

Massenspektrometrische Untersuchung des Cycloheptaschwefels, S₇, und des Cyclodekaschwefels, S₁₀

Von U.-I. Zahorszky^[*]

Bisher sind gewöhnlicher Cyclooctaschwefel, S₈, Cyclohexaschwefel, S₆^[1] und Cyclododekaschwefel, S₁₂^[2], dargestellt und massenspektrometrisch untersucht worden.

Die jetzt erstmalig dargestellten Modifikationen Cycloheptaschwefel, S₇, und Cyclodekaschwefel, S₁₀^[3], zeigen im Massenspektrometer das erwartete Molekulargewicht.

Bei Anwendung der üblichen Elektronenenergie (70 eV) tritt im Spektrum von S₇ die Molekülion-Spitze (m/e 224) noch nicht deutlich hervor, erniedrigt man aber die Energie, so zeigt sich ein eindeutiges relatives Anwachsen dieses Signals (Abb. 1 und zum Vergleich Abb. 2). Wegen der großen Flüchtigkeit der Probe konnte der Totalionenstrom während der Messung nicht konstant gehalten werden^[4].

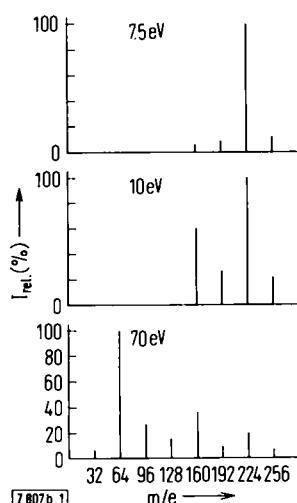


Abbildung 1. Massenspektrum [5] von S₇ bei 70, 10 und 7,5 eV.

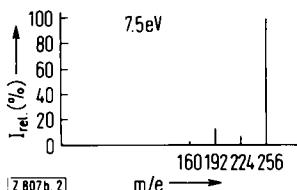


Abbildung 2. Massenspektrum [5] von S₈ bei 7,5 eV

Das Spektrum von S₁₀ zeigt als Signal der höchsten Massenzahl die Molekülion-Spitze (m/e 320). Wie beim S₁₂^[2] besteht das Gesamtspektrum jedoch in der Hauptsache aus dem Spektrum von S₈, dem sich das weniger intensive Spektrum von S₁₀ überlagert (Tabelle 1). Es ist daher anzunehmen, daß die thermisch labile Modifikation während der Verweilzeit im Massenspektrometer^[4] hauptsächlich in S₈ übergeht.

Tabelle 1. Signalhöhen im Massenspektrum von S₁₀.

m/e	160	192	224	256	288	320
I _{rel.}	75	52	37	100	0,85	2,1

Eingegangen am 4. Juni 1968 [Z 807b]

[*] Dr. U.-I. Zahorszky
Institut für Organische Chemie der Universität Marburg
und Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum
355 Marburg, Bahnhofstraße 7

[1] Überblick s. J. Berkowitz in B. Meyer: Elemental Sulfur. Interscience Publ., New York 1965, S. 130.

[2] Max Schmidt u. E. Wilhelm, Angew. Chem. 78, 1020 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 964 (1966); J. Buchler, Angew. Chem. 78, 1021 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 965 (1966).

[3] Max Schmidt, B. Block, H. D. Block, H. Köpf u. E. Wilhelm, Angew. Chem. 80, 660 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, Heft 8 (1968).

[4] Die Probe wurde direkt in die Ionen-Quelle des Massenspektrometers (Temperatur in der Quelle ca. 70 °C) eingeführt; Atlas CH-4.

[5] Die ³⁴S-Isotopensatelliten sind nicht eingezeichnet.

Tetrakis(cyclopentadienyl)neptunium(IV)

Von F. Baumgärtner, E. O. Fischer, B. Kanellakopulos und P. Laubereau^[*]

Tetrakis(cyclopentadienyl)neptunium(IV) (1) ist der erste reine Aromatenkomplex des Neptuniuns. Die Verbindung wurde erstmals durch Umsetzen von 3,8 g NpCl₄ mit der fünffach molaren Menge (Überschuß) KC₅H₅ unter Schutzgas in benzolischer Suspension erhalten.



Nach 160-std. Reaktion unter Kochen am Rückfluß und anschließender 50-std. Extraktion des zuletzt zur Trockne eingengten Reaktionsgutes mit Benzol fielen 3,6 g (Ausbeute 72%) rotbraunes Produkt in analysenreiner Form an.

Die Empfindlichkeit des monomer in Benzol löslichen (1) (Mol.-Gew. osmotisch in C₆H₆: 496) gegenüber Sauerstoff und Wasser ist bedeutend geringer als die von Pu(C₅H₅)₃^[1] und Am(C₅H₅)₃^[2]. In Benzol und Tetrahydrofuran löst sich (1) mit verschiedener Farbe (Benzol: grünlich, Tetrahydrofuran: gelbbraun). Die Löslichkeit beträgt in Tetrahydrofuran ≈ 1,9 mg/ml, in Benzol ≈ 1,0 mg/ml.

