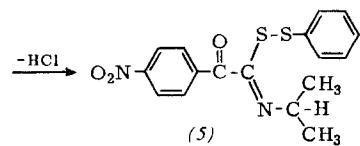
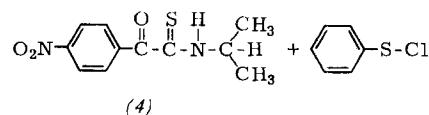


(4) kein S-Oxyd nachweisen lässt [4], reagierte Benzolsulfenylchlorid zum N-Isopropylimino-p-nitrobenzoylmethylphenyl-disulfid (5), $F_p = 97-98^\circ\text{C}$, dessen Konstitution ebenfalls durch Cyanid-Spaltung und IR-Spektrum sichergestellt wurde.



Beispiel:

Zur Darstellung von (3a) werden 5,33 g Thiobenzanilid in 180 ml wasserfreiem Äther gelöst. Man gibt 2,00 g Pyridin hinzu und tropft in 30 min unter Rühren bei -15°C eine Lösung von 3,61 g Benzolsulfenylchlorid in 50 ml wasserfreiem Äther zu. Nach Erwärmen auf Zimmertemperatur wird vom Pyridinhydrochlorid abfiltriert, mit Äther gewaschen und das Filtrat eingedampft. Der ölige Rückstand kristallisiert nach wenigen Minuten. Beim Umkristallisieren aus Alkohol erhält man 5,3 g (66%) Phenyl- α -phenyliminobenzyl-disulfid (3a).

Ein eingegangen am 18. Juni 1965 [Z 8]

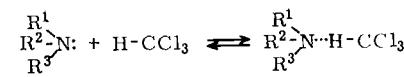
[1] W. Walter, J. Curts u. H. Pawelzik, Liebigs Ann. Chem. 643, 29 (1961).
 [2] J. Goerdeler u. K. Doerk, Chem. Ber. 95, 389 (1962).
 [3] Vgl. hierzu: H. Fritzsche u. W. Schulze, Z. Chem. 4, 105 (1964).
 [4] K. D. Bode, Dissertation, Universität Hamburg 1964.

Untersuchung sterischer Molekülparameter durch magnetische Protonen-Resonanz

Von Dr. H. J. Friedrich

Chemisches Institut der Universität Würzburg

Chloroform zeigt in basischen Lösungsmitteln, bedingt durch Wasserstoffbrücken mit raschem Protonenaustausch, ein einziges Protonen-Resonanzsignal, dessen chemische Verschiebung von der Lage des Assoziationsgleichgewichts abhängt.



Die Verschiebung ist besonders stark in Aminen und wird durch Alkylgruppen R praktisch nicht beeinflusst, solange diese die Assoziation sterisch nicht behindern (z. B. in Methylamin: $\delta \approx 520$ Hz). Sind diese Alkylgruppen R sterisch wirksam, so wird die Assoziations-Verschiebung charakteristisch verändert.

Es wurde die Protonenresonanz von Chloroform in verschiedenen sterisch gehinderten Aminen gemessen. Das NMR-Signal variiert in Abhängigkeit von R um 90 Hz (bei 60 MHz). Die Resonanzfrequenzen stehen in charakteristischem Zusammenhang mit den E_s -Parametern nach Taft [1], welche die sterische Wirksamkeit von Alkylgruppen beschreiben (siehe Tab.). Die Korrelation ist linear und ermöglicht die einfache Bestimmung sterischer Parameter durch Protonenresonanz.

Tabelle. Zusammenhang zwischen der Verschiebung δ des H-NMR-Signals des CHCl_3 in Aminen und den E_s -Parametern nach Taft [1]. (Meßbedingungen: CHCl_3 in ca. 0,5-proz. Lösung; 20°C ; Tetramethylsilan als äußerer Standard; Gerät: Varian A 60).

$\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{N}$			$\frac{\sum E_s}{R}$ nach Taft [1]	δ [Hz] (60 MHz)
R^1	R^2	R^3		
C_2H_5	C_2H_5	H	+1,1	519
t-C ₄ H ₉	H	H	+0,9	517
n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	H	+0,5	505
n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	H	+0,5	503
i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	H	+0,3	506
CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	504
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-0,2	495
c-C ₆ H ₁₁	c-C ₆ H ₁₁	H	-0,3	494
i-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	H	-0,6	480
c-C ₆ H ₁₁	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-0,9	480
n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	-1,1	466
n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	-1,2	468
c-C ₆ H ₁₁	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	-1,6	454
n-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	-2,3	435
—	—	—	—	≈ 430 [a]

[a] CHCl_3 -Signal in indifferenten Lösungen itteln. z. B. Hexan.

Ein eingegangen am 24. Juni 1965 [Z 12]

[1] R. W. Taft, J. Amer. chem. Soc. 74, 3120 (1952).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Südwestdeutsche Chemiedozententagung

Die Tagung fand vom 28.-30. April 1965 in Mainz statt. Insgesamt wurden 110 Vorträge gehalten, zum Teil in drei Parallelsitzungen. Zur Vermeidung von Doppelpublikationen enthält die folgende Übersicht Referate nur von denjenigen Vorträgen, deren Inhalt noch nicht publiziert oder einer Zeitschrift zur Veröffentlichung eingereicht wurde. Die Referate sind alphabetisch nach Autorennamen geordnet. Ein Sachregister findet sich auf Seite 746 dieses Heftes.

1

Über die durch lithiumorganische Verbindungen initiierte Polyreaktion des Isoprens

F. Bandermann und H. Sinn, München

Bei Initiatorkonzentrationen $> 10^{-5}$ Mol/l in n-Heptan, Äther oder Gemischen aus beiden sind die Konzentrationen der undissozierten, monomeren lithiumorganischen Verbindung und des Isoprens geschwindigkeitsbestimmend. Die

Äthersolvatation vermindert die Reaktionsfähigkeit der lithiumorganischen Verbindung. Die Bruttoreaktionsge-

Lösungen von Butyllithium in n-Heptan zeigen folgende Widerstände:

Konz. [mMol/l]	Widerst. [Ohm]	Konz. [mMol/l]	Widerst. [Ohm]
0,0016	5×10^{11}	3,40	$9,2 \times 10^7$
0,003	$3,6 \times 10^{11}$	5,70	$7,4 \times 10^7$
0,006	$1,7 \times 10^{10}$	7,90	$6,5 \times 10^7$
0,009	$1,4 \times 10^{10}$	12,0	$5,8 \times 10^7$
0,012	$1,3 \times 10^{10}$	28,8	$4,7 \times 10^7$
0,027	$8,4 \times 10^9$	45,4	$4,3 \times 10^7$
0,043	$8,3 \times 10^9$	69,6	$4,1 \times 10^7$
0,065	$7,2 \times 10^9$	93,0	$3,9 \times 10^7$
0,088	$6,4 \times 10^9$	132,0	$3,9 \times 10^7$
0,108	$6,0 \times 10^9$	167	$3,7 \times 10^7$
0,572	$2,4 \times 10^8$	236	$3,7 \times 10^7$
0,595	$2,6 \times 10^8$	358	$3,8 \times 10^7$
1,17	$1,4 \times 10^8$		