

SCHWEFEL-HETEROCYCLLEN UND VORSTUFEN

32. MITT. DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHISCH-SPEKTROSKOPISCHE
UNTERSUCHUNGEN AN SCHWEFEL-HETEROCYCLLEN*

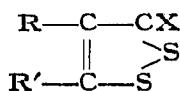
R. MAYER, P. ROSMUS** UND J. FABIAN

*Institut für Organische Chemie der Technischen Universität,
Dresden (Deutsche Demokratische Republik)*

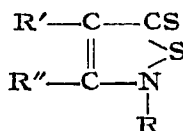
(Eingegangen den 1. November 1963)

EINLEITUNG

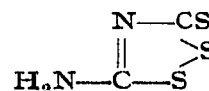
Während schon vereinzelt¹ mit Erfolg die Dünnschichtchromatographie zur Untersuchung und Identifizierung schwefelorganischer Verbindungen herangezogen wurde, ist über eine diesbezügliche Bearbeitung der Schwefelheterocyclen vom Typ der Trithione (I) [1,2-Dithiolthione-(3)], der Dithione (II) [1,2-Dithiol-one-(3)], deren Anile (III), sowie über 1,2-Thiazolinthione-(5) (IV) und Xanthanwasserstoff (V) bisher nicht berichtet worden. Lediglich die Säulenchromatographie fand schon frühzeitig Anwendung². Gelegentlich wurde auch die Papierchromatographie herangezogen, so beispielsweise für die Trennung und den Nachweis in der Natur vorkommender Trithione³.



I: X=S
II: X=O
III: X=N—C₆H₅



IV



V

Wie wir im folgenden zeigen, erwies sich die Dünnschichtchromatographie in Verbindung mit der Elektronenspektroskopie bei einfachster Handhabung und geringem Zeitaufwand als nützliches und sehr leistungsfähiges Hilfsmittel zur Isolierung und Identifizierung obiger Schwefelheterocyclen, wie auch zur Trennung und Produktanalyse komplizierter Gemische. Die Kombination mit der Elektronenspektroskopie ist insofern bei den genannten Heterocyclen günstig, als diese, wie schon in einer grundlegenden Arbeit für den Typ I festgestellt worden war⁴, zwischen 200 und 500 m μ charakteristisch absorbieren. Zudem können die erforderlichen Substanzmengen mit einfachsten Mitteln direkt aus den Dünnschichtchromatogrammen gewonnen werden.

Die Kenntnis des R_F -Wertes und des Elektronenabsorptionsspektrums genügt in allen bisher untersuchten Fällen zur eindeutigen Identifizierung bekannter Systeme.

* 31. Mitteilung, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 654.

** Teilweise Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, 1963.

EXPERIMENTELLES

Substanzen

Für die Untersuchungen standen Schwefelheterocyclen aus unserem Arbeitskreis zur Verfügung, deren Synthese bereits hinreichend von anderen Autoren oder von uns (vgl. dazu Zit. 5–9) beschrieben wurde. Die Spektroskopie konnte zu Vergleichszwecken analysenreine und dünnschichtchromatographisch als einheitlich gesicherte oder dünnschichtchromatographisch von Verunreinigungen befreite Verbindungen einsetzen.

Dünnschichtchromatographie

Unter Berücksichtigung allgemeiner Erfahrungen¹⁰ wurden Glasplatten der Abmessung 20 cm × 20 cm mit Kieselgel G nach STAHL (Fa. E. Merck) in einer Schichtdicke von 250 μ präpariert, 15 Min. an der Luft getrocknet und dann etwa 30 Min. bei 120–130° aktiviert. Da sich die Verbindungen I, II und III in Benzol, I und II mit polaren Substituenten speziell in Aceton und IV in Methylenchlorid oder Chloroform hinreichend lösen, trägt man sie vorteilhaft in diesen Solventien in einer Zeitspanne von 10 Min. auf (Luftfeuchtigkeit: 60–65 %). Für V konnten wir kein geeignetes Lösungsmittel finden. Entwickelt wurde grundsätzlich unter Kammersättigung bei einer Laufstrecke von 10 cm und einer Laufzeit von 20–30 Min.

Für die Trennung relativ unpolarer Trithione (I) eigneten sich Petroläther-Benzol (1:1) (Fließmittel A) oder CS₂ (Fließmittel B). Andere Gemische ergaben wesentlich schlechtere Trenneffekte (vgl. Fig. 1, aus der die Abhängigkeit des R_F -