Oberhalb 220 °C zerfällt sich die Substanz. Das IR-Spektrum von (1), aufgenommen an polykristallinen Proben in Nujol und Hostaflon, beweist das Vorhandensein von ausschließlich symmetrischen Fünfringen durch charakteristische Banden bei 780 und 810 (γ_{CH}), 1008 (δ_{CH}), 1447 (ω_{CC}) und 3077 cm⁻¹ (ν_{CH}). Intensitäten wie Bandenlage entsprechen weitgehend den Ergebnissen an U(C₅H₅)₄^[3], so daß ein analoger Molekülbau anzunehmen ist.

Eingegangen am 12. Juni 1968 [Z 808]

[*] Prof. Dr. F. Baumgärtner, Dr. B. Kanellakopulos und Dr. P. Laubereau

Kernforschungszentrum Karlsruhe und Lehrstuhl für Radiochemie der Universität Heidelberg

75 Karlsruhe, Postfach 3640

Prof. Dr. E. O. Fischer

Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] F. Baumgärtner, E. O. Fischer, B. Kanellakopulos u. P. Laubereau, Angew. Chem. 77, 866 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 878 (1965).

[2] F. Baumgärtner, E. O. Fischer, B. Kanellakopulos u. P. Laubereau, Angew. Chem. 78, 112 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 134 (1966).

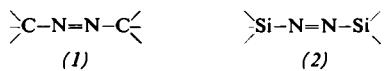
[3] E. O. Fischer u. Y. Hristidu, Z. Naturforsch. 17b, 275 (1962).

Bis(trimethylsilyl)diimin und Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin^[1]

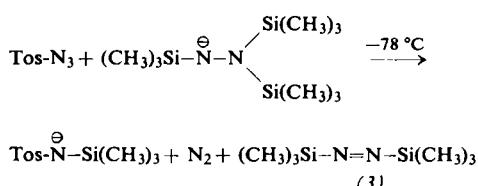
Von N. Wiberg, W.-Ch. Joo und W. Uhlenbrock^[*]

Während Bis(alkyl)diimine (Azoalkane) mit der charakteristischen Atomgruppierung (1) seit langem bekannt sind, konnten Bis(silyl)diimine (Azosilane) mit der Atomgrup-

pierung (2) trotz gezielter Darstellungsversuche^[2,3] bisher nicht synthetisiert werden^[4].

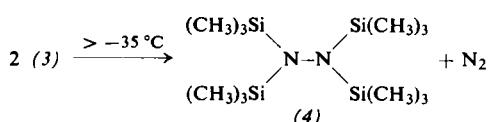


Wir fanden nun in der Umsetzung von Tosylazid^[5] mit Tris(trimethylsilyl)hydrazid einen Zugang zur Verbindungs-kasse der Bis(silyldiimine):

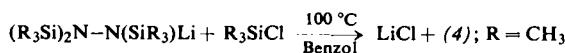


Daß es sich bei dem hydrolyseempfindlichen, hellblauen, bei -40°C im Hochvakuum flüchtigen Produkt ($\lambda_{\text{max}} = 786 \text{ nm}$ (Äther)) um Bis(trimethylsilyl)diimin (Hexamethyl-azosilan) (3) handelt, folgt aus der Elementaranalyse, dem Massenspektrum (Basisspitze für das Molekülion bei $m/e = 174$), dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (ein einziges Signal bei $\delta = -12,5 \text{ Hz}$ gegen TMS als internen Standard, aufgenommen in Äther bei -40°C) und dem thermolytischen Abbau.

(3) zerfällt sich etwa ab -35°C quantitativ nach



in das sterisch gehinderte, noch unbekannte Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin (4) und molekularen Stickstoff. (4), $\text{Fp} = 271^{\circ}\text{C}$, wurde durch Analysen, Massenspektrum, $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (nur ein Protonensignal bei $\delta = -13,0 \text{ Hz}$ gegen TMS als internen Standard, aufgenommen in Benzol) und unabhängige Synthese nach



strukturell gesichert.

Arbeitsvorschrift:

Darstellung von (3): auf -78°C gekühlte Suspensionen von 12,0 mmol Tosylazid und 12,0 mmol *N*-Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid in je 25 ml Äther werden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff vereinigt. Nach zweistündiger Reaktionszeit bei -78°C während der 12,2 mmol Stickstoff entstehen, wird zunächst der Äther bei -55°C , dann reines (3) bei -5°C (Ausbeute: 50–60 %) vom Reaktionsgemisch im Hochvakuum abgetrennt und kondensiert. Als Rückstand verbleibt festes, mit (4) verunreinigtes *N*-Lithium-*N*-trimethylsilyl-tosylamid.

