in $L^1(\mu)$ ist integral.

Beweis. Es sei P die Menge der Extrempunkte der positiven Facette von $(L^\infty(\mu))'$, versehen mit der Topologie der einfachen Konvergenz auf $L^\infty(\mu)$. Bekanntlich ist P kompakt, und $L^\infty(\mu)$ ist isomorph zu $C(P)$. $L^1(\mu)$ kann man daher identifizieren mit einem Band im Raum $\mathfrak{M}(P)$ der Radonschen Masse auf P , indem man jedem $g \in L^1(\mu)$ die Linearform $f \rightarrow \int fg d\mu$ auf $L^\infty(\mu) = C(P)$ zuordnet. Aus I wird dann die Abbildung $J: h \rightarrow h \cdot \nu$ von $\dot{C}(P)$ in das von ν erzeugte Band $L \subset \mathfrak{M}(P)$, wobei ν das Mass auf P ist, welches der Klasse von $L^1(\mu)$ entspricht die die Funktion $\equiv 1$ enthält. Jh kann man für $h \in C(P)$ offenbar wie folgt schreiben:

$$Jh = \int_P h(z) \delta_z d\nu(z). \quad (3.3)$$

Dabei sei δ_z das Diracsche Mass im Punkte $z \in P$, un der Integrand werde als Abbildung in den mit der vagen Topologie versehenen Raum $\mathfrak{M}(P)$ aufgefasst. Nun bedenke man, dass P eine kompakte Teilmenge der mit der Topologie der einfachen Konvergenz auf $C(P)$ versehenen Einheitskugel $V^{\circ\circ}$ von $L' = C(P)'$ ist, so dass durch die Festsetzung

$$\langle \lambda, F \rangle = \int_P F(z, z) d\nu(z) \quad (F \in C(V^{\circ\circ} \times V^{\circ\circ}))$$

auf $V^{\circ\circ} \times V^{\circ\circ}$ ein Radoonsches Mass λ definiert wird, mit dem sich (3.3) auch so schreiben lässt:

$$Jh = \int_{U^{\circ} \times V^{\circ\circ}} \langle h, x'' \rangle x'' d\lambda(x'', x'').$$

J , und damit auch I , ist nach Prop. 3.1 also integral.

Lemma 2. G, H seien Banachräume, $T \in \mathcal{L}(G, H')$, B sei die T entsprechende Bilinearform auf $G \times H$. Wenn B integral ist, so ist auch T integral.

Beweis. Man findet wie im Beweis von 3.1, dass auf dem Produkt $U^{\circ} \times V^{\circ}$ der Einheitskugeln von G' und H' , beide versehen mit der jeweiligen schwachen Topologie, ein Radonmass μ existiert, so dass

$$B(x, y) = \int_{U^{\circ} \times V^{\circ}} \langle x, x' \rangle \langle y, y' \rangle d\mu(x', y')$$

gilt für $(x, y) \in G \times H$. Offenbar ist dann

$$Tx = \int_{U^{\circ} \times V^{\circ}} \langle x, x' \rangle y' d\mu,$$

so dass T sich zerlegen lässt in der Form

$$T: G \xrightarrow{S} L^{\infty}(U^{\circ} \times V^{\circ}, \mu) \xrightarrow{I} L^1(U^{\circ} \times V^{\circ}, \mu) \xrightarrow{R} H',$$

wo I die identische Abbildung ist, S die Abbildung $x \rightarrow \langle x, x' \rangle$ und $R: L^1 \ni f \rightarrow \int f(x', y') y' d\mu \in H'$. Wegen Lemma 1 ist T also integral.

3.2. Proposition

G und H seien Banachräume $T \in \mathcal{L}(G, H)$. Folgende Aussagen sind äquivalent:

- (a) T ist integral.
- (b) T' ist integral.
- (c) Es existiert ein kompakter Raum X , darauf ein Radonsches Mass μ , sowie stetige lineare Abbildungen S_1 von G in $L^{\infty}(\mu)$ und S_2 von $L^1(\mu)$ in H' , so dass $T = S_2 \cdot I \cdot S_1$ ist (I = identische Abbildung von $L^{\infty}(\mu)$ in $L^1(\mu)$).

Im folgenden bezeichne $\mathfrak{B}^I(G, H)$ den Raum der integralen Bilinearformen auf $G \times H$, versehen mit der Norm

$$B \rightarrow \|B\|_I = \sup \{ \sum B(x_i, y_i) : \sum x_i \otimes y_i \in G \otimes H, \|\sum x_i \otimes y_i\|_E \leq 1 \}.$$

$\mathfrak{B}^I(G, H)$ ist ein Banachraum (nämlich der Dual von $G \otimes_E H$), und die identische Abbildung von $\mathfrak{B}^I(G, H)$ in $\mathfrak{B}(G, H)$ ist offenbar stetig mit einer Norm ≤ 1 .

Ist $T \in \mathcal{L}(G, H)$ integral, B_T die durch T auf $G \times H'$ definierte Bilinearform, so sei $\|T\|_I = \|B_T\|_I$ die *integrale Norm* von T . Der lineare Raum der integralen Operatoren von G in H' , versehen mit dieser Norm, wird mit $\mathcal{L}^I(G, H)$ bezeichnet. Die folgende Aussage ist leicht zu verifizieren:

3.3. Proposition

G und H seien Banachräume. Dann ist auch $\mathcal{L}^1(G, H)$ ein Banachraum, und die identische Abbildung von $\mathcal{L}^1(G, H)$ in $\mathcal{L}(G, H)$ ist stetig mit einer Norm ≤ 1 .

Es ist eine Eigenart der integralen Operatoren, dass gewisse Erbllichkeitseigenschaften, die z.B. von den stetigen und den kompakten Operatoren her geläufig sind, bei ihnen nicht mehr vorhanden sind: Wenn $T \in \mathcal{L}(G, H)$ integral ist, so braucht der durch T definierte Operator T_1 von G in einen abgeschlossenen Teilraum $H_1 \subset H$ welcher $T(G)$ enthält nicht wieder integral zu sein. Ebenso braucht für einen abgeschlossenen Teilraum G_0 von G , welcher im Kern von T enthalten ist, der durch T auf natürliche Weise erklärte Operator von G/G_0 in H nicht mehr integral zu sein.

Beispiel. Nach einem Satz von Grothendieck [7] (vgl. Thm. 5.1) ist eine Komposition

$L \rightarrow H \rightarrow C$ von Operatoren, wobei L ein AL-Raum ist, H ein Hilbertraum, C ein AM-Raum, stets integral. Konstruiert man insbesondere zu einem gegebenen unendlichdimensionalen Hilbertraum, etwa l^2 , auf die übliche Weise einen metrischen Homomorphismus S_1 von einem Raum l_1^1 auf l^2 sowie einen Normisomorphismus S_2 von l^2 in einen Raum l_j^∞ , so ist die Komposition

$$l_1^1 \xrightarrow{S_1} l^2 \xrightarrow{S_2} l_j^\infty$$

integral. Indessen ist weder S_1 noch S_2 integral. Wäre z.B. S_1 integral, so wäre S_1 sogar nuklear⁵, insbesondere wäre das Bild der Einheitskugel von l_1^1 unter S_1 , also die Einheitskugel von l^2 , kompakt. Dies ist bekanntlich nicht der Fall. Ebenso sieht man, dass S_2 nicht integral sein kann: Die Adjungierte von S_2 wäre wieder ein integraler Homomorphismus auf einen unendlichdimensionale Hilbertraum.

Im folgenden sollen einerseits die Operatoren charakterisiert werden, die integral gemacht werden können durch Anhängen eines Normisomorphismus ('Vergrössern' des Bildraums), andererseits die, welche integral gemacht werden können durch Vorschalten eines metrischen Homomorphismus. Es ist klar, dass man jedesmal eine Klasse von Operatoren erhält, die echt grösser ist als die der integralen Operatoren.

3.4. Proposition

G und H seien Banachräume, $T \in \mathcal{L}(G, H)$. Genau dann existiert ein Normisomorphismus T_1 von H in einen Banachraum H_1 mit der Eigenschaft, dass $T_1 \circ T$ integral ist, wenn auf der Einheitskugel U° von G' , U° versehen mit der von $\sigma(G', G)$ induzierten Topologie, ein Radonsches Mass μ existiert so dass

$$\|Tx\| \leq \int_{U^\circ} |\langle x, x' \rangle| d\mu(x') \quad (3.4)$$

gilt für alle $x \in G$.

Beweis. Wenn ein Operator T_1 mit der angegebenen Eigenschaft existiert, so ist nach 3.1 für $x \in G$

$$(T_1 \circ T)x = \int_{U^\circ \circ \sigma \circ v^\circ \circ} \langle x, x' \rangle y'' dv(x', y'').$$

⁵ Ein Operator T von einem Banachraum G in einen Banachraum H heisst nuklear, wenn er im Bild von $G' \hat{\otimes}_\pi H$ unter der kanonischen Abbildung in $\mathcal{L}(G, H)$ liegt. Nukleare Operatoren sind (als Limites von Folgen von Operatoren mit endlichem Rang in $\mathcal{L}(G, H)$) stets kompakt. Integrale Operatoren in einen reflexiven Raum sind nach Grothendieck [6] (chap. I, Th. 10) nuklear.

$V^{\circ\circ}$ ist dabei die Einheitskugel von H_1'' , versehen mit der von $\sigma(H_1'', H')$ induzierten Topologie, ν ein geeignetes Radonmass auf $U^{\circ} \times V^{\circ\circ}$. Es ergibt sich

$$\begin{aligned} \|Tx\| &= \|(T_1 \circ T)x\| = \sup \left\{ \left\langle \int_{U^{\circ\circ} \times V^{\circ\circ}} \langle x, x' \rangle y'' d\nu, y' : y' \in H_1' \|y'\| \leq 1 \right\rangle \right\} \\ &\leq \sup \left\{ \int_{U^{\circ\circ} \times V^{\circ\circ}} |\langle x, x' \rangle \langle y'', y' \rangle| d|\nu| : y' \in H_1' \|y'\| \leq 1 \right\} \\ &\leq \int_{U^{\circ\circ} \times V^{\circ\circ}} |\langle x, x' \rangle| \cdot 1 d|\nu|. \end{aligned}$$

Das Mass μ auf U° , welches gegeben ist durch $\langle \mu, f \rangle = \langle |\nu|, f \otimes 1 \rangle$ ($f \in C(U^{\circ})$), erfüllt also (3.4).

Der Rest der Behauptung ergibt sich aus dem folgenden Hilfssatz, wenn man bedenkt dass jeder Banachraum normisomorph in einen geeigneten Raum l_1^{∞} eingebettet werden kann.

Lemma 3. T sei ein stetiger linearer Operator von einem Banachraum G in einen Banachraum H , und es existiere auf der Einheitskugel U° von G' , U° versehen mit der von $\sigma(G', G')$ induzierten Topologie, ein Radonmass μ so dass (3.4) gilt für alle $x \in G$. Ist S ein stetiger linearer Operator von H in einen AM-Raum C , so ist $S \circ T$ integral.

Beweis. Nach 3.2, genügt es, zu zeigen dass die Bitransponierte von $S \circ T$ integral ist. Man kann also voraussetzen, dass C ein ordnungsvollständiger Raum $C(X)$ ist. Dann kann man aber wie folgt eine Zerlegung von $S \circ T$ in der Art von 3.2, (c) konstruieren: Man bildet G zunächst in den Raum $L^{\infty}(U^{\circ}, \mu)$ ab, indem man jedem $x \in G$ die Klasse in $L^{\infty}(\mu)$ zuordnet die die Funktion $x' \rightarrow \langle x, x' \rangle$ ($x' \in U^{\circ}$) enthält. Diese Abbildung werde mit J_1 bezeichnet. Auf Grund der gegebenen Voraussetzungen liefert nun der Ansatz $(J_2 \circ I \circ J_1)x = (S \circ T)x$ ($x \in G$), wobei I die identische Abbildung von $L^{\infty}(U^{\circ}, \mu)$ in $L^1(U^{\circ}, \mu)$ ist, eine stetige lineare Abbildung J_2 von $(I \circ J_1)(G) \subset L^1(U^{\circ}, \mu)$ in C , die man fortsetzen kann zu einer stetigen linearen Abbildung $\hat{J}_2$ von $L^1(\mu)$ in C . Offenbar ist $S \circ T = \hat{J}_2 \circ I \circ J_1$, nach Lemma 1 ist $S \circ T$ also integral.

3.5. Theorem

G und H seien Banachräume, $T \in \mathcal{L}(G, H)$. Folgende Aussagen sind äquivalent:

- (a) Es gibt einen Banachraum H_1 und einen Normisomorphismus T_1 von H in H_1 so dass $T_1 \circ T$ integral ist.
- (b) T führt summierbare Folgen in G über in absolutsummierbare Folgen in H .
- (c) Für jeden Banachverband E und für jede stetige lineare Abbildung S von E in G ist $S \circ T$ K -absolutsummierend.
- (d) Für jede stetige lineare Abbildung S von c_0 in G ist $S \circ T$ K -absolutsummierend.

Beweis. (a) $\Rightarrow$ (b): Wenn (a) gilt, existiert nach Prop. 3.4 auf der Einheitskugel U° von G' , U° versehen mit der von $\sigma(G', G)$ induzierten Topologie, ein Radonsches Mass μ so dass

$$\|Tx\| \leq \int_{U^{\circ}} |\langle x', x \rangle| d\mu(x')$$

gilt für alle $x \in G$. $\{x_n\}$ sei eine summierbare Folge in G . Für $x' \in U^\circ$ ist dann $\sum_{n=1}^{\infty} |\langle x_n, x' \rangle| \leq \|\{x_n\}\|_\varepsilon$, also hat man

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} \|Tx_n\| &\leq \sum_{n=1}^{\infty} \int_{U^\circ} |\langle x_n, x' \rangle| d\mu(x') \\ &= \int_{U^\circ} \sum_{n=1}^{\infty} |\langle x_n, x' \rangle| d\mu(x') \\ &\leq \|\{x_n\}\|_\varepsilon \|\mu\|. \end{aligned}$$

$\{Tx_n\}$ ist also absolutsummierbar.

Die Implikationen (b) $\Rightarrow$ (c) und (c) $\Rightarrow$ (d) sind trivial.

(d) $\Rightarrow$ (b): $\{x_n\}$ sei eine summierbare Folge in G , S sei die Abbildung $\{x_n\} \rightarrow \sum \alpha_n x_n$ von c_0 in G . $T^\circ S$ ist nach Voraussetzung K -absolutsummierend, nach Lemma 1 von Abschnitt 1 existiert also eine Konstante $k < \infty$ so dass für jede positive summierbare Folge $\{a_n\} \subset c_0$ $\|\{(T^\circ S) a_n\}\|_\pi \leq k \|\{a_n\}\|_\varepsilon$ ist. Insbesondere gilt mit $e_n = \{\delta_{in}\}^e \in c_0$

$$\sum_{n=1}^m \|(T^\circ S) e_n\| \leq k \|\{e_n : n = 1, \dots, m\}\|_\varepsilon \leq k.$$

Dabei ist $m \in \mathbb{N}$ beliebig, wegen $(T^\circ S) e_n = Tx_n$ ist die Folge $\{Tx_n\}$ also absolutsummierbar.

(b) $\Rightarrow$ (a): Es sei J eine Indexmenge mit der Eigenschaft, dass ein metrischer Homomorphismus S von l_J^1 auf H' existiert. Man schliesst wieder aus Lemma 1 von Abschnitt 1, dass $T \otimes I$ stetig ist als Abbildung von $G \otimes_\varepsilon l_J^1$ in $H \otimes_\pi l_J^1$. (I sei hier die identische Abbildung von l^1 ; man beachte, dass $G \otimes_\varepsilon l_J^1$ kanonisch identifiziert werden kann mit dem Banachraum der summierbaren Familien $\{x_j : j \in J\}$ in G und ebenso $H \otimes_\pi l_J^1$ mit dem Banachraum der absolutsummierbaren Familien $\{y_j : j \in J\}$ in H , und dass aus $T \otimes I$ dann die Abbildung $\{x_j : j \in J\} \rightarrow \{Tx_j : j \in J\}$ wird). Auf $H \otimes_\pi l_J^1$ betrachte man die Linearform B_0 die gegeben ist durch die Vorschrift

$$y \otimes a \rightarrow \langle y, Sa \rangle \quad (y \in H, a \in l_J^1).$$

B_0 ist stetig, $B = B_0^\circ$ ($T \otimes I$) ist also eine stetige Linearform auf $G \otimes_\varepsilon l_J^1$. Wegen $B(x, a) = \langle Tx, Sa \rangle$ ist B , aufgefasst als Element von $\mathfrak{B}(G, l_J^1)$, die zu $S^\circ T \in \mathcal{L}(G, l_J^1)$ gehörige Bilinearform. Der Rest der Behauptung ergibt sich aus Lemma 2.

Operatoren, für welche die Aussagen von 3.5 zutreffen, heissen nach Pietsch [16] absolutsummierend.

Wegen 1.3 und 3.2 kann man die Äquivalenz der Aussagen (a), (c) und (d) in Theorem 3.5 dualisieren zu:

3.6. Theorem

G und H seien Banachräume, $T \in \mathcal{L}(G, H)$. Folgende Aussagen sind äquivalent:

- (a) Es gibt einen Banachraum G_0 und einen metrischen Homomorphismus T_0 von G_0 auf G so dass $T^\circ T$ integral ist.
- (b) Für jeden Banachverband F und für jede stetige lineare Abbildung S von H in F ist $S^\circ T$ majorisierend.
- (c) Für jede stetige lineare Abbildung S von H in l^1 ist $S^\circ T$ majorisierend.

⁶ λ_{in} = Kroneckersymbol.

Ich bezeichne im folgenden eine Nullfolge $\{x_n\}$ in einem Banachraum H als *hypermajorisiert* (vgl. 3.9, Korollar 2), wenn für jeden stetigen linearen Operator S von H in l^1 die Folge $\{Sx_n\}$ majorisiert ist. Die Äquivalenz von (a) und (c) in 3.6 kann man dann auch so aussprechen: Genau dann existiert (zu $T \in \mathcal{L}(G, H)$) ein Banachraum G_0 und ein metrischer Homomorphismus T_0 von G_0 auf G derart dass $T \circ T_0$ integral ist, wenn T Nullfolgen überführt in hypermajorisierte Nullfolgen. Einen Operator mit dieser Eigenschaft nenne ich im folgenden *hypermajorisierend*. Wegen Aussage (b) von 3.6 ist also $T \in \mathcal{L}(G, H)$ genau dann hypermajorisierend, wenn $S \circ T$ majorisierend ist für jeden stetigen linearen Operator S von H in einen Banachverband F . 3.5 und 3.6 entnimmt man folgende Aussage:

3.7. Theorem

G und H seien Banachräume, $T \in \mathcal{L}(G, H)$. T ist genau dann absolutsummierend, wenn T' hypermajorisierend ist. T ist genau dann hypermajorisierend, wenn T' absolutsummierend ist.

Es ist klar, dass Kompositionen von absolutsummierenden und stetigen Operatoren wieder absolutsummierend sind, und dass Kompositionen von hypermajorisierenden und stetigen Operatoren hypermajorisierend sind. Offenbar ist ferner für einen absolutsummierenden Operator $T \in \mathcal{L}(G, H)$ und für einen abgeschlossenen Teilraum $H_0 \subset H$ welcher $T(G)$ enthält auch der durch T definierte Operator von G in H_0 absolutsummierend, und für einen hypermajorisierenden Operator S von G in und einen abgeschlossenen Teilraum $G_0 \subset G$ welcher im Kern von S enthalten ist, ist auch der durch S auf G/G_0 induzierte Operator in H hypermajorisierend. Indessen kann man wieder einfache Beispiele dafür angeben, dass die absolutsummierenden und auch die hypermajorisierenden Operatoren nicht beide der eben betrachteten Erblichkeitseigenschaften besitzen.

Beispiel. Es sei S ein metrischer Homomorphismus von einem Raum l^1_T auf l^2 . $S' : l^2 \rightarrow l^\infty$ seine Adjungierte. $S' \circ S$ ist integral (vgl. Thm. 5.1 und Lemma 3), insbesondere also absolutsummierend und hypermajorisierend. Dagegen ist S' nicht absolutsummierend: S' wäre dann sogar integral (Lemma 3), also wäre auch S integral, und weil der Bildraum reflexiv ist sogar nuklear. Dies ist offenbar nicht möglich. Wegen 3.7 ist S also auch nicht hypermajorisierend.

Das Beispiel zeigt auch, dass absolutsummierende (bzw. hypermajorisierende) Operatoren im allgemeinen keine absolutsummierende (bzw. hypermajorisierende) Adjungierte haben. Ein absolutsummierender (bzw. hypermajorisierender) Operator ist daher im allgemeinen nicht zugleich hypermajorisierend (bzw. absolutsummierend).

3.8. Proposition

G und H seien Banachräume, $T \in \mathcal{L}(G, H)$ sei absolutsummierend oder hypermajorisierend. T lässt sich zerlegen in der Form

$$G \rightarrow L^2(\mu) \rightarrow H.$$

Beweis. Zunächst sei T absolutsummierend. Nach Prop. 3.4 existiert auf der mit der Topologie der einfachen Konvergenz auf G versehenen Einheitskugel U° von G' ein Radonsches Mass μ so dass (3.4) gilt für alle $x \in G$. A fortiori ist dann

$$\|Tx\| \leq [\int_{U^\circ} |\langle x, x' \rangle|^2 d\mu(x')]^{\frac{1}{2}}$$

für alle $x \in G$. Nun verfährt man wie im Beweis von Lemma 2 und bekommt, da jeder

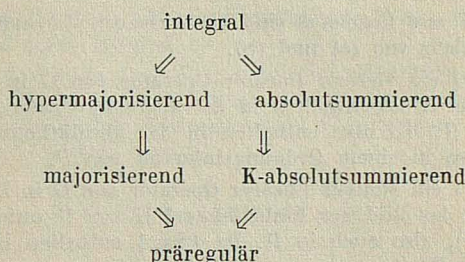
abgeschlossene Teilraum eines Hilbertraums Bild einer stetigen Projektion ist, eine Zerlegung von T in

$$G \rightarrow L^\infty(\mu) \rightarrow L^2(\mu) \rightarrow H.$$

Wegen 3.7 ergibt sich die Behauptung nun auch für hypermajorisierendes T .

Korollar. Absolutsummierende und hypermajorisierende Operatoren sind schwachkompakt.

Das folgende Diagramm soll die Beziehungen zwischen den bisher behandelten Eigenschaften von linearen Operatoren auf Banachräumen veranschaulichen. Je nach Bedarf wird dabei vorausgesetzt, dass der Urbildraum oder der Bildraum ein Banachverband ist. Um eine kurze Bezeichnung zu haben, nenne ich einen Operator T von einem Banachverband E in einen Banachverband F *präregulär*, wenn T Differenz von zwei positiven Operatoren von E in F ist.



