

gabe von 1 mg Cu(II)-acetylacetonat und 50 mg Lithiumchlorid bei Raumtemperatur 2 Std. mit Sauerstoff geschüttelt. Die Ausgangsverbindung löst sich allmählich auf, und das Hydroperoxid fällt als feinflockiger, farbloser Niederschlag aus, der aus Methanol umkristallisiert wird.

Eingegangen am 21. Februar 1968 [Z 723]

[*] Prof. Dr. H. Brederick, Dr. R. Franz und
Dipl.-Chem. G. Bauer
Institut für Organische Chemie der Universität
7 Stuttgart 1, Azenbergstr. 14–16

[1] H. Brederick, B. Föhlisch u. R. Franz, Makromolekulare Chem. 92, 70 (1966).

[2] H. Brederick, B. Föhlisch, R. Franz, D. Tagoe, K. Diebel u. B. Krämer, Makromolekulare Chem. 99, 96 (1966).

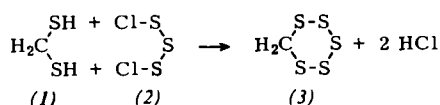
[3] H. Brederick, R. Franz u. B. Krämer, Makromolekulare Chem. 110, 12 (1967).

[4] H. Brederick, A. Wagner u. K. Posselt, Chem. Ber. 93, 1284 (1960).

Synthese von Pentathian^[1]

Von F. Fehér, B. Degen und B. Söhngen^[*]

Nachdem vor einigen Jahren das Tetrathian (1,2,4,5-Tetrathiacyclohexan) beschrieben worden ist^[2], gelang es uns jetzt, das Pentathian (3) zu synthetisieren. Diese Verbindung ist im Gegensatz zum Cyclohexaschwefel überraschend stabil und relativ leicht aus Methandithiol (1)^[3] und Dichlortrisulfan (2)^[4] unter Anwendung des Verdünnungsprinzips erhältlich.



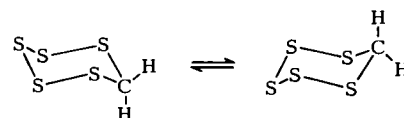
Bei stärkerem Erwärmen wandelt sich (3) zum größten Teil in das Cyclomethylenheptasulfan^[5] um. Der zwölfgliedrige Ring 1,7-Dimethylcyclohexadecaschwefel, der in einer Vierzentrenreaktion gebildet werden müßte, konnte nicht isoliert werden.

Arbeitsvorschrift:

Methandithiol (0,1 mol) und Dichlortrisulfan (0,1 mol) werden in wasserfreiem Äther zu je 100 ml gelöst. Aus zwei Dosiertrichtern werden die Lösungen innerhalb von 12 Std.

bei Raumtemperatur gleichzeitig unter Rühren in 3,5 Liter wasserfreien Äther getropft. Anschließend wird mit einem trockenen Stickstoffstrom der Chlorwasserstoff weitgehend entfernt und vom unlöslichen polymeren Produkt abfiltriert. In einem Rotationsverdampfer wird so weit eingeeengt, bis eine schwache Trübung eintritt. Nach 24-stündigem Kühlen auf -10°C fällt ca. 5,1 g (29% Ausb.) grobkristallines Produkt an ($F_p = 90-93^\circ\text{C}$). Zur Reinigung wird das Rohprodukt bei Zimmertemperatur in einen Liter wasserfreies Methylchlorid eingerührt, vom Unlöslichen dekantiert und im Rotationsverdampfer wieder eingeeengt. Nach dem Kühlen auf -10°C werden etwa 3,5 g schwachgelbe Kristalle von (3) erhalten. $F_p = 95-96^\circ\text{C}$.