Darstellung von (4): gleiche molare Mengen von *N*-Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid und Trimethylchlorsilan in Benzol werden im Bombenrohr 48 Std. auf 120°C erhitzt. Nach Abtrennen von gebildetem Lithiumchlorid (theoretische Ausbeute) wird zunächst das Benzol von der Reaktionslösung abdestilliert und dann das zurückbleibende (4) durch mehrmalige Hochvakuumsublimation bei 65°C gereinigt.

Eingegangen am 5. April 1968 [Z 824]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[*] Priv.-Doz. Dr. N. Wiberg, Dr. W.-Ch. Joo und
cand. chem. W. Uhlenbrock
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] 7. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums. -- 6. Mitteilung: N. Wiberg, F. Raschig u. K. H. Schmid, J. organometallic Chem. 10, 29 (1967).

[2] H. Bock, Z. Naturforsch. 17b, 423 (1962).

[3] U. Wannagat u. C. Krüger, Z. anorg. allg. Chem. 326, 288 (1964).

[4] Azoverbindungen mit der Atomgruppierung $\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{Si}$ sind bekannt [3].

[5] Oder auch Tosylchlorid.

$\sigma,\pi\text{-C}_8\text{H}_8\text{Os}(\text{CO})_3$, ein ungewöhnlicher Cyclooctatetraen-Übergangsmetall-Komplex

Von M. I. Bruce, M. Cooke und M. Green [*]

Bei UV-Bestrahlung von Dodekacarbonyltriostium und Cyclooctatetraen in Benzol (Raumtemperatur, 72 Std.) entsteht ein hellgelber, kristalliner Komplex $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_3\text{Os}$ (Mol.-Gew.: massenspektrometrisch: 380,00792; berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_3^{192}\text{Os}$: 380,00906), $\text{Fp} = 69^{\circ}\text{C}$.

Im Massenspektrum wird eine sukzessive Fragmentierung des Molekülions unter Verlust von drei CO-Einheiten beobachtet. Im IR-Spektrum erscheint ν_{CO} – charakteristisch für eine $\text{M}(\text{CO})_3$ -Gruppe – bei 2079,5 (st), 2008 (st) und 1995,5 (st) cm^{-1} (Cyclohexan); andere Absorptionsbanden liegen bei 1640 (m), 1350 (m), 877 (m), 814 (m), 775 (st) und 708 (m) cm^{-1} (CS_2).

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (100 und 220 MHz^[1]) bleibt zwischen Raumtemperatur und -140°C unverändert und zeigt vier Signale (A,B,C,D; vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (1) bei 100 und 220 MHz.

Resonanz-signal	τ (CCl_4)	Relative Intensität	Multiplizität und Kopplungskonstanten (Hz)
A	4,0	2	doppeltes Dublett; $\text{JAB} = 6,5, \text{JAD} = 4,5$
B	4,9	4	asymmetrisches Multiplett
C	5,2	1	breites Triplet; $\text{JBC} = 9,5$
D	7,45	1	Triplet

In Doppelresonanz-Messungen wird durch Spin-Entkopplung bei der Frequenz A das B-Multiplett vereinfacht und D als scharfes Singulett erhalten. Einstrahlen der Frequenz B verändert A zu einem Dublett und C zu einem breiten Singulett. Mit der Frequenz C beeinflußt man nur die Kontur von B, und die Frequenz D bewirkt die Umwandlung von A in ein Dublett sowie ein Schmälerwerden von C.

Diese NMR-Daten unterscheiden sich deutlich von denjenigen der bekannten Komplexe $\pi\text{-C}_8\text{H}_8\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$), auch wenn deren Konfiguration bei tiefer Temperatur fixiert wird^[2]. Insbesondere werden Strukturvorstellungen für den neuen Komplex durch die Kopplung von H^{A} mit H^{D} sowie H^{B} mit H^{C} (die in beiden Fällen einer Kopplung zwischen einem H-Atom und zwei anderen miteinander identischen H-Atomen entspricht) rigoros eingeschränkt.

Wir schlagen deshalb für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_3\text{Os}$ die neuartige Struktur (1) vor, in der der C_8H_8 -Ligand Wannenform hat und an die $\text{Os}(\text{CO})_3$ -Gruppe sowohl über eine Os-C- σ -Bindung als auch durch ein π -Allylsystem gebunden ist. Durch die benachbarten Vinylgruppierungen werden die Atome H^{B} des π -Allylsystems weniger stark abgeschirmt, so daß im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum H^{C} bei höherem Feld gefunden wird. Auch die IR-Banden bei 1640 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$) und 775 cm^{-1} (*cis*- $\text{C}=\text{C}$) sprechen für die Struktur (1).