Eigenschaften auf gleicher Höhe sind dual zueinander (1.3 und 3.7). Ausser den eingezeichneten Implikationen bestehen keine weiteren: Der Operator S' aus dem Beispiel ist hypermajorisierend (vgl. Thm. 5.1), aber nicht K-absolutsummierend. (Wäre S' K-absolutsummierend, so wäre in l^2 jede positive summierbare Folge absolutsummierbar, denn S' ist ein Normisomorphismus). Der Operator S aus demselben Beispiel ist infolgedessen absolutsummierend, aber nicht majorisierend. Die identische Abbildung eines unendlichdimensionalen AM-Raums ist majorisierend, aber nicht K-absolutsummierend (1.1) oder hypermajorisierend (Prop. 3.8, Korollar). Die identische Abbildung eines unendlichdimensionalen AL-Raums ist daher K-absolutsummierend, aber nicht majorisierend oder absolutsummierend. Schliesslich ist die identische Abbildung von l^2 präregulär, aber nicht K-absolutsummierend oder majorisierend.

Bemerkungen. Hypermajorisierende bzw. absolutsummierende Operatoren wurden zuerst von Grothendieck [6] untersucht. Diese Operatoren heissen dort *applications sémi-intégrales à gauche* bzw. *applications sémi-intégrales à droite*. Definierende Eigenschaften sind dabei jeweils die Aussagen (a) von 3.5 und 3.6. Die in 3.4 angegebene Charakterisierung der absolutsummierenden Operatoren stammt von Pietsch [16].

Absolutsummierende Operatoren sind in der Theorie der nuklearen Räume von grosser Bedeutung. Demgegenüber sind die *applications sémi-intégrales à gauche* seit den Arbeiten [6] und [7] von Grothendieck kaum mehr beachtet worden. Indessen spielen auch sie in der Grothendieckschen Theorie der nuklearen Räume eine bemerkenswerte Rolle. Im wesentlichen handelt es sich dabei darum, zu gewissen Resultaten, wie sie auch bei Pietsch [17] zu finden sind, 'duale' Gegenstücke anzugeben. Die mit 3.6 gewonnene elementare Charakterisierung dieser Operatoren liefert hierbei neue Gesichtspunkte: Man kann damit nach dem Muster von Pietsch [17] einen Aufbau der Theorie der nuklearen Räume geben, wobei an die Stelle der summierbaren Folgen die Nullfolgen treten, an die Stelle der absolutsummierbaren Folgen die hypermajorisierten. Man erhält das folgende

Ergebnis vom Typus des Dvoretzky-Rogers-Theorems in diesem Zusammenhang: In jedem unendlichdimensionalen Banachraum existieren Nullfolgen, die nicht hypermajorisiert sind. Die hypermajorisierten Nullfolgen eines Banachraumes sollen im folgenden näher beschrieben werden.

3.9. Proposition

G sei ein Banachraum, $\{x_n\}$ sei eine Nullfolge in G , T sei die Abbildung $\{\lambda_n\} \rightarrow \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n x_n$ von l^1 in G . Folgende Aussagen sind äquivalent:

- (a) $\{x_n\}$ ist hypermajorisiert.
- (b) T ist hypermajorisierend.
- (c) T ist integral.

Beweis. Nach 3.7 und Lemma 3 sind die Aussagen (b) und (c) äquivalent. Zu zeigen ist noch die Äquivalenz von (a) und (b).

(a) $\Rightarrow$ (b): S sei ein stetiger linearer Operator von G in l^1 . Das Bild der Einheitskugel U von l^1 unter T ist enthalten in der abgeschlossenen absolutkonvexen Hülle der Folge $\{x_n\}$, $(S^*T)(U)$ ist also enthalten in der absolutkonvexen und abgeschlossenen Hülle von $\{x_n\}$, also in einem Ordnungsintervall von l^1 .

(b) $\Rightarrow$ (a): S sei ein stetiger linearer Operator von G in l^1 . S^*T ist nach Voraussetzung majorisierend, das Bild der Einheitskugel U von l^1 unter S^*T ist also majorisiert in $(l^1)''$. (Prop. 1.5), also auch in l^1 . Da $\{Sx_n\}$ enthalten ist in $(S^*T)(U)$, ist auch $\{Sx_n\}$ majorisiert in l^1 .

Korollar 1. Jede summierbare Folge in einem Banachraum ist hypermajorisiert.

Beweis. $\{x_n\} \subset G$ sei summierbar, $T \in \mathcal{L}(l^1, G)$ sei definiert wie in Prop. 3.9. Offenbar kann man T zerlegen in

$$l^1 \xrightarrow{I} c_0 \rightarrow G,$$

wobei I die identische Abbildung ist. I ist integral. Dies kann man direkt zeigen; da I sich in der Art $l^1 \rightarrow l^2 \rightarrow c_0$ zerlegen lässt, erhält man die Behauptung im übrigen (unter Beachtung von Lemma 3) auch aus Thm. 5.1. Mit I ist auch T integral, also ist $\{x_n\}$ hypermajorisiert.

Dem Beweis von (b) $\Rightarrow$ (a) in Prop. 3.9 entnimmt man noch:

Korollar 2. G sei ein Banachraum, $\{x_n\}$ eine Nullfolge in G , S ein stetiger linearer Operator von G in einen Banachverband F . Wenn $\{x_n\}$ hypermajorisiert ist, so ist die Folge $\{Sx_n\}$ majorisiert in F'' .

Insbesondere ist jede hypermajorisierte Nullfolge $\{x_n\}$ in einem Banachverband F majorisiert in F'' . Wenn eine positive Projektion von F'' auf F existiert, ist also $\{x_n\}$ auch majorisiert in F . Möglicherweise haben hypermajorisierte Nullfolgen in einem Banachverband F generell schon in F eine Majorante.

4. K-absolutsummierende und majorisierende Operatoren auf AL- und AM-Räumen

Die zentralen Resultate dieses Abschnitts sind Theorem 4.1 und Theorem 4.2: Majorisierende Operatoren von einem Banachraum in einen AL-Raum sind stets integral, ebenso wie K-absolutsummierende Operatoren von einem AM-Raum in einen Banachraum. Beide Aussagen kann man umkehren und erhält so Charakterisierungen der AL- und der AM-Räume (Thm. 4.3, Thm. 4.4). Als Anwendung ergibt sich Thm. 4.5: Die

stetigen linearen Operatoren von einem AM-Raum in einen AL-Raum sind nur in trivialen Fällen alle majorisierbar.

4.1. Theorem

Jeder K-absolutsummierende Operator von einem AM-Raum in einen Banachraum ist integral.

Beweis. C sei ein AM-Raum, H sei ein Banachraum, $T \in \mathcal{L}(C, H)$ sei K-absolutsummierend und S sei ein stetiger linearer Operator von c_0 in C . $S'' \in \mathcal{L}(l^\infty, C'')$ ist nach 2.2 Differenz von zwei positiven Operatoren. Infolgedessen ist $(T \circ S)''$ als Differenz zweier K-absolutsummierender Operatoren wieder K-absolutsummierend. Damit ist auch $T \circ S$ K-absolutsummierend (Prop. 1.3), T ist also nach 3.5 sogar absolutsummierend. Der Rest der Behauptung ergibt sich aus dem folgenden Hilfssatz.

Lemma 1. C sei ein AM-Raum, H ein Banachraum. Wenn $T \in \mathcal{L}(C, H)$ absolutsummierend ist, so ist T sogar integral.

Beweis. Es genügt zu zeigen, dass T'' integral ist. Man also o.B.d.A. voraussetzen, dass C ein Raum $C(X)$ ist. Ist T absolutsummierend, so existiert nach 3.4 und 3.5 auf der mit der Topologie der einfachen Konvergenz auf C versehenen Einheitskugel U° von C' ein Radonsches Mass μ derart, dass

$$\|Tx\| \leq \int_{U^\circ} |\langle x, x' \rangle| d\mu(x')$$

gilt für alle $x \in C$. Nun bedenke man, dass die Extrempunkte der positiven Facette von C' eine kompakte Teilmenge P von U° bilden und dass C kanonisch isomorph ist zu $C(P)$. Jeder stetigen reellwertigen Funktion f auf P entspricht also ein Element $x_f \in C$ (nämlich die eindeutig bestimmte $\sigma(C', C)$ -stetige Linearform auf C' welche f fortsetzt), und der Ansatz $\langle f, v \rangle = \langle x_f, \mu \rangle$ liefert ein Radonmass v auf P welches

$$\|Tx\| \leq \int_P |\langle x, x' \rangle| dv(x')$$

erfüllt für alle $x \in C$. Jetzt kann man wie im Beweis von Lemma 3 in Abschnitt 3 eine Zerlegung von T konstruieren in eine Komposition

$$C \xrightarrow{T_1} L^\infty(P, \mu) \xrightarrow{I} L \xrightarrow{T_2} H$$

von stetigen linearen Operatoren, wobei L die Abschliessung des Teilraums $(I \circ T_1)(C) \subset L^1(P, v)$ ist ($I =$ identische Abbildung von $L^\infty(P, \mu)$ in $L^1(P, v)$). Wegen $C = C(P)$ ist $L = L^1(v)$, nach 3.2 ist T also integral.

4.2. Theorem

Jeder majorisierende Operator von einem Banachraum in einen AL-Raum ist integral.

Beweis. G sei ein Banachraum, L ein AL-Raum, $T \in \mathcal{L}(G, L)$ sei majorisierend. $T' \in \mathcal{L}(L', G')$ ist K-absolutsummierend, wegen 4. also integral. Damit ist auch T integral.

Ein regulärer Operator von einem AM- in einen AL-Raum ist stets majorisierend (und auch K-absolutsummierend). Also:

Korollar 1. Jeder reguläre Operator von einem AM-Raum in einen AL-Raum ist integral.

Korollar 2. Die integralen Operatoren auf einem AL-Raum oder auf einem ordnungsvollständigen $C(X)$ bilden für die natürliche Ordnung einen ordnungsvollständigen Vektorverband.

Beweis. Die integralen Operatoren fallen auf einem AL-Raum nach 4.2 mit den K -absolutsummierenden Operatoren zusammen. Die Behauptung ergibt sich nun aus 2.2.

4.3. Theorem

E sei ein Banachverband. Folgende Aussagen sind äquivalent:

- (a) E ist (als lokalkonvexer Vektorverband) isomorph einem AL-Raum.
- (b) Ein majorisierender Operator von einem Banachraum in E ist stets integral.
- (c) Ein majorisierender Operator von einem Banachverband in E ist stets K -absolutsummierend.

E ist genau dann normisomorph einem AL-Raum, wenn jeder majorisierende Operator von einem Banachverband in E mit C -Norm ≤ 1 K -absolutsummierend ist mit L -Norm ≤ 1 .

Beweis. (a) impliziert (b) wegen 4.1. Die Implikation (b) $\Rightarrow$ (c) ist trivial.

(c) $\Rightarrow$ (a) : $\{x_n\}$ sei eine positive summierbare Folge in E , $x = \sum x_n$. Die identische Abbildung I von E_x in E ist nach Voraussetzung K -absolutsummierend, es

existiert also eine Zerlegung $E_x \xrightarrow{T_1} L \xrightarrow{T_2} E$ von I , wobei L ein AL-Raum ist, T_1 positiv. Die Menge $X \subset L$ der endlichen Teilsummen der Folge $\{T_1 x_n\}$ ist $(\leq)$ -gerichtet und majorisiert durch $T_1 x$, also konvergiert der Sektionsfilter von X . $\{T_1 x_n\}$ ist also eine positive summierbare, also eine absolutsummierbare Folge in L . Damit ist auch die Folge $\{T_2 \circ T_1 x_n\} = \{x_n\} \subset E$ absolutsummierbar. Nun kann man 1.1. anwenden und erhält (a). Die Aussagen (a), (b) und (c) sind also äquivalent.

Wenn jeder majorisierende Operator von einem Banachverband in E mit C -Norm ≤ 1 K -absolutsummierend ist mit L -Norm ≤ 1 , so hat die oben betrachtete identische Abbildung von E_x in E eine L -Norm ≤ 1 falls $x = \sum x_n$ in der Einheitskugel von E enthalten ist. Man schließt nach Prop. 1.6, dass die identische Abbildung von E dann eine L -Norm ≤ 1 hat. Dies hat aber zur Folge, dass E normisomorph einem AL-Raum ist (Prop. 1.6, Korollar 4).

Umgekehrt: Sei T ein majorisierender Operator von einem Banachverband F in E , $\|T\|_C \leq 1$, und E sei ein AL-Raum. T lässt sich dann zerlegen in

$$F \xrightarrow{T_1} C \xrightarrow{T_2} E$$

mit positivem T_2 , wobei T_1 und T_2 beide eine Norm ≤ 1 haben. Die Bitransponierte von T wird majorisiert durch den positiven Operator $T_2'' |T_1''| = S$. S ist offenbar K -absolutsummierend mit L -Norm ≤ 1 (Prop. 1.6), dasselbe gilt nach 2.2 auch für T'' (man beachte dass $|T''|$ existiert und majorisiert wird durch S), also ist auch T K -absolutsummierend mit L -Norm ≤ 1 (Prop. 1.6 und Prop. 1.7). Damit ist 4.3 vollständig bewiesen.

4.4. Theorem

E sei ein Banachverband. Folgende Aussagen sind äquivalent:

- (a) E ist (als lokalkonvexer Vektorverband) isomorph einem AM-Raum.
- (b) Ein K -absolutsummierender Operator von E in einen Banachraum ist stets integral.

(c) Ein K -absolutsummierender Operator von E in einen Banachverband ist stets majorisierend.

E ist genau dann normisomorph zu einem AM -Raum, wenn jeder K -absolutsummierende Operator von E in einen Banachverband mit L -Norm ≤ 1 majorisierend ist mit C -Norm ≤ 1 .

Beweis. (a) impliziert (b) nach 4.2, (b) impliziert natürlich (c).

(c) $\Rightarrow$ (a): S sei ein majorisierender Operator von einem Banachverband F in E' , T sei die Einschränkung der Adjungierten von S auf E . T ist K -absolutsummierend, nach Voraussetzung also auch majorisierend. Die Adjungierte von T (das ist ein Operator von F'' in E') stimmt auf F mit S überein, mit T' ist also auch S K -absolutsummierend. Nun kann man 4.3 anwenden und findet, dass E' isomorph ist einem AL -Raum. Also ist E isomorph einem AM -Raum.

Dieselben Überlegungen wie eben zeigen unter Beachtung von Prop. 1.6 und Prop. 1.7 samt Korollaren auch folgendes: Wenn jeder K -absolutsummierende Operator mit L -Norm ≤ 1 von E in einen Banachverband majorisierend ist mit C -Norm ≤ 1 , so ist jeder majorisierende Operator in E' mit C -Norm ≤ 1 auch K -absolutsummierend mit L -Norm ≤ 1 . Nach 4.3 ist E' dann ein AL -Raum, E also ein AM -Raum. Umgekehrt: Jeder K -absolutsummierende Operator mit L -Norm ≤ 1 von einem AM -Raum in einen Banachverband hat nach 4.3 eine K -absolutsummierende Adjungierte mit L -Norm ≤ 1 , ist selbst also majorisierend mit C -Norm ≤ 1 . Damit ist alles gezeigt.

4.5. Theorem

E sei ein AM -Raum, F ein AL -Raum. Wenn $\mathcal{Q}(E, F)$ für die natürliche Ordnung ein Verband ist, so hat E oder F endliche Dimension.

Beweis. Ich setze voraus, dass $\mathcal{Q}(E, F)$ ein Verband ist und dass F unendliche Dimension hat. Zu zeigen ist: $\dim E < \infty$. Zunächst sei an das erinnert, was in Abschnitt 0 über Tensorprodukte von Banachräumen gesagt wurde: Danach ist $E' \otimes_{\pi} F$ ein normierter Teilraum von $(E \otimes_{\varepsilon} F)' = \mathcal{B}^I(E, F')$, denn F besitzt die metrische Approximationseigenschaft. Offenbar ist $E' \otimes_{\pi} F$ sogar enthalten in $\mathcal{Q}^I(E, F) \subseteq \mathcal{B}^I(E, F')$. Nach Korollar 1 von Theorem 4.2 ist die identische Abbildung J von $\mathcal{Q}^I(E, F)$ in $\mathcal{Q}(E, F)$ unter den gegebenen Voraussetzungen eine Abbildung auf, J ist also ein topologischer Isomorphismus (Banachscher Homomorphiesatz). Da $E' \otimes_{\varepsilon} F$ ein normierter Teilraum von $\mathcal{Q}(E, F)$ ist, ist die π -Norm auf $E' \otimes F$ also äquivalent mit der ε -Norm. Dieselben Verhältnisse liegen dann aber auch in $E \otimes F'$ und damit auch in $E' \otimes F''$ vor. (Man beachte, dass F' und F'' die metrische Approximationseigenschaft besitzen). F' ist ein unendlichdimensionaler Raum $C(X)$, F'' also ein unendlichdimensionaler $\mathcal{M}(X)$. In F'' existiert also ein Band, welches isomorph ist zu l^1 : Man wähle etwa aus X abzählbar viele verschiedene Punkte und betrachte das von den zugehörigen Diracmassen erzeugte Band. Die identische Abbildung von l^1 kann man daher zerlegen in der Art

$$l^1 \longrightarrow F'' \longrightarrow l^1,$$

und dies liefert eine Zerlegung der identischen Abbildung I von $l^1 \otimes_{\varepsilon} E'$ auf $l^1 \otimes_{\pi} E'$ in

$$I : l^1 \otimes_{\varepsilon} E' \rightarrow F'' \otimes_{\varepsilon} E' \rightarrow F'' \otimes_{\pi} E' \rightarrow l^1 \otimes_{\pi} E'.$$

Alle hierbei auftretenden Operatoren sind stetig, also ist auch I stetig. Dies hat $l^1 \tilde{\otimes}_{\varepsilon} E' = l^1 \tilde{\otimes}_{\pi} E'$ zur Folge, die identische Abbildung von E' ist also absolutsummierend, a fortiori schwachkompakt (prop. 3.8, Korollar). E' ist daher reflexiv, also endlichdimensional.

5. Hilbert-Schmidt Operatoren. Ergänzungen

In diesem Abschnitt sollen die in 4.3 und 4.4 angeschnittenen Fragen weiter verfolgt werden: Was kann man sagen über einen Banachverband E mit der Eigenschaft, dass die K -absolutsummierenden oder die majorisierenden Operatoren mit E als Bildraum oder als Definitionsbereich zusammenfallen mit gewissen anderen Klassen von Operatoren aus dem Diagramm in Abschnitt 3. Je nachdem welche Klassen man dabei in Betracht zieht ergeben sich auch Fragestellungen, wo die Ordnungsstruktur auf E irrelevant wird. Es ist interessant, dass man in diesen Fällen stets auf endlichdimensionale oder auf Hilberträume geführt wird. Die Charakterisierung 5.1 der Hilberträume, die man in diesem Zusammenhang erhält, ist eine Variante eines Satzes aus Grothendieck [7]. Aus 5.1 ergeben sich zunächst zwei neue Charakterisierungen der Hilbert-Schmidt Operatoren auf Hilberträumen, die zugleich Banachverbände sind (Theorem 5.2). Unter Anwendung von Resultaten aus Abschnitt 2 folgt daraus schliesslich, dass die Hilbert-Schmidt Operatoren auf solchen Räumen stets ordnungsvollständige Vektorverbände bilden (Theorem 5.3).

Lemma 1. (Grothendieck [7], Lindstrauss und Pelczynski [13]). Es sei $(\alpha_{ij})_{i,j=1,\dots,n}$ eine reelle $n \times n$ Matrix mit der Eigenschaft, dass

$$\left| \sum_{i,j=1}^n \alpha_{ij} \sigma_i \tau_j \right| \leq 1 \quad (5.1)$$

ist falls $s = (\sigma_1, \dots, \sigma_n)$ und $t = (\tau_1, \dots, \tau_n)$ Elemente aus der Einheitskugel von l_n^∞ sind. Dann ist für je $2n$ Elemente x_i, y_j ($i, j = 1, \dots, n$) aus der Einheitskugel eines Hilbertraumes

$$\sum_{i,j=1}^n \alpha_{ij} (x_i, y_j) \leq K$$

mit einer universellen Konstanten K die der Abschätzung $K \leq 4$ genügt; $(\cdot, \cdot)$ sei dabei das innere Produkt des betreffenden Hilbertraums.

Einen Beweis von Lemma 1 findet man in [13].

Lemma 2. H sei ein Hilbertraum, $\{x_j\}$ eine Nullfolge in H . Die Abbildung

$$T : \{\lambda_j\} \rightarrow \sum_{j=1}^{\infty} \lambda_j x_j$$

von l^1 in H ist absolutsummierend.

Beweis. Es sei $\{a_i\}$ eine summierbare Folge in l^1 , $a_i = \{\alpha_{ij} : j \in N\}$. O. B. d. A. sei $\|\{a_i\}\|_\varepsilon \leq 1$. Offenbar ist für $s = (\sigma_1, \dots, \sigma_n)$ und $t = (\tau_1, \dots, \tau_n)$, aus der Einheitskugel von l_n^∞

$$\begin{aligned} \left| \sum_{i,j=1}^n \alpha_{ij} \sigma_i \tau_j \right| &\leq \sum_i \left| \sum_j \alpha_{ij} \tau_j \right| \\ &\leq \sup \left\{ \sum_{i=1}^{\infty} |\langle a_i, u \rangle| : u \in l^\infty, \|u\| \leq 1 \right\} \\ &\leq \|\{a_i\}\|_\varepsilon. \end{aligned}$$

Die Matrix $(\alpha_{ij})_{i,j=1,\dots,n}$ erfüllt also für alle n die Beziehung (5.1). Daher ist für alle n

$$S_n = \sup \left\{ \sum_{i,j=1}^n \alpha_{ij} (x_i, y_j) : y_i \in H, \|y_i\| \leq 1 \right\} \leq K.$$

Wegen

$$\sum_{i=1}^{\infty} \|T a_i\| \leq \sup \{S_n : n \in \mathbb{N}\}$$

ist die Folge $\{T a_i\}$ also absolutsummierbar.

5.1. Theorem

H sei ein Banachraum. Folgende Aussagen sind äquivalent:

- (a) H ist (als lokalkonvexer Raum) isomorph einem Hilbertraum.
- (b) Jeder K -absolutsummierende Operator von einem Banachverband in H ist absolutsummierend.
- (c) Jeder majorisierende Operator von H in einen Banachverband ist hypermajorisierend.

