

Alexander Schönberg, Klaus Praefcke und Renata von Ardenne

Organische Schwefelverbindungen, LVIII<sup>1)</sup>

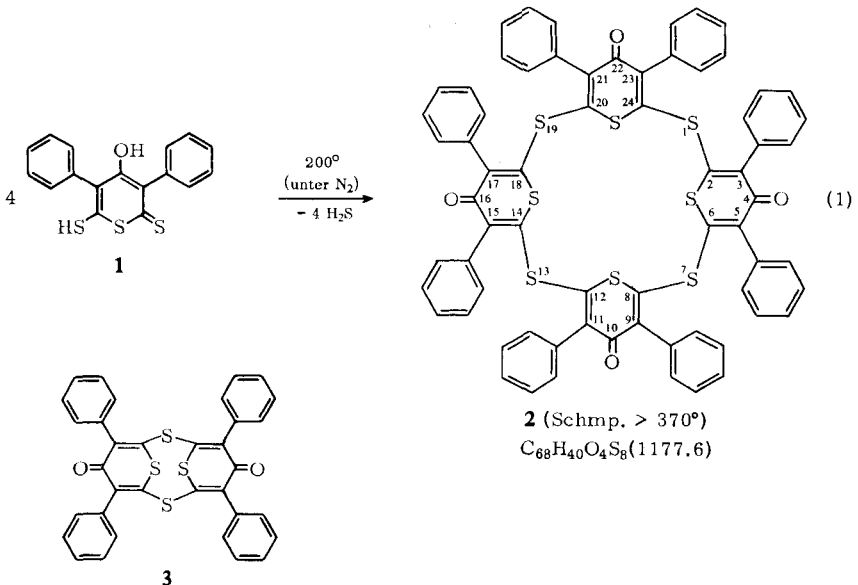
## Massenspektrometrische Untersuchungen zweier makrocyclischer Ringsysteme mit C<sub>8</sub>S<sub>8</sub>- und C<sub>8</sub>S<sub>12</sub>-Ringen

Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Berlin  
(Eingegangen am 3. Januar 1969)

Die Formulierungen zweier makrocyclischer Ringsysteme **2** und **5**, die schon in früheren Veröffentlichungen wahrscheinlich gemacht wurden, werden durch massenspektrometrische Analysen gestützt.

### 1) 2.6:8.12:14.18:20.24-Tetraepithio-4.10.16.22-tetraoxo-3.5.9.11.15.17.21.23-octaphenyl-1.7.13.19-tetrathia-cyclotetracosaoctaen-(2.5.8.11.14.17.20.23) (**2**)

In einer früheren Mitteilung<sup>2)</sup> wurde berichtet, daß das rote Dithio- $\alpha$ -pyron **1** bei 200° unter Stickstoff in ein gelbliches, kristallines Produkt übergeht, für das die Konstitutionen **2** und **3** erwogen wurden. Eine Entscheidung wurde nicht getroffen (Schema 1).



Später wurde jedoch gezeigt<sup>3)</sup>, daß **1** nach Schema (1) unter Bildung von **2** reagiert, einer Verbindung, die einen seltenen, 16gliedrigen, nicht ebenen Ring enthält. Beweis

<sup>1)</sup> LVII. Mittel.: A. Schönberg und E. Singer, Chem. Ber. 101, 3445 (1968).

<sup>2)</sup> A. Schönberg und W. Asker, J. chem. Soc. [London] 1946, 604.

<sup>3)</sup> A. Schönberg und R. v. Ardenne, Chem. Ber. 99, 3316 (1966).

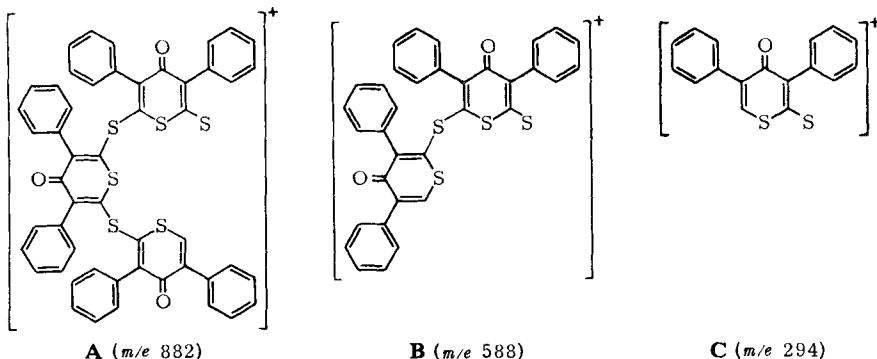
für die Molekülgröße von **2** war der mittlere Molekulargewichtswert (gef. 1179, ber. 1177.6), ermittelt aus vier stark von einander abweichenden kryoskopischen Bestimmungen in Bromoform.

