

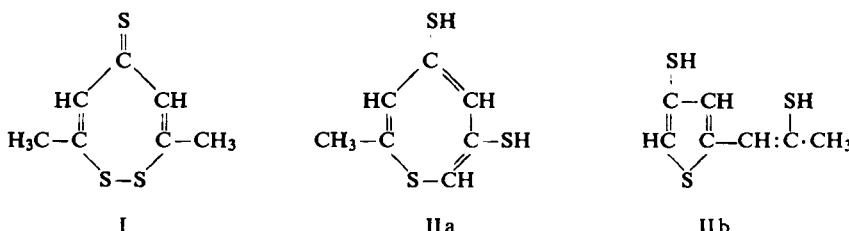
AKSEL A. BOTHNER-BY und GIORGIO TRAVERSO

NOTIZ ZUR FRAGE DES HEXTHIOPHENS

Aus dem Mallinckrodt Laboratory, Harvard University, Cambridge, Massachusetts, U.S.A.
und dem Istituto di Chimica Fisica der Universität Pavia, Italien

(Eingegangen am 7. Dezember 1956)

In einer kürzlich erschienenen Notiz von F. ARNDT¹⁾ ist darauf hingewiesen worden, daß die Siebenringformel IIa genau so gut wie die früher acceptierte Fünfringsformel IIb mit der Bildungsweise des aus dem cyclischen Disulfid I mit Alkali entstehenden Dimercaptans II in Einklang steht; die typisch aromatischen Eigenschaften der Verbindung II wären, falls Formel IIa zutrifft, theoretisch interessant. In letzter Zeit zeigen einige Arbeitskreise Interesse für siebengliedrige heterocyclische Ringe wegen ihrer möglichen aromatischen Eigenschaften²⁾. Deswegen erscheint es wünschenswert, unabhängig von chemischen Untersuchungen zwischen den beiden Möglichkeiten (IIa und IIb) zu entscheiden.



Die protonmagnetischen Resonanz-Spektren der Verbindung I und des Dimethylthioäthers der Verbindung II erbringen eine solche Entscheidung. Die Spektren wurden mit dem Varian Associates Model V4300 B Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer bei 40.01 MHz vermessen. Die nach den früheren Angaben³⁾ dargestellten Verbindungen wurden in verdünnter Schwefelkohlenstofflösung vermessen.

Erwartungsgemäß besteht das Spektrum des Disulfids I aus zwei scharfen Linien unterschiedlicher Intensität. Die intensivere Linie erscheint bei höherer angewandter Feldstärke und wird durch die C-Methylgruppen verursacht. Die schwächere Linie erscheint bei einer um 4.92 Teile pro Million niederen Feldstärke und wird durch den Wasserstoff des sieben-gliedrigen Ringes hervorgerufen.

Das Spektrum des Dimethyläthers der Verbindung II besteht aus sechs Linien; drei, die in höherer Feldstärke erscheinen und durch die zwei S-Methyl- und die eine C-Methylgruppe entstehen, und drei weiteren Linien, die in schwächerer angewandter Feldstärke erscheinen (geringer um 4.32, 4.62 und 4.75 Teile pro Million im Verhältnis zu der Linie, die wir der C-Methylgruppe zuschreiben). Diese drei letzteren Linien erscheinen in einem Spektralbereich, der für aromatische Protonen charakteristisch ist⁴⁾. Etwa vorhandene olefinische

1) F. ARNDT, Chem. Ber. **89**, 730 [1956].

2) K. DIMROTH und G. LENKE, Angew. Chem. **68**, 519 [1956]; Chem. Ber. **89**, 2608 [1956]; R. HUISGEN, D. VOSSIUS und M. APPL, Angew. Chem. **67**, 756 [1955]; H. PLIENINGER und I. NÓGRÁDI, Chem. Ber. **88**, 1965 [1955].

3) F. ARNDT und C. MARTIUS, Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul **13**, 70 [1948]; C. **1950** II, 767.

4) L. H. MEYER, A. SAIKA und H. S. GUTOWSKY, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4567 [1953]; A. BOTHNER-BY und R. E. GLICK, ebenda **78**, 1071 [1956]; B. P. DAILEY und P. L. CORIO, ebenda **78**, 3043 [1956].

Protonen müßten Linien bei einer Feldstärke verursachen, die um 3.0—4.0 Teile pro Million schwächer ist als diejenige Feldstärke, welche für die C-Methyl-Resonanz angewandt werden muß. Damit ist die Siebenringformel II a bewiesen.

Diese Untersuchungen im hiesigen Laboratorium über kernmagnetische Resonanz-Spektroskopie wurden durch Zuwendungen der Esso EDUCATION FOUNDATION, E. I. DU PONT DE NEMOURS & COMPANY, INC., und dem U. S. NATIONAL INSTITUTE OF HEALTH ermöglicht.

Für wertvolle Diskussionen sind wir Professor Dr. F. ARNDT zu großem Dank verpflichtet.

GERHARD BÄHR und GÜNTER ZOCHE

ZUR PRIORITY DER DARSTELLUNG DES BLEITETRABENZYL

(Eingegangen am 9. Januar 1957)

In einer unlängst erschienenen Arbeit¹⁾ beschrieben wir u. a. die Reindarstellung und merkwürdigen Eigenschaften des Bleitetrabenzyls. Wie uns Hr. Dr. O. SCHLÖTTIG mitteilte, hat er eine Verbindung von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Bleitetrabenzyls bereits in seiner Dissertation (Berlin 1927, bei ERICH KRAUSE) beschrieben, wovon wir uns durch Einblick in die von Hrn. Dr. SCHLÖTTIG freundlicherweise übersandte (uns sonst nicht zugängliche) Dissertation überzeugen konnten. Trotzdem war die von E. KRAUSE mit Bezug auf eine spätere Arbeit²⁾ aufrecht erhaltene Angabe, daß das reine Tetrabenzylblei noch nicht bekannt sei³⁾, bis nach Erscheinen unserer Arbeit unwidersprochen geblieben. Wir danken Hrn. Dr. SCHLÖTTIG für seine Mitteilung.

1) G. BÄHR und G. ZOCHE, Chem. Ber. 88, 542 [1955].

2) E. KRAUSE und O. SCHLÖTTIG, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1382 [1930].

3) E. KRAUSE und A. v. GROSSE, Die Chemie der metallorganischen Verbindungen, Berlin, Gebr. Borntraeger, 1937, S. 391.

© Verlag Chemie, GmbH. 1957

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Wilhelm Merz, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel. Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3. Fernsprecher Sammelnnummer 3635. Fernsprecher 046 381 chemieverl wnh.

Gesetzt aus der Monotype-Times-Schrift; Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr. Printed in Germany. Alle Rechte vorbehalten, insbesondere die der Übersetzung. Kein Teil dieser Zeitschrift darf in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden. — All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photoprint, microfilm, or any other means, without written permission from the publishers. — Preis jährlich DM 190.—; Einzelheft DM 16.—. Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf eines Halbjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.