

$\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$  (1:3) wurde unter  $\text{N}_2$  bei  $22^\circ\text{C}$  16 h gerührt. Nach Einengen auf das halbe Volumen fielen braungelbe Kristalle aus, die abfiltriert und mehrmals aus  $\text{CHCl}_3/\text{Hexan}$  umkristallisiert wurden; Ausbeute 4.20 g (*3a*), gelbe Kristalle.

Synthese von (*3h*): Eine Lösung von 0.93 g (0.005 mol) des Morpholinsalzes<sup>[3]</sup> von (*1*) in 20 ml EtOH wurde mit 0.78 g (0.005 mol) 1-Azulencarbaldehyd (*2h*)<sup>[9]</sup> in 20 ml EtOH versetzt und unter  $\text{N}_2$  bei  $22^\circ\text{C}$  24 h gerührt. Aufarbeitung wie bei (*3a*) und Umkristallisation aus 200 ml  $\text{CHCl}_3$  ergaben 0.83 g (*3h*), dunkelrote Kristalle.

Synthese von (*5a*): In einen ähnlichen Pyrolyseapparat, wie wir ihn früher beschrieben hatten<sup>[10]</sup>, wurden 0.4 g (2.27 mmol) (*3a*) bei einem Druck von ca.  $10^{-3}$  Torr und einer Ofentemperatur von  $800^\circ\text{C}$  innerhalb von 5 h aus einem auf  $120^\circ\text{C}$  gehaltenen Gefäß sublimiert. Die Produkte schieden sich an einem Kühlfinger bei  $-196^\circ\text{C}$  ab. Acetonitril und  $\text{CO}_2$  wurden im Vakuum durch Erwärmen auf  $20^\circ\text{C}$  entfernt; (*5a*) (0.20 g) wurde im Vakuum bei  $40^\circ\text{C}$  in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Rezipienten überführt.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 3.07$  (s, 1 H), 6.07 (m, 1 H), 6.41 (m, 1 H), 6.62 (m, 1 H), 8.2 (br., NH).

Synthese von (*5h*): (*5h*), blaue Kristalle, wurde ähnlich wie (*5a*) durch Pyrolyse erzeugt und anschließend bei  $20^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr sublimiert.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 3.42$  (s,  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ), 7.06–7.70 (m, 4 H), 7.96 (d,  $\text{H}^2$ ,  $J_{23}=4$  Hz), 8.26 (d,  $\text{H}^8$ ,  $J_{78}=10$  Hz), 8.57 (d,  $\text{H}^4$ ,  $J_{45}=10$  Hz).

Eingegangen am 5. Juni 1978 [Z 16]

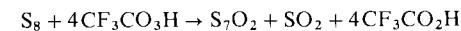
- [1] Übersichten: C. Wentrup, Chimia 31, 258 (1977); G. Seybold, Angew. Chem. 89, 377 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 365 (1977).
- [2] C. Wentrup, W. Reichen, Helv. Chim. Acta 59, 2615 (1976).
- [3] A. R. Katritzky, S. Øksne, A. J. Boulton, Tetrahedron 18, 777 (1962).
- [4] Alle neuen Verbindungen wurden durch spektrale und mikroanalytische Daten vollständig charakterisiert.
- [5] W. D. Crow, A. R. Lea, M. N. Paddon-Row, Tetrahedron Lett. 1972, 2235.
- [6] L. Brandsma: Preparative Acetylenic Chemistry. Elsevier, Amsterdam 1971, S. 117.
- [7] C. Troyanowsky, Bull. Soc. Chim. Fr. 1955, 424.
- [8] N. N. Suvorov, A. B. Kamenskii, Yu. I. Smushkevich, A. I. Livshits, Zh. Org. Khim. 13, 197 (1977).
- [9] K. Hafner, C. Bernhard, Angew. Chem. 69, 533 (1957).
- [10] N. M. Län, C. Wentrup, Helv. Chim. Acta 59, 2068 (1976).