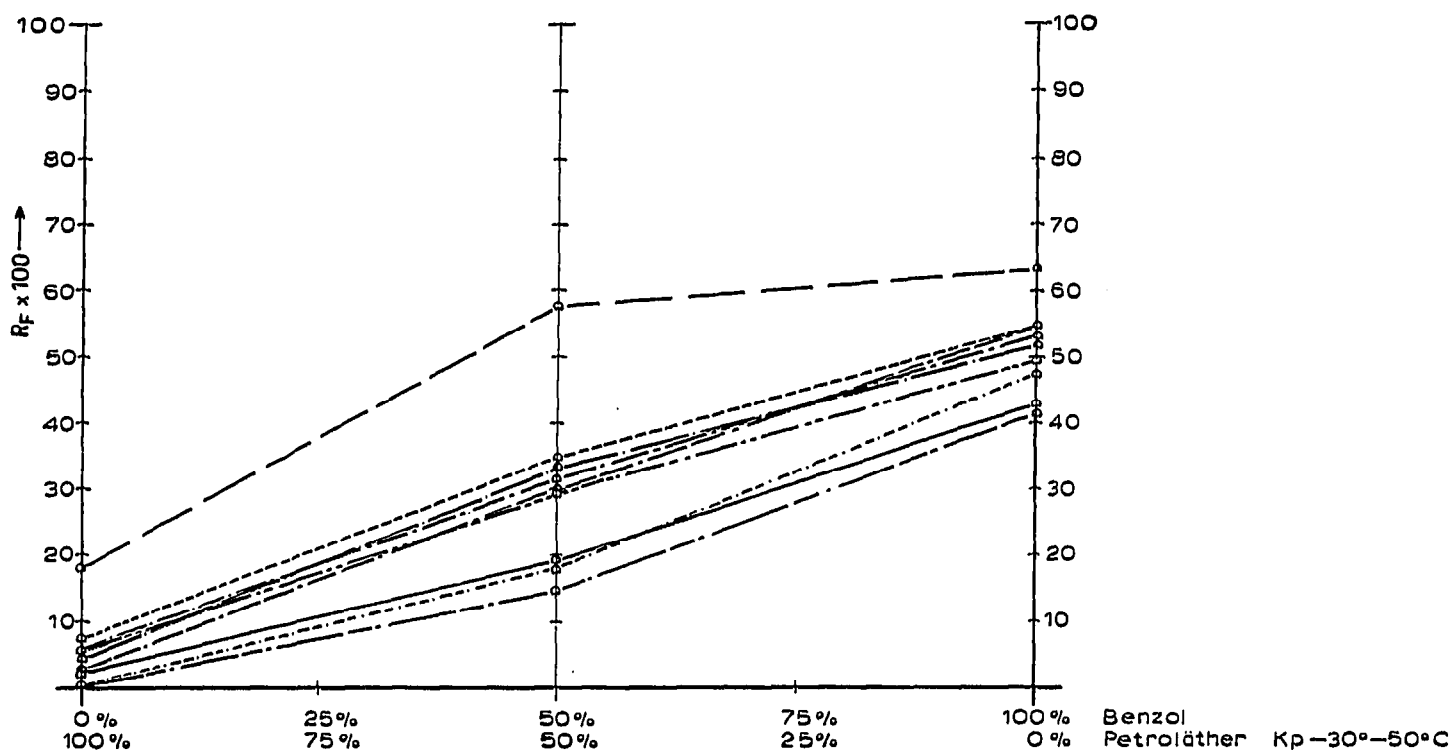


Fig. 1. Abhängigkeit der R_F -Werte von der Zusammensetzung des Fließmittels A bei Benzotrithion (—), 4-Äthyltrithion (---), Tetramethyltrithion (—·—), 5-Phenyltrithion (—·—·), 4-p-Tolyltrithion (—·—·—), 4-Methyltrithion (—·—·—), Trithion (—), Safroltrithion (—·—·) und 5-p-Methoxyphenyltrithion (—·—·).

Wertes von der Zusammensetzung des Lösungsmittelsystems Petroläther–Benzol her- vorgeht). Zur Trennung der Trithione (I) mit polaren Gruppierungen und der Isothiazolinthione (IV) benutzten wir Benzol–Essigester (3:1) (Fließmittel C). Aceton fand bei mit OH- und COOH-Gruppen substituierten Heterocyclen Anwendung.

Die Einzelkomponenten sind in der Regel farbig und so auf der Platte direkt zu erkennen. Analytische Bedeutung hat aber die Beobachtung, dass Tetracyanoäthylen mit I, II und IV charakteristische Farbreaktionen gibt, die vermutlich auf charge- transfer-Komplexen beruhen (Tabelle I).

TABELLE I
FARBREAKTIONEN MIT TETRACYANOÄTHYLEN

Verbindung	Farbe		
	in Methyl- chlorid	auf Kieselgel sofort nach dem Besprühen	auf Kieselgel nach 1 min.
Trithione (I)	rotbraun	rot	braungelb
Dithione (II)	orange	orange	grüngelb
Isothiazolinthione (IV)	intensiv blau	intensiv blau	grüngelb

Im Gegensatz zu I und II bildet IV zudem Farbkomplexe mit Chinon (orange), Chloranil (rot) und Trinitrobenzol (orange).

Diese Farbeffekte sind so auffallend unterschiedlich, dass sie bereits eindeutige Hinweise über den Verbindungstyp geben. Für die synthetisch-präparative Praxis ist dies eine wesentliche Erleichterung.

Stehen nur Quecksilbersalzaddukte der obigen Heterocyclen zur Verfügung, trägt man diese in acetonischer Lösung auf, behandelt den Startfleck mit Schwefelwasserstoffgas und entwickelt die dann in Freiheit gesetzten Heterocyclen wie oben beschrieben.

Elektronenspektroskopie

Zur elektronenabsorptions-spektroskopischen Untersuchung wurden die Einzelkomponenten mitsamt der jeweiligen Kieselgelzone abgetrennt, dann mit spektroskopisch reinem Cyclohexan oder 96%igem Äthanol extrahiert und das Lösungsmittel durch Zentrifugieren vom Kieselgel befreit. Die Messungen erfolgten mit dem Gitterspektrographen CF 4 der Fa. Optica Milano in 10^{-3} – 10^{-4} molarer Lösung. Es wurden nur intensive Banden mit $\log \epsilon > 3$ angegeben, wobei die Fehler der aufgeführten Wellenlängen und molaren Extinktionskoeffizienten kleiner als 1 m μ bzw. 0.05 log ϵ Einheiten sind.

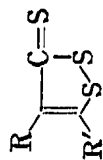
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

R_F -Werte

Die ermittelten R_F -Werte sind in den Tabellen II und III zusammengestellt. Obwohl nicht in allen Fällen ausgeprägte Unterschiede vorhanden sind, ist doch in Verbindung mit der Spektroskopie eine eindeutige Charakterisierung möglich. 4-Alkyl-substituierte Trithione erfüllen annähernd die MARTINSche Beziehung, nicht dagegen 4,5-Polymethylentrithione.

