

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].

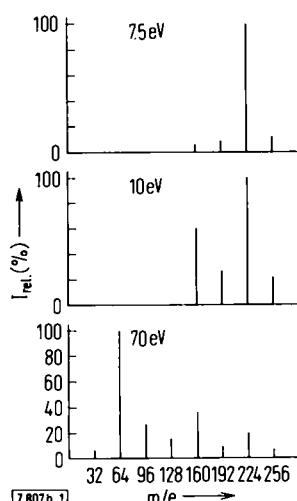


Abbildung 1. Massenspektrum [5] von S₇ bei 70, 10 und 7,5 eV.

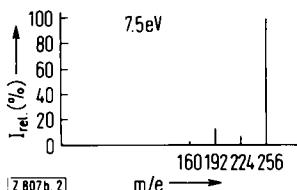


Abbildung 2. Massenspektrum [5] von S₈ bei 7,5 eV

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-