Beweis. (a) $\Rightarrow$ (b): E sei ein Banachverband, $T \in \mathcal{L}(E, H)$ sei K -absolutsummierend und S sei ein Normisomorphismus von H in einen Raum l_1^∞ . Nach 1.4 kann man voraussetzen, dass E ein AL -Raum ist, wegen Lemma 3 in Abschnitt 3 genügt es also, zu zeigen dass $S^\circ T$ hypermajorisierend ist: Die Adjungierte von $S^\circ T$ ist dann nämlich ein absolutsummierender Operator in einen AM -Raum, also integral. Sei also $\{x_n\}$ eine Nullfolge in E . Die Abbildung

$$\{\lambda_n\} \rightarrow \sum_{i=1}^{\infty} \lambda_n T x_n$$

von l^1 in H ist nach Lemma 2 absolutsummierend, nach Lemma 3 in Abschnitt 3 ist also die Abbildung

$$\{\lambda_n\} \rightarrow S(\sum \lambda_n T x_n) = \sum \lambda_n (S^\circ T) x_n$$

von l^1 in l_1^∞ integral. Dies bedeutet aber nach 3.9, dass die Folge $\{(S^\circ T) x_n\} \subset l_1^\infty$ hypermajorisiert ist. $S^\circ T$ führt also Nullfolgen über in hypermajorisierte Nullfolgen. Dies war zu zeigen.

(a) $\Rightarrow$ (c): T sei ein majorisierender Operator von H in einen Banachverband F . T' ist K -absolutsummierend, und mit H ist auch H' isomorph einem Hilbertraum. Nach dem oben Gesagten ist T' also absolutsummierend, also ist T hypermajorisierend.

(b) $\Rightarrow$ (a): Man betrachte einen metrischen Homomorphismus S von einem Raum l_1^1 auf H . Nach Voraussetzung ist S absolutsummierend, es existiert also (Prop. 3.8) eine Zerlegung von S in eine Komposition

$$l_1^1 \xrightarrow{S_1} L^2 \xrightarrow{S_2} H$$

von stetigen linearen Operatoren, wobei L^2 ein Hilbertraum ist. Offenbar ist auch S_2 ein Homomorphismus, H ist also isomorph einem Quotienten von L^2 , also einem Hilbertraum.

(c) $\Rightarrow$ (a): Die Adjungierte eines Normisomorphismus von H in einen Raum l_1^∞ ist (Thm. 3.7) ein absolutsummierender Homomorphismus auf H' . Wie eben folgt daraus, dass H' einem Hilbertraum isomorph ist, Dasselbe gilt dann auch für H .

5.2. Theorem

H_1 und H_2 seien Hilberträume und zugleich Banachverbände, T sei ein Operator von H_1 in H_2 . Folgende Aussagen sind äquivalent:

- (a) T ist ein Hilbert-Schmidt Operator.
- (b) T ist K -absolutsummierend.
- (c) T ist majorisierend.

Beweis. Es ist bekannt (vgl. [17]), dass T genau dann ein Hilbert-Schmidt Operator ist, wenn T absolutsummierend ist oder eine absolutsummierende Adjungierte hat. Wegen 5.1 folgt daraus die Behauptung.

Um das Wesentliche besser hervortreten zu lassen wird der folgende Satz etwas allgemeiner formuliert als dies bisher in dieser Arbeit üblich war. Ich erinnere dazu an folgendes: Ein konvexer Kegel K in einem lokalkonvexen Raum L mit $0 \in K$ heisst *normal*, wenn L ein Fundamentalsystem U von Nullumgebungen besitzt, so dass

$$U = (U + K) \cap (U - K) = \bigcup \{[x, y] : x \in U, y \in U\}$$

gilt für alle $U \in \mathcal{U}$. Ein Banachraum G , der eine Verbandsstruktur besitzt mit abgeschlossenem und normalem positiven Kegel, ist ein lokalkonvexer Vektorverband, d.h. es existiert auf G eine zu der gegebenen äquivalente Norm, die G zu einem Banachverband macht (vgl. Schaefer [18], Chap. V, 7.3 Cor. 2).

5.3. Theorem

H_1 und H_2 seien Hilberträume. Versieht man H_1 und H_2 mit Verbandsstrukturen derart, dass der positive Kegel jeweils abgeschlossen und normal ist, so bilden Hilbert-Schmidt Operatoren von H_1 in H_2 für die nun vorhandene natürliche Ordnung stets einen Ordnungsvollständigen Vektorverband und ein Ideal im Verband der (für die betrachteten Ordnungsstrukturen auf H_1 und H_2) regulären Operatoren von H_1 in H_2 .

Der Beweis ergibt sich nach den oben gemachten Bemerkungen aus 2.2. und 5.2.

In den beiden folgenden Tabellen werden neben 4.3, 4.4 und 5.1 eine Reihe weiterer Resultate dieses Types angegeben. Tabelle I ist dabei so zu verstehen: Man betrachtet Operatoren mit einem Banachverband H als Definitionsbereich. H ist genau dann isomorph⁷ zu einem Raum des in der Tabelle an der Stelle (i, j) (i -te Zeile, j -te Spalte) angegebenen Typs, wenn für jeden Operator mit H als Definitionsbereich aus der Eigenschaft i die Eigenschaft j folgt. Entsprechend ist Tabelle II zu verstehen, wobei hier Operatoren mit H als Bildraum betrachtet werden.

I. OPERATOREN MIT H ALS DEFINITIONSBEREICH

$i \backslash j$	majori- sierend	K-absolut- summierend	absolut- summierend	hypermajori- sierend	integral
majori- sierend	—	AL-Raum ¹	endliche Dimension ²	Hilbert- raum	endliche Dimension ²
K-abso- lutsum.	AM-Raum	—	3	AM-Raum	AM-Raum

⁷ Als lokalkonvexer Vektorverband bzw., wenn bei dem entsprechenden Raum der Tabelle von Ordnungsstrukturen nicht die Rede ist, als lokalkonvexer Raum; im letzteren Fall braucht H natürlich nur ein Banachraum zu sein.

II. OPERATOREN MIT H ALS BILDRAUM

$i \backslash j$	majorisierend	K-absolutsummierend	absolutsummierend	hypermajorisierend	integral
majorisierend	—	—	AL-Raum	$\mathfrak{P}^5$	AL-Raum
K-absolutsum.	AM-Raum ⁴	AL-Raum	Hilbertraum	endliche Dimension ⁶	endliche Dimension ⁶

Anmerkungen

1 Offenbar ist jeder majorisierende Operator von einem AL-Raum in einen Banachverband K-absolutsummierend. Die Umkehrung ergibt sich wegen 1.3 aus dem, was weiter unten in Anm. 4 gesagt wird.

2 G sei ein Banachraum. Wenn jeder majorisierende Operator von G in einen Banachverband absolutsummierend ist, so besteht z.B. $\mathcal{Q}(G, c_0)$ nur aus integralen Operatoren (vgl. Lemma 2 in Abschnitt 3 sowie 3.4 und 3.5). Daraus folgt wie im Beweis von 4.5 dass G endliche Dimension hat.

3 Nach 4.1 ist jeder K-absolutsummierende Operator von einem AM-Raum in einen Banachraum absolutsummierend. Dem Beweis von 4.1 entnimmt man noch, dass jeder K-absolutsummierende Operator mit H als Definitionsbereich absolutsummierend ist falls H , der die Eigenschaft besitzt dass jeder stetige lineare Operator von H in einen Banachverband in H ist präregulär.

4 Es ist klar, dass jeder K-absolutsummierende Operator in einen AM-Raum majorisierend ist. Umgekehrt: H sei ein Banachverband mit der Eigenschaft, dass jeder K-absolutsummierende Operator in H auch majorisierend ist, $\{x_n\}$ sei eine Nullfolge in H . Betrachte die Abbildung $T: \{\lambda_n\} \rightarrow \sum \lambda_n x_n$ von l^1 in H . T ist K-absolutsummierend, also auch majorisierend. Das Bild der Einheitskugel U von l^1 unter T ist also majorisiert in H . Da $\{x_n\}$ enthalten ist in $T(U)$, ist auch $\{x_n\}$ majorisiert in H . Man schliesst daraus, dass die Auswertungsabbildung von H in H'' majorisierend ist, die Einheitskugel von H ist also majorisiert in $(H'')''$, also auch in H'' . Daher ist die identische Abbildung von H majorisierend. Nun kann man 1.2 anwenden.

5 Nach 4.2 ist jeder majorisierende Operator in einen AL-Raum hypermajorisierend. Dies gilt auch noch (vgl. Anm. 3) für majorisierende Operatoren in einen Banachverband H der die Eigenschaft besitzt dass jeder stetige lineare Operator von H in einen Banachverband präregulär ist.

6 G sei ein Banachraum. Wenn jede K-absolutsummierende Abbildung in G hypermajorisierend ist, so besteht z.B. $\mathcal{Q}(l^1, G)$ nur aus integralen Operatoren (vgl. Anm. 2). Daraus folgt wie im Beweis von 4.5 dass G endliche Dimension hat.

LITERATUR

- [1] AMEMIYA, I. and K. SHIGA: *On tensor products of Banach spaces*. Kodai Math. Sem. Report 9 (1957), 161-178.
- [2] BOURBAKI, N.: *Algèbre*, chap. 3. 2. Aufl. Paris 1958.
- [3] *Intégration*, chap. 1-4. 2. Aufl. Paris 1965.
- [4] *Intégration*, chap. 6. Paris 1959.
- [5] ELLIS, A. J.: *Linear operators in partially ordered normed vector spaces*. J. London Math. Soc. 41 (1966), 323-332.

- [6] GROTHENDIECK, A.: *Produits tensoriels topologiques et espaces nucléaires*. Mem. Amer. Math. Soc. no. 16 (1955).
- [7] *Résumé de la théorie métrique des produits tensoriels topologiques*. Boletim Soc. Mat. Sao Paulo 8 (1956).
- [8] KADEC, M. I. and A. PELCZYNSKI: *Bases lacunary sequences and complemented subspaces in the spaces L_p* . Studia Math. 21 (1962), 161-176.
- [9] KAKUTANI, S.: *Concrete representation of abstract (M)-spaces*. Ann. of Math. (2) 42 (1941), 994-1024.
- [10] KANTOROVITCH, L.: *Linear operations in semiordered spaces*. Mat. Sbornik 7 (1940), 209-284.
- [11] KRENGEL, U.: *Über den Absolutbetrag stetiger linearer Operatoren und seine Anwendung auf ergodische Zerlegungen*. Mat. Scand. 13 (1964), 151-187.
- [12] *Ein Approximationslemma in komplexen Banachräumen mit positiven Kegeln*. Math. Scand. 15 (1964), 69-78.
- [13] LINDENSTRAUSS, J. and A. PELCZYNSKI: *Absolutely summing operators in $\mathcal{L}_p$ -spaces and their applications*. Studia Math. 29 (1968), 275-326.
- [14] PERESSINI, A. L.: *Ordered topological vector spaces*. New York, 1967.
- [15] PIETSCH, A.: *Absolute Summierbarkeit in Vektorverbänden*. Math. Nach. 26 (1963), 15-23.
- [16] *Absolut summierende Abbildungen in lokalkonvexen Räumen*. Math. Nach. 27 (1963), 77-103.
- [17] *Nukleare lokalkonvexe Räume*. Berlin 1965.
- [18] SCHAEFER, H. H.: *Topological vector spaces*. New York 1966.

ABSOLUTE SUMMABILITY OF SOME SEQUENCES CONNECTED WITH FOURIER SERIES AND CONJUGATE SERIES

B Y

PREM CHANDRA

Department of Mathematics, Govt. Science College, Jabalpur, India

1. *Definition and Notations.* — Let $\{s_n\}$ be a given infinite sequence and let $\{L_n\}$ be a strictly increasing sequence of non-negative terms, tending to infinity with n . We write

$$t_n = L_n^{-1} \sum_{m=0}^n l_m s_m \quad ; \quad (L_m = l_0 + l_1 + l_2 + \dots + l_n),$$

where t_n defines the Riesz means of sequence $\{s_n\}$ of type L^n and order unity¹. If

$$t_n \rightarrow s, \text{ as } n \rightarrow \infty,$$

the sequence $\{s_n\}$ is said to be summable $(R, L_{n-1}, 1)$ to the sum s and if, in addition,

$$\{t_n\} \in BV,^2$$

then it is said to be absolutely summable $(R, L_{n-1}, 1)$ and we write

$$\{s_n\} \in |R, L_{n-1}, 1|.$$

Since,

$$t_n = L_n^{-1} \sum_{m=0}^n l_m s_m$$

we have, by Abel's transformation,

$$Dt_n = D(L_n^{-1}) \sum_{m=0}^n l_m s_m - s_{n+1} l_{n+1} L_{n+1}^{-1},$$

where $Dt_n = t_n - t_{n+1}$.

The sequence $\{s_n\} \in |R, L_{n+1}, 1|$, if

$$\sum_{n=1}^{\infty} |D(L_n^{-1}) \sum_{m=0}^n l_m s_m - s_{n+1} l_{n+1} L_{n+1}^{-1}| < \infty.$$

Let $f(t)$ be a periodic function with period 2π , and integrable in the sense of Lebesgue

¹ Dikshit (2).

² ' $\{t_n\} \in BV$ ' we mean $\sum_n |Dt_n| < \infty$.

over $(-\pi, \pi)$. Without any loss of generality the constant term in the Fourier series of $f(t)$ can be taken to be zero, so that

$$f(t) \sim \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos nt + b_n \sin nt) \equiv \sum_{n=1}^{\infty} A_n(t).$$

The conjugate series of Fourier series of $f(t)$ is

$$\sum_{n=1}^{\infty} (b_n \cos nt - a_n \sin nt) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n(t).$$

Throughout this paper we use the following notations.

$$\Phi(t) = \frac{1}{2} \{f(x+t) + f(x-t)\}. \quad (1.1)$$

$$\psi(t) = \frac{1}{2} \{f(x+t) - f(x-t)\}. \quad (1.2)$$

$$\Phi_1(t) = 2 \left(\log \frac{k}{t} \right)^{-1} \int_0^t \Phi(u) \cot \frac{u}{2} du. \quad (1.3)$$

2. *Introduction.* — Concerning the summability of a sequence connected with Fourier series, the following theorem is due to Mohanty and Rao (3).

Theorem M. If $\Phi_1(t) \in BV(0, \pi)$, then the sequence $\{nA_n(x)\} \in (R, \log n, 1)$ to the value zero.

The purpose of this paper is to obtain the absolute Riesz summability of sequences connected with Fourier series and conjugate series. The main results of this paper are Theorem 1 and Theorem 2 which are of very general nature and lead to many interesting results concerning the absolute Riesz summability, Cesàro summability and Harmonic summability of sequences connected with Fourier series and conjugate series. We first prove the following theorems.

THEOREM 1. — *Let the sequences $\{p_n\}$ and $\{L_n\}$ satisfy the condition*

$$\sum_{n=1}^{\infty} p_n L_n / nL_n < \infty, \quad (2.1)$$

then $\Phi(t) \in BV(0, \pi)$ implies $\{p_n A_n(x)\} \in [R, L_{n-1}, 1]$.

THEOREM 2. — *If the sequences $\{p_n\}$ and $\{L_n\}$ satisfy (2.1), then $\psi(t) \in BV(0, \pi)$ implies $\{p_n B_n(x)\} \in [R, L_{n-1}, 1]$.*

3. We shall use the following lemmas for the proof of the theorems.

LEMMA 1.³ *If $f(x) \in BV(a, b)$, it is the difference of two positive, monotonic increasing functions, and the difference of two bounded monotonic increasing functions is a function of bounded variation.*

LEMMA 2.⁴ *If $f(x)$ is integrable over (a, b) and $g(x)$ is a positive, bounded and nondecreasing, then there exist a number η in (a, b) such that*

$$\int_a^b g(x) f(x) dx = g(b-0) \int_{\eta}^b f(x) dx + g(a+0) \int_a^{\eta} f(x) dx.$$

LEMMA 3.⁵ *The sequence $\{s_n\} \in [R, \exp 'n/\log n, 1]$ implies $\{s_n\} \in [N, (n+1)^{-1}]$.*

³ Carslaw (1), p. 83.

⁴ Titchmarsh (4), p. 380.

⁵ Dikshit (2), Corollary 1.

LEMMA 4. ⁶ The sequence $\{s_n\} \in [R, \exp(n^\alpha), 1]$ ($0 < \alpha \leq 1$) implies $\{s_n\} \in [C, \delta]$ for $\delta \geq 1 - \alpha$.

4. Proof of Theorem 1. We have

$$A_n(x) = \frac{2}{\pi} \int_0^\pi \Phi(t) \cos nt \, dt.$$

The sequence $\{s_n\} \in [R, L_{n-1}, 1]$, if only

$$\sum_{n=1}^{\infty} |D(L_n^{-1}) \sum_{m=1}^n l_m s_m| < \infty; \quad (4.1)$$

and

$$\sum_{n=1}^{\infty} |s_n l_n L_n^{-1}| < \infty, \quad (4.2)$$

Now, in view of Lemma 1 and Lemma 2, for the proof of the Theorem 1, it is sufficient to show that

$$\Sigma_1 = \sum_{n=1}^{\infty} |D(L_n^{-1}) \sum_{m=1}^n p_m l_m \int_0^t \cos mu \, du| = O(1), \quad (4.3)$$

$$\Sigma_2 = \sum_{n=1}^{\infty} |p_n l_n L_n^{-1} \int_0^t \cos nu \, du| = O(1), \quad (4.4)$$

uniformly in $0 < t \leq \pi$.

Proof of (4.3). Integrating, we have

$$\begin{aligned} \Sigma_1 &= \sum_{n=1}^{\infty} |D(L_n^{-1}) \sum_{m=1}^n p_m l_m \sin mt/m| \\ &= O \left\{ \sum_{m=1}^{\infty} (p_m l_m/m) \sum_{n=m}^{\infty} (L_n^{-1} - L_{n+1}^{-1}) \right\} \\ &= O \left\{ \sum_{m=1}^{\infty} p_m l_m/m L_m \right\} = O(1), \end{aligned}$$

by (2.1), uniformly in $0 \leq \pi$. The proof of (4.4) follows as above.

This completes the proof of Theorem 1.

5. Proof of Theorem 2. It's proof runs parallel to that of the proof of Theorem 1 of the present paper.

6. In this section we shall give those theorems which are suggested by Theorem 1. The similar theorems can be obtained from Theorem 2.

THEOREM 3. If $\Phi(t) \in BV(0, \pi)$ then, for $a > 0$, the sequence $\{n^{1-a} q_n A_n(x)\} \in [R, \exp(n^a), 1]$, whenever

$$\sum_{n=1}^{\infty} q_n/n < \infty. \quad (6.1)$$

THEOREM 4. If $\Phi(t) \in BV(0, \pi)$ then, for $c > 0$, the sequence $\{n(\log n)^{1-c} q_n A_n(x)\} \in [R, \exp\{(\log n)^c\}, 1]$ whenever (6.1) is satisfied.

THEOREM 5. If $\Phi(t) \in BV(0, \pi)$ then for $b > 0$, the sequence $\{p_n A_n(x)\} \in [R, \exp\{n(\log n)^{-b}\}, 1]$ whenever

$$\sum_{n=2}^{\infty} p_n/n (\log n)^b < \infty. \quad (6.2)$$

⁶ Dikshit (2), Corollary 2.

THEOREM 6. If $\Phi(t) \in BV(0, \pi)$ then, the sequence $\{p_n A_n(x)\} \in [N, (n+1)^{-1}]$, whenever (6.2) for $b = 1$ is satisfied.

Proof of Theorem 6. From Theorem 5, we observe that under the hypothesis of Theorem 6, the sequence $\{p_n A_n(x)\} \in [R, \exp\{n/(\log n)\}, 1]$ and hence $\{p_n A_n(x)\} \in [N, (n+1)^{-1}]$, since by Lemma 3, the summability $[R, \exp\{n/(\log n)\}, 1]$ implies $[N, (n+1)^{-1}]$.

THEOREM 7. If $\Phi(t) \in BV(0, \pi)$ then the sequence $\{n^{1-a} q_n A_n(x)\} \in [C, b]$ for $b \geq 1-a$ and $0 < a \leq 1$ whenever (6.1) is satisfied.

Proof of Theorem 7. The proof of the theorem follows by using Theorem 3 and Lemma 4 of the present paper.

REFERENCES

1. CARSLAW, H. S.: *Introduction to the theory of Fourier's series and integrals*, New York (1930).
2. DIKSHIT, G. D.: *On inclusion relation between Riesz and Norlund means*, Indian Jour. Maths. 7 (1965), 73-82.
3. MOHANTY, R. and RAO, M.: *On some sequences connected with Fourier series*, Jour. Indian Math. Soc. XXXII (1968), 7-15.
4. TITCHMARSH, E. C.: *The theory of functions*, Oxford (1949).

ESTUDIO DE ALGUNOS COMPLEJOS PENTACOORDINADOS DE ALTO SPIN DE Co^{++} Y Ni^{++}

P O R

F. GÓMEZ BELTRÁN, L. A. ORO y L. PUEYO

Departamento de Química Inorgánica. Cátedra de Química Inorgánica Estructural.
Centro Coordinado con el C. S. I. C. Facultad de Ciencias. Zaragoza

Summary

Several chelate compounds of Ni^{++} and Co^{++} were prepared. Magnetochemical and spectroscopic evidence suggest the existence of pentacoordination.

On the basis of the ligand field theory the corresponding parameters for a C_{4v} symmetry were calculated and discussed.

Arguments supporting the particular spatial distribution which appears in each case are also given.

Introducción

En los últimos años se han descrito numerosos casos de compuestos complejos de iones metálicos de la primera serie de transición con índice de coordinación cinco. Esta estequiometría ha dado lugar a un buen número de estudios, tanto estereoquímicos como espectroscópicos y el tema está magníficamente detallado en trabajos como (1), (2) y (3).

Una de las características de estos complejos es la frecuencia con la que en ellos intervienen ligandos polidentados o muy voluminosos, responsables en gran medida de la no aparición de hexa o tetracoordinación. La utilización de este tipo de ligandos es causa determinante de la existencia del elevado número de compuestos descrito, pudiéndose considerar la pentacoordinación con ligandos normales, mono o bidentados, un fenómeno todavía poco frecuente.

En nuestro laboratorio hemos encontrado, estudiando complejos de Co(II) y Ni(II) con oxinas sustituidas, ácidos heterocíclicos y diamiras, algunos complejos cuya conducta podría explicarse admitiendo un índice de coordinación cinco. Estos compuestos son el objeto del presente artículo.

Magnéticamente, los compuestos pentacoordinados se han clasificado en dos grupos: alto spin, [Co(II) y Ni(II) con tres y dos electrones desapareados] y bajo spin [Co(II) , con un electrón desapareado, y Ni(II) , con ninguno]. Esta diferencia de comportamiento se ha relacionado con la distinta electronegatividad de los átomos donores (1).

Teóricamente, la estereoquímica de estos complejos debe de corresponder a la pirámide cuadrangular o a la bipirámide trigonal, siendo ésta más favorecida que aquélla desde el punto de vista de repulsión de carga óptima (4). Esta preferencia decrece notablemente si en la pirámide el catión se separa del plano de la base formado por los ligandos y, cuando $\alpha = \text{L axial} - \text{Me} - \text{L ecuatorial} = 105^\circ$, ambas configuraciones son de estabilidad análoga. Los valores de la energía de estabilización de campo cristalino

(CFSE) favorecen la estructura piramidal en todos los casos, desde d^1 hasta d^9 , aunque las distorsiones pueden invertir la preferencia (3). De hecho, los datos de rayos X obtenidos hasta la fecha parecen indicar que la pirámide cuadrangular con un ángulo, α , de aproximadamente 100° , es la situación más favorecida, como se discute en (3).