(Fortsetzung des Textes)

TABELLE II

R_F-WERTE UND SPEKTRALE DATEN VON TRITHIONEN UND DEREN ANILE

R	R'	R _F × 100			Lösungsmittel*	Charakteristische Absorptionen	
		Fließmittel				λ _{max} (mμ) (log ε)	
		A	B	C			
—H	—H	19	14	63	CH	229 (3.88), 251 (3.92), 336 (3.80), 415 (3.83) ^a	
—H	—CH ₃	—	—	—	Ä	225 (3.90), 244 (3.73), 321 (3.61), 410 (3.99)	
—CH ₃	—H	29	23	67	I	223 (4.0), 248 (3.9), 326 (3.8), 413 (3.9) ¹²	
—C ₂ H ₅	—H	35	33	> 70	CH	223 (3.92), 249 (3.86), 329 (3.79), 415 (3.89)	
—CH ₃	—CH ₃	27	21	> 70	Ä	221 (4.03), 241 sh** (3.75), 270 (3.51), 317 (3.57), 410 (3.95)	
—tert.-C ₄ H ₉	—CH ₃	—	—	—	CH	226 (4.03), 249 (4.00), 271 sh (3.75), 328 (3.92), 415 (3.98)	
—neo-C ₅ H ₁₁	—H	—	—	—	Ä	224 (4.08), 241 sh (3.90), 271 (3.80), 315 (3.81), 410 (4.00)	
—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂	—CH ₃	26	19	69	CH	226 (3.99), 249 (3.96), 270 (3.83), 321 (3.89), 414 (3.96)	
—S—CH ₂ —CH ₂	—CH ₃	32	—	—	Ä	224 (3.99), 240 sh (3.77), 276 (3.78), 310 (3.67), 409 (3.97)	
—CH ₂ —S—CH ₂	—H	16	—	—	I	227 (4.1), 250 (4.1), 269 (3.9), 311 (3.7), 415 (4.1) ¹²	
—S—CH=CH	—H	57	—	—	I	229 (4.0), 250 (3.9), 326 (3.8), 423 (3.9) ¹²	
—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂	—CH ₃	26	19	69	CH	221 (3.92), 250 (3.90), 278 (3.74), 340 (3.90), 413 (3.87)	
—S—CH ₂ —CH ₂	—CH ₃	32	—	—	Ä	221 (3.96), 241 (3.74), 283 (3.74), 330 (3.73), 410 (4.01)	
—CH ₂ —S—CH ₂	—H	16	—	—	CH	412	
—S—CH=CH	—H	57	—	—	CH	434 sh, 450	
—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂	—CH ₃	33	24	> 70	CH	229 (3.93), 249 (3.88), 275 (3.76), 327 (3.83), 411 (3.93)	
—CH=CH—CH=CH	—H	58	53	> 70	Ä	225 (3.99), 240 sh (3.76), 279 (3.83), 314 (3.72), 408 (4.02)	
					CH	225 (4.01), 245 (4.05), 277 (4.12), 284 (4.13), 309 (3.75), 320 (3.75), 433 (3.85), 450 (3.88)	
					Ä	224 (4.03), 244 (3.89), 274 (4.01), 284 (3.99), 290 (3.97), 309 sh (3.74), 309 sh (3.74)	









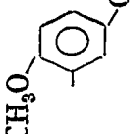

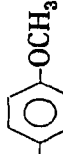
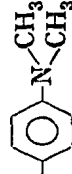

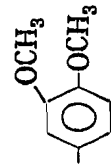
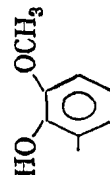
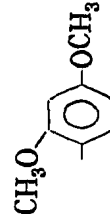
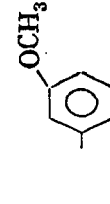
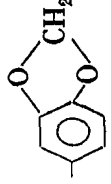



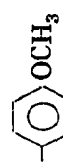


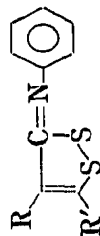
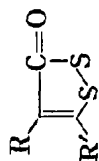
$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	35	20	> 70	CH A	230 (3.94), 249 (3.85), 268sh (3.69), 323 (3.75), 411 (3.85) 228 (4.09), 244sh (3.73), 274 (3.71), 313 (3.67), 408 (4.01)
	—	—	—	M	290 (3.77), 324 (3.70), 420 (3.99) ⁴
	—	—	—	I M	225 (4.01), 248 (3.94), 281 (3.78), 342 (3.87), 417 (3.82) ¹⁴ 225 (4.04), 240sh (3.82), 285 (3.79), 330 (3.71), 411 (3.95)
$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	32	20	> 70	CH A	230 (3.98), 250 (3.94), 276 (3.81), 320 (3.84), 418 (3.93) 229 (4.10), 243sh (3.92), 280 (3.93), 310 (3.83), 412 (4.04)
—H —COOH	0	0	0 ^b	CH A	245, 271sh, 339, 445 238 (3.97), 270sh (3.90), 313sh (3.41), 320 (3.43), 437 (3.70)
—H —CONH ₂	0	0	24	A	240 (4.06), 265sh (3.94), 321 (3.31), 440 (3.82)
—H —COOC ₂ H ₅	22	14	> 70	CH A	244 (4.15), 272 (3.88), 337 (3.42), 455 (3.75) 240 (4.03), 271 (3.88), 327 (3.32), 450 (3.78)
—CH ₃ —COOCH ₃	—	—	—	M	315 (3.35), 445 (3.88) ⁴
 —COOCH ₃	—	—	—	M	322 (3.47), 450 (3.82) ⁴
—CN —NH ₂	0	0	11	A	235 (4.04), 280sh (3.91), 310 (4.15), 367 (3.94)
—CONH ₂ —NH ₂	0	0	16	CH A	229, 264sh, 282, 309sh, 400 233 (4.07), 284sh (4.00), 313 (4.18), 363 (3.95)
—COOC ₂ H ₅ —NH ₂	0	0	37	CH A	248, 266sh, 287, 329, 393 248 (4.11), 289sh (4.17), 311 (4.26), 373 (3.88)
—COOC ₂ H ₅ —NHCOCH ₃	7	0	58	A	231 (4.06), 247sh (4.06), 292 (4.03), 342 (3.56), 394 (3.98)
—COOC ₂ H ₅ 	—	—	—	M	305 (4.03), 427 (3.90) ⁴
 —H	22	31	> 70	CH A	243 (4.09), 283 (3.57), 335 (3.71), 428 (3.71) 238 (4.12), 281 (3.66), 318 (3.63), 420 (3.89)
 —H	30	21	> 70	CH A	220sh (4.29), 247 (4.15), 282sh (3.58), 338 (3.77), 430 (3.80) 217sh (4.25), 236sh (4.19), 240 (4.16), 282 (3.62), 320 (3.64), 422 (3.88)
 —H	—	—	—	M	232 (4.27), 315 (3.71), 423 (3.94) ¹⁵
 —H	—	—	—	M	317 (3.67), 418 (3.94) ¹⁵

TABELLE II (Fortsetzung)

