

Chirales 3-Methylcyclopenten (1) wurde gaschromatographisch mit einer Hochauflösungskapillarsäule (200 m), die mit dem für Alkene^[5a] und isotopenmarkierte Ethylene^[5b] hochselektiven optisch aktiven Dicarbonylrhodium(I)-3-trifluoracetyl-(1R)-campherat^[6], 1R-(2), in Squalanlösung belegt wurde, in 3 h bei 22°C quantitativ in die Antipoden gespalten (Abb. 1).

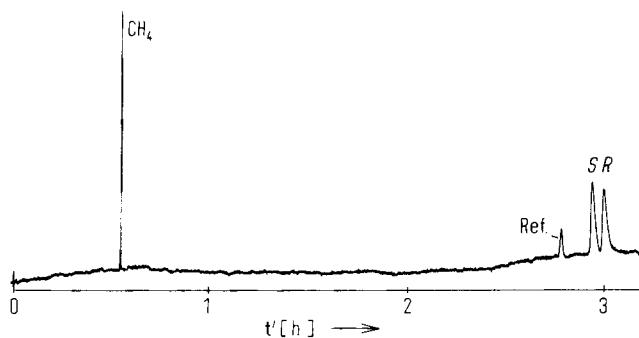


Abb. 1. Enantiomerentrennung von (1) durch Komplexierungsgaschromatographie an 1R-(2) in Squalan (0.15 m) bei 22°C; $\alpha = 1.025$, Peakflächenverhältnis 1:1. Chromatographische Bedingungen siehe [5b]. Referenzstandard: Methylcyclohexan [$r_R = 1.095$, $r_S = 1.07$, $r_{0(R,S)} = 0.26$ (reines Squalan)].

Die Trennung wird auf die unterschiedliche π -Komplexierungsstärke K der Enantiomere R-(1) und S-(1) mit dem Rhodiumkomplex 1R-(2) zurückgeführt. Der nach der Beziehung $K \cdot m_{Rh} = r/r_0 - 1^{[5a]}$ berechnete Unterschied der freien Assoziierungsenthalpie $\Delta_{R,S}(\Delta G^0)$ beträgt -19 cal/mol (295 K).

Die Zuordnung der Antipoden (vgl. Abb. 1) ergab sich aus der Darstellung von angereichertem R-(+)-3-Methylcyclopenten, R-(1), durch saure Dehydratisierung von R-cis,trans-3-Methylcyclopentanol, das durch LiAlH₄-Reduktion aus R-3-Methylcyclopentanon zugänglich ist. Komplexierungschromatographie der Olefinmischung ermöglichte die Trennung der Stellungsisomere (1-Methylcyclopenten, 15%; 4-Methylcyclopenten, 40%) und zugleich die Bestimmung der optischen Reinheit von R-(1) (69%)^[7].

Ein eindeutiger Beweis für die gelungene Enantiomerentrennung von (1) wurde durch Verwendung des Rhodiumkomplexes entgegengesetzter Konfiguration, 1S-(2), erhalten, wobei Peakinversion für die mit dem R-Antipoden angereicherte Oleinfraction (1) auftrat. Außerdem wurde mit dem racemischen Komplex 1S,1R-(2)^[8] Peakkoaleszenz beobachtet.

Die hier vorgestellte Methode sollte sich prinzipiell für alle denkbaren Ligand-Metall-Wechselwirkungen erweitern lassen.

Eingegangen am 6. Dezember 1976 [Z 619]

- [1] E. Gil-Av, B. Feibusch, R. Charles-Sigler in A. B. Littlewood: Gas Chromatography 1966. Institute of Petroleum, London 1967, S. 227; und folgende Publikationen.
- [2] G. Dotsevi, Y. Sogah, D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. 97, 1259 (1975); und folgende Publikationen.
- [3] F. Mikeš, G. Boshart, E. Gil-Av, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 99.
- [4] E. Gil-Av, persönliche Mitteilung.
- [5] a) V. Schurig, E. Gil-Av, Chem. Commun. 1971, 650; b) V. Schurig, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 304 (1976).
- [6] V. Schurig, Inorg. Chem. 11, 736 (1972).
- [7] Vorläufige Ergebnisse zeigen, daß der für R-(1) von M. Mousseron et al. (Bull. Soc. Chim. Fr. 1946, 222) angegebene Drehwert ($[\alpha]_{597} + 77.9^\circ$) zu niedrig ist.
- [8] Darstellung nach [6]. Im Gegensatz zu 1R-(2) und 1S-(2) (gelbe Kristalle) ist der racemische Komplex 1R,1S-(2) im festen Zustand tiefrot. Wir bezeichnen diese interessante Erscheinung als „Chirodichroismus“.