La tendencia a la pentacoordinación no parece manifestarse de igual modo en todos los cationes. Las medidas termoquímicas de Paoletti y Ciampolini (5) ponen de manifiesto que, entre el Ni(II) y el Co(II), hay una mayor tendencia en el Co(II) a esta esteoquímica. Los análisis de rayos X en una serie de complejos de fórmula Me_5 tren demuestran que las distancias L-plano-Me son mínimas en el Co(II) (6), (7) y (8). Este hecho se puede explicar (3) en razón del distinto número de electrones de ambos cationes y podría ser una indicación de las mejores condiciones del Co(II) para dar complejos pentacoordinados. Así, utilizando tren*, se ha observado que el Co(II) da siempre formas pentacoordinadas mientras que el Ni(II) las da siempre octaédricas (9).

Resultados y discusión

Una situación análoga a la que comentamos en el caso del ligando tren* aparece cuando se utiliza ácido quinaldínico. Este ácido, con el ión Ni(II), da un complejo dihidratado octaédrico (10), pero con el cobalto (II) da una especie monohidratada a juzgar por el análisis, actuando en ella la molécula de agua como ligando según indica su espectro IR (11). El monoacuo quinaldinato de cobalto (II) cumple la ley de Curie-Weiss perfectamente desde 15° hasta 292° K y su momento magnético es de $4,25 \mu_B$. Sus espectros en el visible, en fase sólida, pueden interpretarse admitiendo un modelo de pirámide cuadrangular algo distorsionada (C_{4v})**.

Frente a la meso-estilbendiamina (stien) y, en el caso del cloruro, ambos cationes presentan una vez más, distinto comportamiento. El cloruro de bis m-stien Ni(II) es diamagnético y planocadrado, pudiendo indistintamente presentarse dihidratado o anhidro, (12) pero el correspondiente compuesto de Co(II) es paramagnético ($4,10 \mu_B$)*** y monohidratado, con el agua unida al catión y con un espectro visible que se ajusta muy bien a una configuración de pirámide cuadrada distorsionada.

La aplicación del esquema de niveles electrónicos obtenido para el Co(II) (13) en una pentacoordinación C_{4v} da un resultado aceptable para el monoacuo quinaldinato de Co (II) (Tabla I). Dada la permanencia del parámetro Dq al pasar de simetría octaédrica a la piramidal cuadrada, se ha elegido como campo de los ligandos el valor de Dq obtenido para los complejos octaédricos, es decir, aproximadamente 1.000 cm^{-1} . El mejor acuerdo (Tabla I) se tiene para $\alpha = 104^\circ$, valor que normalmente se observa en los complejos analizados por rayos X (3).

El compuesto, de fórmula $\text{Co(stien)}_2 \cdot \text{Cl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ presenta un espectro visible-ultravioleta de reflectancia cuyo número de bandas y posición se corresponde bien con las que presentaría un complejo pentacoordinado de simetría C_{4v} (Tabla I).

Dada la tendencia del stien a formar complejos planocuadrados con el níquel (II) parecería bastante razonable esperar que los ligandos se colocaran alrededor del ión Co^{2+} en la disposición espacial que corresponde a una pirámide de base cuadrada, en la que la base la forman los cuatro nitrógenos de las dos moléculas de stien y el vértice el oxígeno de la molécula de agua, pues los datos espectroscópicos en el infrarrojo demuestran que el H_2O actúa como ligando (11). El mejor acuerdo entre las bandas experimentales y las esperadas para el modelo teórico se obtiene para un ángulo α de 106° , valor concordante con los datos procedentes de estructuras cristalinas (3) de complejos pentacoor-

* tren: $\text{N}(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2)_3$.

** Un intento de considerar los complejos pentacoordinados objeto de este estudio bajo una simetría D_{3h} (bipirámide trigonal), conduce a resultados discordantes con los criterios que poseemos acerca de la perturbación que ocasionan los ligandos y, además, no permite explicar todas las bandas espectrales observadas en los complejos de Ni^{++} .

*** Valor obtenido para 77°K sin utilizar la corrección de Weiss.

TABLA I

Transiciones	Teóricas (cm. ⁻¹)		Experimentales	
	($\alpha = 104^\circ$) (Dq = 1000 cm. ⁻¹)		Quinaldinato de Co(II).H ₂ O	2 CH ₃ -oxinato de Co(II).H ₂ O
⁴ A ₂ (F) → ⁴ B ₁ (F)	13.200		13.500	13.100
	→ ⁴ E (P)	17.000	18.600	18.200
	→ ⁴ A ₂ (P)	21.800	21.200	21.800
⁴ A ₂ (F) → ⁴ B ₁ (F)	($\alpha = 106^\circ$)		Cloruro de di - meso - stil -	
	(Dq = 1000 cm. ⁻¹)		bendiamina de Co (II).1H ₂ O	
	12.900		12.200	
	→ ⁴ E (P)	16.000	16.000	
→ ⁴ A ₂ (P)	19.900		19.700	

dinados de cobalto (II), y con un valor de Dq de 1000 cm.⁻¹ aproximadamente. Este valor de Dq parece, así mismo, razonable pues el complejo octaédrico de estilbendiamina, Co(en)₃²⁺, con átomos donores iguales a los de la meso-estilbendiamina, posee un valor de Dq de 1100 cm.⁻¹, valor que se puede esperar se reduzca al sustituir un ligando etilendiamina por agua.

Otro ligando que da lugar a pentacoordinación, pero en este caso, tanto para el Co(II) como para el Ni(II), es la 2-metil oxina. El complejo de Co(II) con 2-metil oxina posee tan sólo una molécula de agua por molécula del complejo, como lo comprueban los análisis de carbono de hidrógeno que hemos realizado. La misma composición la asignan Borrel y Paris (14) mediante una técnica termogravimétrica, determinando que la temperatura de pérdida de la molécula de agua es de 200°C.

Por otra parte Johson y Freiser (15) han medido los calores y entropías de formación de varios quelatos de metales divalentes (Mn⁺⁺, Co⁺⁺, Cu⁺⁺ y Zn⁺⁺) con 2 y 4 metil oxina. Las constantes de disociación ácida de las dos metil-oxinas citadas se halló que eran similares, lo que indicaba que el efecto total sobre esta propiedad del grupo —CH₃ era muy parecido en ambas posiciones, dos y cuatro. Se podía esperar por tanto que, si no había otros efectos, las constantes de inestabilidad de los quelatos de ambas "oxinas" fueran muy parecidas. Sin embargo, las constantes totales de inestabilidad de todos los quelatos de 2-metil oxina medidos eran de 1,5 a 5 unidades logarítmicas mayores que las correspondientes a los 4-metil-oxinatos. Estos hechos no pueden imputarse más que a la existencia de un impedimento estérico en la 2-metil oxina. En este sentido, un modelo molecular del quelato de cobalto de la 2-metil oxina, nos confirma la dificultad casi total de una configuración simétrica con el ión metálico en el centro del plano de los oxinatos, debido al impedimento estérico entre el grupo metilo colocado en posición dos, el ión metálico y el oxígeno del otro quelante colocado en posición trans. Por el contrario, los complejos de la 5-metil oxina, en los que no existirá impedimento estérico, tanto con el cobalto (II) como con el níquel (II) precipitan con dos moléculas de agua que forman, con los dos oxinatos, un entorno octaédrico alrededor del catión (16).

El momento magnético del Co(2CH₃ oxina)₂.H₂O es 4,49 M. B., siguiendo la susceptibilidad magnética una perfecta ley de Curie-Weiss entre 65 y 300° K. Su espectro infrarrojo revela que el agua se encuentra como ligando y su espectro en el visible es muy similar al que presenta el monoacuo quinaldinato de cobalto (II) (Tabla I), lo que abona una estereodisposición similar.

Una situación bastante próxima se presenta para el ión níquel (II). Su complejo con 2-metil oxina secado al aire contiene 1,5 moléculas de agua, como prueban Borrel y Paris con su técnica termogravimétrica (14), pero ya a 65° C. aparece el monohidrato que es

perfectamente estable hasta 215° C., encontrándose el agua como ligando y siendo su momento magnético de 3,18 M. B. Para este compuesto hemos utilizado los diagramas de energía del ión Ni⁺⁺ en una pirámide cuadrangular con ángulos Lax.-Ni-Lbase de 110° (17) obteniendo un acuerdo aceptable (Tabla II), encontrándose que el valor de Dq que le corresponde es precisamente el de 1000 cm.⁻¹ es decir, aproximadamente el Dq asociado a una estereoquímica octaédrica para ligandos derivados de la oxina (18).

TABLA II

Transiciones	Teóricas	(cm. ⁻¹)	Experimentales	
			2CH ₃ -oxinato de Ni(H).H ₂ O	5,7 Br ₂ 2CH ₃ oxinato de Ni(H).H ₂ O
³ B ₁ (F) → ³ A ₂ (F)	7.800	}	7.500-9.000	7.500-9.000
→ ³ B ₂ (F)	8.100			
→ ³ E (F)	9.400			
→ ³ A ₂ (P)	18.700		14.900	14.200
→ ³ E (P)	20.900		20.000	20.000

En este modelo, un hidrógeno del metilo en posición dos podría colocarse en trans respecto de la molécula de agua apical creando un pseudo enlace metal-hidrógeno. Esta disposición constituiría un impedimento a la entrada de un sexto ligando proporcionando una estabilidad "extra" al complejo, fenómeno ya observado y confirmado con análisis de rayos X en otros compuestos (3).

La introducción de dos átomos de bromo en la 2-metil-oxina en posiciones 5 y 7 produce un ligando que, con el Co(II) y el Ni(II), se comporta de un modo anormal. Hemos señalado la mayor tendencia a la pentacoordinación del Co(II) frente al Ni(II), comúnmente admitida cuando se trata de los mismos ligandos (5, 9, 19 y 20). Pues bien, la 5,7-dibromo 2-metil-oxina da con el cobalto un complejo dihidratado cuyo espectro visible demuestra que es octaédrico, mientras que con el níquel da un complejo que posee un espectro visible casi idéntico al de 2-metil-oxinato de níquel y, por tanto, correspondiente a una disposición pentacoordinada (Tabla II). Los dos bromos en posiciones cinco y siete hacen de la oxina un ligando muy adecuado para la formación de un enlace π fuera del plano con el Ni(II), enlace que debería conducir a una especie plano-cuadrada. La presencia del grupo metilo en posición dos debe impedir, una vez más, la formación de este plano. En el caso del cobalto la tendencia hacia complejos planocuatros es muy débil lo que favorece una estereoquímica octaédrica. Tampoco en este caso se podrá formar un plano ecuatorial con los dos "oxinatos", pero la tendencia a la octaedricidad del cobalto hace más estable un octaedro distorsionado, que la pirámide cuadrangular. En cualquier caso, el efecto de enlace π no puede entrar en consideración en el esquema puramente electrostático que se aplica hoy a los complejos pentacoordinados y, posiblemente, el ignorarlo es la causa de ciertos desacuerdos numéricos. La predicción de una configuración pentacoordinada con ligando arbitrarios es todavía aventurada y, como hemos visto, las reglas a posteriori que cabe deducir de los datos termoquímicos o de rayos X pueden violarse debido a efectos estéricos o a las propiedades singulares de los ligandos.

Parte experimental

a) Compuestos

Los complejos de ligandos derivados de la oxina con el ión Ni^{++} están descritos en (21), mientras los correspondientes al ión Co^{++} lo están en (22).

La preparación del cloruro de di (mesoestilbenodiamina) cobalto (II) se hizo según el método empleado por Lifschitz y al. (23). La meso-estilbendiamina se obtuvo por el método de Irving y Parkins (24).

ANÁLISIS:

Calculado para $\text{Cl}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2)_2\text{Co} \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}$, 58,74 %, H, 5,98 %.
Encontrado: C, 58, 21 % H, 5,95 %.

Los quinaldinatos de $\text{Co}(\text{II})$ y $\text{Ni}(\text{II})$ se obtuvieron por adición de una solución de ácido quinaldínico en Na OH 1N, a una solución acuosa del correspondiente sulfato, coagulando el precipitado a un pH final de seis. Tras filtrar en placa porosa se lavaron los precipitados con agua y alcohol, secándolos a continuación en estufa a 100°C .

ANÁLISIS:

Calculado para $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2)_2\text{Co} \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}$, 57,02 %, H, 3,35 %.
Encontrado C, 57,01 % H, 3,42 %.
Calculado para $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2)_2\text{Ni} \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}$, 54,71 % H, 3,67 %.
Encontrado: C, 54,72 % H, 3,67 %.

b) Medidas físicas

Las medidas magnéticas se realizaron en una balanza, tipo Faraday, descrita en (25). Los espectros infrarrojos se obtuvieron mediante un espectrofotómetro Perkin-Elmer, Infracord 137 E, utilizando la técnica de dispersión en nujol. Los espectros en el visible se obtuvieron con un espectrofotómetro Beckman D. U. provisto de accesorios para reflectancia difusa.

Agradecimientos

L. A. O. y L. P. agradecen a la Dirección General de Enseñanza Superior e Investigación la Beca concedida.

BIBLIOGRAFIA

- (1) SACCONI, L.: Pure and Applied Chem., 17, 95 (1968).
- (2) CIAMPOLINI, M.: Struc. Bond., 6, 52 (1969).
- (3) ORIOLI, P. L.: Coord. Chem. Rev., 6, 285 (1971).
- (4) ZEMMANN, J.: Z. Inorg. Allgem. Chem., 324, 241 (1963).
- (5) PALEOTTI, P. y CIAMPOLINI, M.: Inorg. Chem. 6, 64 (1967).
- (6) DI VAIRA, M. y ORIOLI, P. L.: Inorg. Chem., 6, 955 (1967).
- (7) DI VAIRA, M. y ORIOLI, P. L.: Acta Cryst., B24, 595 (1968).
- (8) DI VAIRA, M. y ORIOLI, P. L.: Acta Cryst., B24, 1269 (1968).

- (9) CIAMPOLINI, M. y PALEOTTI, P.: *Inorg. Chem.*, 6, 1261 (1967).
- (10) GÓMEZ BELTRÁN, F.: Datos sin publicar.
- (11) GÓMEZ BELTRÁN, F., ORO, L. A. y PUEYO, L.: Enviado para publicación en *Inorg. Nucl. Chem. Letters*.
- (12) PUEYO, L.: Tesis Doctoral. Zaragoza (1971).
- (13) CIAMPOLINI, M. y BERTINI: *J. Chem. Soc.*, 2241 (1968).
- (14) BORREL, M. y PARIS, R.: *Analyt. Chim. Acta.*, 5, 573 (1971).
- (15) JOHNSTON, W. D. y FREISER, H.: *Analyt. Chim. Acta.*, 11, 201 (1971).
- (16) GÓMEZ BELTRÁN, F., ORO, L. A. y PISA, J.: *Rev. Acad. Ciencias. Zaragoza*, XXVI, 413 (1971).
- (17) CIAMPOLINI, M.: *Inorg. Chem.*, 5, 35 (1966).
- (18) GÓMEZ BELTRÁN, F., ROY, A., ORO, L. A. y PALACIO, F.: *Rev. Acad. Ciencias, Zaragoza*, XXVI, 565 (1971).
- (19) MORASSI, R. y SACONI, L.: *J. Chem. Soc.*, 492 (1971), *ibid.*, 1487 (1971).
- (20) SACONI, L. y MORASSI, R.: *J. Chem. Soc.*, 575 (1970), *ibid.*, 2904 (1969).
- (21) ROY, A.: Tesis Doctoral, Univ. Zaragoza (1969).
- (22) ORO, L. A.: Tesis Doctoral, Univ. Zaragoza (1970).
- (23) LIFSCHITZ, J., BOS, J. G. y DIJKEMA, K. M.: *Z. anorg. allgem. Chem.*, 242 97 (1939).
- (24) IRVING, M. y PARKINS, R. M.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 270 (1965).
- (25) GÓMEZ BELTRÁN, F. y ALVAREZ, S.: *Rev. Acad. Cienc. Zaragoza*, XXII, 151 (1963).

PREPARATION OF HEXACHLOROTITANATES (IV) IN ACETYL CHLORIDE

R. USÓN and V. RIERA

Department of Inorganic Chemistry, University of Zaragoza. Spain

Summary

Solvolytic reactions of anhydrous Li, Na, K, NH_4 , Rb and Cs nitrates, and Ti(I) carbonate, with solutions of TiCl_4 in acetyl chloride have been studied. As can be seen from the analytical, IR spectra and X-ray diffraction data these processes lead to the preparation of anhydrous hexachlorotitanates (IV) of K, NH_4 , Rb and Cs, and a mixture of Ti(II) hexachlorotitanates (IV) and TiCl_4 . In the case of the Li and Na salts the formation of the hexachlorotitanates (IV) has not been observed.

Introduction

Although anhydrous hexachlorotitanates (IV) with voluminous cations (tetramethylammonium, pyridinium, quinolinium, etc.) are known, the only anhydrous salts with metal cations which have been described are those of potassium, rubidium, cesium, ammonium and thallium (I). (1,2).

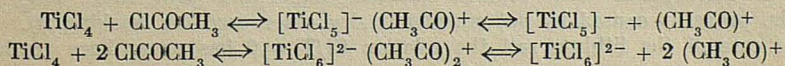
In fact, the only method that can be used for preparing them is the direct reaction of titanium tetrachloride on the respective metal chloride. Nevertheless Fowles and Nichols (3) point out that this process can be attempted under three different sets of conditions:

1. By dry method, in the absence of a solvent, apparently with poor results. Afterwards, however, Flengas and col. (4, 5, 6) have improved the results mentioned by Fowles by working at higher temperatures.

2. In aqueous media, in solutions saturated with hydrogen chloride, so as to prevent hydrolysis, washing the precipitated crystals with a 5 per cent solution of thionyl chloride in ether and finally with dry ether.

3. In non-aqueous solvents, such as bromine trifluoride, iodine monochloride, nitrosyl chloride, arsenic trichloride, etc. In a large number of cases it was only possible to detect the presence of the hexachlorotitanates (IV) in solution, but they have not been isolated.

We established in a previous paper (7) that titanium tetrachloride acts with acetyl chloride like an indirect acid. In an excess of the latter solutions are obtained which show electrical conductivity, due to the reactions



We showed in the same paper (7) that the reaction of acetyl chloride with both hydrated and anhydrous metal nitrates conduces to anhydrous metal chlorides. Only thallium (I) nitrate gives Tl_3I [$TlIII Cl_6$] (8), however, thallium (I) chloride is obtained by the reaction of acetyl chloride with thallium (I) carbonate. Therefore the interaction of solutions of titanium tetrachloride with anhydrous metal nitrates, or thallium (I) carbonate, give us likely possibilities for preparing anhydrous metal hexachlorotitanates (IV) whose study is the subject of the present paper.

Results and discussion

The reactions between solutions of titanium tetrachloride in acetyl chloride and dry, finely pulverized Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 nitrates or Tl (I) carbonate occurs vigorously at first, together with release of a mixture of vapours of NO_2 and Cl_2 (except with $Tl_2(CO_3)$). Finally pale yellow cristaline solids are obtained, which are filtered under dry conditions, washed with dry ether and dried in vacuo. The results of our analyses are given in Table 1.

TABLE 1
ANALYTICAL DATA

Starting salt	% chloride		% titanium		% cation		Cl/Ti ratio	
	Found	Calc. for M_2TiCl_6	Found	Calc. for M_2TiCl_6	Found	Calc. for M_2TiCl_6	Found	Calc. for M_2TiCl_6
KNO_3	62,05	62,78	14,60	14,14	—	—	5,74	6,00
NH_4NO_3	65,00	71,70	14,90	16,14	10,97	12,16	5,89	6,00
$RbNO_3$	49,40	49,29	11,18	11,10	—	—	5,97	6,00
$CsNO_3$	41,00	40,40	9,23	9,10	—	—	6,00	6,00
$LiNO_3$	45,15	77,49	13,91	17,45	—	—	4,38	6,00
	45,09	77,49	12,33	17,45	—	—	4,94	6,00
$NaNO_3$	53,99	69,38	3,10	15,62	—	—	25,53	6,00
	52,09	69,38	4,40	15,62	—	—	15,99	6,00
Tl_2CO_3	21,87	31,76	10,98	7,16	53,86	61,08	2,69	6,00
	22,03	31,76	9,24	7,16	54,98	61,08	3,22	6,00

The agreement of the experimental and the calculated data for the K, Rb and Cs hexachlorotitanates (IV) is satisfactory. The ammonium compound whose Cl/Ti relation is almost 6, presents percentages of Ti and Cl which are low with regards to the calculated values, as a result of the retained ether from washing. After four hours in vacuo the chlorine rises from 65,00 % to 70,35 %.

The four compounds are pale yellow coloured crystalline powders. Whereas the K and NH_4 compounds are very sensitive to moisture and readily lose their yellow colour, which changes into white, Rb and Cs compounds show no appreciable alteration, even after being left in air for several days.

The infrared spectra of the four compounds (as Nujol mulls) show a strong absorption at 320 cm^{-1} which can be assigned to the stretching vibration ν_3 (Ti — Cl). (9).

In the other cases (Li, Na, Tl) we face a completely different situation, which can be deduced from the analytical results.

The compound obtained in the reaction with sodium nitrate is a white one, and its composition corresponds with sodium chloride, impurified with some TiO_2 (due to hydrolysis, probably caused by not completely dry ether used for washing it).

In the case of the lithium salt the relation Cl/Ti = 6 has never been reached. But

PREPARATION OF HEXACHLOROTITANATES (IV) IN ACETYL CHLORIDE

the proportion of Ti contained in the product of reaction cannot be reduced by repeated washing with dry ether, which shows that its origin does not arise from absorbed TiCl_4 . The obtained compound is a very pale yellow solid which readily decomposes in moist air.

The lack of stability of the lithium and sodium hexachlorotitanates which cannot be obtained with the methods stated at the beginning, must be attributed to the too small size of the metal cations, which does not permit the formation of a stable crystalline structure with such voluminous anions.

With thallium (I) carbonate a drab-yellow powder is obtained, whose composition rather differs from that corresponding to a thallium (I) hexachlorotitanate (IV). The substance remains unchanged in air for several days, but it finally decomposes leaving a white solid. Its IR-spectra show, however, a strong absorption at 320 cm^{-1} characteristic of the Ti-Cl bond in hexachlorotitanates (IV). This seems to indicate the presence of $\text{Ti}_2(\text{TiCl}_6)_3$ in the mixture.

Powder diagrams of K, NH_4 , Rb, Cs and Tl compounds.— We observed in every case a good crystallinity of the samples. Two consecutive powder diagrams were taken from each sample (duration of each run 40 minutes), so as to obtain information about their stability by comparing the intensifications of the peaks corresponding to the decomposition products.

In Tables 2, 3, 4, 5 and 6 we compare our results with the data given in literature, both about hexachlorotitanates (IV) and the products of decomposition as well. We notice the fact that diffractions corresponding to any crystalline form of TiO_2 have not been observed in any case, which has to be attributed to the formation of oxohydroxides or hydrated oxides of low crystallinity, which do not give rise to any diffraction of observable intensity.