R	R'	R _F × 100			Lösungsmittel ^b	Charakteristische Absorptionen		
		Fluoreszenzmittel				λ _{max} (η) ^c (log ε)		
		A	B	C				
	H	—	—	—	M	315 (3.91), 418 (3.90) ¹⁵		
H		32	17	> 70	CH Ä	230 (4.00), 252 (4.09), 284sh (4.14), 309 (4.25), 437 (3.90) 229 (4.11), 248sh (4.01), 272 (4.03), 316 (4.28), 433 (4.02)		
H		15	5	68	CH Ä	236, 256sh, 278sh, 338, 440 233 (4.08), 267sh (3.89), 349 (4.27), 430 (4.00)		
H		—	—	—	M	320 (3.66), 455 (4.56) ⁴		
H		37	22	> 70	CH Ä	232 (4.21), 254 (4.13), 288sh (4.22), 315 (4.34), 439 (3.97) 230 (4.15), 279 (4.03), 321 (4.28), 436 (3.98)		
H		—	—	—	M	230 (4.10), 256 (4.11), 356 (4.22), 432 (4.12) ¹⁵		
H		—	—	—	M	335 (3.94), 473 (4.34) ¹⁵		
H		—	—	—	M	230 (3.89), 258 (3.90), 365 (4.17), 435 (4.06) ¹⁵		
H		—	—	—	M	270 (4.08), 314 (4.08), 440 (4.10) ¹⁵		
H		18	8	> 70	CH	250, 348, 280sh, 437		

Substituent	31	14	> 70	CH Ä	234sh (4.36), 260 (4.23), 322 (4.10), 437 (3.99) 244sh (4.44), 257sh (4.11), 310 (4.09), 430 (3.95)
	—	—	—	CH Ä	226 (3.35), 310 (3.60) 230 (3.33), 310 (3.67)
	—	—	—	CH Ä	246 (3.66), 343 (3.60)
—H	—	—	—	CH Ä	247 (3.80), 348 (3.61)
—COOH	0	0	0 ^c	CH Ä	250 (3.71), 358 (3.53) 250 (3.68), 354 (3.56)
—CONH ₂	0	0	20	CH Ä	277 (4.04), 328sh (3.36) 286 (4.09), 336sh (3.56)
—COOC ₂ H ₅	26	22	66	CH Ä	225 (3.85), 310 (4.25) ¹⁵
	33	27	> 70	CH Ä	238 (4.19), 254sh (3.75), 266 (3.74), 350 (3.56) 239 (4.18), 254sh (3.79), 354 (3.55)
	—	—	—	M	
	37	35	> 70	CH Ä	
	30	20	> 70	CH Ä	237 (4.20), 365 (3.61) 239 (4.16), 362 (3.59)
—H	33	27	> 70	CH Ä	236 (4.41), 365 (3.84) 240 (4.36), 362 (3.80)



^a Vgl. Zit. 16. λ_{max} in CH: 230 (2.87), 254 (3.92), 336 (3.81), 415 (3.83).

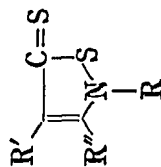
^b *R_F* = Fluorin; in Aceton als Fließmittel: 18.

^c *R_F* = Fluorin; in Aceton als Fließmittel: 26.

* CH = Cyclohexan; Ä = Äthanol; M = Methanol; I = Isooctan.

** sh = Schulter.

TABELLE III
R_F-WERTE UND SPEKTRALE DATEN VON 1,2-THIAZOLIN-5-THIONEN-(5)



R	R'	R''	<i>R_F</i> × 100			Lösungsmittel*	Charakteristische Absorptionen	
			Fließmittel				λ_{max} (m μ) (log ϵ)	
			A	B	C			
$\text{—CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	—CH_3	—CH_3	—	—	—	CH	255 (3.78), 303 (3.14), 388 (4.26)	
$\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\begin{array}{l} \\ \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2 \\ \end{array}$	—CH_2	0	0	4	Ä	258 (3.75), 366 (4.25)	
$\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$	$\begin{array}{l} \\ \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2 \\ \end{array}$	—CH_2	<5	<5	21	CH	256, 305 sh [*] , 385	
$\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{OCO} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	$\begin{array}{l} \\ \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2 \\ \end{array}$	—CH_2	<5	<5	30	Ä	261 (3.81), 368 (4.23)	
$\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\begin{array}{l} \\ \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2 \\ \end{array}$	—CH_2	<5	<5	30	CH	228, 257, 274 sh, 282, 384	
			<5	<5	31	Ä	229 (4.20), 261 (3.88), 280 sh (3.26), 367 (4.25)	
$\text{—CH}_2 \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{l} \\ \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2 \\ \end{array}$	—CH_2	<5	<5	30	CH	255 (3.80), 304 sh (3.10), 385 (4.29)	
			<5	<5	30	Ä	260 (3.83), 370 (4.28)	
$\text{—CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\begin{array}{l} \\ \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2 \\ \end{array}$	—CH_2	<5	<5	33	CH	256 (3.80), 303 (3.15), 385 (4.25)	
			<5	<5	33	Ä	260 (3.74), 367 (4.23)	
			<5	<5	33	CH	353 (3.78), 306 sh (3.10), 383 (4.25)	

	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2$	> 5	< 5	50	CH Ä	254 (3.79), 386 (4.20) 261 (3.82), 369 (4.27)
	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2$	< 5	< 5	44	CH Ä	253, 388 261 (3.81), 368 (4.25)
	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2$	< 5	< 5	54	CH Ä	254 (3.83), 310 (3.08), 387 (4.24) 260 (3.78), 369 (4.31)
	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2$	< 5	< 5	56	CH Ä	255 (3.86), 386 (4.26) 260 (3.79), 370 (4.28)
	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2$	< 5	< 5	54	CH Ä	228sh (4.24), 254 (3.86), 386 (4.26) 221sh (4.23), 260 (3.83), 370 (4.26)
	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2$	< 5	< 5	42	CH Ä	254, 305, 386 260 (3.70), 370 (4.25)
	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2$	< 5	< 5	52	CH Ä	258 (4.00), 290sh (3.64), 393(4.31) 262 (3.95), 377 (4.27)
	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2$	< 5	< 5	44	CH Ä	250 (3.80), 303 (3.03), 390 (4.22) 260 (3.83), 366 (4.24)

*CH = Cyclohexan; Ä = Äthanol

**sh = Schulter.

Übereinstimmend mit der allgemeinen Erfahrung erniedrigen polare Gruppierungen in I und II, wie NH_2 , CONH_2 , COOH und OH , stark die R_F -Werte.