## Ringverengung durch Persäureoxidation: Darstellung von cyclo-Heptaschwefeldioxid, $\text{S}_7\text{O}_2$ , aus $\text{S}_8$ <sup>[1]</sup>

Von Ralf Steudel und Torsten Sandow<sup>[\*\*]</sup>

Schwefelringe  $\text{S}_n$  ( $n=6-8$ ) werden von Trifluorperessigsäure zu den Monoxiden  $\text{S}_n\text{O}$  oxidiert, die in reiner Form isolierbar sind<sup>[2]</sup>. Nur im Falle der Sulfane  $\text{R}_2\text{S}_n$  ( $\text{R}=\text{Organyl}$ ,  $n=3, 4$ ) wurden mit überschüssiger Peroxysäure auch Disulfoxide erhalten, die sich aber sehr leicht zu Sulfonen zersetzen, vor allem, wenn zwischen den Sulfoxidgruppen nur ein Schwefelatom steht<sup>[3]</sup>.

Beim Versuch,  $\text{S}_8$  mit überschüssiger Peroxysäure zu  $\text{S}_8\text{O}_2$  zu oxidieren, haben wir gefunden, daß dabei  $\text{S}_7\text{O}_2$  entsteht, das sich in 5–10 % Ausbeute rein isolieren läßt:

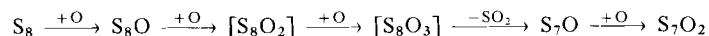


Auch bei weitgehender Variation des Molverhältnisses der Reaktanden wurde kein Hinweis auf ein höheres Oxid von

[\*\*] Prof. Dr. R. Steudel, Dipl.-Chem. T. Sandow  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

$\text{S}_8$  erhalten; andererseits enthielten die Reaktionsprodukte gelegentlich Spuren von  $\text{S}_7\text{O}$ , das Raman-spektroskopisch neben  $\text{S}_7\text{O}_2$  erkannt werden kann.  $\text{S}_7\text{O}_2$  ist auch aus  $\text{S}_8$ ,  $\text{S}_7$  sowie  $\text{S}_7\text{O}$  erhältlich, jedoch waren die Ausbeuten dabei kleiner oder höchstens gleich groß.

Die Bildung von  $\text{S}_7\text{O}_2$  aus  $\text{S}_8$  verläuft wahrscheinlich über folgende Stufen:



Wir nehmen an, daß das hypothetische  $\text{S}_8\text{O}_2$  sehr viel schneller oxidiert wird als  $\text{S}_8\text{O}$ , so daß es nicht isolierbar ist, und daß  $\text{S}_8\text{O}_3$  sofort in  $\text{S}_7\text{O}$  und  $\text{SO}_2$  zerfällt, da es zwei SO-Gruppen enthalten muß, die durch höchstens ein Schwefelatom getrennt sein können. Ein Zerfall von  $\text{S}_8\text{O}_2$  in  $\text{SO}_2$  und  $\text{S}_7$  kann ausgeschlossen werden, da  $\text{S}_7$  niemals als Zwischenprodukt beobachtet wurde.

$\text{S}_7\text{O}_2$  bildet dunkelorange Kristalle, die intensiver farbig und viel zersetzungsfähiger sind als  $\text{S}_7\text{O}$ . Bei  $60-62^\circ\text{C}$  tritt spontane Zersetzung unter stürmischer  $\text{SO}_2$ -Entwicklung und Bildung von polymerem Schwefel ein. Bei  $25^\circ\text{C}$  beginnt die Zersetzung bereits nach wenigen Minuten und ist im Dunkeln nach 2 h vollständig. Erhitzen im Vakuum ( $50-60^\circ\text{C}$ ) führt zu dem für Polyschwefeloxide charakteristischen Zersetzungssprodukt  $\text{S}_2\text{O}$ , das auch im Massenspektrum<sup>[4]</sup> neben  $\text{SO}^+$  und  $\text{S}_n^+$  ( $n=1-8$ ) beobachtet wird. Die Zusammensetzung von  $\text{S}_7\text{O}_2$  wurde durch Elementaranalyse und osmotometrische Bestimmung der relativen Molekulmasse in  $\text{CS}_2$  bestimmt.