Die massenspektrometrische Bestimmung des Molekulargewichtes von **2** (Summenformel  $C_{68}H_{40}O_4S_8$ ) war vor drei Jahren nicht möglich, da die seinerzeit verwandte Apparatur<sup>4)</sup> Signale bei  $m/e > 750$  nicht registrierte. In der Zwischenzeit haben wir jedoch zwei Massenspektren<sup>5)</sup> erhalten, die den Molekülpeak aufweisen.

In Ergänzung zur Diskussion der uns seinerzeit aus oben genanntem Grund nur teilweise bekannten massenspektrometrischen Fragmentierung berichten wir jetzt folgendes:

Beide Massenspektren von **2** zeigen den Molekülpeak ( $m/e$  1176). Doppelt geladene Molekül-Ionen treten nicht auf.

Die Fragmente der Massenzahlen 882 ( $C_{51}H_{30}O_3S_6$ , 3/4 von **2** oder  $M - 294$ ), 588 ( $C_{34}H_{20}O_2S_4$ , Molekülhälfte) und 294 ( $C_{17}H_{10}OS_2$ , Molekülviertel) entsprechen den Strukturen **A**, **B** und **C** oder Isomeren.



Neben diesen drei Spitzen der Bezeichnungen **A**, **B** und **C** zeigen die Massenspektren u. a. die nachstehend aufgeführten interpretierbaren Bruchstücke:

$m/e$	Fragmente	$m/e$	Fragmente
914	<b>A</b> + <b>S</b>	326	<b>C</b> + <b>S</b>
913	<b>A</b> + <b>S</b> -1	325	<b>C</b> + <b>S</b> -1
912	<b>A</b> + <b>S</b> -2	324	<b>C</b> + <b>S</b> -2
620	<b>B</b> + <b>S</b>		
619	<b>B</b> + <b>S</b> -1		
618	<b>B</b> + <b>S</b> -2		

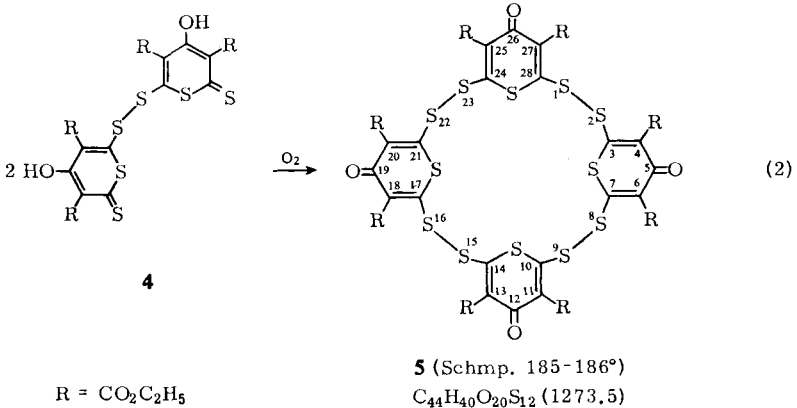
4) Atlas CH4 mit Vakuumschleuse und Festkörperionenquelle TO4.

5) Erstes Massenspektrum: Atlas CH4 mit Vakuumschleuse und Festkörperionenquelle TO4, Tiegeltemperatur ca. 220°, Elektronenenergie 80 eV. Wir danken der Firma Varian MAT, GmbH, Bremen, für die Aufnahme dieses Spektrums.

Das zweite Massenspektrum von **2** wurde mit dem MS 9 der Firma AEI bei 310° Ionenquellentemperatur und 70 eV Elektronenenergie aufgenommen. Für diese Messung danken wir den Herren Dr. D. Schumann und Dipl.-Ing. H. Bethke, Organisch-Chemisches Institut der Techn. Univ. Berlin.

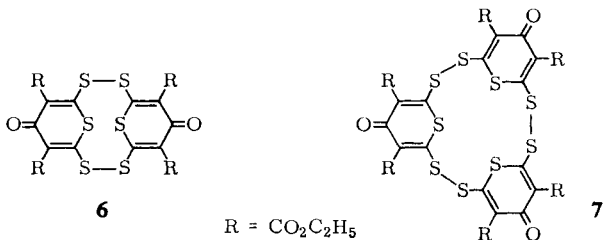
**2) 3.7:10.14:17.21:24.28-Tetraepithio-5.12.19.26-tetraoxo-4.6.11.13.18.20.25.27-octakis-äthoxycarbonyl-1.2.8.9.15.16.22.23-octathia-cyclooctacosa-octaen-(3.6.10.13.17.20.24.27) (5)**

Nach Schema (2) entsteht aus dem roten Disulfid **4** bei der Salpetersäureoxydation in Eisessig ein einheitliches, farbloses Produkt der Konstitution **5**<sup>6)</sup>, das einen 20-gliedrigen, nicht ebenen Ring enthält.