TABLE 2

COMPARISON OF THE OBSERVED X-RAY DIFFRACTION PATTERN WITH THE LITERATURE VALUES

Observed values		For $\text{K}_2(\text{TiCl}_6)$ from (6)		For KCl from (10)	
d	I/I_1	d	I/I_1	d	I/I_1
5.593	52	5.575	23	—	—
4.864	10	4.840	8	—	—
3.142	46	—	—	3.146	100
2.824	100	2.809	100	—	—
2.449	67	2.437	99	—	—
2.222	27	—	—	2.224	59
2.2015	6	2.214	2	—	—
1.9978	6	1.985	8	—	—
1.8888	9	1.880	16	—	—
1.8228	10	—	—	1.816	23
1.7338	25	1.728	79	—	—
1.6584	6	1.653	12	—	—
1.574	4	—	—	1.573	8
1.4796	9	1.475	49	—	—
1.4193	8	1.412	19	—	—
1.4078	8	—	—	1.407	20
1.3744	4	1.371	8	—	—
1.2855	6	—	—	1.284	13

For $K_2(TiCl_6)$ (Table 2) the peaks due to KCl have already been observed in the first diagram. The repetition shows a drop in the intensity of the diffractions due to the first compound and a marked intensification of those due to the second one.

For $(NH_4)_2(TiCl_6)$ (Table 3) the accordance between our results and those given by Wernet (11) is acceptable, the greatest differences are to be found for the smaller values of d , where logically the errors in reading produce the greatest effect on the values of d , as to be expected. Furthermore, the three most characteristic peaks for NH_4Cl are to be observed only with low intensity; repeating the exposure their intensity increases, though less than in the case of the potassium salt.

TABLE 3

COMPARISON OF THE OBSERVED X-RAY DIFFRACTION PATTERN WITH THE LITERATURE VALUES

Observed values		For $(NH_4)_2(TiCl_6)$ from (11)		For NH_4Cl from (10)	
d	I/I_1	d	$I/I_1(^*)$	d	I/I_1
5.716	80	5.645	st	—	—
4.954	80	4.902	m	—	—
3.883	5	—	—	3.87	23
2.978	16	2.969	s+	—	—
2.849	95	2.849	stst	—	—
2.7465	13	—	—	2.740	100
2.475	100	2.466	stst	—	—
2.216	39	2.202	m+	—	—
1.9028	11	1.8954	m-	—	—
1.751	32	1.743	st+	—	—
1.675	10	1.666	s+	—	—
1.6475	10	1.6447	m-	—	—
1.581	3	—	—	1.582	23
1.4924	11	1.486	sss	—	—
1.431	8	1.425	m	—	—

(*) As taken from Wernet's original paper.

For $Rb_2(TiCl_6)$ (Table 4) we find an admissible coincidence between our values and those given in literature (6); only in the first value exists an apparent difference, as discussed in the case of $(NH_4)_2TiCl_6$. The second diagram is an exact repetition of the first one, and no peaks due to decomposition can be observed.

TABLE 4

COMPARISON OF THE OBSERVED X-RAY DIFFRACTION PATTERN WITH THE LITERATURE VALUES

Observed values		For $Rb_2(TiCl_6)$ from (6)	
d	I/I_1	d	I/I_1
5.754	27	5.8395	18
3.512	40	3.5407	59
2.872	100	2.8902	100
2.484	69	2.5039	82
2.032	17	2.0426	36
1.7616	32	1.7696	50
1.575	6	1.5826	23

PREPARATION OF HEXACHLOROTITANATES (IV) IN ACETYL CHLORIDE

For $\text{Cs}_2(\text{TiCl}_6)$ (Table 5) we also have a fine coincidence between our data and those of literature, decomposition is not observed either.

In reference to the result of the reaction with Ti_2CO_3 the powder diagram (Table 6) shows the peaks characteristic of TiCl with high intensity, but the peaks due to $\text{Ti}_2(\text{TiCl}_6)$ are present as well, though with low intensities. On repeating the diagram they are less pronounced, whilst the first ones appear with increased intensity. The peak at $2.222 \text{ \AA}$ is intensified, due to a overlapping of both $2.194 \text{ \AA}$ ($\text{Ti}_2(\text{TiCl}_6)$) and $2.218 \text{ \AA}$ (TiCl) and the observed intensification is owing to the latter.

TABLE 5

COMPARISON OF THE OBSERVED X-RAY DIFFRACTION PATTERN WITH THE LITERATURE VALUES

Observed values		For $\text{Cs}_2(\text{TiCl}_6)$ from (6)	
d	I/I_1	d	I/I_1
5.905	30	5.906	45
5.126	34	5.1157	45
3.619	79	3.6187	80
2.960	100	2.9497	100
2.557	63	2.5565	77
2.292	13	2.2893	38
2.087	25	2.0872	38
1.9712	30	1.9689	29
1.8106	30	1.8085	26

TABLE 6

COMPARISON OF THE OBSERVED X-RAY DIFFRACTION PATTERN WITH THE LITERATURE VALUES

Observed values		For $\text{Ti}_2(\text{TiCl}_6)$ from (12)		For TiCl from (10)	
d	I/I_1	d		d	I/I_1
4.901	8	4.90	80	—	—
3.834	70	—	—	3.84	60
3.480	12	3.48	100	—	—
2.8405	11	2.84	100	—	—
2.714	100	—	—	2.717	100
2.445	4	2.45	90	—	—
2.222	18	2.194	60	2.218	22
2.006	3	2.004	70	—	—
1.9255	17	—	—	1.921	18
1.7368	4	1.738	70	—	—
1.7216	17	—	—	1.718	25
1.5704	23	—	—	1.568	35
1.484	2	1.480	60	—	—
1.361	6	—	—	1.358	9
1.284	4	—	—	1.281	9
1.2212	6	—	—	1.215	12
1.160	3	—	—	1.1583	7

Experimental

All the experiments were carried out under dry conditions.

The metal salts used as starting material were dried at 110°C during several hours, with exception of the lithium salt, which was kept at 200°C for more than 24 hours (13). The $TiCl_4$ was distilled first over copper turnings and was fractionated afterwards. The acetyl chloride was fractionated over dry sodium acetate.

A small excess of $TiCl_4$ was added to a sample of the anhydrous, pulverized metal salt in cold acetyl chloride (at 30°C) so as to reduce the initial violence of the reaction. The following Table 7 shows the quantities employed in each case and the duration of each run.

TABLE 7. — REACTION DATA

Starting salt	Reactants			Time (hours)
	$ClCOCH_3$ (ml.)	$TiCl_4$ (ml.)	MNO_3 (g.)	
KNO_3	50	6	9.27890	2
NH_4NO_3	50	5.5	6.47560	9
$RbNO_3$	40	1	2.68480	53
$CsNO_3$	40	1	3.54660	54
$LiNO_3$	30	5.1	6.04160	7
$LiNO_3$	50	7.5	9.08290	6
$NaNO_3$	50	2	2.71390	18
$NaNO_3$	30	4	5.50105	7
Ti_2CO_3	40	1	4.26450	96
Ti_2CO_3	40	1	4.26467	80

As soon as the development of gas had finished, the yellow solids were separated by filtration, washed with dry ether and dried in vacuo. The analyses were carried out as follows: titanium was determined as TiO_2 or colorimetrically, chlorine by Volhard method, ammonium by Kjeldahl method and thallium in form of chromate. The results given in Table 1 are always the average of two or more determinations.

Infrared spectra. — They were obtained on a Beckmann IR-20A spectrophotometer as Nujol mulls, polyethylene and cesium iodide plates were used.

Debye-Scherrer powder diagrams. — In each case two consecutive diagrams of each sample, with a total exposure of 80 minutes were taken with a PW 1051 diffractometer, using the $K\alpha$ radiation of copper.

REFERENCES

- (1) G. W. A. FOWLES: *Preparative Inorganic Chemistry*. Vol. I, 1964, page 121.
- (2) I. S. MOROZOV, D. YA. TOPTYGIN: *Russ. J. Inorg. Chem.* 5, 52 (1960).
- (3) G. W. A. FOWLES, D. NICHOLLS: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 18, 130 (1961).
- (4) S. N. FLENGAS: *Ann. N. Y. Aca. Sci.* 79, 11, 853 (1960).
- (5) S. N. FLENGAS, T. R. INGRAHAM: *Can. J. Chem.* 38, 813 (1960).
- (6) R. L. LISTER, S. N. FLENGAS: *Can. J. Chem.* 41, 1548 (1963).

PREPARATION OF HEXACHLOROTITANATES (IV) IN ACETYL CHLORIDE

- (7) R. Usón, V. Riera: Rev. Fac. Ciencias Oviedo, VII (I), 83, (1966).
- (8) R. Usón, V. Riera: Rev. Acad. Ciencias. Zaragoza, XXIII, 185 (1968).
- (9) D. M. Adams, J. Chatt, J. M. Davidson, J. Gerratt: J. Chem. Soc. 1963, 2189.
- (10) *Index (Inorganic) to the Powder Diffraction File* (ASTM, Publication, PDIS-16i) Philadelphia (1966).
- (11) J. Wernet: Z. Anorg. Chem., 272, 279 (1953).
- (12) K. F. Guenther: Inorg. Chem. 3, 923 (1964).
- (13) Gmelins Handbuch 20, Erg. Bd. 8. Ed. (1960), page 285.

PREPARACION Y PROPIEDADES DEL HIDROXO BIS - PENTAFLUOROFENIL TALIO (III)

P O R

P. R O Y O *

Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Zaragoza

Summary

The preparation of hydroxo bis-pentafluorophenyl thallium (III) is described. The method includes metatetical reactions between bromo bis-pentafluorophenyl thallium (III) and potassium and silver hydroxides in ethanol as well as the hydrolytic decomposition of the carbonate as an intermediate in reactions with silver and thallium (I) carbonates in aqueous ethanol. This carbonate derivative could not be isolated in these processes.

The study of the stability and structure of this compound in solution has been accomplished. It has a dimeric structure in non donor solvents with a system of bonds through bridge hydroxo groups. These bonds are easily broken in donor solvents although the process is extremely slow at room temperature.

Its conductivity and infrared spectrum are given.

Introducción

El creciente interés por el estudio de los derivados organometálicos de los elementos de transición ha llevado a la preparación de muchos de estos compuestos. Sin embargo, son todavía relativamente escasos los compuestos de este tipo conocidos actualmente y en general su estabilidad térmica es muy reducida, al menos por lo que respecta a los formados sólo por enlace σ C-Metal. La introducción de radicales perfluorados ha ampliado considerablemente las posibilidades de disponer de sustancias que son esencialmente más estables. El aumento de estabilidad es una consecuencia de la elevada electronegatividad del radical perfluoralquilo o -arilo, y puede plantearse en términos de un creciente carácter iónico del enlace metal-carbono o como resultado de un aumento de la capacidad aceptora π de los orbitales π^* antienlazantes del anillo aromático.

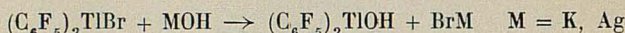
El uso de este tipo de reactivos ha permitido abordar el estudio de nuevos métodos sintéticos. Recientemente hemos estudiado (1) las reacciones entre derivados organometálicos de los elementos de postransición en sus valencias más altas con complejos de los metales de transición en sus valencias inferiores, llegando a establecer un método sintético sencillo, que hace uso de reacciones de óxido-reducción, que transcurren con transferencia de radicales perfluorados al átomo del metal de transición. Por este motivo,

* Este trabajo fue realizado en William Ramsay and Ralph Forster Laboratories-University College-London con la dirección del Prof. R. S. Nyholm (†) cuya memoria evocamos.

estamos interesados en la preparación y estudio de derivados organometálicos de talio (III). Anteriormente han sido descritos (3) un cierto número de derivados de fórmula general $(C_6F_5)_2TlX$. En el presente trabajo investigaremos las reacciones del bromo-derivado ($X = Br$) frente a hidróxidos y carbonatos de cationes monovalentes.

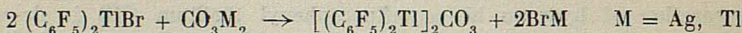
Resultados y discusión

El tratamiento de bromo bis-pentafluorofenil talio (III) con hidróxidos tales como KOH y AgOH, conduce a la preparación del correspondiente hidroxoderivado de talio de acuerdo con la ecuación

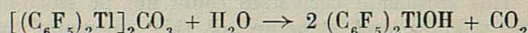


las reacciones transcurren fácilmente con precipitación de BrM en aquellos disolventes en los que dicha sal es poco soluble y así la reacción con KOH se lleva a cabo en alcohol etílico anhidro mientras que la reacción con AgOH puede realizarse en etanol acuoso.

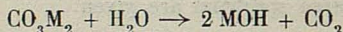
Por otro lado, las reacciones con carbonatos tales como CO_3Ag_2 ó CO_3Tl_2 deben verificarse en medios acuosos puesto que dichas sales son insolubles en los disolventes anhidros. Sin embargo la reacción que en este caso debiera conducir a la preparación del correspondiente carbonato:



lleva a la separación del mismo hidróxido. Aunque pudiera postularse la reacción hidrolítica del carbonato así formado:



es necesario tener presente que en las condiciones de reacción utilizadas, en presencia de apreciables cantidades de agua puede también tener lugar la hidrólisis de los carbonatos de partida:

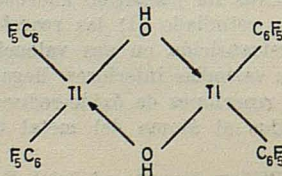


de forma que tanto en la reacción con hidróxidos como con carbonatos los reactivos presentes en la disolución son los mismos.

De hecho, no ha podido ser demostrada en ningún momento la presencia en disolución de ninguna especie que pudiera ser formulada como el carbonato neutro o ácido del derivado de bis-perfluorofenil talio (III).

En todos los casos, una vez separado el bromuro insoluble formado junto con el exceso de reactivo, se obtienen disoluciones de las que se puede cristalizar el hidroxobis-pentafluorofenil talio (III) como una sustancia incolora en forma de cristales aciculares.

Las disoluciones de dicho hidróxido en disolventes orgánicos polares tienen una conductividad muy baja y las determinaciones de pesos moleculares permiten la existencia en la disolución de especies dimeras, aún cuando los valores encontrados varían sensiblemente dentro de intervalos razonables.



El análisis cristalográfico por rayos X (2) revela una estructura en la que el átomo de talio se encuentra pentacoordinado mediante enlaces a dos grupos C_6F_5 y a tres grupos hidroxilo, cada uno de los cuales actúa de puente entre tres átomos de talio, pero de forma que uno de los enlaces $Tl-O$ es más corto ($2,3 \pm 0,02 \text{ \AA}$) que los otros dos ($2,51$ y $2,69 \pm 0,02 \text{ \AA}$). De este modo, la variabilidad encontrada en las determinaciones de peso molecular puede ser debida a la ruptura irregular del sistema triple de enlaces puente.

Estas mismas especies dimeras se han observado (3) en el caso del bromuro y de la mayor parte de los derivados $(C_6F_5)_2TlX$. Sin embargo, es conveniente destacar la marcada diferencia que presenta frente a otros derivados alifáticos o arílicos, del mismo metal. Así, se ha establecido (4) que una disolución $0,2 \text{ M}$ de Me_2TlOH contiene sólo un 10% de talio en forma de una estructura dimerica y el 36% en forma monomera, mientras que la mayor parte (54%) se encuentra disociado en iones $Me_2Tl^+OH^-$.

Puesto que evidentemente la diferencia de comportamiento reside en la distinta naturaleza del radical orgánico enlazado al átomo de talio, podría pensarse que un aumento de electronegatividad al pasar de metil a pentafluorofenil daría lugar a una mayor constante de disociación. El efecto puede sin embargo interpretarse si se tiene en cuenta que el átomo de talio dispone de orbitales vacíos y su tendencia a actuar como un ácido de Lewis crece al aumentar la electronegatividad de los demás sustituyentes. Esta tendencia supera a la primera y como resultado, su índice de coordinación aumenta hasta cinco mediante un sistema de enlaces puente a través de grupos OH , tal como el discutido anteriormente. Puede decirse pues, que en general, la disminución de densidad de carga electrónica en el átomo metálico da lugar a un descenso de energía de los orbitales híbridos sp que pueden entonces ser fácilmente utilizados en enlace con uno o dos átomos donores.

Realmente este es un hecho muy general de los perfluoroaril derivados de talio (III) y la misma tendencia se observa en todos aquellos compuestos $(C_6F_5)_2TlX$ que en general son dimeros en disolución en disolventes orgánicos poco polares, a diferencia de sus derivados de arilo que son fácilmente ionizables.

En la misma línea de comportamiento se encuentran las estabilidades comparativas de sus aductos. Así, mientras que son conocidos numerosos aductos de los perfluoroderivados de fórmula $(C_6F_5)_2TlX.L$, los correspondientes complejos de los arilos $Ar_2TlX.L$ o no son en muchos casos conocidos o su estabilidad es relativamente mucho más pequeña.

Los derivados $(C_6F_5)_2TlX$ no han sido estudiados por rayos X, de modo que su estructura en estado sólido sólo puede deducirse de los datos obtenidos por espectroscopia I.R. (5) y una vez comprobada la existencia de especies dimeras en disolución se ha sugerido que esta misma estructura se conserva en estado sólido.

Sin embargo, cuando se comparan las frecuencias de vibración $\nu(Tl-Cl)$ al pasar de complejos pentacoordinados tales como $(C_6F_5)_2TlCl$. o-fenantrolina (224 cm^{-1}) a especies tetracoordinadas, como $(C_6F_5)_2TlCl.OPPh_3$ (243 cm^{-1}) se observa como sería de esperar que la frecuencia disminuye al aumentar el índice de coordinación. De otro lado, es de esperar un nuevo descenso de dicha frecuencia de vibración al pasar de átomos terminales a átomos puente entre dos o entre tres átomos metálicos, por lo que respecta al átomo de halógeno.

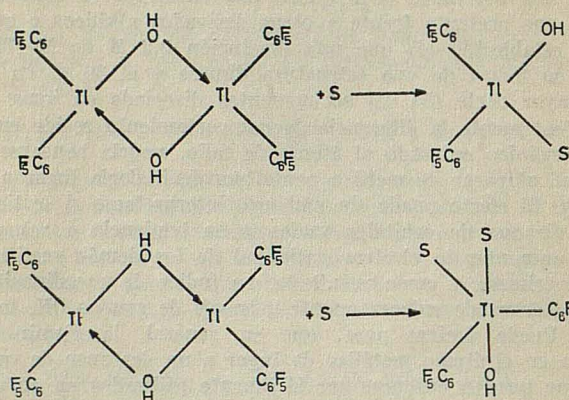
En este sentido resulta significativo el bajo valor de $\nu(Tl-Cl)$ asignado para $(C_6F_5)_2TlCl$ (215 cm^{-1}) (5).

A la vista de la estructura encontrada para el hidroxido-derivado teniendo en cuenta lo anterior, no puede descartarse la posibilidad de que también los halo-derivados $(C_6F_5)_2TlX$ se presenten en estado sólido con una estructura semejante conteniendo talio pentacoordinado.

Cualquiera que sea el método de preparación, se observa que todas las disoluciones del hidroxido bis-pentafluorofenil talio (III) adquieren un tinte rojo anaranjado al poco tiempo de ser preparadas. En general se observa que la velocidad de transformación es una función de la capacidad donora del disolvente empleado, de forma que las disoluciones

nes en acetona, acetonitrilo, dimetilformamida y dimetilsulfóxido se colorean rápidamente, mientras que disoluciones en benceno o metanol pueden ser manejadas cómodamente y de hecho estos disolventes son adecuados para llevar a cabo la recrystalización de la sustancia.

Aunque hasta el momento carecemos de una información experimental detallada, es previsible suponer que la transformación puede tener lugar a través de la ruptura del sistema de enlaces puente



Posiblemente este proceso va seguido de alguna descomposición intramolecular cuya naturaleza no se ha investigado.

El espectro infrarrojo revela claramente la presencia de los grupos C_6F_5 con sus frecuencias de vibración características localizadas en 1638, 1518, 1470, 1370, 1132, 1087, 1010, 965, 790, 780 y 605 cm^{-1} . La presencia inequívoca de la existencia del grupo hidroxilo queda evidenciada (6) por una banda estrecha y bastante intensa localizada en 3565 cm^{-1} .

Parte Experimental

Todas las operaciones que se describen a continuación fueron realizadas en atmósfera de nitrógeno.

Reacción con hidróxido potásico

Se añade lentamente una disolución de tres lentejas de hidróxido potásico en 5 mls. de etanol (exceso) sobre otra disolución de 1,0 grs. (1,61 mmol) del bromo bis-pentafluorofenil talio (III) (3) en 15 mls. de etanol a temperatura ambiente y con agitación magnética.

Desde el primer momento de la adición empieza a aparecer un precipitado blanco muy fino que resulta difícil de filtrar y una vez completada la adición puede ser convenientemente separado por centrifugación.

Dicho precipitado una vez lavado repetidamente con alcohol y secado a vacío se analiza y resulta ser bromuro potásico.

A la disolución resultante se añaden 100 mls. de agua destilada con lo que se produce la precipitación de un sólido blanco en forma de una suspensión de aspecto lechoso. Por centrifugación se separa un sólido blanco que se puede recrystalizar utilizando

benceno o metanol como disolvente. En su manipulación debe prevenirse todo calentamiento excesivo o prolongado que produce la descomposición, como puede observarse por la coloración anaranjada que adquiere la disolución. El mismo efecto se observa cuando las disoluciones se conservan varios días a temperatura ambiente o más lentamente si se conservan en la nevera.

La concentración de dichas disoluciones da lugar a la separación de un sólido cristalino, blanco, en forma de agujas que una vez secas exhiben un punto de fusión de 196°C con descomposición. En estado sólido el compuesto es razonablemente estable al aire durante bastante tiempo. Rto. 0,4 grs. aprox. 45 %.

Reacción con suspensión de óxido de plata

Se prepara hidróxido de plata mediante adición de una disolución de hidróxido potásico a otra de nitrato de plata 1N. El precipitado se lava repetidamente con agua y una vez limpio se añade en exceso sobre una disolución de 1,30 grs. (2,10 mmol) de bromo bis-penta fluorofenil talio (III) en 20 mls. de alcohol etílico y 5 mls. de agua destilada.

Manteniendo la mezcla en agitación se puede observar la formación de un sólido blanco que se ennegrece por exposición a la luz. Al cabo de 30 minutos de tratamiento se filtra y se separa el precipitado que además del exceso de hidróxido de plata contiene Br⁻ (precipitado de bromuro de plata).

El filtrado se precipita como en el caso anterior por adición de agua y se separa por centrifugación. El sólido se recrystaliza de metanol. El compuesto exhibe la misma composición, espectro IR y punto de fusión que el obtenido anteriormente. Rto. 0,75 grs. aprox. 65 %.

