

CHCl₃/EtOH (1:3) wurde unter N₂ bei 22°C 16 h gerührt. Nach Einengen auf das halbe Volumen fielen braungelbe Kristalle aus, die abfiltriert und mehrmals aus CHCl₃/Hexan umkristallisiert wurden; Ausbeute 4.20 g (3a), gelbe Kristalle.

Synthese von (3h): Eine Lösung von 0.93 g (0.005 mol) des Morpholinsalzes^[3] von (1) in 20 ml EtOH wurde mit 0.78 g (0.005 mol) 1-Azulencarbaldehyd (2h)^[9] in 20 ml EtOH versetzt und unter N₂ bei 22°C 24 h gerührt. Aufarbeitung wie bei (3a) und Umkristallisation aus 200 ml CHCl₃ ergaben 0.83 g (3h), dunkelrote Kristalle.

Synthese von (5a): In einen ähnlichen Pyrolyseapparat, wie wir ihn früher beschrieben hatten^[10], wurden 0.4 g (2.27 mmol) (3a) bei einem Druck von ca. 10⁻³ Torr und einer Ofentemperatur von 800°C innerhalb von 5 h aus einem auf 120°C gehaltenen Gefäß sublimiert. Die Produkte schieden sich an einem Kühlfinger bei -196°C ab. Acetonitril und CO₂ wurden im Vakuum durch Erwärmen auf 20°C entfernt; (5a) (0.20 g) wurde im Vakuum bei 40°C in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Rezipienten überführt. ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.07 (s, 1H), 6.07 (m, 1H), 6.41 (m, 1H), 6.62 (m, 1H), 8.2 (br., NH).

Synthese von (5h): (5h), blaue Kristalle, wurde ähnlich wie (5a) durch Pyrolyse erzeugt und anschließend bei 20°C/10⁻³ Torr sublimiert. ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.42 (s, C≡C-H), 7.06–7.70 (m, 4H), 7.96 (d, H², J₂₃ = 4 Hz), 8.26 (d, H⁸, J₇₈ = 10 Hz), 8.57 (d, H⁴, J₄₅ = 10 Hz).

Eingegangen am 5. Juni 1978 [Z 16]

- [1] Übersichten: C. Wenstrup, *Chimia* 31, 258 (1977); G. Seybold, *Angew. Chem.* 89, 377 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 365 (1977).
 [2] C. Wenstrup, 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. Lân, C. Wenstrup, *Helv. Chim. Acta* 59, 2068 (1976).

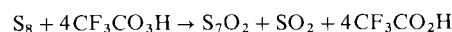
Ringverengung durch Persäureoxidation:

Darstellung von cyclo-Heptaschwefeldioxid, S₇O₂, aus S₈^[1]

Von Ralf Steudel und Torsten Sandow^[*]

Schwefelringe S_n (n = 6–8) werden von Trifluorperessigsäure zu den Monoxiden S_nO oxidiert, die in reiner Form isolierbar sind^[2]. Nur im Falle der Sulfane R₂S_n (R = 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^[3].

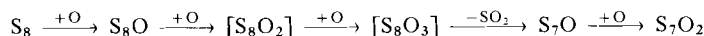
Beim Versuch, S₈ mit überschüssiger Peroxysäure zu S₈O₂ zu oxidieren, haben wir gefunden, daß dabei S₇O₂ entsteht, das sich in 5–10 % Ausbeute rein isolieren läßt:



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

S₈ erhalten; andererseits enthielten die Reaktionsprodukte gelegentlich Spuren von S₇O, das Raman-spektroskopisch neben S₇O₂ erkannt werden kann. S₇O₂ ist auch aus S₈O, S₇ sowie S₇O erhältlich, jedoch waren die Ausbeuten dabei kleiner oder höchstens gleich groß.

