

- [ $\delta = 7.4$  (m, 12H), 7.0 (m, 14H), 5.4 (s, 2H), in Thionylchlorid] stimmen mit den von uns gefundenen (Tabelle 1,  $\text{CDCl}_3$ ) sowie den zum Vergleich in Thionylchlorid aufgenommenen Daten aber nicht überein.
- [3] Wir synthetisierten (4)–(6) aus den entsprechenden Anthracenen und Dehydrobenzol bzw. 3,6-Dimethyldehydrobenzol. Elementaranalytische und spektroskopische Daten sind in Einklang mit den angegebenen Strukturen.
- [4] Die äußeren  $\text{CH}_3$ -Gruppen erscheinen als scharfes Singulett; die Absorption von H-8, H-13 ist jedoch bei Raumtemperatur gleichfalls verbreitert; Abkühlen führt zu einem scharfen Multiplett.
- [5] H. Shanan-Atidi, K. H. Bar-Eli, J. Phys. Chem. 74, 961 (1970).
- [6] Nach Stuart-Briegleb-Kalottenmodellen sind keine so ausgeprägten sterischen Wechselwirkungen zu erwarten, während CPK-Modelle eine recht starre Struktur nahelegen. Die derzeitigen Kalottenmodelle sind also für solche Voraussagen bei großen Molekülen nur beschränkt brauchbar.
- [7] Zum Raumbedarf der Methylgruppe vgl. [1 b] sowie Ch. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, S. Weiner, R. Winiker, Angew. Chem. 89, 913 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 875 (1977); zit. Lit.
- [8] Vgl. z.B. a) Yu. K. Grishin, N. M. Sergeyev, O. A. Subbotin, Yu. A. Ustynyuk, Mol. Phys. 25, 297 (1973); b) F. Vögtle, P. Koo Tze Mew, Angew. Chem. 90, 58 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 60 (1978).
- [9] „Temperature of stereochemical rigidity“; N. M. Sergeyev, K. F. Abdulla, V. R. Skvarchenko, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 368.

## Nachweis großer Ringe in flüssigem Schwefel: Einfache Darstellung von $\text{S}_{12}$ , $\alpha\text{-S}_{18}$ und $\text{S}_{20}$ aus $\text{S}_8$ <sup>[1]</sup>

Von Ralf Steudel und Hans-Joachim Mäusle<sup>[\*]</sup>

cyclo-Octaschwefel wandelt sich beim Schmelzen (120°C) langsam in ein Gleichgewichtsgemisch von  $\text{S}_8$  und  $\pi$ -Schwefel ( $\text{S}_\pi$ ) um, die Erstarrungstemperatur (Tripelpunkt) ist deshalb ca. 5°C niedriger als die Schmelztemperatur; der  $\text{S}_\pi$ -Gehalt steigt von 5.5 Gew.-% bei 115°C auf 12 % bei 159°C<sup>[2]</sup>. Schwingungsspektroskopisch wurden  $\text{S}_6$ ,  $\text{S}_7$  und  $\text{S}_{12}$  als Komponenten von  $\text{S}_\pi$  nachgewiesen<sup>[3a]</sup>, und  $\text{S}_7$  konnte aus abgeschreckten Schwefelschmelzen isoliert werden<sup>[3b]</sup>. Wir berichten jetzt über die einfache Darstellung von reinem  $\text{S}_{12}$ ,  $\alpha\text{-S}_{18}$  sowie  $\text{S}_{20}$  aus flüssigem Schwefel, und zwar mit Ausbeuten, die denen der bisher zur Synthese dieser Ringe benutzten Kondensationsreaktionen<sup>[4, 5]</sup> vergleichbar sind<sup>[6]</sup>. Die Abtrennung von  $\text{S}_{12}$  bzw.  $\alpha\text{-S}_{18}$  und  $\text{S}_{20}$  vom  $\text{S}_8$ -Überschuß gelingt durch Flotation bzw. durch fraktionierende Kristallisation (Lösungen von  $\text{S}_{18}$  und  $\text{S}_{20}$  in  $\text{CS}_2$  neigen zur Übersättigung).