El mismo resultado se obtiene cuando se emplea THF como disolvente en lugar de alcohol etílico, si bien en este caso la descomposición y coloración anaranjada de la disolución aparece más rápidamente aún en frío.

Reacción con carbonato de plata

Se prepara carbonato de plata por precipitación de una disolución de nitrato de plata 1N con otra de carbonato sódico y el precipitado amarillo se filtra y se lava repetidamente con agua.

Un exceso de este sólido se añade a una disolución de 1,42 grs. (2,30 mmol) de bromo bis-pentafluorofenil talio (III) en 30 mls. de metanol al que se añaden unos 2 mls. de agua.

Después de una hora de agitación se filtra el precipitado que mediante determinaciones analíticas resulta ser una mezcla del exceso de carbonato de plata y bromuro de plata formado en la reacción.

La adición de agua al filtrado produce la precipitación de un sólido que una vez recrystalizado de metanol exhibe la misma composición, espectro IR y punto de fusión que el hidróxido descrito en las preparaciones anteriores. Rto. 0,66 grs. aprox. 52 %.

El hidróxido debe resultar en la descomposición hidrolítica del carbonato formado en la reacción, pero no es posible evitar la presencia de agua en el método utilizado, pues de otra forma la reacción no transcurre dada la insolubilidad de la sal de plata en los disolventes orgánicos empleados.

Reacción con carbonato de talio (I)

El carbonato de talio (I) se obtiene como un producto cristalizado por saturación y evaporación en corriente de CO_2 de una disolución de hidróxido preparada al precipitar con hidróxido de bario una disolución de sulfato de talio (I).

Se añade una suspensión de 0,64 grs. (1,36 mmol) de carbonato de talio (I) en 50 mls. de etanol y 10 mls. de agua sobre otra disolución de 1,37 grs. (2,21 mmol) de bromo bis-pentafluorofenil talio (III) en 40 mls. de metanol.

La mezcla se mantiene en agitación durante 4 horas a temperatura ambiente y al cabo de este tratamiento se filtra el precipitado pardo resultante que contiene Br^- de acuerdo con su análisis cualitativo.

El filtrado cristaliza por evaporación del disolvente a vacío resultando un sólido blanco cristalino cuya composición, espectro IR y punto de fusión coinciden con los del hidróxido antes señalado. Rto. 0,71 grs. aprox. 78 %.

Tampoco esta reacción puede realizarse en medios anhidros de forma que el carbonato intermedio que debe obtenerse se hidroliza finalmente para dar el hidróxido.

Solubilidad y estabilidad de las disoluciones

El hidroxobis-pentafluorofenil talio (III) que describimos es soluble en disolventes orgánicos polares tales como acetona, metanol, etanol, éter etílico, tetrahidrofurano, acetonitrilo, dimetilformamida y dimetilsulfóxido; es menos soluble en disolventes no polares tales como benceno, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono y éter de petróleo.

Todas sus disoluciones se descomponen con bastante rapidez aún a temperatura ambiente, especialmente aquellas en disolventes donores, de tal forma que al cabo de unas cuantas horas, disoluciones que son inicialmente incoloras exhiben un color rojo anaranjado más o menos intenso. Sin embargo en metanol o etanol la descomposición es lo suficientemente lenta como para permitir la purificación por recristalización siempre que no se caliente excesiva ni prolongadamente.

En agua, la sustancia es insoluble totalmente. Sin embargo, se puede fácilmente disolver mediante adición de ácido clorhídrico diluido y de esta disolución se puede reprecipitar mediante adición de una solución de hidróxido potásico en forma de un precipitado voluminoso fácilmente manejable.

Todas las determinaciones de solubilidad fueron realizadas simplemente al aire sin tomar precauciones de atmósfera inerte.

Determinaciones analíticas

C, H y F fueron determinados por el laboratorio A. Bernhardt, Mülheim, Alemania. El talio fue valorado volumétricamente después de su conversión al estado talioso (7) mediante iodato potásico, utilizando las condiciones de Andrew (8). A título de comparación, uno de los resultados fue el siguiente:

C: 26,05 % H: 0,26 % F: 34,16 % Tl: 36,32 %

$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TlOH}$ requiere: C: 25,92 % H: 0,18 % F: 34,20 % Tl: 36,80 %

No fue posible determinar O en esta sustancia debido a la presencia de flúor.

Peso molecular

Medidas de peso molecular fueron realizadas utilizando un osmómetro Mechrolab, Modelo 301 a.

Dada la descomposición más bien rápida en todos los disolventes, fue necesario utilizar siempre como disolvente alcohol metílico, aunque dicho disolvente presenta bastantes dificultades en las medidas que se hacen con este tipo de aparato.

Los valores encontrados fueron 932 (0,0286 M) y 1095 (0,0534 M). Estos valores corresponden muy aproximadamente con la formulación de la sustancia como un dimero en dicho disolvente. El peso molecular teórico de $(C_6F_5)_2TiOH$ es 555.

Conductividad

Las medidas de conductividad se hicieron a temperatura ambiente utilizando un puente Wayne-Kerr, Modelo B 221 y una célula del tipo standard con un valor de $K = 0,393$.

Una disolución $5,2 \cdot 10^{-3} M$ presenta una conductividad de $1,7 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, lo que indica que las disoluciones de esta sustancia en metanol no son conductoras.

Espectro infrarrojo

Se registró el espectro en un aparato Perkín-Elmer 225 entre 4000 y 200 cm^{-1} utilizando la técnica de Nujol. El espectro presenta las siguientes bandas más importantes.

3565 m , 1638 s , 1518 vs , 1470 vs , 1370 vs , 1282 w , 1132 vw , 1087 vs , 1010 m , 965 vs , 790 w , 780 w , 605 m , 580 vw , 380 w y 335 m .

BIBLIOGRAFIA

1. R. S. NYHOLM, P. ROYO: Chem. Communications, 421 (1969).
2. H. LUTH, R. TRUTER: J. Chem. Soc. (A) 1287 (1970).
3. G. B. DEACON, J. H. S. GREEN, R. S. NYHOLM: J. Chem. Soc. 3411 (1965).
4. J. K. LAWRENCE and J. E. PRUE: Int. Conf. Coordination Chemistry. Chem. Soc. Special Pub. No. 13 pag. 186 (1959).
5. G. B. DEACON, J. H. S. GREEN, W. KYNASTON, J. Chem. Soc. (A) 158 (1967).
6. R. WEST, R. H. BANEY: J. Phys. Chem. 64, 822 (1960).
7. MAHER: Thesis. Imperial College (1963) y sus referencias.
8. VOGEL: *Quantitative Inorganic Analysis*, 2nd Ed. Longmans Green London (1951).

SINTESIS Y PROPIEDADES DE ARILOXI- Y ARILAMINO- ETIL- β -D-GLUCOPIRANOSIDOS

P O R

ANTONIO MESQUIDA SEGÚ

Departamento de Química. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales.
Universidad de Navarra. San Sebastián

Summary

Several 2-phenoxyethyl and 2-arilamino-ethyl- β -D-glucopyranosides have been prepared by reaction of 2-bromoethyl-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranoside with phenols and arilamines. The study of the substitution of halogene in the bromoethylglucoside and the possibility of comparing the pharmacological action of the active phenoxy- and arilamino-alcohols with the easily preparable phenoxy- and arilamino-alkylglycosides has induced us to synthesize these latter substances.

1. — Introducción

Desde hace tiempo se conoce el interés que presentan los fenoles y naftoles, así como diversos éteres fenólicos y naftólicos, como agentes bactericidas y fungicidas.

Más recientemente, estudios realizados por Sexton y colaboradores (1) han puesto de manifiesto la acción de diversos alquiléteres del β -naftol, o-clorofenol y p-nitrofenol, los cuales presentan, generalmente, una mayor actividad que los correspondientes compuestos hidroxilados sin eterificar. De forma parecida a los fenoles se comportan los alcoholes, si bien su toxicidad es menor.

El poder bactericida y fungicida de éteres fenólicos y naftólicos con grupos hidroxilo en la cadena alquímica (fenoxialcoholes) ha sido estudiado por numerosos investigadores (2), llegándose a la conclusión de que los más activos son los haloariloxialcoholes; entre ellos el 2 (p-clorofenoxi) etanol se ha empleado extensamente en la esterilización de suelos y como regulador del crecimiento de diversas plantas (3).

Según los científicos que han trabajado en este campo, se tropieza frecuentemente con la dificultad de la poca solubilidad de estos compuestos en medios acuosos; por ello hemos pensado en la posibilidad de transformar sustancias de este tipo en otras más solubles sin que se alteren sus propiedades fisiológicas.

Se sabe que la introducción de un resto azucarado en una molécula biológicamente activa, generalmente no produce alteración en la actividad de la misma. Prueba de ello es que los alquil y fenilglicósidos se han utilizado con éxito en vez de los alcoholes y fenoles correspondientes.

De acuerdo con esta idea hemos intentado la preparación de una serie de glicósidos [Fig. 1.1. (a)] en los que éteres fenólicos entran como aglicones en la molécula. Estos compuestos deben presentar, al menos potencialmente, una acción bactericida y fungi-

cida similar a la de los éteres fenólicos hidroxilados, así como una gran solubilidad en medios acuosos por la presencia del resto glicosídico.

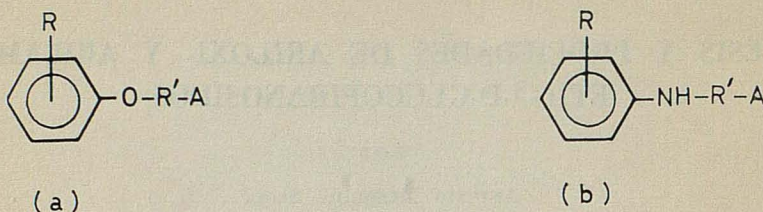


Fig. 1.1. — Fenoxialquilglicósidos (a) y arilaminoalquilglicósidos (b). R = hidrógeno, radical alquílico, halógeno o grupo nitro en cualquier posición del núcleo. R' = cadena alquílica. A = resto azucarado.

La síntesis de este tipo de glicósidos puede abordarse por dos procedimientos diferentes. Uno de ellos consistiría en hacer reaccionar éteres fenólicos hidroxilados en la cadena alquílica con un bromoacetoazúcar por una reacción de glicosidación, y posterior desacetilación del glicósido así obtenido. Este camino ha sido seguido por Maguire y colaboradores (4) para preparar algunos glucósidos del 2 (clorofenoxi) etanol.

Una segunda posibilidad consiste en hacer reaccionar el fenol correspondiente, en forma de su sal sódica o potásica, con un haloalquilglicósido por una reacción de eterificación.

El primer camino apuntado presenta dificultades en su realización experimental ya que implica, primeramente, la preparación de los éteres fenólicos hidroxilados por reacción de eterificación entre el fenóxido alcalino y la halohidrina correspondiente, reacción que, según indica la bibliografía (5), va acompañada en muchos casos de numerosos productos secundarios; el segundo paso consistiría en la reacción de glicosidación.

Estudiadas estas dificultades hemos elegido el método indicado en segundo lugar aprovechando sencillos procedimientos desarrollados con éxito en nuestro laboratorio para la preparación de haloalquilglicósidos (6). La condensación de estos compuestos con fenoles apropiados, en medio alcalino o empleando directamente los fenóxidos alcalinos, ha conducido con buenos resultados a los correspondientes fenoxialquilglicósidos.

La segunda parte del trabajo ha consistido en una reacción análoga entre un haloalquilglicósido y aminas aromáticas, preparándose una amplia serie de arilaminoalquilglicósidos [Fig. 1.1 (b)] que por su parecido estructural con ciertos aminoalcoholes N-sustituidos de probada actividad farmacológica, hacen prever en ellos un potencial interés en posteriores estudios biológicos.

2. — Parte teórica

En todas las experiencias realizadas el haloalquilglicósido empleado ha sido el 2 bromoetil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido preparado según los métodos descritos en la parte experimental.

Las reacciones de los fenoles frente al bromoetilglucósido se han llevado a cabo siguiendo un proceso de eterificación tipo Williamson, consistente en calentar a ebullición por espacio de varias horas en un disolvente alcohólico, generalmente etanol absoluto, en

condiciones totalmente anhidras, el fenóxido alcalino correspondiente y el haloetilglucósido mencionado.

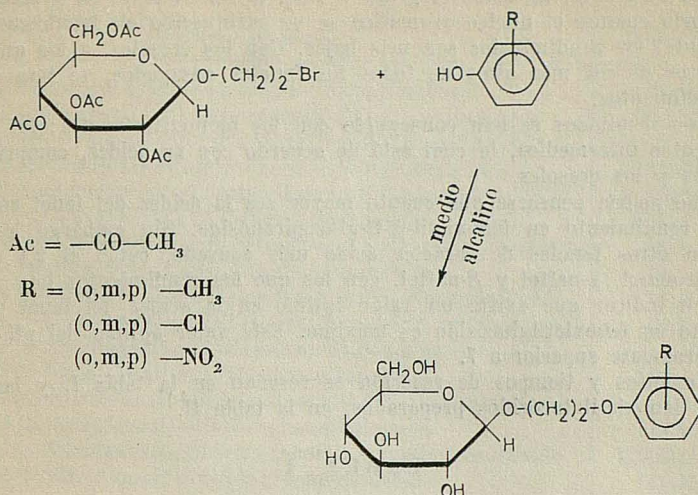


FIG. 2.1. — Esquema de reacción de los fenoles frente al 2 bromoetil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido.

El aislamiento del fenoxietilglucósido, en general, presenta dificultades. Debido a la basicidad del medio de reacción, el glucósido formado se encuentra desacetilado; la dificultad de cristalizar y por consiguiente de purificar estos compuestos nos ha llevado a su acetilación con objeto de preparar el correspondiente acetilglucósido, forma que generalmente cristaliza con facilidad.

La desacetilación de los fenoxietil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosidos conduce de nuevo a los fenoxietilglucósidos primeramente preparados. En los casos en que no ha podido cristalizarse el glucósido, las propiedades de los compuestos amorfos están de acuerdo con la estructura a ellos asignada.

Tenemos que señalar que en todas las reacciones con los fenoles, además del fenoxietilglucósido, se aísla con rendimiento variable un compuesto de P.F. = 217°C y $\alpha_D + 58,0^\circ$, soluble en agua y que no reduce la disolución de Fehling ni aún después de prolongado calentamiento en medio ácido. Los datos suministrados por su espectro IR y de RMN, así como su análisis elemental y propiedades químicas han demostrado que su molécula lleva una parte azucarada desacetilada. Esta sustancia ha sido identificada como la 1,2-O-etilen- β -D-glucopiranososa (XX), formada por una deshidrohalogenación intramolecular, en medio alcalino, del bromoetilglucósido de partida, entre el halógeno unido al radical etilénico del aglucón y el hidrógeno hidroxílico del C2 del anillo piranósico.

La acetilación de este compuesto conduce a la 1,2-O-etilen-triacetil- β -D-glucopiranososa (XXI). Sustancias de constantes físicas muy semejantes han sido descritas en 1968 por Höök y Lindberg (7) y anteriormente por Helferich (8) aunque estos autores no citan datos espectroscópicos ni comprueban experimentalmente la configuración de las moléculas.

Se ha estudiado la condensación del 2 bromoetil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido con el fenol, orto, meta y para cresoles, los tres monoclórofenoles, orto, meta y para mononitrofenoles, 2,4 dinitrofenol, 2, 4, 6 trinitrofenol, α y β naftoles, observándose que los

rendimientos en fenoxietilglucósido están estrechamente relacionados con la acidez del fenol empleado. Así, cuando el fenol lleva en su núcleo un sustituyente con un marcado efecto electrón atrayente, tal como el grupo $-\text{NO}_2$, el rendimiento en glucósido es alto; por el contrario cuando el núcleo aromático se ve enriquecido electrónicamente a causa del sustituyente, los rendimientos son más bajos. Con los cresoles, a los que corresponden los valores de pK más altos de todos los fenoles ensayados, se han obtenido los menores rendimientos.

Los mejores resultados se han conseguido con los mononitrofenoles; los clorofenoles dan rendimientos intermedios, lo cual está de acuerdo con su acidez, comprendida entre la de aquéllos y los cresoles.

De lo dicho podría pensarse que cuanto mayor sea la acidez del fenol empleado más alto será el rendimiento en fenoxietil- β -D-glucopiranosido. Sin embargo los resultados obtenidos con otros fenoles de carácter ácido más acusado, como el 2,4 dinitrofenol, 2, 4, 6 trinitrofenol, α -naftol y β -naftol, con los que los rendimientos han sido bajos o nulos, parecen indicar que existe un valor óptimo en la acidez del fenol para el cual el rendimiento en fenoxietilglucósido es máximo. Este valor óptimo del pK podría considerarse ligeramente superior a 7.

Los rendimientos y tiempos de reacción se reseñan en la tabla I, y las constantes físicas de los fenoxietilglucósidos preparados, en la tabla II.

TABLA I

<i>Fenóxido de partida</i>	<i>pK del fenol</i>	<i>Tiempo reacción en horas</i>	<i>Rend. % en fenoxietil-tetra-O-acetil-β-D-glucopiranosido</i>
Fenol + KOH	9,95	32	23
Fenóxido sódico		30	31
o-cresol + KOH	10,28	80	19
o-cresolato sódico		45	32
m-cresol + KOH	10,08	31	29
m-cresolato sódico		27	42
p-cresol + KOH	10,19	30	20
p-cresolato sódico		28	27,5
o-clorofenol + KOH	8,49	36	49,9
o-clorofenolato sódico		16	54,3
m-clorofenol + KOH	8,85	32	39
m-clorofenolato sódico		6	42,1
p-clorofenol + KOH	9,18	36	28
p-clorofenolato sódico		9	33,1
o-nitrofenol + KOH	7,20	105	56,4
o-nitrofenolato sódico		75	68
m-nitrofenol + KOH	8,35	24	55,3
m-nitrofenolato sódico		12	66,4
p-nitrofenol + KOH	7,14	26	60
p-nitrofenolato sódico		12	76,1
2,4 dinitrofenol + KOH	3,96	80	Nulo
2,4 dinitrofenolato sódico		65	Nulo
2,4,6 trinitrofenol + KOH	0,80	84	Nulo
2,4,6 trinitrofenolato sódico		72	Nulo
α -naftol + KOH	3,70	43	10,3
α -naftolato sódico		36	13,4
β -naftol + KOH	4,22	38	26,9
β -naftolato sódico		24	40,3

TABLA II

Producto obtenido	P.F. °C	α_D^{20}
I. — 2 Fenoxietil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido	85-6	—13,75
II. — 2 (o-Cresiloxi)-etil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido ...	143-44	— 9,97
III. — 2 (m-Cresiloxi)-etil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido ...	133	— 5,28
IV. — 2 (p-Cresiloxi)-etil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido ...	123-25	— 2,80
V. — 2 (o-Clorofenoxi)-etil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido .	90-2	—18,01
VI. — 2 (o-Clorofenoxi)-etil- β -D-glucopiranosido	Sirupo	—17,20
VII. — 2 (m-Clorofenoxi)-etil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido	92-3	—20,37
VIII. — 2 (m-Clorofenoxi)-etil- β -D-glucopiranosido	74	—11,00
IX. — 2 (p-Clorofenoxi)-etil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido .	77-8	—19,17
X. — 2 (p-Clorofenoxi)-etil- β -D-glucopiranosido hemihidratado	52-3	—16,1
XI. — 2 (o-Nitrofenoxi)-etil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido .	114-15	—33,99
XII. — 2 (o-Nitrofenoxi)-etil- β -D-glucopiranosido	109	— 9,93
XIII. — 2 (m-Nitrofenoxi)-etil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido	118,5-20	—16,20
XIV. — 2 (m-Nitrofenoxi)-etil- β -D-glucopiranosido	115-16	—13,01
XV. — 2 (p-Nitrofenoxi)-etil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido .	119,5-21	—14,91
XVI. — 2 (p-Nitrofenoxi)-etil- β -D-glucopiranosido	141-45	*
(Rebl. 117)		
XVII. — 2 (α -Naftoxi)-etil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido	Sirupo	—18,4
XVIII. — 2 (β -Naftoxi)-etil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido	120,5-22	—22,07
XIX. — 2 (β -Naftoxi)-etil- β -D-glucopiranosido	128-30	— 3,89
XX. — 1,2-O-Etilen- β -D-glucopiranososa	215-17	+58,08
XXI. — 1,2-O-Etilen-triacetil- β -D-glucopiranososa	125,5-27	+51,32

* El poder rotatorio de esta sustancia no ha podido medirse a causa de la coloración que presentan sus disoluciones.

Por lo que respecta a la reacción de las aminas aromáticas con el 2 bromoetil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido, se ha ensayado con anilina, toluidinas, anisidinas, orto, meta y para cloroanilinas, las tres mononitroanilinas, y las α y β naftilaminas. El esquema de reacción es el representado en la figura 2.2 y el procedimiento seguido se describe en la parte experimental.

Los resultados obtenidos permiten establecer cierta relación entre el rendimiento en arilaminoetilglucósido y la basicidad de la amina empleada.

Cuando el pK tiene un valor comprendido entre 8,92 y 10,54 se obtienen rendimientos que oscilan entre el 47,8 y el 86 %. Con las nitroanilinas, de basicidad inferior (pK 11,52-14,28) los rendimientos son nulos. Los rendimientos obtenidos, así como las experiencias realizadas y las constantes físicas de los arilaminoetilglucósidos sintetizados están resumidos en las tablas III, IV y V respectivamente.

Hemos comprobado que en las reacciones hasta aquí descritas el disolvente empleado como medio de reacción juega un importante papel. Tanto es así que experiencias que con un disolvente alcohólico dan rendimientos en glucósido elevados, se han repetido en un disolvente no polar, como el benceno, no consiguiendo aislar el correspondiente glucósido y recuperándose casi inalterados los reactivos de partida.

Estos resultados nos hacen pensar en el predominio de un mecanismo de sustitución nucleofílica monomolecular, aunque tampoco se puede descartar la posibilidad de un mecanismo SN 2.

La estructura asignada a los compuestos sintetizados, además de por su análisis elemental correcto y propiedades tanto químicas como físicas (reducción de la disolución

de Fehling después de hidrólisis ácida, poder rotatorio), ha sido confirmada por espectroscopía Infrarroja y de Resonancia Magnética Nuclear Protónica.