**5** wird durch IR-<sup>6)</sup> und NMR-Spektren<sup>7)</sup> gestützt. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Bromoform lieferten Werte zwischen 1100 und 1200 bzw. in Benzol Werte um 1500.

Im Gegensatz zum Massenspektrum von **2** konnten in dem von **5** bei Verwendung des Massenspektrometers MS 9 der Firma AEI<sup>8)</sup> keine Molekül-Ionen gefunden werden.



Da aber Signale bis ca.  $m/e$  1160 auftreten, sind die Formeln **6** bzw. **7** für das farblose Oxydationsprodukt nach Schema (2) auszuschließen, denn von diesen Verbindungen wären nur Molekül-Ionen mit Spitzen bei  $m/e$  636 bzw. 954 zu erwarten.

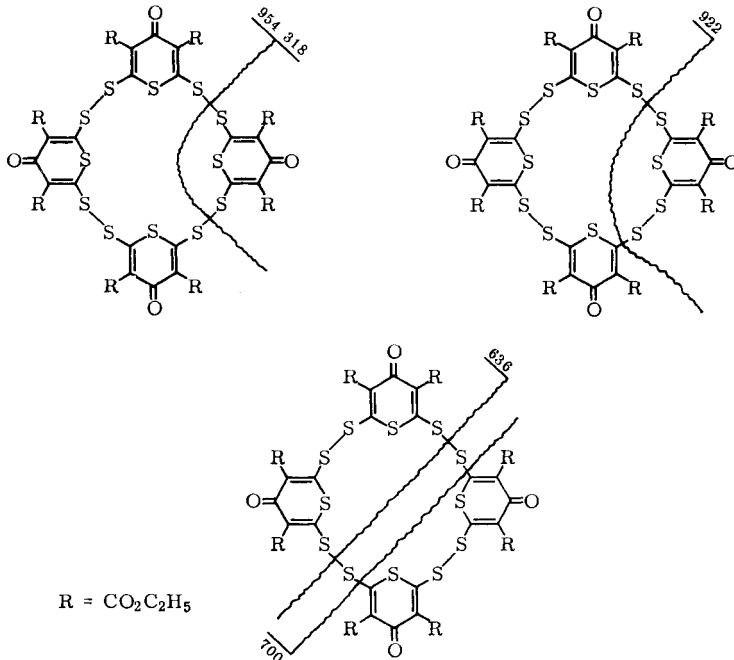
<sup>6)</sup> A. Schönberg und R. v. Ardenne, Chem. Ber. **99**, 3327 (1966).

<sup>7)</sup> NMR-Spektrum: anstatt<sup>6)</sup> Triplet  $\delta = 1.37$  (6), Quartett  $\delta = 4.40$  ppm (4) muß es heißen: Triplet  $\delta = 1.37$ , Quartett  $\delta = 4.40$  ppm. Das Protonenverhältnis beträgt 3 : 2.

<sup>8)</sup> Für diese Messung, die bei 260° Ionenquellentemperatur und 70 eV Elektronenenergie vorgenommen wurde, danken wir den Herren Dr. D. Schumann und Dipl.-Ing. G. Bethke im Organisch-Chemischen Institut der Techn. Univ. Berlin.

Aus dem sehr linienreichen Spektrum möchten wir Spitzen bei  $m/e$  954 (3/4 M), 922 (3/4 M - S), 700 (1/2 M + 2 S), 636 (1/2 M) und 318 (1/4 M) hervorheben.

Die Entstehung dieser Ionen stellen wir uns z. B. durch die mit Schlangenlinien andeuteten Fragmentierungen von **5** wie folgt vor:



Die genannten Bruchstücke kleinerer Masse als 954 können neben den skizzierten Spaltungen des Moleküls auch durch weiteren Zerfall geeigneter Fragmente gebildet werden.

Durch diese massenspektrometrische Untersuchung des nach Schema (2) aus **4** erhaltenen farblosen und aufgrund des scharfen Schmelzpunktes sowie NMR-Spektrums<sup>7)</sup> als einheitlich erwiesenen Reaktionsproduktes wird erneut unterstrichen, daß diesem nicht die ursprünglich angenommene Konstitution **7**<sup>9)</sup>, sondern die von *A. Schönberg* und *R. v. Ardenne*<sup>6)</sup> vorgeschlagene Konstitution **5** zukommt.

<sup>9)</sup> *H. Apitzsch* und *C. Kelber*, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 2940 (1909).