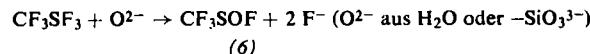
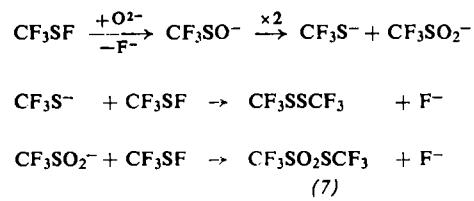


ließ sich durch Integrieren der NMR-Signalflächen beweisen.

Mit unedlen (z. B. Mg) und auch edleren Metallen (wie Cu und Hg) reagieren (2) und (3) rasch zu Metallfluorid und (4). Einigermaßen widerstandsfähig sind die Wandungen von Gefäßen aus Reinnickel, welche mit SF₄ passiviert worden sind. Mit den Wandungen von Glasgefäßen setzt sich (3) zum Disulfan (4), Trifluormethansulfinsäurefluorid (6) und 1,2-Bis(trifluormethyl)disulfan-1,1'-dioxid (*S*-Trifluormethyltrifluormethanthiosulfonat) (7) um, welches bereits als Hydrolyseprodukt von (1) gefunden worden ist^[4]. (7) entsteht auch bei der Hydrolyse von (2) und (3) an feuchtem Kaliumfluorid. Die Bildung von (6) kann durch



die von (4) und (7) durch die Reaktionsfolge



gedeutet werden. (Die Zersetzungsprodukte (4) bis (7) wurden NMR- und massenspektroskopisch identifiziert. Ein Hinweis auf ein (3) entsprechendes Hydrolyseprodukt CF₃S(O)SCF₃ ergab sich nicht.)

Arbeitsvorschrift:

Zur Darstellung von (2) und (3) wird eine Vakuumapparatur benutzt, die aus einem U-Rohr aus Geräteglas und zwei U-Rohren aus Reinnickel oder Platin besteht, die durch Ventile aus Nickel oder Edelstahl voneinander getrennt und nach außen durch Hähne aus den U-Rohren entsprechenden Materialien (Glas bzw. Metall) abgeschlossen werden können. HgF₂ muß in etwa fünffachem Überschuß im mittleren U-Rohr eine Schicht von 5 cm Höhe bilden. Vor Beginn der Umsetzung wird in das U-Rohr aus Glas das Sulfensäurechlorid (1) einkondensiert und mit flüssigem Stickstoff ausgefroren. Der Transport des verdünnten Gases durch die von außen auf 130 °C erwärmte HgF₂-Schicht wird durch Erwärmen des ersten U-Rohres auf -80 °C und Kühlen des dritten mit flüssigem N₂ bewirkt. (1) muß frei von HCl und HgF₂ völlig oxidfrei sein; auch ist es notwendig, aus der Apparatur durch vorheriges Einströmenlassen von SF₄ Wasser- und Oxidschichten zu entfernen.

Eingegangen am 11. August 1969 [Z 78]

[*] Prof. Dr. F. Seel und Chem.-Ing. W. Gombler
Institut für Anorganische Chemie der Universität
66 Saarbrücken 15

- [1] R. M. Rosenberg u. E. L. Muettterties, Inorg. Chem. 1, 756 (1962).
[2] F. Seel, W. Gombler u. R. Budenz, Angew. Chem. 79, 686 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 706 (1967).
[3] R. N. Haszeldine u. J. M. Kidd, J. chem. Soc. (London) 1953, 3225.
[4] R. N. Haszeldine u. J. M. Kidd, J. chem. Soc. (London) 1955, 2901.

Elektronenüberführung von einem im Tripletzustand angeregten Elektronen-Donor zu einem Acceptor-Molekül

Von G. Briegleb und H. Schuster [*]