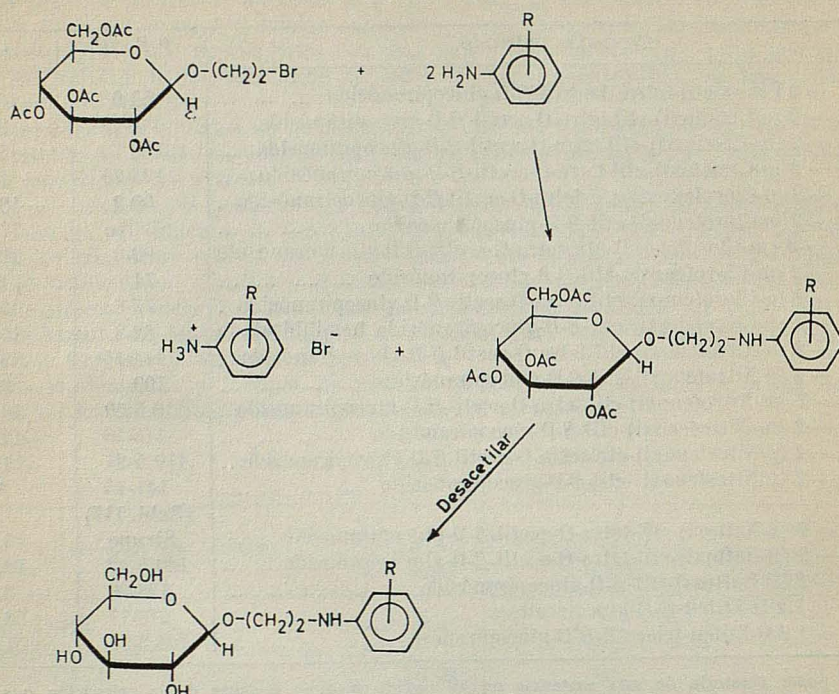


FIG. 2.2. — Esquema de reacción de las aminas aromáticas con el 2 brometil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido.

TABLA III

Producto de partida	pK	Rendimiento máximo en 2 (arilamino)-etil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido
Anilina	9,48	86,0 %
o-Toluidina	9,61	61,0
m-Toluidina	9,31	68,6
p-Toluidina	8,92	75,8 *
o-Anisidina	9,51	64,5
m-Anisidina	9,80	59,4
p-Anisidina	9,71	64,3
o-Cloroanilina	11,44	16,3
m-Cloroanilina	10,54	52,6
p-Cloroanilina	10,07	58,8
o-Nitroanilina	14,28	nulo
m-Nitroanilina	11,52	nulo
p-Nitroanilina	13,02	nulo
α -Naftilamina	10,08	51,0
β -Naftilamina	9,89	56,0

* Rendimiento en compuesto desacetilado.

TABLA IV

TIEMPO REACCIÓN EN HORAS (T) Y RENDIMIENTO EN 2-(ARILAMINO)-ETIL-TETRA-O-ACETIL- β -D-GLUCOPIRANÓSIDO (R %)

	(T)	2 (aceite 135°C)	6 (aceite 95°C)	9	18	20	30
Anilina	(R %)	51,8	86,0	84,7	86,0	85,6	78,6
o-Toluidina	(T)	10	20	45			
	(R %)	Nulo	61	56			
m-Toluidina	(T)	5	7	9,5	20		
	(R %)	56,2	68,6	58,2	43,7		
p-Toluidina	(T)	6		20	9	22	30
	(R %)	10,4		47,8	33,2*	75,8*	72*
o-Anisidina	(T)	5	9	30	50		
	(R %)	Nulo	63,3	64,5	60,5		
m-Anisidina	(T)		12	24	44		
	(R %)		52,6	59,4	57,8		
p-Anisidina	(T)	9	14	21	30		
	(R %)	54,1	64,2	48,2	42,2		
o-Cloroanilina ..	(T)	31	48	70			
	(R %)	11,7	16,3	13,6			
m-Cloroanilina ..	(T)	15	40	63			
	(R %)	23,9	52,6	30,9			
p-Cloroanilina ..	(T)	5	14	18	52		
	(R %)	Nulo	58,8	47,9	42,2		
o-Nitroanilina ..	(T)	130	180				
	(R %)	Nulo	Nulo				
m-Nitroanilina ..	(T)	48	98				
	(R %)	Nulo	Nulo				
p-Nitroanilina ..	(T)	50	120				
	(R %)	Nulo	Nulo				
α -Naftilamina ..	(T)	17	40	60			
	(R %)	Nulo	51	48			
β -Naftilamina ..	(T)	15	42	60	70		
	(R %)	Nulo	42,5	56	51,3		

* Estos rendimientos están dados en glicósido desacetilado.

TABLA V

Producto obtenido	P.F. °C	α_D^{20}
XXII. — 2 (anilino)-etil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido	106-7	—19,90
XXIII. — 2 (anilino)-etil- β -D-glucopiranosido	129	—13,25
XXIV. — 2 (o-Toluidino)-etil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido.	Sirupo	—16,25
XXV. — 2 (m-Toluidino)-etil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido	87,5	—10,45
XXVI. — 2 (m-Toluidino)-etil- β -D-glucopiranosido	157	—13,01
XXVII. — 2 (p-Toluidino)-etil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido	76	—18,16
XXVIII. — 2 (p-Toluidino)-etil- β -D-glucopiranosido	169	—15,57
XXIX. — 2 (o-Anisidino)-etil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido	89	—15,03
XXX. — 2 (m-Anisidino)-etil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido	Sirupo	— 8,84
XXXI. — 2 (p-Anisidino)-etil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido	109,5-10,5	—15,60
XXXII. — 2 (p-Anisidino)-etil- β -D-glucopiranosido	125	—23,75
XXXIII. — 2 (o-Cloroanilino)-etil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido	Sirupo	—19,37
XXXIV. — 2 (m-Cloroanilino)-etil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido	94	—12,52
XXXV. — 2 (p-Cloroanilino)-etil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido	104	—16,24
XXXVI. — 2 (p-Cloroanilino)-etil- β -D-glucopiranosido	154	—18,35
XXXVII. — 2 (α -Naftilamino)-etil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido	Sirupo	—28,97
XXXVIII. — 2 (β -Naftilamino)-etil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido	91	— 6,51

Al igual que el 2 bromoetil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido de partida, todos los compuestos preparados, tanto los aislados en forma cristalina como en estado amorfo, conservan la estructura β -glicosídica, puesta de manifiesto por su poder rotatorio específico de bajo valor, lo cual está de acuerdo con las reglas de isorrotación de Hudson (9), y por la banda que aparece en el espectro infrarrojo hacia 900 cm^{-1} característica, según la bibliografía (10), de un enlace $\text{C}_1\text{-H}$ axial en el anillo piranósico de los azúcares.

Los espectros IR ponen de manifiesto la existencia de enlaces O-H en los compuestos desacetilados, por la banda que aparece alrededor de 3500 cm^{-1} característica de esta agrupación. Los compuestos acetilados dan una señal intensa a 1740 cm^{-1} que corresponde al grupo carbonilo de los acetilo. Las demás bandas están de acuerdo con las estructuras asignadas. Las principales bandas de los espectros IR se recogen en la tabla VI.

En los espectros de RMN se observa una señal en doblete entre 4,8 y 5,5 τ según los casos con una constante de acoplamiento $J = 8$ c.p.s. correspondiente, según indica la bibliografía (11), al protón anomérico en posición axial lo que confirma la configuración β asignada a estos compuestos. Los restantes protones del anillo piranósico dan señales a campos más altos (entre 5,4-6 τ), hecho que está de acuerdo con los datos bibliográficos (12).

A campos bajos (entre 1,5-3,5 τ) resuenan los protones aromáticos, y en los compuestos acetilados aparece una señal intensa a 8 τ , que corresponde a los protones de los grupos acetilo.

TABLA VI

PRINCIPALES BANDAS (EN CM.⁻¹) EN EL ESPECTRO IR DE LOS COMPUESTOS PREPARADOS

I	3000	2950	1735	1580	1480	1360	1230	1030	903								
II	3000	2950	1740	1595	1355	1230	1075	1045	895								
III	3000	2900	1740	1605	1490	1350	1225	1075	1030	900	875						
IV	3000	2850	1750	1610	1490	1450	1385	1230	1175	1155	1090	1075	1040	910	843		
V	2950	2850	1748	1580	1485	1370	1230	1170	1135	1037	985	910					
VI	3315	2900	1590	1480	1435	1280	1255	1230	1080	1120	910	740					
VII	3050	2975	2850	1750	1600	1480	1370	1235	1170	1075	1040	910	890	835	680		
VIII	3320	2900	1580	1475	1430	1285	1250	1230	1164	1075	885	855	775	680			
IX	3010	2950	1745	1580	1492	1360	1230	1170	1085	1060	1035	910	825				
X	3330	2890	1585	1500	1440	1290	1250	1235	1075	1050	910	830					
XI	3000	2900	1745	1590	1530	1480	1355	1345	1230	1195	1080	1030	976	903	847		
XII	3400	2950	1610	1590	1485	1350	1280	1260	1160	1135	1110	1080	1035	896	850		
XIII	3000	2825	1750	1620	1530	1520	1355	1235	1150	1100	1040	910	860				
XIV	3450	3000	2950	1625	1530	1365	1335	1300	1260	1110	1085	1040	885	810	740		
XV	3000	1745	1595	1525	1495	1360	1340	1225	1170	1080	1035	905	843				
XVI	3500	2860	1580	1480	1325	1260	1080	1030	920	840	750						
XVII	3300	2985	2950	1750	1580	1500	1440	1380	1240	1165	1130	1080	1040	917	894		
XVIII	3000	2950	2850	1745	1625	1600	1500	1445	1430	1360	1235	1170	1065	1035	910		
XIX	3400	2950	1600	1500	1450	1340	1300	1250	1180	1160	1060	960	900	875	840		
XX	3300	2900	1480	1285	1100	1055	1135	1000	973	890							
XXI	3030	2970	2900	1750	1440	1370	1235	1135	1052	977	900						
XXII	3400	3030	2975	2900	1750	1615	1500	1430	1370	1240	1170	1070	1035	910	692		
XXIII	3520	3320	2820	1580	1480	1370	1310	1250	1160	1070	1030	1000	890				
XXIV	3490	3025	2900	1750	1640	1600	1498	1430	1370	1235	1174	1065	1035	985	910		
XXV	3400	3010	2875	1750	1600	1490	1370	1235	1163	1060	1035	905	685				
XXVI	3550	3350	2925	1590	1515	1485	1460	1380	1330	1320	1260	1170	1105	1050	895		
XXVII	3400	2950	2860	1750	1615	1510	1365	1235	1170	1130	1065	1035	908	810			
XXVIII	3520	3340	2900	2820	1600	1500	1370	1300	1250	1030	900	810	760				
XXIX	3500	3005	2800	1750	1600	1500	1450	1380	1240	1170	1138	1070	910				
XXX	3400	2950	1750	1615	1500	1465	1370	1240	1165	1070	1040	908	830	685			
XXXI	3400	3000	2950	1750	1620	1510	1460	1380	1240	1170	1125	908	820				
XXXII	3400	2950	1625	1523	1470	1387	1260	1240	1175	1110	1088	1020	900	820			
XXXIII	3400	3000	2900	1750	1615	1490	1450	1370	1235	1170	1040	980	895				
XXXIV	3400	2900	1750	1600	1510	1380	1240	1170	2065	1040	910						
XXXV	3400	2950	2900	1750	1600	1500	1460	1380	1240	1170	1100	1050	910	818			
XXXVI	3580	2950	1606	1513	1470	1380	1328	1260	1170	1140	1080	1015	908	815	705		
XXXVII	3400	3050	2950	1740	1625	1580	1480	1450	1370	1250	1170	1123	1065	1035	910		
XXXVIII	3400	2950	2850	1740	1625	1600	1365	1240	1165	1070	1030	980	908	910	830		

3. — Parte experimental

3.1. — Métodos instrumentales

Las rotaciones ópticas han sido medidas en un polarímetro visual Carl Zeiss de limbo 0,01° empleando luz amarilla de sodio (raya D). Los puntos de fusión se determinaron en un aparato de la casa Electrothermal Engineering Limited, y están sin corregir.

Espectros de absorción IR. — Algunos fueron realizados en un espectrofotómetro Beckman, modelo IR-5A, y los restantes en un modelo Perkin-Elmer M-257. Las muestras se disolvieron en CCl_4 ó CHCl_3 , siendo las concentraciones de 0,5-10 %, y compensándose la absorción del disolvente; se emplearon celdas de cloruro sódico de espesor 0,1 mm. Las muestras insolubles en los citados disolventes fueron pulverizadas y mezcladas con BrK secado previamente a 400°C durante 24 horas, preparándose pastillas translúcidas, de una concentración del 2-5 %.

Espectros RMN. — Han sido realizados en un espectrofotómetro Varian HA-100 a 100 MHz en disolución de CDCl_3 o en D_2O empleando como referencia interna TMS ó TMSNa.

En los casos en que ha sido necesaria la preparación de cromatogramas se ha hecho uso de un equipo Desaga, empleando como soporte gel de sílice de la casa Merck especial para cromatografía de placa, sobre placas de vidrio de 20×20 cm.; su activación se ha realizado mediante calentamiento a 105°C durante 30 minutos (13). El eluyente con el que se han conseguido mejores separaciones ha sido una mezcla de 100 vol. de éter de petróleo (P. E. $40-60^\circ\text{C}$) y 40 vol. de acetona; el revelado se ha efectuado pulverizando la placa, una vez secada a la temperatura ambiente, con una mezcla de ácido sulfúrico-etanol (1/1) y calentando a 130°C durante 20 minutos.

Las manchas correspondientes a compuestos no azucarados se detectan previamente mediante la lámpara ultravioleta.

Los análisis elementales de los compuestos preparados están de acuerdo con las fórmulas propuestas y han sido hechos en el Laboratorio de Microanálisis del Centro Nacional de Química Orgánica de Madrid.

3.2.—Materias primas y productos intermedios

Se han empleado muestras comerciales de los siguientes compuestos: fenol; o-, m-, p-cresol; o-, m-, p-clorofenol; α y β -naftol; anilina; o-, m-, p-toluidina; o-, m-, p-anisidina; o-, m-, p-cloroanilina; o-, m-, p-nitroanilina; α y β naftilamina; cianuro mercúrico, cianuro de cinc y bromuro de cinc, y bormhidrina etilénica. Estas sustancias han sido sometidas, cuando se creyó necesario, a una previa purificación.

La preparación de las sustancias que se indican a continuación se ha realizado siguiendo los procedimientos indicados en la bibliografía: o-nitrofenol, m-nitrofenol, p-nitrofenol y m-nitroanilina (14); α -acetobromoglucosa (15).

FENÓXIDOS SÓDICOS

a) Se prepara una disolución acuosa de NaOH valorada y sobre el correspondiente fenol se agrega la cantidad estequiométrica de la disolución de sosa para formar el fenóxido, el cual puede aislarse destilando el disolvente acuoso hasta sequedad.

El fenóxido sódico así obtenido se encuentra generalmente en forma hidratada por lo que se hace necesario, según indica la bibliografía (16), calentar entre 105 y 115°C para obtener la forma anhidra. Los rendimientos oscilan entre 80 y 90 % del teórico, y los compuestos así preparados se usan sin recrystalizar.

b) Al correspondiente fenol se agrega la cantidad calculada de disolución de etilato sódico (preparado por disolución de sodio en etanol) con lo que se obtiene una disolución etanólica del fenóxido alcalino, la cual se usa directamente.

2 BROMOETIL-TETRA-O-ACETIL- β -D-GLUCOPIRANÓSIDO

a) El procedimiento seguido (17) introduce una modificación al descrito por F. Márquez y J. L. Hernando (6) en el sentido de emplear sólo el $(\text{CN})_2\text{Hg}$ como catalizador.

Se disuelven 10,16 g. (0,04 M) de $(\text{CN})_2\text{Hg}$ en 200 ml. de acetonitrilo anhidro contenidos en un matraz de 500 ml. Se agregan 12,52 g. (0,1 M) de 2 bromoetanol y a conti-

nuación, lo más rápidamente posible, 32,8 g. (0,08 M) de α -acetobromoglucosa. La disolución preservada de la humedad se deja 4-5 horas a la temperatura ambiente. Se destila el acetonitrilo a presión reducida (12 mm Hg, temperatura del baño 40°C) y el residuo se extrae con 400 ml. de cloroformo; se filtra la sal mercuríca no disuelta, lava con cloroformo y los filtrados reunidos se lavan tres veces con BrK 1 N empleando en cada lavado 200 ml. de disolución. Después de secar la disolución clorofórmica con sulfato sódico anhidro se destila el cloroformo bajo presión reducida y el residuo resultante se disuelve en 200 ml. de metanol. La disolución así obtenida se deja a -20°C y al cabo de 15 horas cristaliza el compuesto del título. Rendimiento: 25,3 g. (69,5 % sobre el teórico) P.F. 116-118°C (del metanol); $\alpha_D^{20} = -19,3^\circ$ (en cloroformo, $c = 2,56$).

b) Empleando como catalizador una mezcla $(CN)_2Zn$ y $Br_2 \cdot Zn$ (18).

Sobre 500 ml. de acetonitrilo contenidos en un matraz de tres bocas de 1000 ml. de capacidad, provisto de agitador mecánico y refrigerante de reflujo con tubo de cloruro cálcico, se agregan 32,9 g. (0,28 M) de $(CN)_2Zn$ y 44,1 g. (0,19 M) de $Br_2 \cdot Zn$, y seguidamente 56 g. (0,44 M) de 2 bromoetanol y 150 g. (0,37 M) de α -acetobromoglucosa.

La reacción transcurre en fase heterogénea y calentando a ebullición sobre baño de aceite a 90°C. El tiempo de reacción es de 2 horas, durante las cuales se mantiene una intensa agitación. Transcurrido este tiempo se destila el acetonitrilo bajo presión reducida y se sigue el método descrito en a). Rendimiento, 89 g.

3.3. — Reacción del 2 bromoetil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido con fenoles y naftoles

3.3.1. PREPARACIÓN DE 2-FENOXIETIL-TETRA-O-ACETIL- β -D-GLUCOPIRANOSIDOS

Método 1. — Se disuelven en 60 ml. de etanol absoluto 0,005 M de 2-bromoetil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido y 0,005 M del fenol. A la disolución se agregan 5 ml. de benceno anhidro y se destilan unos 10 ml. que se desprecian; de esta forma se consigue una mayor sequedad del etanol empleado. A continuación se añade potasa alcohólica en la cantidad teórica para que se forme el fenóxido alcalino. Se calienta a reflujo la disolución así preparada, aislándola de la humedad, hasta la desaparición de halógeno no iónico, momento en que se da por finalizada la reacción.

Se destila el disolvente bajo presión reducida (12 mm.) y a una temperatura del baño a 40°C; a medida que se concentra la disolución precipita 1,2-O-etilen- β -D-glucopiranos (XX) que se separa por filtración. Se continúa la destilación hasta sequedad y el residuo, previamente secado a vacío en presencia de anhídrido fosfórico, se acetila con 6 ml. de anhídrido acético en 6 ml. de piridina anhidra. La disolución, preservada de la humedad, se deja 24 horas a la temperatura ambiente, transcurridas las cuales se vierte sobre 150 ml. de agua de hielo en cuyo medio permanece a 0°C durante 12 horas con lo que aparece una masa aceitosa que se separa por decantación. Se disuelve el aceite en la menor cantidad posible de metanol, decolora con carbón y se filtra. Al filtrado se le agregan gotas de agua hasta débil turbidez. De la disolución alcohólico-acuosa precipita, después de prolongado enfriamiento, el correspondiente 2-fenoxietil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido.

El compuesto XVII no se ha conseguido aislar en estado cristalino.

Método 2. — A la disolución etanólica del 2-bromoetil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido se añade la cantidad del fenóxido sódico correspondiente preparado según se ha indicado anteriormente. El proceso que se sigue es, en lo demás, idéntico al método 1.

Con este método los tiempos de reacción generalmente son menores y los rendimientos en 2-fenoxietil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido alcanzan valores algo más altos (Tabla I).

Siguiendo cualquiera de los dos métodos indicados se preparan los compuestos I, II, III, IV, V, VII, IX, XI, XIII, XV, XVII, XVIII.

Los compuestos así preparados son insolubles en agua; se disuelven en cloroformo y demás disolventes orgánicos usuales. No reducen la disolución de Fehling sino después de hidrólisis ácida.

3.3.2. PREPARACIÓN DE 2-FENOXIETIL- β -D-GLUCOPIRANÓSIDOS

Se disuelve el acetil-glucósido en metanol absoluto en presencia de cantidades catalíticas de metóxido de sodio (1 ml. CH_3ONa 0,1 N). La disolución se deja a temperatura ambiente durante 24 horas. Se destila el disolvente a vacío (presión 12 mm. temperatura del baño 40°C) hasta sequedad, y el residuo, generalmente siruposo, cristaliza de metanol o mezclas metanol-acetato de etilo.

El compuesto VI no se ha conseguido cristalizar. El 2-(p-clorofenoxi)-etil- β -D-glucopiranosido cristaliza de dioxano-éter con media molécula de agua; sus propiedades físicas están de acuerdo con los datos bibliográficos (4). El compuesto XVI se aísla en estado amorfo por destilación hasta sequedad de una disolución del mismo en acetona anhidra.

Se han preparado siguiendo este procedimiento los compuestos VI, VIII, X, XII, XIV, XVI y XIX.

Los 2-fenoxietil- β -D-glucopiranosidos preparados por este método generalmente son solubles en agua; se disuelven en etanol, y son insolubles en cloroformo y tetracloruro de carbono. Reducen la disolución de Fehling después de hidrólisis ácida.

3.3.3. 1,2-O-ETILEN- β -D-GLUCOPIRANOSA. (XX)

En las experiencias 3.3.1. al concentrar la disolución etanólica precipita con rendimiento variable una sustancia cristalina identificada como la del título. P. F. $215-217^\circ\text{C}$ (del metanol), $\alpha_D^{20} + 58,08$ (del agua, $c = 2,014$). Bibliográficos (8), P. F. $210-211^\circ\text{C}$, $\alpha_D^{21} + 56^\circ\text{C}$ (en agua).

Análisis:

Calculado para $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6$ (206,19); C, 46,60; H, 6,84.

Encontrado: C, 46,67; H, 6,93.

El espectro RMN (D_2O) presenta las siguientes bandas principales: $5,32\tau$ singlete (3 H de 3 grupos hidroxilo) $5,55\tau$ (1 H, protón anomérico axial, $J_{H_1, H_2} = 8$ c.p.s.); $5,95\tau$ multiplete (H_2, H_3, H_4 ; $J = 7-8$ c.p.s.); $6,15\tau$ singlete ($H_5, 2H_6$); $6,45-6,90\tau$, multiplete (4 H de la agrupación $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, J imprecisa).

Este espectro ha sido realizado a 100 Mc. empleando TMSNa como referencia interna.

3.3.4. 1,2-O-ETILEN-TRIACETIL- β -D-GLUCOPIRANOSA. (XXI)

A partir de 2 g. del compuesto XX y siguiendo el método de acetilación descrito por Helferich y Johanna Werner (8) se consigue aislar 3,02 g. de 1,2-O-etilen-triacetil- β -D-glucopiranososa (94 % del rendimiento teórico). P. F. $125,5-127^\circ\text{C}$ (del metanol), $\alpha_D^{20} + 51,32$ (del cloroformo, $c = 1,96$). Bibliográficos: P. F. 125°C , $\alpha_D^{16} + 52,6^\circ$ (en cloroformo).

Análisis:

Calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_9$ (332,30); C, 50,60; H, 6,07.

Encontrado: C, 50,43; H, 6,04.