5-Phenyltrithione mit *para*-ständigen Substituenten am Benzolkern und Trithione mit Elektronenacceptoren zeigen eine Änderung der R_F -Werte in der BROCKMANN-schen Reihe: $\text{Br} > \text{H} > 3,4\text{-OCH}_2\text{O} > \text{OCH}_3$; $\text{COOC}_2\text{H}_5 > \text{CONH}_2 > \text{COOH}$.

Jod- und Quecksilberchlorid-Addukte der Trithione, wie das J_2 -Addukt von Trithion und HgCl_2 -Addukt von 4,5-Dimethyltrithion, werden bei Verwendung der Fließmittel A oder B gespalten (vgl. Zit. 4) und geben R_F -Werte, die mit denen der reinen Trithione übereinstimmen. Die R_F -Werte der Isothiazolinthione (IV) sind gegenüber denen der Trithione deutlich verschieden, so dass eine Trennung und verlässliche Charakterisierung leicht möglich ist. Phenylsubstituenten am Typ IV bewirken eine Erhöhung des R_F -Wertes.

Aufschlussreich ist in diesem Zusammenhang ein Vergleich isomerer oder isoelektronischer pseudoaromatischer Verbindungen. Es findet sich bei den verschiedensten Typen ein regelmässiger Gang, wobei ein Austausch eines Ringschwefels gegen eine C-C-Doppelbindung eine Erhöhung des R_F -Wertes bewirkt. Die erhöhte Elektronendichte und die leichtere Polarisierbarkeit des Ringschwefels gegenüber der C-C-Doppelbindung erklären diese Unterschiede.

Am besten wird dies an einigen Beispielen deutlich (Zahlenangaben: R_F -Wert $\times 100$, Fließmittel A):

Thieno[*b*]trithion (57) < Benzotrithion (58) < Dithiochromon (60);
 Benzo-1,3-dithiol-2-thion (Benzoisotrithion) (56) < Benzotrithion (58);
 Benzoisotrithion (56) < Dithiocumarin (58);
 Dithiocumarin (58) < Dithiochromon (60);
 Cyclopenta[*c*]thiopyran (Isothialen) (62) < Azulen (68);
 Thiophthalsäureanhydrid (10) < Naphthochinon-(1,4) (11).

Diese Parallelen sind sicher weitgehend verallgemeinerungsfähig. Die Kenntnis solcher Gesetzmässigkeiten gestattet eine Abschätzung der R_F -Werte unbekannter oder noch nicht vermessener Systeme und ist eine wesentliche Hilfe in der Laboratoriumspraxis.

Elektronenabsorptionsspektren

Trithione und heteroanaloge Verbindungen zeigen in der Regel eine intensive langwellige Absorption, deren analytischer Wert frühzeitig erkannt wurde^{4,11}. In der Praxis scheitert ein spektroskopischer Nachweis aber oftmals an störenden Fremdabsorptionen, die zumindest den kurzwelligeren Bereich umfassen. Nach einer dünn-schichtchromatographischen Trennung stehen aber die Spektren jeder Komponente eindeutig im gesamten Messbereich zur Verfügung. Durch Wahl verschiedener Lösungsmittel und damit Kenntnis des Lösungsmittelleffektes wird die Auswertung zudem erleichtert.

In den Tabellen II und III sind charakteristische Absorptionen in unpolaren Kohlenwasserstoffen und in den polaren, protonisierenden Alkoholen angegeben, wobei auch Literaturwerte berücksichtigt wurden.

Die Tabelle IV gibt für einige schon eingehender vermessene Trithione (I) und Isothiazolinthione (IV) charakteristische Absorptionsbereiche sowie die mittlere Verschiebung der Bandenlage beim Wechsel vom Cyclohexan zum 96 %igem Äthanol wieder. Einige weitere allgemeine Regelmässigkeiten seien kurz zusammengefasst.

TABELLE IV

CHARAKTERISTISCHE ABSORPTIONSBEREICHE UND LÖSUNGSMITTELEFFEKT EINIGER TRITHIONE (I) UND 1,2-THIAZOLINTHIONE-5 (IV)

Verbindung	Lösungsmittel	Substitutionstyp	Bandenbezeichnung	Absorptionsbereich für Maxima (m μ)	(Mittlere) Verschiebung beim Wechsel vom Cyclohexan zum Äthanol (cm $^{-1}$)
Trithion (I)	Äthanol	unsubstituiert	I	410	300 (hypsochrom)
			II	321	1400 (hypsochrom)
			III	244	1150 (hypsochrom)
			IV	225	750 (hypsochrom)
Cyclohexan, Isooctan	Alkyl-		I	413-423	300 (hypsochrom)
			II	311-329	1200 (hypsochrom)
			III	248-250	1400 (hypsochrom)
			IV	223-229	450 (hypsochrom)
Cyclohexan, Isooctan	4,5-Polymethylen-		I	411-417	350 (hypsochrom)
			II	320-342	1050 (hypsochrom)
			III	268-278*	550 (bathochrom)
			IV	248-250	1300 (hypsochrom)
			V	221-230	(nicht charakteristisch)
Äthanol, Methanol	4-Aryl-		I	418-423	450 (hypsochrom)
			II	315-320	1600 (hypsochrom) (bei Phenylsubstitution)
Äthanol, Methanol	5-Aryl-		I	420-473	200 (hypsochrom)
			II	300-365	700 (bathochrom) (bei Phenylsubstitution)
1,2-Thiazolinthion-(5) (IV)	Äthanol	4,5-Tetramethylen-2-alkyl- oder -aralkyl-	I	366-370	1300 (hypsochrom)
			II	260-261	900 (bathochrom)

* Teilweise als Inflexion.