Zusammensetzung und Struktur von (3) werden durch Elementaranalyse, kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Schwefelkohlenstoff und durch das IR-Spektrum (KBr-Preßling, $\nu_{\text{CH}} 2950, 2890$; $\nu_{\text{CS}} 692$; $\nu_{\text{SS}} 456, 473, 488 \text{ cm}^{-1}$) bewiesen. Das Massenspektrum zeigt das Molekülion bei $m/e = 174$ und Fragmentionen geringerer Intensität bei $m/e = 156, 141, 123, 127, 110, 78, 76, 64, 46, 45$. Das UV-Spektrum in Cyclohexan [$\lambda_{\text{max}} = 285 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 3,12$), 244 nm ($\log \epsilon = 3,65$)] ist dem des Cyclohexaschwefels^[6] ähnlich. Das bei 23°C aufgenommene NMR-Spektrum einer ca. 10-proz. Lösung in Schwefelkohlenstoff zeigt zwei bei $\delta_1 = 3,584$ und $\delta_2 = 5,373$ (gegen TMS) zentrierte Dubletts. Bei der Behandlung als AB-System ergab sich die Kopplungskonstante $J = 14,0 \text{ Hz}$ und die Verschiebung der beiden Kerne gegeneinander zu $\nu_0\delta = 160,4 \text{ Hz}$. Ergebnisse von Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums lassen vermuten, daß der sechsgliedrige Ring bei hohen Temperaturen umklappt:



Eingegangen am 21. Februar 1968 [Z 722]

[*] Prof. Dr. F. Fehér, Dr. B. Degen und cand. chem. B. Söhngen
Institut für Anorganische Chemie der Universität
5 Köln, Zulpicher Straße 47

[1] 93. Beitrag zur Chemie des Schwefels. — 92. Beitrag: F. Fehér u. D. Kurz, Z. Naturforsch., im Druck.

[2] H. Böhme u. O. Müller, Chem. Ber. 98, 1455 (1965).

[3] T. L. Cairns et al., J. Amer. chem. Soc. 74, 3982 (1952).

[4] F. Fehér, J. Goebell u. F. R. Minz, Z. anorg. allg. Chem. 342, 146 (1966).

[5] F. Fehér u. W. Becher, Z. Naturforsch. 20b, 1125 (1965).

[6] P. D. Bartlett, G. Lohaus u. C. D. Weis, J. Amer. chem. Soc. 80, 5064 (1958).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Mechanismus der indirekten Kernspinkopplung

Von H. Dreeskamp^[*]

Eine skalare „indirekte“ Spinkopplung der Kerne eines Moleküls durch Wechselwirkung des mit dem Kernspin verknüpften magnetischen Dipolmoments mit dem Magnetfeld der Hüllenelektronen bewirkt eine Aufspaltung der NMR-Signale. Durch Analyse des Spektrums oder Doppelresonanzexperimente lassen sich die Kopplungskonstanten J mit ihren relativen Vorzeichen bestimmen und damit auf die Kopplungskonstante direkt gebundener C- und H-Atome zurückführen. Diese Konstante ist aus Messungen an partiell orientierten Molekülen als positiv bekannt (wobei ein positives J eine Energieabsenkung durch antiparallele Kernspins bedeutet).

tierten Molekülen als positiv bekannt (wobei ein positives J eine Energieabsenkung durch antiparallele Kernspins bedeutet).

In den Tetramethylverbindungen und Hydriden der 4. Hauptgruppe haben die normierten Konstanten J' — definiert als die auf ein gyromagnetisches Verhältnis von $+1$ bezogenen Konstanten — der Kopplung von zwei durch eine Bindung verknüpften Kernen positives Vorzeichen und sind in guter Näherung proportional dem Produkt der Valenzelektronendichten am Ort der koppelnden Kerne. Daraus wird geschlossen, daß der Kontaktterm den überwiegenden Beitrag zur Kopplung von Kern und Elektronen liefert.

Pople und Santry^[1] sagten — in einer Arbeit über die Störungsenergie mit MO-Funktionen als Basis unter alleiniger

[*] Doz. Dr. H. Dreeskamp
Institut für Physikalische Chemie der Universität
7 Stuttgart N, Wiederholdstraße 15

[1] J. A. Pople u. D. P. Santry, Molecular Physics 8, 1 (1964).