El espectro RMN en CDCl_3 y empleando trimetilsilano como referencia interna presenta las siguientes bandas: A $5,55\tau$ doblete (1 protón anomérico axial, $J_{H_1, H_2} = 8$ c.p.s.); $5,8\tau$ multiplete (3 protones, H_2, H_3, H_4); $5,9\tau$ singlete (3 protones, $H_5, 2H_6$); $6,73\tau$, sextuplete (4 protones de la agrupación $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$; $J = 8-9$ c.p.s., $J' = 3-4$ c.p.s.); $7,9\tau$, multiplete (9 protones de 3 grupos acetilo).

3.4. — Reacción del 2 bromoetil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido con aminas aromáticas

3.4.1. SÍNTESIS DE 2-ARILAMINO-ETIL-TETRA-O-ACETIL- β -D-GLUCOPIRANÓSIDOS

Las experiencias se han realizado en general disolviendo la arilamina y el 2-bromoetil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido en un disolvente alcohólico (etanol o n-propanol) y calentando a reflujo la disolución durante varias horas.

Las cantidades de amina y haloetilglucósido empleadas guardan una relación molar de 2/1 al objeto de que el exceso de aquélla favorezca el desprendimiento de BrH, el cual reacciona con la arilamina en exceso formando el correspondiente hidrobromuro.

El aislamiento del 2-arilamino-etil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido se ha efectuado evaporando a vacío el disolvente alcohólico una vez dada por finalizada la reacción y agregando agua sobre el residuo a fin de disolver el hidrobromuro de amina y separarlo por filtración o decantación del glucósido formado. Otro procedimiento, que en algunos casos ha dado mejores resultados, ha consistido en agregar benceno o éter anhidro al residuo, en cuyo disolvente queda disuelto el 2-arilamino-etil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido, permaneciendo el hidrobromuro de la arilamina sin disolver, con lo que se separa fácilmente. La posterior destilación del disolvente bencénico o etéreo permite aislar el 2-arilamino-etil-glucósido acetilado, generalmente en forma siruposa, que suele cristalizar del metanol o mezcla metanol-agua después de prolongado enfriamiento.

3.4.2. PREPARACIÓN DE 2-ARILAMINO-ETIL- β -D-GLUCOPIRANÓSIDOS

El proceso seguido para la desacetilación de los 2-arilamino-etil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosidos es similar al descrito en el apartado 3.3.2.

Siguiendo los procedimientos descritos en 3.4.1 y 3.4.2 se han preparado los compuestos XXII a XXXVIII cuyas propiedades físicas se reseñan en la tabla V.

4. — Conclusiones

1.^a El 2-bromoetil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido reacciona con los fenoles en medio alcohólico y en presencia de etóxido de sodio, dando los correspondientes 2-ariloxietil- β -D-glucopiranosidos la mayoría de los cuales no se encuentran, hasta el momento, descritos en la bibliografía.

2.^a Los 2-ariloxietil- β -D-glucopiranosidos, aislados generalmente en estado siruposo, se acetilan con anhídrido acético en medio piridínico, para dar los correspondientes 2-ariloxietil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosidos en estado cristalino.

3.^a La desacetilación de los 2-ariloxietil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosidos con metóxido de sodio en cantidades catalíticas, en medio metanólico, conduce a los 2-ariloxietil- β -D-glucopiranosidos correspondientes, aislados en muchos casos en estado cristalino.

4.^a De forma análoga reaccionan los fenóxidos alcalinos previamente preparados según los métodos descritos en la parte experimental.

5.^a Semejantes reacciones tienen lugar también con el α y β naftol.

6.^a Se observa una variación de rendimiento en 2 ariloxietil- β -D-glucopiranosido de acuerdo con la fortaleza ácida del fenol empleado.

7.^a Los más altos rendimientos se obtienen con fenoles cuyo pK está comprendido entre 7,14 y 8,35, como ocurre con los mononitrofenoles.

8.^a Con fenoles de baja acidez (pK alrededor de 10) los rendimientos son bajos (19 a 40 %).

9.^a Fenoles de acidez muy elevada, como 2,4 dinitrofenol, 2, 4, 6 trinitrofenol, y α -naftol (pK 3,96, 0,89 y 3,70 respectivamente) dan rendimientos en 2-ariloxietil- β -D-glucopiranosido muy bajos o nulos.

10. Todos los glucósidos obtenidos tienen configuración β , puesta de manifiesto por su poder rotatorio específico negativo, espectro IR y espectro de RMN.

11. En todas las reacciones del 2-bromoetil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido con fenóxidos alcalinos se aísla la 1,2-O-etilen- β -D-glucopiranososa (XX). Este compuesto puede acetilarse en la forma descrita en la parte experimental, obteniéndose 1,2-O-etilen-triacetil- β -D-glucopiranososa (XXI).

Tanto el análisis elemental como sus espectros infrarrojos y de RMN están de acuerdo con las fórmulas y estructuras propuestas.

12. Exceptuando los compuestos V, VI, IX, X, XX, XXI, cuya preparación se describe en la bibliografía por procedimientos distintos a los seguidos en el presente trabajo, los demás compuestos han sido sintetizados por vez primera.

13. El 2-bromoetil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido reacciona con las aminas aromáticas, en medio alcohólico o en un exceso de la misma arilamina, para dar los correspondientes 2-arilamino-etil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosidos.

14. Los rendimientos en 2-arilamino-etil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido varían con la basicidad de la arilamina empleada.

15. Los máximos rendimientos se han obtenido con aminas aromáticas de pK comprendido entre 8,92 y 9,8 (anilina, o, m, p, toluidinas, y o, m, p, anisidinas).

16. Cuando se han empleado arilaminas de baja basicidad, como las nitroanilinas (pK 14,28, 11,52, 13,02 para la o, m, p nitroanilina respectivamente) los rendimientos en 2-arilamino-etil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido han sido nulos.

17. También las α y β -naftilaminas reaccionan con el 2-bromoetil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido para dar el correspondiente 2-naftilamino-etil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido.

18. La desacetilación de los 2-arilamino-etil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosidos se realiza al igual que en los 2-ariloxietil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosidos en medio metanólico y en presencia de metóxido de sodio en cantidades catalíticas. En muchos casos se consigue aislar el 2-arilamino-etil- β -D-glucopiranosido en estado cristalino.

19. Se han sintetizado por vez primera los compuestos XXII al XXXVIII.

20. Se ha encontrado que el disolvente empleado en las reacciones de los fenoles y de las arilaminas con el 2-bromoetil-tetra-O-acetil- β -D-glucopiranosido juega un importante papel. Las experiencias realizadas en un disolvente de baja polaridad, como el benceno, han dado rendimientos nulos.

BIBLIOGRAFIA

- (1) W. A. SEXTON: *Chemische Konstitution und Biologische Wirkung*. Verlag Chemie GmbH., Weinheim, (1954), pág. 259.
- (2) E. BOEHM: E. Pat. E.E.U.U., 2451149 oct. 12 (1948).
R. U. SCHENK y W. K. KENNEDY: *Agron. J.* 47, 64 (1955).
J. P. LINDUSKA, J. H. COCHRAN y F. A. MORTON: *J. Econ. Entomol.* 39 767 (1964).
K. KJELDGAARD: *Farm. Tidende* 66, 671 (1956).
H. BRUST y H. O. SEINKBERL: Pat. E.E.U.U. 2754324, julio 10 (1956).
A. J. MUSGRAFE y I. KUKOVICA: 85 th. Ann. Rept. Entomol. Soc. Ontario (1954), 17 (1955).
MANJÓN y T. S. DURAT: *Rev. Farm. (Buenos Aires)*, 103 no. 1-2, 7 (1961).
T. ZSOLNAI: *Bioch. Pharmacol.* 5, 1 (1960).

- (3) PAT. BRITÁNICA 710406, junio 9 (1954), y "MONTECATINI" Pat. Italiana 661486 marzo 14 (1964).
- (4) M. H. MAGUIRE y G. J. SHAW: Chem. Soc. 3669 (1954).
- (5) BOYD y MARLE: J. Chem. Soc. 105.2133 (Beilsteins Hand. Org. Chem. 6, I, 171; 6, I, 115-117 y 6, II, 210).
- (6) F. MÁRQUEZ y J. L. HERNANDO: An. Real Soc. Esp. Física y química 62-B, 721 (1966).
- (7) J. E. HÖÖK y B. LINDBERG: Acta. Chem. Scand. 22, No. 7, 2157 (1968).
- (8) B. HELFERICH y J. WERNER: J. Chem. Ber. 75, 949 (1942).
- (9) C. S. HUDSON: J. Am. Chem. Soc. 31, 66 (1909).
- (10) H. SPEDDING: Advan. Carbohydrate Chem. 19, 23 (1964).
E. A. DAVIDSON: *Carbohydrate Chemistry*. Holt Rinehart y Winston Inc. New York (1967), pág. 92 y sig.
R. S. TIPSON: *Infrared Spectroscopy of Carbohydrates*. U. S. Department of Commerce. National Bureau of Standards, Mon. 110 (1968).
- (11) J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER, H. J. BERNSTEIN: *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, Mc Graw-Hill Book Co. Inc., New York (1959), pág. 395.
- (12) E. A. DAVIDSON: *Carbohydrate Chemistry*. Locución citada, pág. 72.
- (13) K. RANDERATH: *Thin-Layer Chromatography*. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. Academic Press. (1965), pág. 22.
- (14) F. GIRAL: *Productos químicos y farmacéuticos*. Atlanda, S. A., México, D.F. (1956), pág. 797, 799, 797 y 881.
- (15) ROY, L. WHISTLER y M. L. WOLFROM, ed.: *Methods in Carbohydrate Chemistry*. Academic Press. Inc. New York (1963), vol. II, pág. 221.
- (16) ALEXEJEV, WERNER: *Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft* (Beilsteins Hand. Org. Chem. 6, 224).
VARNHOLT: J. pr. (2) 36, 18 (Beilsteins Hand. Org. Chem. 6, 186).
SALKOWSKI, A. 174, 280 (Beilsteins Hand. Org. Chem. 6, 230).
- (17) F. MÁRQUEZ y A. MESQUIDA: Experiencias no publicadas.
- (18) F. MÁRQUEZ y P. GÓMEZ: Experiencias no publicadas.

ESTUDIO DE LAS REACCIONES DEL Sn(II) Y DEL Sn(IV) CON LA DITIZONA

P O R

J. BELTRÁN y M.^a D. CLIMENT

Departamento de Química Inorgánica.
Facultad de Ciencias. Valencia

Summary

Even though in the bibliography it is repeatedly stated that of the states of valence of Sn, Sn(II) is the only one which causes the formation of a dithizonate of a violet colour, nevertheless, we have discovered that both Sn(II) and Sn(IV) give coloured reactions, with dithizone.

Sn(II) dithizonate is stable only at pH between 6 and 9 and in pH lower than 2,5 the Sn(II) discolours the solutions of dithizone.

On the other hand Sn(IV) produces a dithizonate of a strong violet colour, very similar to the colour of the dithizonate of Sn(II) when its pH is inferior to 3, and Sn(II) doesn't produce coloured reactions in higher pH.

The consequences of these facts are discussed in the interpretation of the chromatograms of the two valence states of tin.

La bibliografía referente a las reacciones de la ditizona con el estaño, contiene una serie reiterada de indicaciones de que de los dos estados de oxidación de este elemento solamente el Sn(II) reacciona con la ditizona con aparición del color violeta, mientras que el Sn(IV) no reacciona con ella.

En los trabajos iniciales, Fischer (1) indica que el Sn(II) se puede extraer como ditionato solamente en un medio débilmente ácido, en disoluciones de pH regulado con acetato sódico, caracterizadas por producir el viraje a rojo del rojo Congo (pH-4) dando también esta reacción en medio débilmente alcalino y en presencia de CNK.

En un trabajo posterior Fischer (2) concreta que el Sn(II) reacciona con la ditizona en medio aproximadamente neutro, indicando que el campo de pH mas favorable para esta reacción se encuentra comprendido entre pH 6 y pH 9. También señala que la disolución del ditionato del Sn(II) en CCl_4 es estable durante poco tiempo, descomponiéndose por completo en el transcurso de unas horas. Indica que la sensibilidad de la reacción disminuye en campo alcalino, lo que interpreta como una consecuencia de la hidrólisis del Sn(II) que pasa a formar el ion estannito, y de la oxidación rápida por el oxígeno del aire.

Según Wichman (3) que estudia las curvas de equilibrio de formación del ditionato de Sn(II) en cloroformo, el pH óptimo correspondiente está comprendido entre 3,5 y 8,5.

Con respecto al Sn(IV) en los trabajos de Fischer se indica con reiteración, que no da origen a la formación de ditionatos coloreados, hasta el punto de que las inter-

ferencias que puedan suponer la presencia del Sn(II) en las determinaciones de otros cationes con ditizona se pueden eludir mediante la oxidación del Sn(II) a Sn(IV). Así en las determinaciones de plomo, Fischer y Leopoldi (4) transforman el Sn(II) en Sn(IV) "que es indiferente a la ditizona". La reacción se verifica en medio débilmente alcalino en presencia de CNK, condiciones en las que como veremos más adelante, la indicación es correcta. En otras determinaciones, por ejemplo en las de mercurio, Wolbing y Steiger (5) recomiendan esta misma técnica para evitar la interferencia del Sn(II).

En la conocida obra de Sandell "Colorimetric determination of traces of metals" (6) se afirma textualmente: "En estado estánico no es extraído por la ditizona, por lo cual en los análisis de estaño es posible separar las pequeñas cantidades de metales pesados que contengan las muestras por extracción con ditizona en medio ácido o básico, en este último caso en presencia de citratos. En la pág. 144, tabla 22 y en la pág. 162 de la mencionada obra aparecen referencias a este último hecho.

Por lo que se refiere a la utilización de la ditizona para la identificación del Sn, en cromatografía sobre papel, aparece mencionada por vez primera por Burstall (7). Indica este autor que el Sn aparece en forma de una banda de color púrpura cuando se revela con ditizona un cromatograma procedente de la elución de una disolución de Sn(II) acidificada con ClH.

Hais y Macek (8) en su obra sobre cromatografía, mencionan la ditizona como el reactivo usado con más frecuencia para la identificación del Sn, pero señalando que se trata de una reacción que da "exclusivamente el Sn(II)".

La única cita que aparece en la bibliografía acerca de la formación de un ditizonato coloreado de Sn(IV) es la de Vancea y Voliusnic (9) que observan que por reacción entre volúmenes iguales de disolución de tetracloruro de estaño a pH 1,5 y una disolución de ditizona recientemente preparada se produce un complejo rojo-violeta muy estable, con un máximo de absorción a 530 m μ que puede utilizarse para determinar espectrofotométricamente el estaño en sus aleaciones.

El espectro correspondiente al ditizonato de Sn(II) fue estudiado por Fischer y sus colaboradores (10). Presenta un máximo en la región ligeramente superior a 500 m μ , lo que indica que su color será muy parecido al del complejo de Sn(IV) descrito por Vancea y Voliusnic.

Resumiendo, del estudio bibliográfico se deduce que el resultado de la reacción de la ditizona con el estaño en sus dos estados de oxidación, depende sobre todo del pH del medio.

Por lo que se refiere al Sn(II), la estabilidad de su ditizonato, de color rojo-violeta, es máxima entre pH 3,5 y 8,5. Con respecto al Sn(IV) la indicación más general es de que "no reacciona con la ditizona", aun cuando esta observación parece estar referida a las condiciones de pH en que el Sn(II) reacciona. Solamente disponemos de la observación más concreta de que no da ditizonatos coloreados en medio débilmente alcalino (en presencia de CNK) (4) y de la formación de un ditizonato de Sn(IV) de color rojo violeta a pH 1,5 (9).

Para confirmar estas observaciones y completarlas, realizamos un estudio de las reacciones del Sn(II) y del Sn(IV) con la ditizona en medios de pH conocidos. Como una gran parte de nuestras observaciones proceden de ensayos de identificación de los dos estados de oxidación de Sn en cromatografía sobre papel, hemos realizado ensayos en disolución y sobre papel cromatográfico.

Reacción de las disoluciones del Sn(II) con la ditizona

Se prepararon muestras a partir de $\text{Cl}_2\text{Sn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Merck, para análisis, de concentración 0,3 M en disoluciones reguladoras preparadas mediante ácido clorhídrico-citrato sódico. El intervalo de pH se extendió desde 0,2 a 5.

Los ensayos se realizaron poniendo sobre una tira de papel cromatográfico gotas de estas disoluciones sobre las que se pulverizó una disolución de ditizona al 5 % en acetona. El resultado observado es que en todos los casos en que el pH de la muestra es inferior a 2,5, la disolución de ditizona es decolorada por la gota de disolución de Sn(II). La tira de papel aparece teñida de verde salvo la región ocupada por la mancha, que aparece blanca. A partir de este pH aparece un color violeta cuya intensidad y permanencia crece al aumentar el pH. Por ejemplo, si el pH es 4, la coloración violeta es intensa pero solamente persiste unos 6 minutos. A pH superiores, la coloración persiste más, pero, en general, ha desaparecido al cabo de media hora. Estas observaciones están de acuerdo con las que ya hemos citado (2) y (3).

Mediante ensayos realizados en disolución llegamos a las mismas conclusiones.

Reacción de las disoluciones de Sn(IV) con la ditizona

Se prepararon muestras de Sn(IV) a partir de Sn metálico Merck p. a., que se ataca con HCl concentrado, sometiendo a oxidación con Cl_2 la disolución resultante y eliminando el exceso por ebullición. Se ajustó el pH mediante disolución reguladora de ácido clorhídrico-citrato sódico (teniendo en cuenta el HCl sobrante del ataque) y midiéndolo en cada caso con un electrodo de vidrio Radiometer adaptado a las medidas sobre papel.

Se ponen sobre papel cromatográfico gotas de las disoluciones preparadas. Se mide su pH con el electrodo de vidrio y seguidamente se someten a la acción de la disolución de ditizona. La aparición de color violeta es inmediata y persistente en todas las muestras de pH inferior a 2,7. A pH más altos no aparece la coloración, aunque el límite no es brusco. A veces se ha observado hasta pH 3. Se hicieron ensayos desde pH 0,7 a pH 5,7.

Estos resultados nos permitirán esclarecer los resultados de los ensayos cromatográficos que aparecen algo confusos en la bibliografía. La conclusión más importante es que las reacciones de los estados de oxidación del estaño con la ditizona no pueden interpretarse más que conociendo el pH a que se realiza el ensayo. En medio fuertemente ácido, inferior a 2,5, la acción decolorante del Sn(II) se ejerce no sólo sobre la posible aparición del ditizonato de Sn(II) sino incluso sobre el ditizonato de Sn(IV), de modo que la reacción del Sn(IV) no puede observarse en mezclas de Sn(IV) y Sn(II) que contengan exceso de Sn(II). Por otra parte la reacción de decoloración implica la oxidación del Sn(II) a Sn(IV). Si sobre una muestra de Sn(II) diluida, se reiteran los "spray" con disolución de ditizona a pH inferior a 2,5, cuando el Sn(II) se oxida totalmente, aparece la coloración violeta permanente del Sn(IV). Así aunque los primeros ensayos van seguidos de decoloración, al pulverizar sucesivas veces la disolución de ditizona, acabará por aparecer la coloración violeta tras una serie de decoloraciones. Esto plantea el problema de que el resultado de la reacción de identificación del Sn(II) con ditizona en campo fuertemente ácido puede depender de la concentración relativa de la disolución de Sn(II) y la de ditizona. Si el Sn(II) es muy diluido y la ditizona concentrada puede aparecer en medio fuertemente ácido una reacción positiva que, en realidad, no corresponde al Sn(II) sino al Sn(IV) formado por oxidación de la muestra. Lo más conveniente, por tanto, para identificar el Sn(II) con regularidad será realizar los ensayos en medio que no sea fuertemente ácido.

En las reacciones cromatográficas sobre papel, correspondientes al Sn(II) y al Sn(IV) se eluyen con frecuencia muestras que se mantienen ácidas para evitar la hidrólisis con eluyentes que contienen ácidos minerales. Se comprueba que en estas condiciones el Sn(II) y el Sn(IV) aparecen en los cromatogramas en zonas inmediatas a los frentes ácidos. Por tanto y dada la dependencia existente entre el resultado del ensayo con ditizona y el pH del medio, para interpretar los resultados de la reacción será necesario

determinar el pH en la zona en que se encuentran las manchas después de la elución. Mediante el electrodo de superficie se puede determinar el pH que suele ser inferior a 2, lo que plantea problemas de interpretación de la reacción con ditizona si resulta positiva. La aparición a este pH de una coloración violeta en lugar de demostrar la presencia del Sn(II) es más bien indicación de su oxidación por el oxígeno del aire durante la elución y corresponde al Sn(IV) formado.

Para confirmar este resultado, se realizaron ensayos con disolución en acetona de ácido fosfomolibdico, que no es reducido cuando la reacción de la ditizona es positiva.

El único procedimiento para poder asegurar mediante la reacción con ditizona la presencia de Sn(II) consiste en neutralizar los cromatogramas introduciendo las tiras después de la elución en una cámara cromatográfica que contenga unos cm³ de amoníaco concentrado; basta la permanencia durante unos minutos para que quede eliminada la acidez y se establezca en la zona que ocupan las manchas un pH al que sólo el Sn(II) da coloración violeta, con la ditizona.

Conclusiones

Se ha comprobado que el Sn(IV) da un ditizonato de color violeta cuando el pH del medio es inferior a 3,5 y no da reacción coloreada a pH superior.

El Sn(II) da una reacción de decoloración de las disoluciones de ditizona que es inmediata hasta pH 3,5 y se vuelve más lenta a pH superior. Sólo se hace muy lenta si el pH es próximo a 6.

Estas observaciones permiten rectificar los datos que se han acumulado en la bibliografía en el sentido general de que la reacción de la ditizona con los iones del estaño es específica del Sn(II).

BIBLIOGRAFIA

- (1) FISCHER, H.: *Ang. Chem.*, 47, 865 y sig. (1933).
- (2) FISCHER, H.: *Ang. Chem.*, 50, 929 (1937).
- (3) WICHMANN, H. J.: *Ind. and Eng. Chem. II*, 66 (1939).
- (4) FISCHER y LEOPOLDI: *Ang. Chem.*, 47, 90 (1934).
- (5) WOLBLING y STEIGER: *Ang. Chem.*, 40, 279 (1933).
- (6) SANDELL: *Colorimetric determination of traces of metals*, págs. 144, 162, 854, 3.^a edición (1965).
- (7) BURSTALL y col.: *Journal Chem. Soc.*, 516 (1950).
- (8) HAIS MACEK: *Paper Chromatographie I.*, 857 (1963).
- (9) VANCEA y VOLIUSNIC: *Acad. Rep. populare Romine*, 13,2, 203 II (1962).
- (10) FISCHER, H. y WEYL: *Ang. Chem.*, 50, 929 (1937).
- (11) NASCUTIU, T.: *Revue Roumaine de Chimie*, tomo 10, 990 (1965).