Trithione. Die Bande I (Bandenbezeichnung siehe Tabelle IV) wird charakteristisch vom Lösungsmittel beeinflusst und ist zum Nachweis der Trithione geeignet. Sie wurde unter $400\text{ m}\mu$ lediglich bei den tabellierten 5-Aminotrithionen in polaren Lösungsmitteln beobachtet. Eine Rotverschiebung tritt auf, wenn in 5-Stellung eine Substitution mit Carbonyl- $(\text{COOC}_2\text{H}_5 > \text{CONH}_2 > \text{COOH})$ oder Arylgruppen erfolgt bzw. in 4,5-Stellung aromatische oder pseudoaromatische Ringe ankondensiert sind. Auch bei den isoelektronischen Dithiopyronen-(4) findet man einen ähnlichen Substituenteneinfluss (Lösungsmittel: Äthanol, Angaben in $\text{m}\mu$) Trithion: 410, 5-Phenyltrithion: 430, Benzotrithion: 450, Dithiopyron-(4): 381¹⁷, 2-Phenyl-dithiopyron-(4): 396¹⁷, Benzodithiopyron-(4): 415. Der Bandentyp II ist empfindlich gegen Struktureinflüsse. Alkylsubstitution führt zu einer hypsochromen, zunehmende Spannung eines ankondensierten hydrierten Ringsystems zu einer bathochromen Verschiebung dieser Bande. 5-Aryltrithione zeigen eine auffallend intensive Bande II, deren Lage noch von den Substituenten am Arylrest bestimmt wird^{4, 15}.

Heteroanaloge Trithione. Wie aus Tabelle II ersichtlich ist, tritt bei Austausch von $\text{C}=\text{S}$ gegen $\text{C}=\text{N}$ oder $\text{C}=\text{O}$ eine hypsochrome Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums ein ($\text{S} > \text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 > \text{O}$). Auch ringstickstoffhaltige Trithionanalogue geben die erste Bande bei kürzeren Wellenlängen als die Trithione (vgl. Tabelle III; Absorptionsmaxima des Xanthanwasserstoffs (V) in Äthanol: 230 (3.85), 286 (4.28), 310 sh (3.87), 355 (3.80)).

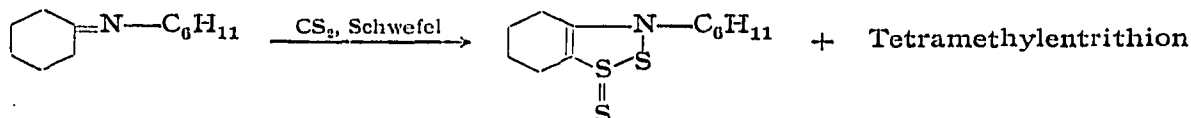
ANWENDUNGSBEISPIELE

Der Wert einer kombinierten dünnschichtchromatographisch-spektroskopischen Untersuchung sei an 3 Beispielen verdeutlicht:

(1) Bei der thermischen Schwefelung von 1-Methylcyclohexen-(1) entstehen Tetramethyltrithion und Benzotrithion⁶. Je nach den Bedingungen ist das Trithiongemisch, das auch bei den Dehydrierversuchen des Tetramethyltrithions mit Schwefel von Interesse ist⁶, unterschiedlich zusammengesetzt. Fig. 2 gibt das Spektrum eines aus nahezu gleichen Teilen beider Komponenten bestehenden Gemisches wieder, in dem die spektralen Charakteristika beider Trithione überlagert sind. Eine quantitative Trennung mit Hilfe der Säulenchromatographie versagt. Nach der Dünnschichtchromatographie sind die Einzelspektren eindeutig (Fig. 2) und auch quantitativ auszuwerten. Es sind noch 0.5 % Benzotrithion neben 99.5 % Tetramethyltrithion nachzuweisen und zu erfassen. Der Zeitaufwand für die Trennung und Charakterisierung des Gemisches beträgt etwa 2 Std. bei einer reinen Arbeitszeit von etwa 30 Min.

(2) Bei der Umsetzung des aus Cyclohexanon und Cyclohexylamin erhaltenen Ketimins mit CS_2 und Schwefel⁷, entstand ein säulenchromatographisch gereinigtes Isothiazolinthion, das aber, wie aus der dünnschichtchromatographisch-spektroskopischen Untersuchung hervorging, noch Tetramethyltrithion enthielt (Fig. 3).

Die Anwesenheit des Trithions war allein aus den Spektren des Gemisches noch nicht offensichtlich.



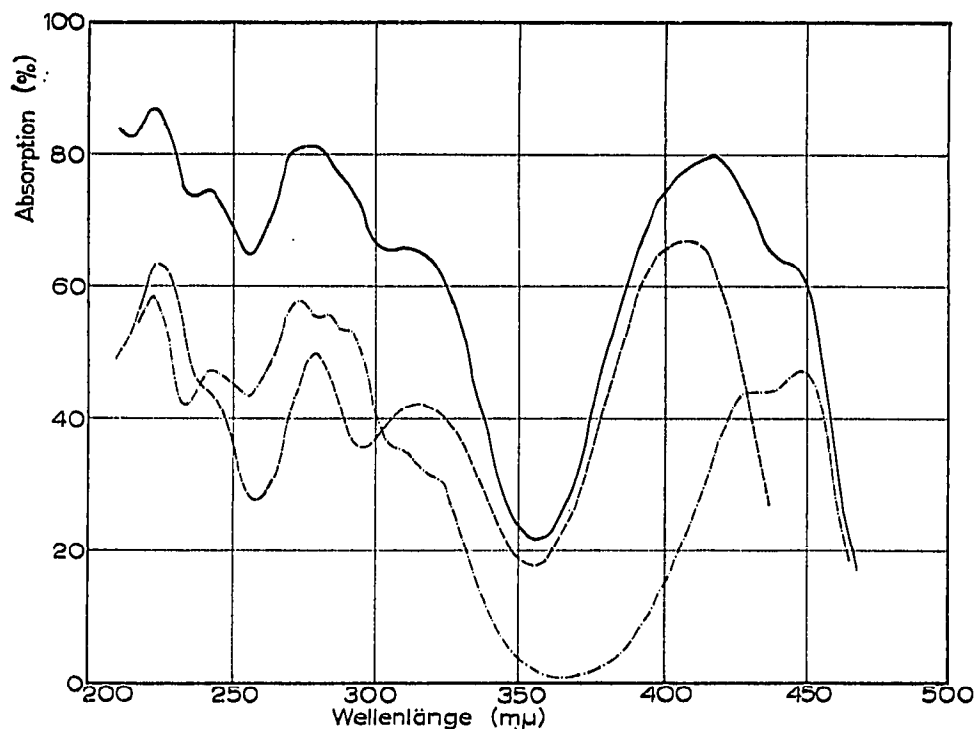


Fig. 2. Absorptionsspektren eines Gemisches von Tetramethylen- und Benzotrithion (1:1) (—) und der chromatographisch getrennten Komponenten Tetramethylen-trithion (---) und Benzotrithion (-·-·) in Äthanol.

