

# Massenspektrometrische Untersuchung des Cycloheptaschwefels, S<sub>7</sub>, und des Cyclodekaschwefels, S<sub>10</sub>

Von U.-I. Záhorszky[\*]

Bisher sind gewöhnlicher Cyclooctaschwefel, S<sub>8</sub>, Cyclohexaschwefel, S<sub>6</sub><sup>[1]</sup> und Cyclododekaschwefel, S<sub>12</sub><sup>[2]</sup>, dargestellt und massenspektrometrisch untersucht worden.

Die jetzt erstmalig dargestellten Modifikationen Cycloheptaschwefel, S<sub>7</sub>, und Cyclodekaschwefel, S<sub>10</sub><sup>[3]</sup>, zeigen im Massenspektrometer das erwartete Molekulargewicht.

Bei Anwendung der üblichen Elektronenenergie (70 eV) tritt im Spektrum von S<sub>7</sub> 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<sup>[4]</sup>.

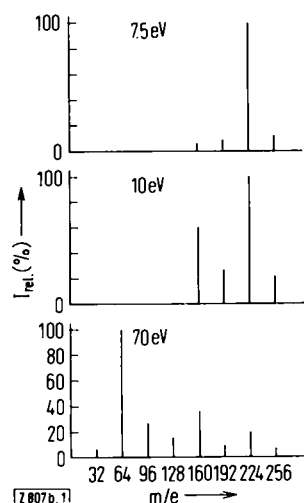


Abbildung 1. Massenspektrum [5] von S<sub>7</sub> bei 70, 10 und 7,5 eV.

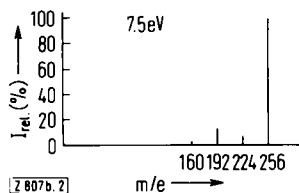


Abbildung 2. Massenspektrum [5] von S<sub>8</sub> bei 7,5 eV

Das Spektrum von S<sub>10</sub> zeigt als Signal der höchsten Massenzahl die Molekülion-Spitze (m/e 320). Wie beim S<sub>12</sub><sup>[2]</sup> besteht das Gesamtspektrum jedoch in der Hauptsache aus dem Spektrum von S<sub>8</sub>, dem sich das weniger intensive Spektrum von S<sub>10</sub> überlagert (Tabelle 1). Es ist daher anzunehmen, daß die thermisch labile Modifikation während der Verweilzeit im Massenspektrometer<sup>[4]</sup> hauptsächlich in S<sub>8</sub> übergeht.

Tabelle 1. Signalhöhen im Massenspektrum von S<sub>10</sub>.

m/e	160	192	224	256	288	320
Irel.	75	52	37	100	0,85	2,1

Eingegangen am 4. Juni 1968 [Z 807b]

[\*] Dr. U.-I. Záhorszky

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 <sup>34</sup>S-Isotopensatelliten sind nicht eingezeichnet.

## Tetrakis(cyclopentadienyl)neptunium(IV)

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

Tetrakis(cyclopentadienyl)neptunium(IV) (I) ist der erste reine Aromatenkomplex des Neptuniums. Die Verbindung wurde erstmals durch Umsetzen von 3,8 g NpCl<sub>4</sub> mit der fünffach molaren Menge (Überschuß) KC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> unter Schutzgas in benzolischer Suspension erhalten.



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

Die Empfindlichkeit des monomer in Benzol löslichen (I) (Mol.-Gew. osmotrisch in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: 496) gegenüber Sauerstoff und Wasser ist bedeutend geringer als die von Pu(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>[1]</sup> und Am(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>[2]</sup>. In Benzol und Tetrahydrofuran löst sich (I) 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 zersetzt sich die Substanz. Das IR-Spektrum von (I), aufgenommen an polykristallinen Proben in Nujol und Hostafion, beweist das Vorhandensein von ausschließlich symmetrischen Fünfringen durch charakteristische Banden bei 780 und 810 (γ<sub>CH</sub>), 1008 (δ<sub>CH</sub>), 1447 (ω<sub>CC</sub>) und 3077 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>CH</sub>). Intensitäten wie Bandenlage entsprechen weitgehend den Ergebnissen an U(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>[3]</sup>, 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 (I)

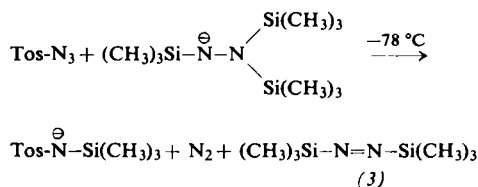
Von N. Wiberg, W.-Ch. Joo und W. Uhlenbrock[\*]

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

pierung (2) trotz gezielter Darstellungsversuche<sup>[2,3]</sup> bisher nicht synthetisiert werden<sup>[4]</sup>.