Wir untersuchten den Einfluß einer Elektronen-Donor-Acceptor-(EDA)-Komplexbildung auf das Tripletz-Tripletz-(TT)-Absorptionsspektrum der Elektronendonoren (D) Naphthalin (1) und Phenanthren (2) in Komplexen mit den Elektronenacceptoren (A) Tetrachlorphthalsäureanhydrid (3) und Pyromellithsäureanhydrid (4). Die TT-Absorptionsspektren wurden in Lösungen in n-Propyläther-Glas bei T = 96 bis 118 °K mit Hilfe der Blitzlicht-Spektrophotometrie^[1] gemessen. Der Tripletz-Zustand von (1) und (2) in Komplexen | DA | mit (3) oder (4) wurde durch Einstrahlen in die Charge-transfer-(CT)-Absorptionsbanden über den Singulett-Anregungs-Zustand | D⁺A⁻ |² des Komplexes mit nachfolgender „intersystem crossing“-Energieübertragung | D⁺A⁻ |² → | D⁺A | angeregt. Dieser Anregungsmechanismus war möglich, da bei den untersuchten Komplexen die Bedingung E_D·D⁺A⁻ > E_{D⁺A} oder im Falle von Komplexen mit Donor-Tripletz-Excimeren E_D·D⁺A⁻ > E_{D⁺D⁺A} erfüllt war. Der Tripletz-Zustand mußte über die CT-Bande angeregt werden, um mit Sicherheit eine Tripletz-Anregung der nicht im Komplex gebundenen freien Donormoleküle auszuschließen.

Die TT-Absorptionsspektren von im Komplex gebundenem (1) und (2) liegen im Frequenzbereich 20 bis 25 · 10³ cm⁻¹ und zeigen charakteristische Veränderungen im Vergleich zu den TT-Absorptionsspektren der freien Donoren (1) und (2)^[2]. Auch ist die Tripletz-Lebensdauer durch die Komplexbildung verringert, d. h. die T → S₀-Übergangswahrscheinlichkeit ist erhöht. Bei höherer Temperatur und bei Donorüberschuß wurde erstmalig das TT-Spektrum von komplexbundenen Tripletz-Excimeren von (1) und (2) gemessen. Die Excimeren konnten auch im Phosphoreszenz-Spektrum bei Einstrahlung in die CT-Bande bei T = 100 bis 120 °K und Donorüberschuß nachgewiesen werden^[2].

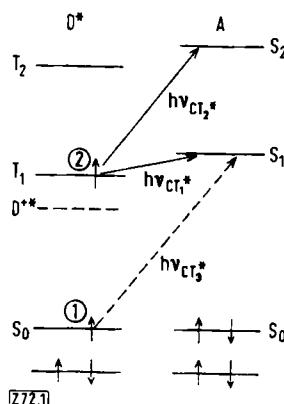
Der im Komplex | D⁺A | gebundene, tripletz-angeregte Donor hat eine um die T₁ → S₀-Anregungsenergie kleinere Ionisierungsenergie. Es sollte daher möglich sein, in relativ langwelligen Frequenzbereichen CT*-Absorptionsbanden nachzuweisen, die einer Elektronenüberführung von dem im Tripletz angeregten Donor zu einem unbesetzten Energieniveau des Acceptors entsprechen. Solche CT*-Banden konnten erstmalig in Komplexen | D⁺A | des tripletz-angeregten (1) und (2) mit (3) oder (4) nachgewiesen werden, nach Anreicherung von | D⁺A | durch Blitzanregung im Frequenzbereich der CT-Banden der Komplexe | DA | im Grundzustand in Lösungen in n-Propyläther-Glas bei 96 bis 118 °K. Die Tabelle gibt die experimentellen CT*-Frequenzen der CT*-Bandenmaxima wieder und die unter Voraussetzung der verschiedenen Möglichkeiten einer Elektronenüberführung (Termschema, s. Abb.) vorausberechneten CT*-Frequenzen^[3] $\tilde{\nu}_{CT_1^*}$, $\tilde{\nu}_{CT_2^*}$ und $\tilde{\nu}_{CT_3^*}$ einer Überführung des D⁺-Elektrons 1 oder 2 des T₁-angeregten Donors zu verschiedenen Energieniveaus des Acceptors. Der Vergleich der beobachteten und der abgeschätzten $\tilde{\nu}$ -Werte ergibt, daß $\tilde{\nu}_{CT_1^*}$ nicht den gemessenen CT*-Absorptionsbanden entspricht. Zwischen $\tilde{\nu}_{CT_2^*}$ und $\tilde{\nu}_{CT_3^*}$ ist in den Grenzen der Genauigkeit der Abschätzungen nicht zu unterscheiden.