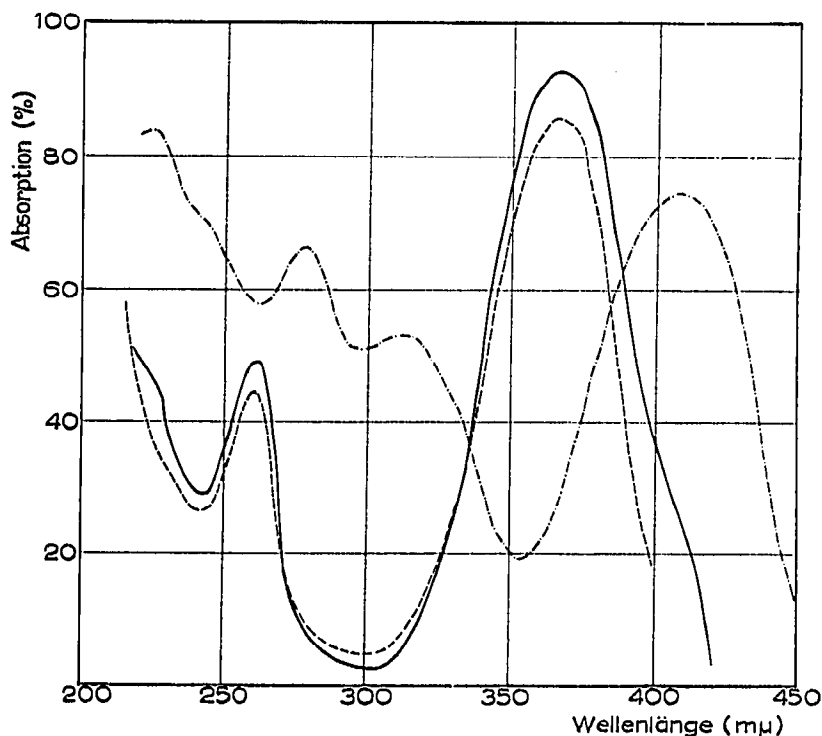


Fig. 3. Absorptionsspektren des Rohproduktes der Umsetzung von N-Cyclohexyl-cyclohexanon-imin mit Schwefelkohlenstoff und Schwefel (—) und der chromatographisch abgetrennten Fraktionen Tetramethylen-trithion (-·-·) und 2-Cyclohexyl-3,4-tetramethylenisothiazolin-5) (— · —) in Äthanol.

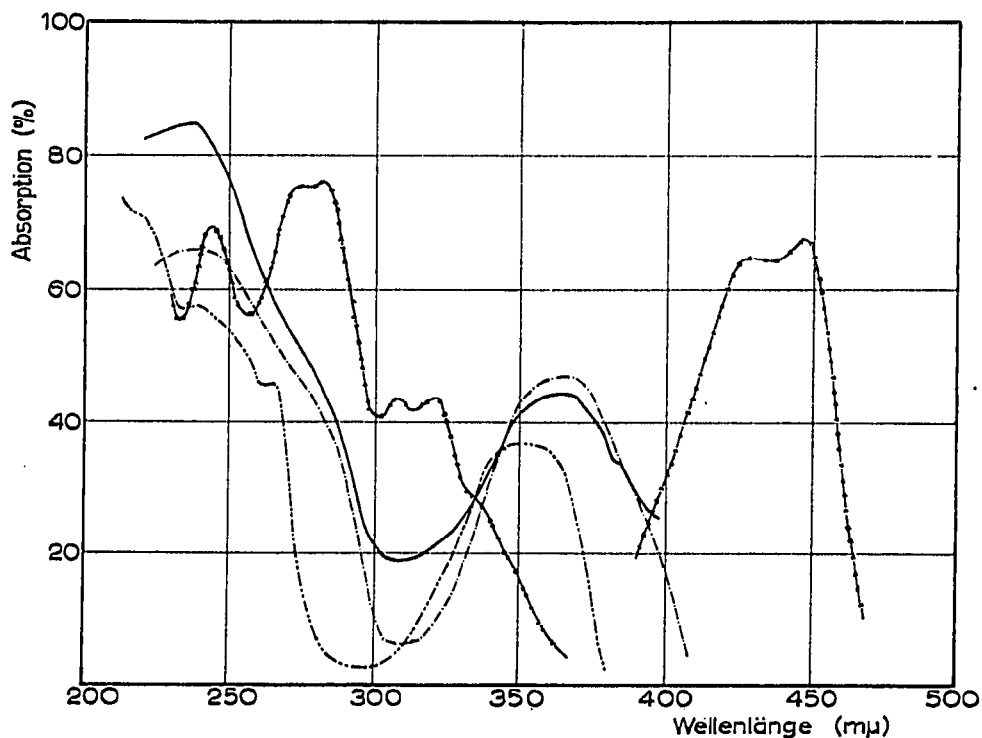
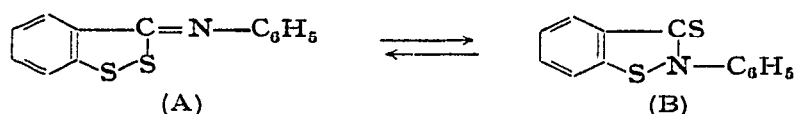


Fig. 4. Absorptionsspektren des Rohproduktes nach CLELLAND UND SALKELD¹⁸ (—), das folgende Fraktionen nach der chromatographischen Trennung ergab: Benzodithionanil (---) Benzodithion (-·-·-), und Benzotrithion (-×-×-).

