

Protonenresonanz-Spektren der Polyschwefelwasserstoffe

H. Schmidbaur (Vortr.) und W. Siebert, Marburg

Die Protonenresonanzspektroskopie eignet sich besonders zur Klärung vieler Probleme der Sulfanchemie. Der Protonenaustausch unter den homologen Schwefelwasserstoffen ist (vergleichen mit Gemischen von H_2O und H_2O_2) um Größenordnungen langsamer und erlaubt so eine getrennte Registrierung der einzelnen Komponenten. Die Polysulfane H_2S bis H_2S_6 zeigen in Substanz und in Lösung (CS_2) genügend große Differenzen der chemischen Verschiebung der Protonensignale, so daß eine sichere Unterscheidung der Verbindungen möglich ist. Erst bei der Kettenlänge $x > 6$ in H_2S_x wird die eindeutige Zuordnung schwierig.

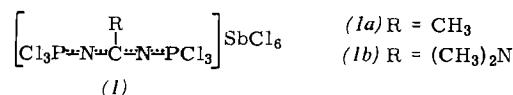
Aus den NMR-Spektren konnte u.a. ermittelt werden, daß das klassische „Rohsulfan“ (neben wenig H_2S und H_2S_2) überwiegend aus den Sulfanen H_2S_3 , H_2S_4 und H_2S_5 besteht. Die Methode eignet sich überdies zur Reinheitskontrolle für die „reinen“ Sulfane.

Auf dem indirekten Weg über die partielle Deuterierung des Schwefelwasserstoffs zu HSD konnte die Kopplungskonstante $J_{\text{gem}}(\text{HSH})$ in H_2S bestimmt werden. Das Ergebnis von $J_{\text{gem}} = 13,28$ Hz entspricht gut dem für das analoge PH_3 bekannten Wert (13,2) und kennzeichnet die ähnliche Hybridisierung der beiden Zentralatome. $J_{\text{gem}}(\text{HSiH})$ in SiH_4 (mit tetraedrisch sp^3 -hybridisiertem Zentralatom) dagegen beträgt nur 2,75 Hz. Auch für H_2S_2 und H_2S_3 konnten noch geringe Spin-Spin-Wechselwirkungen der Protonen festgestellt werden. Daneben zeigte sich in allen Fällen für die chemische Verschiebung ein überraschend großer Isotopeneffekt der partiellen Deuterierung, der bei $\text{H}_2\text{S}/\text{HSD} \sim 0,033$ ppm erreicht und, ebenso wie $J(^1\text{H}-\text{S}_x-^1\text{H})$, mit zunehmendem x rasch abnimmt.

Offenkettige und cyclische Chlorophosphazene-Salze

A. Schmidpeter (Vortr.), Krista Düll und R. Böhm, München

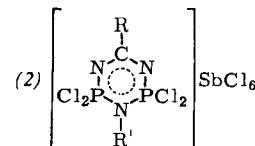
Die von Michaelis 1903 beschriebenen Verbindungen $\text{R}_2\text{NPCl}_4\text{PCl}_5$ sind als Salze $[\text{R}_2\text{NPCl}_3]\text{PCl}_6$ aufzufassen. Die entsprechenden Hexachloroantimonate $[\text{R}_2\text{NPCl}_3]\text{SbCl}_6$ lassen sich aus $[\text{R}_2\text{NH}_2]\text{SbCl}_6$ und PCl_5 in Nitromethan gewinnen. In gleicher Weise werden mit PCl_5 in Amidinium- und Guanidinium-hexachloroantimonaten jeweils zwei stickstoffgebundene Wasserstoffatome durch einen PCl_3 -Rest ersetzt. Es entstehen Bis- und Tris-(trichlorphosphazyl)-carbeniumsalze (1) mit $\text{R} = \text{CH}_3$, CCl_3 , C_6H_5 , $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ und Cl_3PN .



Die zu erwartende Ladungsdelokalisation im Kation macht sich im ^1H -NMR-Spektrum von (1a) und (1b) durch ungewöhnlich weitreichende $^{31}\text{P}-^1\text{H}$ -Kopplung bemerkbar. Das Signal der Methylprotonen in (1a) ist zu einem Triplet aufgespalten, entsprechend einer symmetrischen Anordnung der P-Atome. Demgegenüber läßt eine Modellberechnung bei Annahme von 120° -Winkeln an C und N wegen der Raumfüllung der PCl_3 -Gruppen eine unsymmetrische Struktur am günstigsten erscheinen.