Die Bildung von S₇O₂ aus S₈ verläuft wahrscheinlich über folgende Stufen:



Wir nehmen an, daß das hypothetische S₈O₂ sehr viel schneller oxidiert wird als S₈O, so daß es nicht isolierbar ist, und daß S₈O₃ sofort in S₇O und SO₂ zerfällt, da es zwei SO-Gruppen enthalten muß, die durch höchstens ein Schwefelatom getrennt sein können. Ein Zerfall von S₈O₂ in SO₂ und S₇ kann ausgeschlossen werden, da S₇ niemals als Zwischenprodukt beobachtet wurde.

S₇O₂ bildet dunkelorange Kristalle, die intensiver farbig und viel zersetzlicher sind als S₇O. Bei 60–62°C tritt spontane Zersetzung unter stürmischer SO₂-Entwicklung und Bildung von polymerem Schwefel ein. Bei 25°C beginnt die Zersetzung bereits nach wenigen Minuten und ist im Dunkeln nach 2 h vollständig. Erhitzen im Vakuum (50–60°C) führt zu dem für Polyschwefeloxide charakteristischen Zersetzungsprodukt S₂O, das auch im Massenspektrum^[4] neben SO⁺ und S_n⁺ (n = 1–8) beobachtet wird. Die Zusammensetzung von S₇O₂ wurde durch Elementaranalyse und osmometrische Bestimmung der relativen Molekülmasse in CS₂ bestimmt.

Die Löslichkeit von S₇O₂ (ca. 1 g/l CS₂ bei 0°C) ist wesentlich geringer als die von S₇O; die Lösung zersetzt sich innerhalb 1 h zu S₆, S₇, S₈ und SO₂. Die frisch bereitete Lösung zeigt im IR-Spektrum zwei starke Absorptionen bei 1138 und 1127 cm⁻¹, die den beiden SO-Valenzschwingungen zugeordnet werden können.

Im Raman-Spektrum^[4] sind die typischen Linien des S₇-Ringes im Bereich 150–280 cm⁻¹ zu erkennen, ebenso die für Gruppen —S—SO—S— charakteristischen SO-Valenz- und SSO-Deformationsschwingungen (Tabelle 1). Die Zuordnung basiert auf dem Vergleich mit den Spektren von S₇^[5] und S₇O^[6]. Zwischen den Wellenzahlen der SS-Valenzschwingungen von Schwefelringen und den Kernabständen der entsprechenden Bindungen besteht ein eindeutiger Zusammenhang^[7], anhand dessen aus den Werten in Tabelle 1 SS-Kernabstände für S₇O₂ abgeleitet werden können. Daraus ergibt sich unter Verwendung der bei S₈O^[8a] und S₇O^[8b] gewonnenen Einsichten folgender Strukturvorschlag (Abstände in pm):

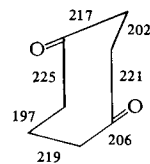


Tabelle 1. Normalschwingungen von festem S₇O₂ (cm⁻¹; Raman-Intensitäten in Klammern).

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

[*] 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

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

Arbeitsvorschrift

Zu 2.8 g S₈, gelöst in 800 ml reinem CH₂Cl₂, gibt man bei -20°C tropfenweise 139 ml CF₃CO₂H-Lösung^[2] (0.39 mmol CF₃CO₂H/ml; Molverhältnis S₈:CF₃CO₂H = 1:5). Nach 2 h Rühren wird 48 h auf -78°C gekühlt, das auskristallisierte farblose CF₃CO₂H 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 CS₂ bei 0°C gelöst, filtriert und auf -78°C gekühlt, wobei 100–300 mg S₇O₂ (4–11%) auskristallisieren.

Eingegangen am 1. Juni 1978 [Z 18]

- [1] 57. Mitteilung über Schwefel-Verbindungen. – 56. Mitteilung: R. Steudel, H.-J. Mäusle, 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, Proben-temperatur -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 S₇, S₈, S₁₂, S₇O, S₈O, BaS₃, Na₂S₄ und (NH₄)₂S₅ ergibt sich für kumulierte SS-Bindungen die Beziehung $\log d = 2.881 - 0.213 \cdot \log v$ (d in pm, v in cm⁻¹; 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^[*]