In Fließmittel B ist sowohl in diesem als auch in vorstehendem Beispiel der Schwefel abtrenn- und nachweisbar ($R_F \times 100$: 95).

(3) Nach der Literatur¹⁸ soll das Anil (A) des Benzotrithions mit dem isomeren Benzoisothiazolinthion (B) in Gleichgewicht stehen ("dynamic equilibrium").



Wir haben A nach verschiedenen Methoden (aus Benzotrithion nach CLELLAND UND SALKELD¹⁸, aus S-Methylbenzotrithioniumjodid aus 3-Chlorbenzo-1,2-dithioliumchlorid⁸ hergestellt und mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie gereinigt. Tatsächlich sind in dem umkristallisierten Produkt noch andere Substanzen vorhanden, die aber nicht B, sondern Benzodithion und Benzotrithion sind (Fig. 4). Wie aus den chromatographisch-spektroskopischen Untersuchungen eindeutig folgt, ist A unter den Bedingungen stabil und nach der Reinigung auch einheitlich. Das Gleichgewicht $A \rightleftharpoons B$ liess sich in keinem Falle bestätigen.

DANK

Für unermüdliche Mithilfe bei der Anfertigung der Spektren möchten wir Fr. I. JOCHEM herzlichst danken. Unser Dank gilt auch staatlichen Stellen der D.D.R. für die grosszügige Unterstützung der Arbeit.

ZUSAMMENFASSUNG

Trithione (I), Dithione (II), deren Anile (III) sowie die heteroanalogen 1,2-Thiazolinthione-(5) (IV) und Xanthanwasserstoff (V) wurden dünn-schichtchromatographisch untersucht, spektroskopisch zwischen 210 und 500 m μ vermessen und hinsichtlich ihrer R_F -Werte und spektralen Absorptionen verglichen. Die Brauchbarkeit einer kombinierten dünn-schichtchromatographischen und spektroskopischen Arbeitsweise zur Trennung, zum Nachweis und zur Identifizierung wird aufgezeigt.

SUMMARY

1,2-Dithiole-3-thiones, 1,2-dithiol-3-ones and their anils, as well as the hetero-analogues 1,2-thiazoline-5-thiones and xanthanic acid were investigated by thin-layer chromatography, and by spectroscopy in the region 210–500 m μ . The R_F values and the spectral data of these compounds were compared and it was found that correlations with the chemical structure exist. It was shown that thin-layer chromatography in combination with spectroscopy can be used to separate, detect and identify these compounds.

LITERATUR

- ¹ H. PETSCHIK UND E. STEGER, *J. Chromatog.*, 9 (1962) 307;
F. KORTE UND J. VOGEL, *J. Chromatog.*, 9 (1962) 381; Über die Dünnschichtchromatographie heterocyclischer Disulfide vgl. F. RUNGE, A. JUMER UND F. KOEHLER, *J. Prakt. Chem.*, [4] 21 (1963) 39.
- ² B. BÖTTCHER UND A. LÜTTRINGHAUS, *Ann. Chem.*, 557 (1947) 89.
- ³ L. JIROUSEK UND L. STÁRKA, *Naturwissenschaften*, 45 (1958) 386.
- ⁴ W. CLEVE, *Dissertation*, Universität Halle, 1950;
A. LÜTTRINGHAUS UND W. CLEVE, *Ann. Chem.*, 575 (1951) 112.
- ⁵ R. MAYER UND U. KUBASCH, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 220;
J. FABIAN, K. GEWALD UND R. MAYER, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 90;
P. WITTIG, *Diplomarbeit*, Technische Universität Dresden, 1963;
E. DIETZE, *Diplomarbeit*, Technische Universität Dresden, 1963;
K. GEWALD, *Z. Chem.*, 3 (1963) 26;
H. J. HARTMANN, *Diplomarbeit*, Technische Universität Dresden, 1963;
R. WAGNER UND R. MAYER, *Z. Chem.*, 3 (1963) 25;
B. GEBHARDT, *Dissertation*, Technische Universität Dresden, noch nicht abgeschlossen.
- ⁶ R. MAYER, E. HOFFMANN UND J. FAUST, *J. Prakt. Chem.*, [4] 23 (1964) 77.
- ⁷ R. MAYER UND J. JENTZSCH, *J. Prakt. Chem.*, [4] 23 (1964) 113;
J. JENTZSCH, *Dissertation*, Technische Universität Dresden, 1963.
- ⁸ J. FAUST, *Dissertation*, Technische Universität Dresden, noch nicht abgeschlossen.
- ⁹ R. MAYER, P. WITTIG, J. FABIAN UND R. HEITMÜLLER, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 654.
- ¹⁰ E. STAHL, *Dünnschichtchromatographie*, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1963;
vgl. M. BRENNER UND A. NIEDERWIESER, *Experientia*, 16 (1960) 378;
M. BRENNER, A. NIEDERWIESER, G. PATAKI UND A. R. FAHMY, *Experientia*, 18 (1962) 101;
F. GEISS UND H. SCHLITT, *Naturwissenschaften*, 50a (1963) 350;
G. PATAKI UND J. KELEMEN, *J. Chromatog.*, 11 (1963) 50.
- ¹¹ F. WESSELY UND A. SIEGEL, *Monatsh. Chem.*, 82 (1951) 607.
- ¹² R. S. SPINDT, D. R. STEVENS UND W. E. BALDWIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 3693.
- ¹³ A. LÜTTRINGHAUS, R. CORDES UND U. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 67 (1955) 275.
- ¹⁴ C. DJERASSI UND A. LÜTTRINGHAUS, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 2305.
- ¹⁵ R. SCHEURIG, *Dissertation*, Universität Freiburg i. Brsg., 1957.
- ¹⁶ F. CHALLENGER, E. A. MASON, E. C. HOLDSWORTH UND R. EMMOTT, *J. Chem. Soc.*, (1953) 292.
- ¹⁷ vgl. P. FRANZOSINI, G. TRAVERSO UND M. SANESI, *Ann. Chim. (Rome)*, 45 (1955) 128.
- ¹⁸ E. W. CLELLAND UND C. E. SALKELD, *J. Chem. Soc.*, (1936) 1143; vgl. U. SCHMIDT, *Ann. Chem.*, 635 (1960) 109.