	Tetrachlorphthalsäureanhydrid (3)				Pyromellithsäureanhydrid (4)			
	$\tilde{\nu}_{CT_{\text{exp}}^*}$	$\tilde{\nu}_{CT_1^*}$ [a]	$\tilde{\nu}_{CT_2^*}$ [a]	$\tilde{\nu}_{CT_3^*}$ [a]	$\tilde{\nu}_{CT_{\text{exp}}^*}$	$\tilde{\nu}_{CT_1^*}$ [a]	$\tilde{\nu}_{CT_2^*}$ [a]	$\tilde{\nu}_{CT_3^*}$ [a]
[Naphthalin] _T	19–20	6.5	18.4	18.5	16.5	3.7	15.7	15.7
[Phenanthren] _T	[b]	6.4	18.4	15.4	16.0	3.4	15.4	12.4

$\tilde{\nu}$ in 10³ cm⁻¹.

[a] Berechnet nach [3] (vgl. das abgebildete Termschema).

[b] Die Lage $\tilde{\nu}_{CT^*}$ war nicht genau zu ermitteln (kein ausgeprägtes Maximum).



Eine Überlagerung beider Übergänge ist denkbar, was beim Phenanthren-Komplex (2)–(3) u.a. die Ursache einer diffusen Verbreiterung der CT*-Banden sein kann.

eingegangen am 28. Juli und am 20. August 1969 [Z 72]

[*] Prof. Dr. G. Briegleb und Dr. H. Schuster
Institut für Physikalische Chemie der Universität
87 Würzburg, Markusstraße 9–11

[1] H. T. Witt, R. Moraw u. A. Müller, Z. physik. Chem. N. F. 20, 193 (1959); G. Porter, Angew. Chem. 73, 7 (1961); in A. Weissberger: Technique of Organic Chemistry. Interscience, New York 1963, Bd. VIII/2, S. 1055; J. S. Brinen, J. chem. Physics 49, 586 (1968).

[2] H. Briegleb u. H. Schuster, Chem. Physics Letters 4, Heft 2 (1969).

[3] $h\nu CT_1^* \approx h\nu CT-E_D(S_0 \rightarrow T_1)$; $h\nu CT_2^* \approx h\nu CT_1^* + E_A(S_1 \rightarrow S_2)$; $h\nu CT_3^* \approx h\nu CT_1^* + E_D^* \rightarrow D^*$; Näheres, insbesondere zur Kinetik der Energieübertragung, s. in G. Briegleb u. H. Schuster, Z. Naturforsch. a, im Druck.

Protonenresonanz-Untersuchungen an Polysaccharid-Derivaten

Von H. Friebolin, G. Kellich und E. Siefert [*]

Protonenresonanz-Untersuchungen an synthetischen Polymeren wie Polystyrol, PVC, Poly- α -Methylstyrol u.a. werden im allgemeinen durch die breiten Signale der einzelnen Protonen erschwert. Konformativ, konfigurative und bei Copolymeren kompositive Faktoren sowie die geringe Beweglichkeit der Einzelmoleküle sind im wesentlichen für die Linienverbreiterung verantwortlich. Die 1 H-NMR-Spektren dieser Polymeren bleiben mit Polymerisationsgraden > 20 an nahezu unverändert und unterscheiden sich deutlich von den Spektren der Monomeren.

Ganz anders verhalten sich die Acetyl- und Benzoyl-Derivate der Polysaccharide. Wir haben eine große Anzahl verschiedener Tri- O -acetyl- und Tri- O -benzoyl-polysaccharide mit Polymerisationsgraden von etwa 30 bis 3000 (Molekulargewichtsbereich von 9000 bis über 900000) in $CDCl_3$ mit einem 220-MHz-Gerät gemessen. Abbildung 1 zeigt das 1 H-NMR-Spektrum einer 2,3,6-Tri- O -acetylcellulose mit einem Polymerisationsgrad von ca. 200 (Mol.-Gew. ca. 60000). Im Bereich von $\delta = 3.5$ bis 5 ppm sind die Signale aller sieben Ringprotonen getrennt zu sehen; daneben treten die getrennten Signale der drei Methylgruppen der Acetyl-Substituenten in 2-, 3- und 6-Stellung auf. Die Linien sind nur etwa doppelt so breit wie beim substituierten Monosaccharid. Dadurch lassen sich die Signale mittels der Spin-Spin-Kopplungskonstanten den einzelnen Ringprotonen zuordnen und die Konfiguration der Substituenten sowie die Art der glycosidischen Bindung zwischen den Monomeren eindeutig bestimmen. Die Kopplung zwischen H(1) und H(2) mit einer Kopplungskonstanten $J_{12} = 8$ Hz entspricht einer axial-axial-Kopplung, d.h. H(1) steht axial; folglich sind die Monomereinheiten β -glycosidisch verknüpft. Die Konfiguration der Monomereinheiten entspricht der der Glucose, da die Protonen an C-2, C-3 und C-4 axial stehen, wie der Größe der Kopplungskonstanten

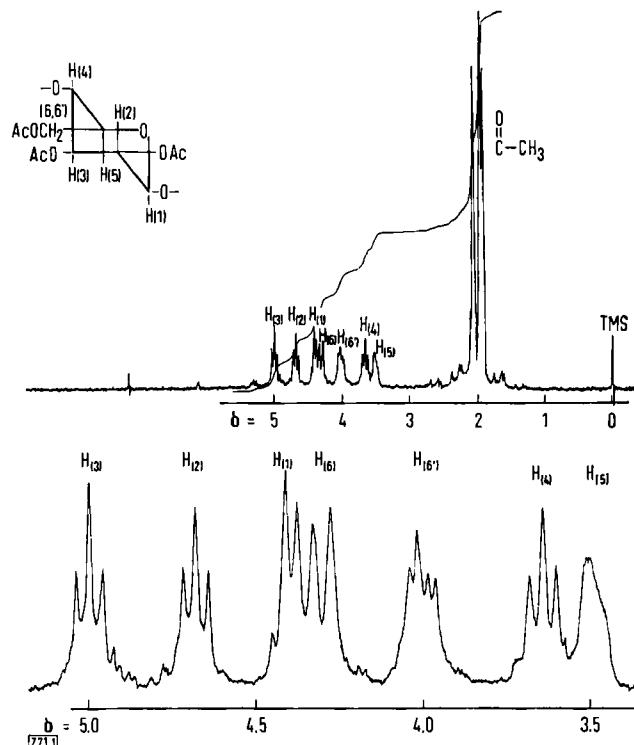


Abb. 1. 1 H-NMR-Spektren von 2,3,6-Tri- O -acetylcellulose mit einem Polymerisationsgrad von ≈ 200 (Mol.-Gew. ca. 60000).
Meßfrequenz: 220 MHz; Lösungsmittel: $CDCl_3$ (Standard: TMS); $T = +60^\circ C$.

eindeutig zu entnehmen ist. Das Spektrum ist demnach im Einklang mit der allgemein anerkannten Struktur der Cellulose.

Wir hoffen auch, die Signale der Acetyl-Substituenten zuordnen zu können, um z.B. mit dieser Methode die Struktur von technisch interessanten, partiell acetylierten Cellulosen aufzuklären zu können.

Als zweites Beispiel soll das 220-MHz-Spektrum von 2,3,6-Tri- O -acetylamylose mit einem Polymerisationsgrad von ca. 100 (Mol.-Gew. ca. 30000) mit Zuordnung angegeben werden

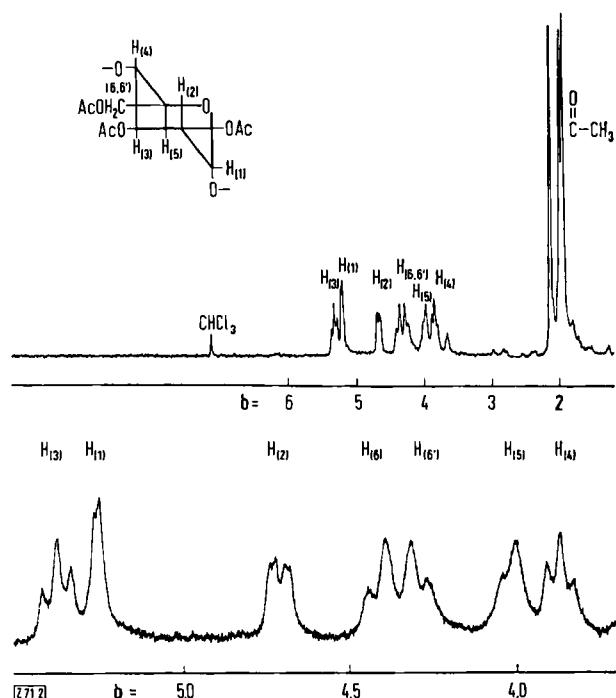


Abb. 2. 1 H-NMR-Spektren von 2,3,6-Tri- O -acetylamylose mit einem Polymerisationsgrad von ≈ 100 (Mol.-Gew. ca. 30000).
Meßfrequenz: 220 MHz; Lösungsmittel: $CDCl_3$ (Standard: TMS); $T = +20^\circ C$.