Bei mehreren chiralen Biphenylverbindungen^[1,2] und Aminosäurederivaten^[3] ließen sich durch Chromatographie an Kartoffelstärke mit wäßrigen Fließmitteln die Enantiomere in der Spitzen- 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'-Dinitrodiphenylsäure (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)^[1c]. Bei den homologen Tetrameren (4)^[1c] werden die drei möglichen diastereomeren Racemate (4a)–(4c) glatt getrennt (Abb. 3)^[4]. 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-

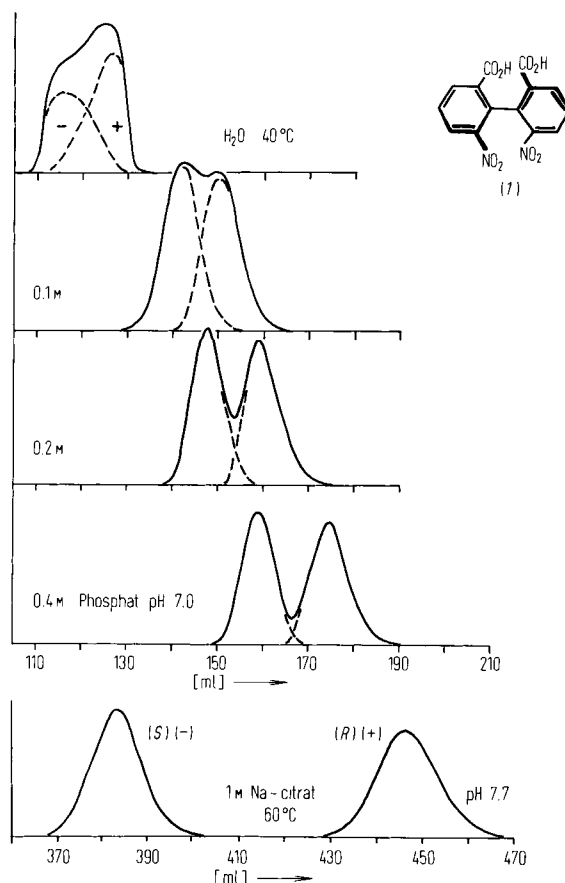


Abb. 1. Elutionsdiagramm für je 2 mg (+) und (-)-6,6'-Dinitrodiphenylsäure (1) an 1.6 cm × 135 cm-Säule.

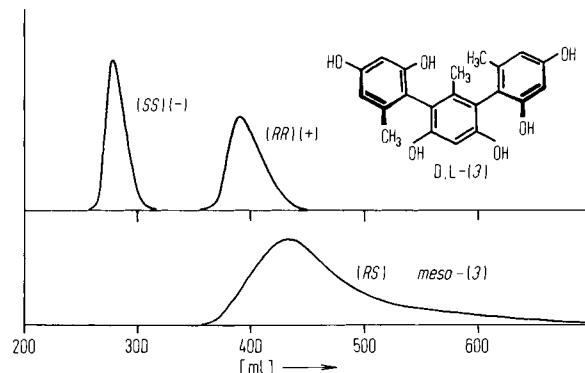
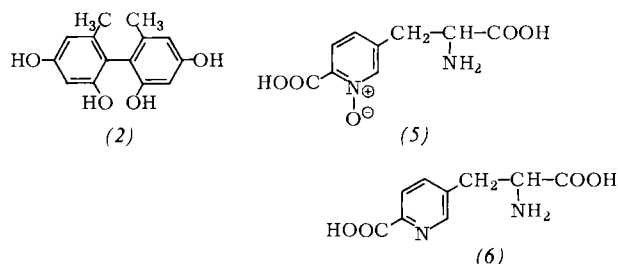


Abb. 2. Elutionsdiagramm für je 50 mg *rac*- und *meso*-Trimer (3) an 2 cm × 130 cm-Säule; 0.2 M Phosphatpuffer, pH = 7. Drehwerte und Ausbeuten der reinen Enantiomere siehe [1c].

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^[1b], bei 59°C das (S)-(-)-Enantiomer^[5].



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

Die für eine biogeneseähnliche Synthese des Muscaflavins^[6] benötigten Vorstufen, die *rac*. Carboxypyridyl-alaninderivate