Die Löslichkeit von  $\text{S}_7\text{O}_2$  (ca. 1 g/l  $\text{CS}_2$  bei  $0^\circ\text{C}$ ) ist wesentlich geringer als die von  $\text{S}_7\text{O}$ ; die Lösung zersetzt sich innerhalb 1 h zu  $\text{S}_6$ ,  $\text{S}_7$ ,  $\text{S}_8$  und  $\text{SO}_2$ . Die frisch bereitete Lösung zeigt im IR-Spektrum zwei starke Absorptionen bei  $1138$  und  $1127\text{ cm}^{-1}$ , die den beiden SO-Valenzschwingungen zugeordnet werden können.

Im Raman-Spektrum<sup>[4]</sup> sind die typischen Linien des  $\text{S}_7$ -Ringes im Bereich  $150-280\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, ebenso die für Gruppen  $-\text{S}-\text{SO}-\text{S}-$  charakteristischen SO-Valenz- und SSO-Deformationsschwingungen (Tabelle 1). Die Zuordnung basiert auf dem Vergleich mit den Spektren von  $\text{S}_7^{[5]}$  und  $\text{S}_7\text{O}^{[6]}$ . Zwischen den Wellenzahlen der SS-Valenzschwingungen von Schwefelringen und den Kernabständen der entsprechenden Bindungen besteht ein eindeutiger Zusammenhang<sup>[7]</sup>, anhand dessen aus den Werten in Tabelle 1 SS-Kernabstände für  $\text{S}_7\text{O}_2$  abgeleitet werden können. Daraus ergibt sich unter Verwendung der bei  $\text{S}_8\text{O}^{[8a]}$  und  $\text{S}_7\text{O}^{[8b]}$  gewonnenen Einsichten folgender Strukturvorschlag (Abstände in pm):

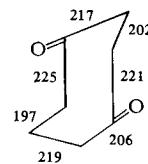


Tabelle 1. Normalschwingungen von festem  $\text{S}_7\text{O}_2$  ( $\text{cm}^{-1}$ ; Raman-Intensitäten in Klammern).

	Zuordnung	Zuordnung
1117(4)		333(100)
1103(16)	$\nu_{\text{SO}}$	300(55)
1083(23)		277(70)
559(10)		262(5)
505(31)	$\nu_{\text{SS}}$	240(36)
461(14)		230(47)
407(38)		186(52)
402(44)	$\delta_{\text{SSO}}$	178(13)
384(24)		160(59)
378(41)		151(50)
356(63)	$\nu_{\text{SS}}$	
344(26)		

In diesem Isomer besitzen die SO-Gruppen bei der allgemein beobachteten axialen Anordnung<sup>[8]</sup> den maximal möglichen Abstand.

#### Arbeitsvorschrift

Zu 2.8 g S<sub>8</sub>, gelöst in 800 ml reinstem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, gibt man bei -20°C tropfenweise 139 ml CF<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>H-Lösung<sup>[2]</sup> (0.39 mmol CF<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>H/ml; Molverhältnis S<sub>8</sub>:CF<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>H = 1:5). Nach 2 h Rühren wird 48 h auf -78°C gekühlt, das auskristallisierte farblose CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H auf einer kühlbaren Glasfritte (-30°C) abgetrennt und das Filtrat mit 500 ml n-Hexan von -20°C versetzt. Zur Kristallisation wird 14 Tage bei -50°C stehen gelassen. Das orangefarbene Rohprodukt (1.2-1.6 g) wird bei -30°C abfiltriert, in 1 l wasserfreiem CS<sub>2</sub> bei 0°C gelöst, filtriert und auf -78°C gekühlt, wobei 100-300 mg S<sub>7</sub>O<sub>2</sub> (4-11 %) auskristallisieren.