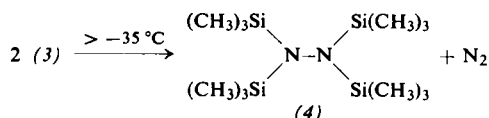


Wir fanden nun in der Umsetzung von Tosylazid<sup>[5]</sup> mit Tris-(trimethylsilyl)hydrazid einen Zugang zur Verbindungs-klasse der Bis(silyl)diimine:

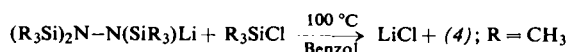


Daß es sich bei dem hydrolyseempfindlichen, hellblauen, bei  $-40^\circ\text{C}$  im Hochvakuum flüchtigen Produkt ( $\lambda_{\text{max}} = 786 \text{ nm}$  (Äther)) um Bis(trimethylsilyl)diimin (Hexamethyl-azosilan) (3) handelt, folgt aus der Elementaranalyse, dem Massenspektrum (Basisspitze für das 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  $-40^\circ\text{C}$ ) und dem thermolytischen Abbau.

(3) zersetzt sich etwa ab  $-35^\circ\text{C}$  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  $-78^\circ\text{C}$  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  $-78^\circ\text{C}$  während der 12,2 mmol Stickstoff entstehen, wird zunächst der Äther bei  $-55^\circ\text{C}$ , dann reines (3) bei  $-5^\circ\text{C}$  (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  $120^\circ\text{C}$  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  $65^\circ\text{C}$  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<sup>[\*]</sup>

Bei UV-Bestrahlung von Dodekacarbonyltriosmium 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  $\nu_{\text{CO}}$  – charakteristisch für eine  $\text{M}(\text{CO})_3$ -Gruppe – bei 2079,5 (st), 2008 (st) und 1995,5 (st)  $\text{cm}^{-1}$  (Cyclohexan); andere Absorptionsbanden liegen bei 1640 (m), 1350 (m), 877 (m), 814 (m), 775 (st) und 708 (m)  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CS}_2$ ).

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (100 und 220 MHz<sup>[1]</sup>) bleibt zwischen Raumtemperatur und  $-140^\circ\text{C}$  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	$\tau$ ( $\text{CCl}_4$ )	Relative Intensität	Multiplizität und Kopplungskonstanten (Hz)
A	4,0	2	doppeltes Dublett; $J_{\text{AB}} = 6,5$ , $J_{\text{AD}} = 4,5$
B	4,9	4	asymmetrisches Multiplett
C	5,2	1	breites Triplett; $J_{\text{BC}} = 9,5$
D	7,45	1	Triplett

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<sup>[2]</sup>. Insbesondere werden Strukturvorschläge für den neuen Komplex durch die Kopplung von  $\text{H}^{\text{A}}$  mit  $\text{H}^{\text{D}}$  sowie  $\text{H}^{\text{B}}$  mit  $\text{H}^{\text{C}}$  (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  $\text{C}_8\text{H}_8$ -Ligand Wannenform hat und an die  $\text{Os}(\text{CO})_3$ -Gruppe sowohl über eine  $\text{Os}-\text{C}-\sigma$ -Bindung als auch durch ein  $\pi$ -Allylsystem gebunden ist. Durch die benachbarten Vinylgruppierungen werden die Atome  $\text{H}^{\text{B}}$  des  $\pi$ -Allylsystems weniger stark abgeschirmt, so daß im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum  $\text{H}^{\text{C}}$  bei höherem Feld gefunden wird. Auch die IR-Banden bei 1640 ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ) und 775  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{cis-C}=\text{C}$ ) sprechen für die Struktur (1).