Nachweis von S₆ und S₇ in geschmolzenem Cyclooctaschwefel^[1]

Von Ralf Steudel und Hans-Joachim Mäusle^[*]

Die molekulare Zusammensetzung von geschmolzenem Cyclooctaschwefel ist trotz zahlreicher experimenteller und theoretischer Arbeiten umstritten. Einige Autoren nehmen an, daß neben S₈-Ringen (S₈^R) und (oberhalb 160°C) größeren Ketten- oder Ringmolekülen (S_n^K) auch S₈-Ketten (S₈^K) oder „Komplexe“ zwischen S₈^R und S₈^K (S₈^R·S₈^K) existieren, andere postulieren eine Mischung aus Ringmolekülen S₆, S₇, ..., S₃₀ oder S₉, S₁₀, ... Für die mit steigender Temperatur beobachtete Farbvertiefung von gelb nach dunkelrotbraun werden schließlich S₃- und S₄-Moleküle unbekannter Struktur verantwortlich gemacht.

Da die IR- und Raman-Spektren der Ringe S₆^[2], S₇^[3], S₈^[4], S₁₀^[3b] und S₁₂^[5] sowie der kettenförmigen Polysulfid-Ionen S_n²⁻ (n = 3 bis 8)^[6] bekannt sind, sind die Voraussetzungen für die qualitative Analyse der Schwefelschmelze durch Schwingungsspektroskopie gegeben.

Wir haben die Spektren von Schmelzen reinsten Schwefels (S₈^R) untersucht, die in einem Aluminiumgefäß^[7] unter Stickstoff 5 h auf eine konstante Temperatur zwischen 120 und 160°C erhitzt worden waren und dann durch ein enges Loch im Boden des Gefäßes unter Rühren in flüssigen Stickstoff einlaufen gelassen und dabei in 1 bis 2 s abgeschreckt wurden. Diese Präparate (A), die nur unter Kühlung (< -50°C) und Lichtausschluß gehandhabt wurden, waren bei -196°C gelbe Pulver der maximalen Teilchengröße 1 mm. Von ihnen wurden durch Extraktion mit CS₂ (intensiv gelbe Lösung B) oder n-Pentan oder n-Hexan (schwach gelbe Lösung C) bei 25°C „ π -Schwefellösungen“^[8] hergestellt. Aus B läßt sich der größte Teil des S₈^R bei -78°C auskristallisieren (es verbleibt Lösung E). Durch Ausfrieren von C bei -78°C oder durch Versetzen von E mit Hexan bis zur beginnenden Trübung bei 25°C und Abkühlen auf -78°C erhält man honigartigen Schwefel (D). Von A, D und E wurden bei -70 bis -100°C Raman-Spektren aufgenommen, und zwar mit Krypton-Laser-Anregung (647.1 nm), die unter diesen Bedingungen auch instabile Schwefelringe nicht zersetzt. Von D und E wurden bei 25°C IR-Spektren (200 bis 700 cm⁻¹) registriert^[9].

Außer S₈^R waren S₆^R und S₇^R durch folgende IR-Absorptionen oder Raman-Linien nachweisbar:

- S₆ IR: 313 (a_{2u}); Raman: 265 (a_{1g}), 203 (e_g) cm⁻¹
- S₇ IR: 516, 481, 400, 270; Raman: 518, 481, 402, 360, 239 cm⁻¹

Diese Frequenzen sind nicht durch Koinzidenzen mit Banden des oft in großem Überschuß vorhandenen S₈^R gestört. Bei geringen S₈-Gehalten wurden weitere S₆- und S₇-Banden gefunden. Bei der Zuordnung durch Vergleich mit den Spektren der reinen Verbindungen wurde auf die Übereinstimmung der Wellenzahlen, der relativen Intensitäten und der Bandenformen geachtet. Abbildung 1 zeigt, daß bei tiefer Temperatur und kleiner spektraler Spaltbreite (1.5 cm⁻¹) auch dicht beieinander liegende Raman-Banden gut aufgelöst werden, wodurch der Nachweis von S₆ mit seinem linienarmen Spektrum möglich wurde.

S₆ und S₇ waren in allen Proben nachweisbar. In A war ihr Gehalt bei 160°C Schmelztemperatur bezogen auf S₈ deutlich größer als bei 120°C und betrug schätzungsweise einige Prozent, was mit dem aus der Schmelzpunktserniedrigung ermittelten π -Schwefelgehalt von 5.5%^[8a] übereinstimmt.