Eingegangen am 1. Juni 1978 [Z 18]

- [1] 57. Mitteilung über Schwefel-Verbindungen. – 56. Mitteilung: R. Steudel, H.-J. Mäusele, Z. Naturforsch. A, im Druck.
- [2] R. Steudel, J. Steidel, Angew. Chem. 90, 134 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 134 (1978) und zit. Lit.
- [3] R. Steudel, J. Latte, Chem. Ber. 110, 423 (1977).
- [4] Massenspektrometer Varian MAT 311A, FDIFJ-Quelle (70 eV), Proben-temperatur 12°C; Raman-Spektrometer Cary 82, Krypton-Laser 647.1 nm, Probentemperatur -100°C.
- [5] R. Steudel, F. Schuster, J. Mol. Struct. 44, 143 (1978).
- [6] R. Steudel, T. Sandow, Angew. Chem. 88, 854 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 772 (1976) und unveröffentlichte Messungen.
- [7] R. Steudel, Z. Naturforsch. B30, 281 (1975); aus den Spektren und Strukturen von S<sub>7</sub>, S<sub>8</sub>, S<sub>12</sub>, S<sub>7</sub>O, S<sub>8</sub>O, BaS<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>5</sub> ergibt sich für kumulierte SS-Bindungen die Beziehung log d = 2.881 - 0.213 · log v (d in pm, v in cm<sup>-1</sup>; Korrelationskoeffizient 0.99).
- [8] a) P. Luger, H. Bradaczek, R. Steudel, M. Rebsch, Chem. Ber. 109, 180 (1976); b) R. Steudel, R. Reinhardt, T. Sandow, Angew. Chem. 89, 757 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 716 (1977).

#### Vollständige Enantiomerentrennungen durch Chromatographie an Kartoffelstärke

Von Heinrich Hess, Günther Burger und Hans Musso<sup>[\*]</sup>

Bei mehreren chiralen Biphenylverbindungen<sup>[1, 2]</sup> und Aminosäurederivaten<sup>[3]</sup> ließen sich durch Chromatographie an Kartoffelstärke mit wässrigen Fließmitteln die Enantiomere in der Spitz- und Endfraktion anreichern, in einigen Fällen daraus sogar in kleinen Mengen optisch rein gewinnen.

Jetzt wurde gefunden, daß man durch richtige Wahl des Puffersalzes, dessen Konzentration und pH-Wertes sowie der Temperatur in vielen Fällen an ca. 130 cm langen Säulen eine vollständige Enantiomerentrennung erreichen kann, die sich häufig, wie die Arbeitsvorschriften am Beispiel von (1) und (4a) zeigen, auch präparativ nutzen läßt. Die UV-spektroskopisch und polarimetrisch gemessenen Elutionsdiagramme (Abb. 1-3) erläutern einige Trennungen. Wie bei der 6,6'-Dinitrodiphenosäure (1) die Trennleistung mit steigender Pufferkonzentration wächst, zeigt Abbildung 1. Beim m-verknüpften Trimer des Orcins (3) gibt es eine D,L- und eine meso-Form. Die Chromatographie an Kartoffelstärke sicherte die Zuordnung (Abb. 2)<sup>[1c]</sup>. Bei den homologen Tetrameren (4)<sup>[1c]</sup> werden die drei möglichen diastereomeren Racemate (4a)-(4c) glatt getrennt (Abb. 3)<sup>[4]</sup>. Bei (4a) ist die präparative Trennung besonders einfach: man wäscht das (-)-Enantiomer mit Wasser durch eine relativ kurze Säule, wobei die (+)-Form praktisch hängen bleibt und sich mit steigendem Methanolzusatz eluieren läßt. In der Regel vermindert eine Temperaturerhö-