$\text{S}_{12}$  wurde durch Kristallform, Schmelzpunkt und Raman-Spektrum<sup>[7]</sup> identifiziert,  $\alpha\text{-S}_{18}$  und  $\text{S}_{20}$  durch Schmelzpunkt, Farbe, Kristallform, Dichte und Gitterkonstanten (beide kristallisieren orthorhombisch). Das isolierte  $\alpha\text{-S}_{18}$  war frei von

Tabelle 1. Raman- und IR-Spektren von festem  $\alpha\text{-S}_{18}$  und  $\text{S}_{20}$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ; Raman-Spektrometer Cary 82 mit Krypton-Laser 647.1 nm, Proben-temperatur –80°C, Spalt 1.5  $\text{cm}^{-1}$ , relative Intensitäten in Klammern; IR-Spektrometer Perkin-Elmer 325, Bereich 200–600  $\text{cm}^{-1}$ , CsI-Preßlinge, 25°C).

$\alpha\text{-S}_{18}$			$\text{S}_{20}$		
Raman		IR	Raman		IR
478 (72)	136 (43)	465 s	470.5 (41)	188 (12)	460 m, br
469 sh	131 sh	456 m	466 (100)	173 (5)	
462 (25)	99 (21)	427 m	462 sh	167 (16)	423 vw
458 (100)	85 (26)	271 m	454 (9)	136 (73)	278 m
445 (45)	80 (10)	263 vs	444 (17)	113 (4)	270 m
420 (2)	69 (>100)	253 s	428 (8)	93 (63)	260 s
276 (14)	59 (52)	224 w	416 (3)	66 (46)	252 s
257 (16)	50 (7)		411 (3)	54 (31)	
250 (18)	45 (24)		270 (26)	48 (17)	
234 (6)	36 (51)		254 sh	40 sh	
228 (45)	30 (10)		250 (24)	32 (34)	
166 (74)	20 (12)		213 (5)	29 sh	
153 (34)			207 (5)	18 (7)	

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

$\beta\text{-S}_{18}$ . Die bisher nicht bekannten Schwingungsspektren von  $\alpha\text{-S}_{18}$  und  $\text{S}_{20}$ , die zu deren schneller Charakterisierung und Unterscheidung von anderen Schwefelmodifikationen am besten geeignet sind, zeigt Tabelle 1. Wegen der niedrigen Molekülsymmetrie ( $\alpha\text{-S}_{18}$ :  $\text{C}_{2h}$ ;  $\text{S}_{20}$ :  $\text{C}_2$ <sup>[4b]</sup>) beobachtet man linienreiche Spektren.

Außer den drei genannten, reinen und bei 25°C beständigen Komponenten haben wir aus  $\text{S}_\pi$  erstmals einen harzartigen orangegelben Anteil isoliert, der als ein Gemisch von großen Ringen  $\text{S}_x$  anzusehen ist.  $\text{S}_x$  ist bei 25°C in  $\text{CS}_2$  extrem gut löslich, bei –78°C lösen sich etwa 4 g in 100 g  $\text{CS}_2$ . Diese verdünnte Lösung ist bei 25°C wochenlang haltbar. Reines  $\text{S}_x$  zersetzt sich hingegen bei 25°C innerhalb einer Woche in polymeren Schwefel (ca. 60 %),  $\text{S}_8$  (ca. 40 %) und Spuren von  $\text{S}_{12}$ ; bei –78°C tritt keine Zersetzung ein. In Benzol, Toluol, Trichlor-, Dichlor- und Dibrommethan ist  $\text{S}_x$  praktisch unlöslich. Die in  $\text{CS}_2$  osmometrisch bestimmte relative Molekülmasse entspricht 25 Atomen pro Molekül, jedoch zeigt das Raman-Spektrum, daß es sich um ein komplexes Gemisch von Homocyclen handeln muß, da im Bereich der SSS-Deformationsschwingungen (285–100  $\text{cm}^{-1}$ ) anstelle diskreter Linien ein Kontinuum beobachtet wird (infolge zahlreicher dicht benachbarter Linien), während andererseits nur wenige SS-Valenzschwingungen auftreten. Säulenchromatographie an Silicagel 60 ergab bei –40°C bei teilweiser (10 %) Zersetzung von  $\text{S}_x$  zu  $\text{S}_8$  nur eine partielle Trennung in sechs  $\text{S}_8$ -freie Fraktionen mit relativen Molekülmassen entsprechend  $x = 23$  bis 34 (Säulenlänge 120 cm, Lösungsmittel  $\text{CS}_2$ ). Unter gleichen Bedingungen wurden  $\text{S}_6/\text{S}_{12}$ -Gemische praktisch quantitativ getrennt.

Diese Befunde bestätigen frühere Vermutungen<sup>[2]</sup>, daß flüssiger Schwefel außer  $\text{S}_8$  sowohl kleinere als auch größere Ringe  $\text{S}_n$  enthält ( $n = 6, 7, 12, 18, 20, > 20$ ); für das Vorhandensein von  $\text{S}_9$ ,  $\text{S}_{10}$  und anderen mittelgroßen Ringen ( $n = 13\text{--}17$ ) gibt es allerdings bisher keine Anzeichen. Die in neueren Arbeiten vertretene Ansicht<sup>[8]</sup>, daß  $\text{S}_\pi$  aus  $\text{S}_8$ -Ringern mit einer von der normalen ( $\text{D}_{4d}$ ) abweichenden Konformation besteht, ist damit widerlegt.

### Experimentelles

Darstellung von  $\text{S}_x$ : 400 g einer 3 h auf 155–159°C erhitzten und dann durch Eingießen in flüssigen Stickstoff abgeschreckten Schwefelschmelze werden bei 25°C 1 h mit 250 ml  $\text{CS}_2$  extrahiert; der filtrierte Extrakt wird 20 h bei –78°C aufbewahrt. Vom ausgefallenen  $\text{S}_8$  und  $\text{S}_{12}$  wird rasch dekantiert, nach Erwärmen auf 25°C gibt man zur Lösung das gleiche Volumen  $n$ -Pentan. Nach 10 min wird die Lösung vom öligen  $\text{S}_x$  vorsichtig dekantiert. Durch Lösen des  $\text{CS}_2$ -haltigen  $\text{S}_x$  in 40 ml  $\text{CS}_2$ , Zugabe von 40 ml  $n$ -Pentan und Dekantieren wie zuvor wird das  $\text{S}_x$  noch fünfmal umgefällt. Das harzartige Produkt ist dann frei von  $\text{S}_8$ ,  $\text{S}_7$  und  $\text{S}_6$ . Ausbeute: 1.2 g.

Darstellung von  $\alpha\text{-S}_{18}$  und  $\text{S}_{20}$ : Die 5 × 80 ml  $\text{CS}_2/\text{Pentan}$ -Gemisch, die beim Umfällen des  $\text{S}_x$  zurückbleiben, werden in einem verschlossenen Kolben 3 d bei 25°C belassen, wobei ein zitronengelber Niederschlag ausfällt, der nach Dekantieren 30 min mit 50 ml  $\text{CS}_2$  bei 25°C extrahiert wird. Die Lösung wird auf 5 ml eingengt und der nach 1 h ausgefallene Schwefel aus 40 ml  $\text{CS}_2$  durch Eingengen auf 3 ml umkristallisiert. Nach 3 h sind 150 mg eines Gemisches aus  $\alpha\text{-S}_{18}$  (intensiv gelbe rhombische Tafeln) und  $\text{S}_{20}$  (schwach gelbe prismatische Stäbchen) auskristallisiert. Zur Trennung wird ein kleiner Teil des grob zerkleinerten Gemisches in einem Scheidetrichter in eine Mischung aus 14 ml  $\text{CHBr}_3$  und 20 ml  $\text{CHCl}_3$  gegeben, und durch Zutropfen von weiterem  $\text{CHBr}_3$  (ca. 0.25 ml) wird die Dichteder Mischung so eingestellt, daß  $\text{S}_{20}$  ( $\rho = 2.01 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) auf der Lösung schwimmt und sich  $\alpha\text{-S}_{18}$  ( $\rho = 2.09 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) am Gefäßboden absetzt, während ein kleiner Teil  $\text{S}_{18}$  und

S<sub>20</sub> (z. B. verwachsene Kristalle) in der Flüssigkeit schwebt. Nach Zugabe der gesamten S<sub>18</sub>/S<sub>20</sub>-Mischung wird  $\alpha$ -S<sub>18</sub> von S<sub>20</sub> abgetrennt und jede Fraktion aus CS<sub>2</sub> umkristallisiert. Ausbeuten: 80 mg  $\alpha$ -S<sub>18</sub>, 40 mg S<sub>20</sub>.

Darstellung von S<sub>12</sub>: 400 g S<sub>8</sub> werden in einem 500ml-Kolben 5–10 min auf ca. 200°C erhitzt, innerhalb 15 min auf 140°C abgekühlt, in flüssigen Stickstoff eingegossen und nach Dekantieren 1 h bei 25°C mit 250 ml CS<sub>2</sub> extrahiert. Die filtrierte Lösung wird ca. 20 h bei –78°C aufbewahrt und dann rasch dekantiert. Der auf 25°C erwärmte Niederschlag von S<sub>8</sub> und S<sub>12</sub>·CS<sub>2</sub> wird mit 50 ml CS<sub>2</sub> geschüttelt und schnell dekantiert, wobei das suspendierte, farblose, pulverförmige S<sub>12</sub>·CS<sub>2</sub> mit der Lösung von den großen S<sub>8</sub>-Kristallen getrennt und durch Filtration isoliert wird. Das Filtrat wird erneut zu dem S<sub>8</sub>/S<sub>12</sub>-Gemisch gegeben, um weiteres S<sub>12</sub>·CS<sub>2</sub> durch Schütteln, Dekantieren und Filtrieren zu isolieren, was man noch dreimal wiederholt. Das Rohprodukt wird bei 25°C in 200 ml CS<sub>2</sub> gelöst und bei –78°C auskristallisiert. Ausbeute: 1.0 g S<sub>12</sub>·CS<sub>2</sub>, nach Verwittern an der Luft 0.85 g S<sub>12</sub> vom Fp = 146–148°C. – Wird die Schwefelschmelze nicht von 200°C auf 140°C abgekühlt, sondern bei 140°C 3 h bis zur Gleichgewichtseinstellung belassen, beträgt die Ausbeute nur 0.25 g S<sub>12</sub>.

Eingegangen am 10. November 1978 [Z 140]

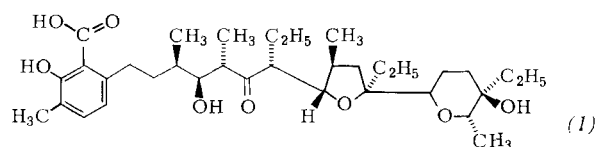
- [1] 60. Mitteilung über Schwefel-Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Für die röntgenographischen Messungen danken wir Dipl.-Chem. J. Steidel und Dipl.-Chem. K. Erekl, für experimentelle Mitarbeit G. Gökmen. – 59. Mitteilung: J. Steidel, J. Pickardt, R. Steudel, Z. Naturforsch. B 33, 1554 (1978).
- [2] R. E. Harris, J. Phys. Chem. 74, 3102 (1970); zit. Lit.
- [3] a) R. Steudel, H.-J. Mäusle, Angew. Chem. 89, 114 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 112 (1978); b) *ibid.* 90, 54 (1978) bzw. 17, 56 (1978).
- [4] a) M. Schmidt, G. Knippschild, E. Wilhelm, Chem. Ber. 101, 381 (1968); b) M. Schmidt, E. Wilhelm, T. Debaerdemaecker, E. Hellner, A. Kutoglu, Z. Anorg. Allg. Chem. 405, 153 (1974). In dieser Publikation sind in Abb. 1 S<sub>18</sub> und S<sub>20</sub> vertauscht; S<sub>18</sub> hat nicht C<sub>2v</sub>-, sondern C<sub>2h</sub>-Symmetrie.
- [5] Wir schlagen vor, das von Schmidt et al. [4b] beschriebene S<sub>18</sub> zur Unterscheidung von dem Konformer  $\beta$ -S<sub>18</sub> [T. Debaerdemaecker, A. Kutoglu, Cryst. Struct. Commun. 3, 611 (1974)] als  $\alpha$ -S<sub>18</sub> zu bezeichnen. Bei 6 h Kochen einer Lösung in Toluol wandelt sich  $\alpha$ -S<sub>18</sub> nicht in  $\beta$ -S<sub>18</sub> um.
- [6] Über die Isolierung von S<sub>12</sub> aus Schwefelschmelzen („Ausbeute“ 0.1 %) berichteten zuerst M. Schmidt und H.-D. Block [Angew. Chem. 79, 944 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 955 (1967)], anhand der Versuchsbeschreibung konnten ihre Ergebnisse in unserem Laboratorium bei mehreren Nacharbeitungsversuchen jedoch nicht reproduziert werden.
- [7] R. Steudel, H.-J. Mäusle, Z. Naturforsch. A 33, 951 (1978).
- [8] M. F. Churbanov, I. V. Skripachev, G. G. Devyatykh, Russ. J. Inorg. Chem. 21, 439 (1976) und zit. Lit.; M. E. Baur, D. A. Horsma, J. Phys. Chem. 78, 1670 (1974).

## <sup>23</sup>Na-NMR-Untersuchung der konkurrierenden Bindung biogener Amine und des Natrium-Ions an Lasalocid (X-537A) [\*\*]

Von Jean Grandjean und Pierre Laszlo [\*\*]

Lasalocid (X-537A) (1)<sup>[1]</sup>, ein ionophores Antibiotikum, ist wegen der Vielfalt seiner Funktionen bemerkenswert. Es kann nicht nur Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Ionen<sup>[2]</sup> sowie Ionen der Lanthanoide und Übergangsmetalle komplexie-

ren und durch Membranen transportieren, sondern auch biogene Amine<sup>[3]</sup>. Außerdem stimuliert es die Thromboxan- oder Prostaglandin-Synthese und beeinflusst dadurch den Calcium-Stoffwechsel<sup>[4]</sup>.



Wir fanden durch direkte NMR-spektroskopische Beobachtung des Natrium-Ions, daß Na<sup>+</sup> und biogene Amine (vgl. Tabelle 1) um die Bindung an Lasalocid (1) konkurrieren. Dieser Befund ist in Einklang mit den sehr ähnlichen Strukturen beider Typen von Komplexen (vgl. 1<sup>7a)</sup>). Berücksichtigt man die wesentlich größeren Bindungskonstanten der Amine mit (1) in einer membranähnlichen Umgebung<sup>[3c, 6b]</sup>, so läßt sich der Transport der Amine durch biologische Membranen wie folgt verstehen: Lasalocid setzt die Amine nach Passieren der Membran frei, weil es erneut mit Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-Ionen komplexiert, deren physiologische Konzentration weit über derjenigen der Catecholamine liegt.

Von Bedeutung ist die Polarität des Lösungsmittels. Während in polaren Solventien ein Molekül Lasalocid ein Ion komplexiert<sup>[2b, 2c, 5]</sup>, bilden sich in unpolaren Solventien<sup>[2a, 2c, 2d]</sup> sowie im Kristall Sandwichkomplexe aus zwei Molekülen Lasalocid und einem Ion. In solchen unpolaren Umgebungen liegt die freie Säure (1) in einer cyclischen Struktur mit Wasserstoffbrücken vor, die praktisch mit der Struktur im Na<sup>+</sup>-Komplex übereinstimmt<sup>[2d, 6a]</sup>. – Die Bindungskonstanten für biogene Amine fallen beim Übergang von Isooctan zu Octanol um eine oder zwei Größenordnungen und werden in Methanol vernachlässigbar klein<sup>[6b]</sup>.

Wir arbeiteten in Methanol/*n*-Hexan (71:21 v/v), um die Grenzschicht zwischen wäßriger Lösung und Lipidmembran zu simulieren und die Bildung von 1:1-Komplexen aus (1) und Na<sup>+</sup><sup>[2e]</sup> oder den Aminen<sup>[7]</sup> sicherzustellen. Die <sup>23</sup>Na-NMR-Daten<sup>[8a]</sup> wurden wie in <sup>[8b]</sup> beschrieben ausgewertet.

Zusatz der Amine zu 10<sup>–2</sup> M Lösungen des Natriumsalzes von (1) (= 1:1-Komplex aus (1) und Na<sup>+</sup>) führt zu einer Verschärfung des <sup>23</sup>Na-Signals. In Abwesenheit von Aminen wird das Signal mit zunehmender Temperatur schmaler, was den schnellen Wechsel des Natrium-Ions zwischen dem freien Zustand in Lösung und dem gebundenen Zustand im Na<sup>+</sup>/(1)-Komplex widerspiegelt. Die chemische Verschiebung des Natriums hängt nicht von der Aminkonzentration ab. Demnach ist die beobachtete Relaxationsgeschwindigkeit 1/T<sub>2</sub> das gewichtete Mittel der Relaxationsgeschwindigkeiten im freien (F) und im gebundenen Zustand (B):

$$\frac{1}{T_2} = \frac{p_F}{T_{2F}} + \frac{p_B}{T_{2B}} \quad \text{mit} \quad \frac{1}{T_{2F}} \ll \frac{1}{T_{2B}}$$

Die berechnete Stabilitätskonstante K<sub>Na</sub> des Natriumkomplexes beträgt 500 ± 100 l mol<sup>–1</sup>; dieser Wert ist mit dem erwarteten Solvenseffekt in Einklang<sup>[2c, 6b]</sup>. Die zugesetzten Amine verdrängen die Natrium-Ionen aus dem 1:1-Komplex mit (1); die Zunahme des Anteils p<sub>F</sub> an freien Natrium-Ionen führt zur beobachteten Verschmälerung des Signals. Die Stabilitätskonstanten K<sub>Amin</sub> der Aminkomplexe (Tabelle 1) wurden nach folgender Gleichung berechnet:

$$K_{\text{Amin}} = \frac{[\text{Amin}]_F [\text{Na}^+]_B}{[\text{Amin}]_B [\text{Na}^+]_F} K_{\text{Na}}$$

[\*\*] Prof. Dr. P. Laszlo, Dr. J. Grandjean  
Institut de Chimie Organique (B6)  
Université de Liège  
Sart-Tilman par B-4000 Liège (Belgien)

[\*\*] Wir danken Dr. D. Valentine (Hoffmann-La Roche, Nutley, N. J.) für Lasalocid und Dr. J. Y. Lallemant (Ecole Normale Supérieure, Paris) für Spektrometerzeit.