[*] Prof. Dr. R. Steudel, H.-J. Mäusle
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

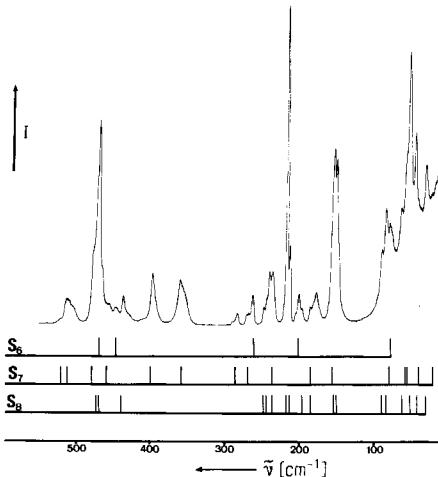


Abb. 1. Raman-Spektrum von Schwefel, der durch Extraktion einer von 159°C abgeschreckten Schwefelschmelze mit Hexan und anschließendes Abkühlen auf -78°C als honigartige Masse erhalten wurde (Präparat D).

Aus Hexan dargestellter Schwefel D enthielt, wie Spektrenvergleiche mit Testmischungen aus S₇ und S₈ zeigten, etwa gleiche Mengen S₇ und S₈ neben weniger S₆.

S₁₀ und S₁₂ waren in A nicht nachweisbar (der Bereich von 110 bis 140 cm⁻¹, in dem bei beiden stärkere Raman-Linien liegen, war frei von anderen Linien). Der Gehalt der Schmelze an diesen Ringen bei 120 bis 160°C wird daher auf jeweils <0.2% geschätzt.

In mehreren Spektren auftretende IR-Absorptionen bei 265 und 250 cm⁻¹ und Raman-Linien bei 460, 188 und 117 cm⁻¹ konnten S₁₂ bzw. S₁₂·2CS₂ zugeordnet werden. Da die mittlere relative Molmasse von π-Schwefel ca. 8 Atomen entspricht^[8a], muß neben S₆, S₇ und S₈ auch wenigstens ein größerer Ring vorhanden sein. Für das Vorliegen von S₈^K, das unabhängig von der Konformation Raman-aktive Schwingungen bei 300 bis 330 cm⁻¹ aufweisen sollte^[6], ergaben sich keine Hinweise.

Nach diesen Ergebnissen müssen zahlreiche experimentelle und theoretische Arbeiten zum Problem der Schwefelschmelze neu interpretiert werden, da es für die Annahme von S₈^K oder S₈^K·nS₈ keine Notwendigkeit mehr gibt und die Konzentration kleiner Ringe S_n (n ≠ 8) keineswegs, wie vielfach angenommen wurde, vernachlässigbar klein ist.

Eingegangen am 22. November 1976,
in gekürzter Fassung am 1. Dezember 1976 [Z 613]

CAS-Registry-Nummern:
S₆: 13798-23-7 / S₇: 21459-04-1.

- [1] 46. Mitteilung über Schwefel-Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 45. Mitteilung: R. Steudel, T. Sandow, Angew. Chem. 88, 854 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 772 (1976).
- [2] J. Berkowitz, W. A. Chupka, E. Bromels, R. L. Belford, J. Chem. Phys. 47, 4320 (1967); L. A. Nimon, V. D. Neff, R. E. Cantley, R. O. Butilar, J. Mol. Spectrosc. 22, 105 (1967); 26, 175 (1968).
- [3] a) M. Gardner, A. Rogstad, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 599; b) R. Steudel, F. Schuster, unveröffentlicht (F. Schuster, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin 1976).
- [4] D. W. Scott, J. M. McCullough, F. H. Kruse, J. Mol. Spectrosc. 13, 313 (1964); G. W. Chantry, A. Anderson, H. A. Gebbie, Spectrochim. Acta 20, 1223 (1964).
- [5] R. Steudel, M. Rebsch, J. Mol. Spectrosc. 51, 189 (1974); R. Steudel, D. F. Eggers, Spectrochim. Acta 31A, 879 (1975).
- [6] R. Steudel, J. Phys. Chem. 80, 1516 (1976); R. Steudel, F. Schuster, Spectrochim. Acta, im Druck; H. H. Eysel, G. Wieghardt, H. Kleinschmaier, G. Weddigen, Z. Naturforsch. 31b, 415 (1976); G. J. Janz et al., Inorg. Chem. 15, 1751, 1755, 1759 (1976).
- [7] Der Schmelzofen ähnelt den von P. W. Schenk [Z. Anorg. Allg. Chem. 280, 1 (1955)] und von J. Ch. Koh, W. Klement [J. Phys. Chem. 74, 4280 (1970)] benutzten.