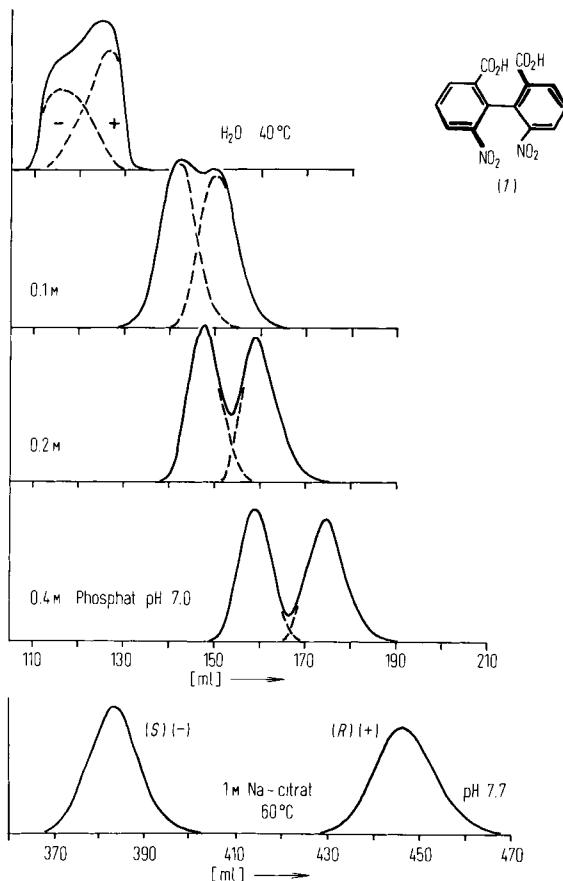


Abb. 1. Elutionsdiagramm für je 2 mg (+)- und (-)-6,6'-Dinitrodiphenosäure (1) an 1.6 cm x 135 cm-Säule.

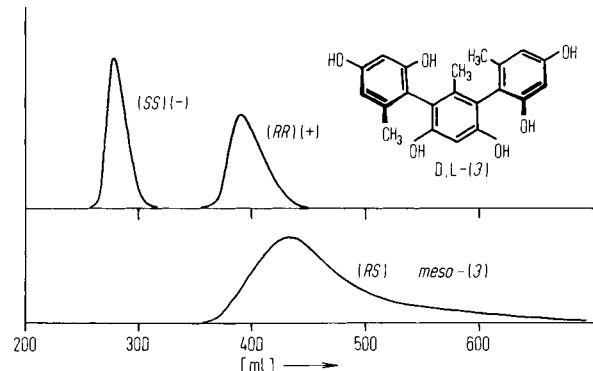
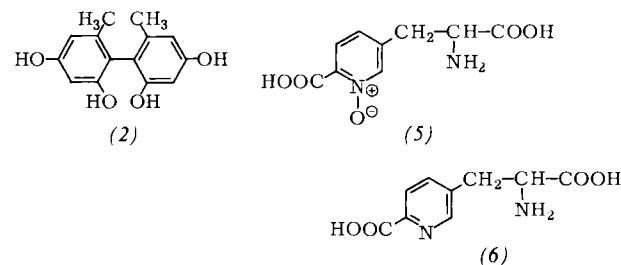


Abb. 2. Elutionsdiagramm für je 50 mg rac- und meso-Trimer (3) an 2 cm x 130 cm-Säule; 0.2 M Phosphatpuffer, pH = 7. Drehwerte und Ausbeuten der reinen Enantiomere siehe [1c].

hung die Schwanzbildung und verbessert damit die Trennung. Im Falle des 2,4,2',4'-Tetrahydroxy-6,6'-dimethyl-biphenyl (2) beobachtet man bei unvollständiger Trennung eine Umkehr der Selektivität: bei 20°C wird das (R)-(+)-Enantiomer zuerst eluiert<sup>[1b]</sup>, bei 59°C das (S)-(--)Enantiomer<sup>[5]</sup>.



Die für eine biogeneseähnliche Synthese des Muscaflavins<sup>[6]</sup> benötigten Vorstufen, die rac. Carboxypyridylalaninderivate

[\*] Dipl.-Chem. H. Hess, G. Burger, Prof. Dr. H. Musso  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe