

# 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>.

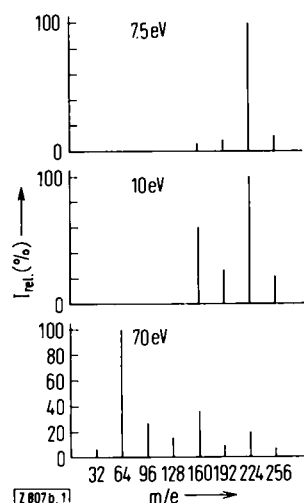


Abbildung 1. Massenspektrum [5] von S<sub>7</sub> bei 70, 10 und 7,5 eV.

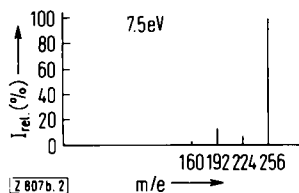


Abbildung 2. Massenspektrum [5] von S<sub>8</sub> bei 7,5 eV

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).

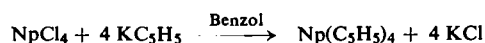
[4] Die Probe wurde direkt in die Ionen-Quelle des Massenspektrometers (Temperatur in der Quelle ca. 70 °C) eingeführt; Atlas CH-4.

[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 (II)

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-