- [8] a) P. W. Schenk, U. Thümmler, Z. Elektrochem. 63, 1002 (1959); Z. Anorg. Allg. Chem. 315, 271 (1962); b) A. H. W. Aten, Z. Phys. Chem. 83, 442 (1913); 86, 1 (1914); 88, 321 (1914).

- [9] IR-Spektrometer 325 von Perkin-Elmer; Raman-Spektrometer Cary 82 mit Dreifachmonochromator von Varian.

Stoßaktivierungsmassenspektrometrie mit neuer Analysetechnik

Von Richard Robbiani, Thomas Kuster und Joseph Seibl^[*]

Die Analyse kollisionsinduzierter Abbaureaktionen von Ionen in der Gasphase (CA-Massenspektrometrie)^[1] gewinnt neuerdings stark an Bedeutung für die Untersuchung von Ionenstrukturen. Zu den Messungen benutzt man für Ionen mit langen Lebenszeiten die Ionen-Cyclotron-Resonanz (ICR), für Ionen mit kürzeren Lebenszeiten doppelfokussierende Massenspektrometer mit Nier-Johnson-Geometrie, wobei das Stoßgas in den feldfreien Raum zwischen magnetischem und elektrischem Sektor zugeführt und die DADI-Technik^[2] angewandt wird. Dieses Verfahren erfordert eine Umkehrung des sonst üblichen Spektrometeraufbaus (das elektrische Feld muß dem magnetischen nachgeschaltet werden) und ist deshalb nicht ohne Weiteres auf vorhandene Geräte übertragbar. Zudem ist unter diesen Betriebsbedingungen das Doppelfokussierungsprinzip (Kompensation der Energiedispersion im elektrischen Sektor durch diejenige im Magnetfeld) nicht wirksam. Die Signale werden als Folge der Energiestreuung breit und neigen dazu, sich in störender Weise zu überlappen.

Wir möchten darauf hinweisen, daß stoßinduzierte Abbaureaktionen mit doppelfokussierenden Massenspektrometern des üblichen Aufbaus (elektrischer vor magnetischem Sektor) untersucht werden können, ohne die erwähnten Nachteile der DADI-Methode in Kauf nehmen zu müssen. Wenn das Stoßgas in oder hinter der Ionquelle zugeführt wird, lassen sich die im feldfreien Raum zwischen Quelle und elektrischem Sektor nach Stoßprozessen entstehenden Produkte mit der „Linked scan“-Technik^[3] (LS) analysieren. Das Prinzip dieser Methode besteht darin, den Tochterionen m₂⁺, m₃⁺..., die aus einem frei wählbaren Mutterion m₁⁺ gebildet werden, durch Erhöhung der Beschleunigungsspannung V soviel zusätzliche kinetische Energie (Geschwindigkeit) zu geben, daß sie den gleichen Impuls bekommen wie das Edukt m₁⁺ bei Normalbedingungen. Auf diese Weise werden sie bei unverändertem Magnetfeld an der gleichen Stelle registriert wie m₁⁺ vor der Änderung von V. Damit die nachbeschleunigten Tochterionen den elektrischen Sektor und den Zwischenraum passieren können, wird gleichzeitig („linked“) mit der Beschleunigungsspannung V auch die Sektorspannung E erhöht, und zwar so, daß V/E konstant bleibt. Hierbei erhält man ein ähnliches CA-Spektrum von m₁⁺ wie bei der DADI-Methode, mit dem Unterschied, daß nun das Doppelfokussierungsprinzip wirksam ist. Die Signale sind scharf und überlappen sich nicht, und man mißt in einem „Beobachtungsfenster“, das dem Bildungsprozeß von m₁⁺ näher ist. Dadurch haben die zu untersuchenden Ionen weniger Zeit, vor der Kollision mit dem Stoßgas zu isomerisieren.

Wir haben das Verfahren an dem Ion C₁₂H₁₀O⁺ (m/e = 170) erprobt, das unter Elektronenbeschluß durch Decarboxylierung aus Diphenylcarbonat entsteht. McLafferty et al.^[4] haben sein DADI-CA-Spektrum mit den in gleicher Weise aufgenommenen Spektren von Diphenylether und den isomeren Phenylphenolen verglichen und stellten fest, daß die Spektren von

[*] Prof. Dr. J. Seibl, Dr. R. Robbiani, Dr. T. Kuster
Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule
Universitätstraße 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)