Die Methylprotonen in (1b) geben bei Raumtemperatur ein Quartett intensitätsgleicher Linien. Daraus wird auf eine Fixierung der Dimethylaminogruppe in der Molekülebene geschlossen. Die Konstanten J_{PH} und J'_{PH} betragen 2,2 bzw. 3,2 Hz. Das sind die höchsten bisher beobachteten Werte für eine $^{31}\text{P}-^1\text{H}$ -Kopplung über 5 Bindungen.

Aus den bifunktionellen Bis-(trichlorphosphazyl)-carbenium-hexachloroantimonaten (1) und Hydrochloriden primärer Amine lassen sich unter HCl -Abspaltung Derivate eines neuartigen Heterocyclus (2) aufbauen.



Bei den Verbindungen mit $\text{R} = \text{CH}_3$ bringt der Ringschluß einen Anstieg der $^{31}\text{P}-^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten von 2,5 auf 4,3 Hz mit sich, was als Hinweis auf die Ausbildung eines cyclischen π -Systems gewertet werden kann.

Über organische Radikale von Elementen der 2. und 3. Periode

U. Schmidt (Vortr.), K. H. Kabitzke, A. Müller und K. Markau, Freiburg/Br.

[Siehe Aufsatz Angew. Chem. 76 (1964), im Druck; Angew. Chem. internat. Edit. 3 (1964), im Druck.]

Kristallisation entmischt flüssiger Systeme unter hohen Drucken

G. Schneider, Karlsruhe

Frühere Untersuchungen der Druckabhängigkeit der Entmischung in binären flüssigen Systemen bis 5000 bar [113] wurden durch Messungen der Kristallisation entmischt binärer Systeme unter hohen Drucken ergänzt. Dabei sollten besonders Aussagen über Quadrupelpunkte, bei denen zwei flüssige und zwei feste Phasen im Gleichgewicht stehen, gewonnen werden. Ihre Existenz ist vorausgesagt worden; ein Beispiel war bisher nicht bekannt.

Vereinfachende Annahmen zeigen, daß solche Quadrupelpunkte besonders bei entmischt Systemen auftreten sollten, bei denen sich die p-T-Schmelzdruckkurven der beiden reinen Komponenten schneiden. Dies ist z.B. für Acetonitril und H_2O bei $-14,8 \pm 0,2^\circ\text{C}$ und 1530 ± 20 bar der Fall. Für das binäre System Acetonitril- H_2O wurden Entmischungs- und Tripelpunktsfläche (für das Gleichgewicht flüssig-flüssig-fest) sowie Teile der Kristallisationsfläche im p-T-c-Raum (c = Konzentration) bis 2000 bar ausgemessen. Das System besitzt bei $-24,2 \pm 0,2^\circ\text{C}$ und 1240 ± 30 bar einen Quadrupelpunkt der genannten Art, an dem zwei flüssige Phasen mit 37 ± 2 bzw. 83 ± 2 Gew.-% Acetonitril, Eis und festes Acetonitril im Gleichgewicht stehen. Bei $-19,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$, 1550 ± 30 bar und einer Konzentration von 58 ± 2 Gew.-% Acetonitril verschwindet die Entmischungsfläche unter der Kristallisationsfläche im p-T-c-Raum; an dieser Stelle hat $(\partial T/\partial p)_c$ für die Kristallisationsfläche und die Tripelpunktsfläche denselben Wert. – Das System Anilin/ H_2O besitzt bei $-4,2 \pm 0,2^\circ\text{C}$ und 430 ± 20 bar ebenfalls einen Quadrupelpunkt, an dem zwei flüssige Phasen, Eis und festes Anilin koexistieren. – Die benutzte Meßzelle mit Saphirfenstern wurde zur visuellen Bestimmung von Entmischungs- und Kristallisationstemperaturen bereits bis 6000 bar verwendet.

Wechselwirkung von Carbonyl- und Amin-Funktionen in Ringverbindungen

W. Schneider (Vortr.), Ruth Dillmann, E. Kämmerer und K. Schilken, Karlsruhe

Bei Untersuchungen über die Wechselwirkung von Carbonyl- und Amin-Funktionen in Ringverbindungen wurde u.a. gefunden: Im Gegensatz zu Tetrahydro-oxazolo[2.3-a]isochinolinen [114] werden substituierte Hydro-oxazolo[3.4-a]-

[113] G. Schneider, Z. physik. Chem. NF 37, 333 (1963); 39, 187 (1963).

[114] W. Schneider u. B. Müller, Arch. Pharmaz. 295, 571 (1962).