

- [δ =7.4 (m, 12H), 7.0 (m, 14H), 5.4 (s, 2H), in Thionylchlorid] stimmen mit den von uns gefundenen (Tabelle 1, CDCl₃) 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 CH₃-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 Molkülen nur beschränkt brauchbar.
- [7] Zum Raumbedarf der Methylgruppe vgl. [1b] 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 S₁₂, α -S₁₈ und S₂₀ aus S₈^[1]

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

cyclo-Octaschwefel wandelt sich beim Schmelzen (120°C) langsam in ein Gleichgewichtsgemisch von S₈ und π -Schwefel (S_n) um, die Erstarrungstemperatur (Tripelpunkt) ist deshalb ca. 5°C niedriger als die Schmelztemperatur; der S_n-Gehalt steigt von 5.5 Gew.-% bei 115°C auf 12 % bei 159°C^[2]. Schwingungsspektroskopisch wurden S₆, S₇ und S₁₂ als Komponenten von S_n nachgewiesen^[3a], und S₇ konnte aus abgeschreckten Schwefelschmelzen isoliert werden^[3b]. Wir berichten jetzt über die einfache Darstellung von reinem S₁₂, α -S₁₈ sowie S₂₀ aus flüssigem Schwefel, und zwar mit Ausbeuten, die denen der bisher zur Synthese dieser Ringe benutzten Kondensationsreaktionen^[4, 5] vergleichbar sind^[6]. Die Abtrennung von S₁₂ bzw. α -S₁₈ und S₂₀ vom S₈-Überschuß gelingt durch Flotation bzw. durch fraktionierende Kristallisation (Lösungen von S₁₈ und S₂₀ in CS₂ neigen zur Übersättigung).

S₁₂ wurde durch Kristallform, Schmelzpunkt und Raman-Spektrum^[7] identifiziert, α -S₁₈ und S₂₀ durch Schmelzpunkt, Farbe, Kristallform, Dichte und Gitterkonstanten (beide kristallisieren orthorhombisch). Das isolierte α -S₁₈ war frei von

Tabelle 1. Raman- und IR-Spektren von festem α -S₁₈ und S₂₀ (in cm⁻¹; Raman-Spektrometer Cary 82 mit Krypton-Laser 647.1 nm, Probentemperatur –80°C, Spalt 1.5 cm⁻¹, relative Intensitäten in Klammern; IR-Spektrometer Perkin-Elmer 325, Bereich 200–600 cm⁻¹, CsI-Preßlinge, 25°C).

α -S ₁₈			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

β -S₁₈. Die bisher nicht bekannten Schwingungsspektren von α -S₁₈ und S₂₀, die zu deren schneller Charakterisierung und Unterscheidung von anderen Schwefelmodifikationen am besten geeignet sind, zeigt Tabelle 1. Wegen der niedrigen Molekülsymmetrie (α -S₁₈: C_{2h}; S₂₀: C₂^[4b]) beobachtet man linienreiche Spektren.

Außer den drei genannten, reinen und bei 25°C beständigen Komponenten haben wir aus S_n erstmals einen harzartigen orangegelben Anteil isoliert, der als ein Gemisch von großen Ringen S_x anzusehen ist. S_x ist bei 25°C in CS₂ extrem gut löslich, bei –78°C lösen sich etwa 4 g in 100 g CS₂. Diese verdünnte Lösung ist bei 25°C wochenlang haltbar. Reines S_x zerfällt sich hingegen bei 25°C innerhalb einer Woche in polymeren Schwefel (ca. 60%), S₈ (ca. 40%) und Spuren von S₁₂; bei –78°C tritt keine Zersetzung ein. In Benzol, Toluol, Trichlor-, Dichlor- und Dibrommethan ist S_x praktisch unlöslich. Die in CS₂ osmotisch 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 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 S_x zu S₈ nur eine partielle Trennung in sechs S₈-freie Fraktionen mit relativen Molekülmassen entsprechend x=23 bis 34 (Säulenlänge 120 cm, Lösungsmittel CS₂). Unter gleichen Bedingungen wurden S₆/S₁₂-Gemische praktisch quantitativ getrennt.

Diese Befunde bestätigen frühere Vermutungen^[2], daß flüssiger Schwefel außer S₈ sowohl kleinere als auch größere Ringe S_n enthält (n=6, 7, 12, 18, 20, >20); für das Vorhandensein von S₉, S₁₀ und anderen mittelgroßen Ringen (n=13–17) gibt es allerdings bisher keine Anzeichen. Die in neueren Arbeiten vertretene Ansicht^[8], daß S_n aus S₈-Ringen mit einer von der normalen (D_{4d}) abweichenden Konformation besteht, ist damit widerlegt.

Experimentelles

Darstellung von 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 CS₂ extrahiert; der filtrierte Extrakt wird 20 h bei –78°C aufbewahrt. Vom ausgesunkenen S₈ und S₁₂ wird rasch dekantiert, nach Erwärmung auf 25°C gibt man zur Lösung das gleiche Volumen n-Pentan. Nach 10 min wird die Lösung vom ölichen S_x vorsichtig dekantiert. Durch Lösen des CS₂-haltigen S_x in 40 ml CS₂, Zugabe von 40 ml n-Pentan und Dekantieren wie zuvor wird das S_x noch fünfmal umgefäßt. Das harzartige Produkt ist dann frei von S₈, S₇ und S₆. Ausbeute: 1.2 g.

Darstellung von α -S₁₈ und S₂₀: Die 5 × 80 ml CS₂/Pentan-Gemisch, die beim Umfüllen des 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 CS₂ bei 25°C extrahiert wird. Die Lösung wird auf 5 ml eingeeignet und der nach 1 h ausgefallene Schwefel aus 40 ml CS₂ durch Eingehen auf 3 ml umkristallisiert. Nach 3 h sind 150 mg eines Gemisches aus α -S₁₈ (intensiv gelbe rhombische Tafeln) und S₂₀ (schwach gelbe prismatische Stäbchen) auskristallisiert. Zur Trennung wird ein kleiner Teil des grob zerkleinerten Gemisches in einem Scheidetrichter in eine Mischung aus 14 ml CHBr₃ und 20 ml CHCl₃ gegeben, und durch Zutropfen von weiterem CHBr₃ (ca. 0.25 ml) wird die Dichte der Mischung so eingestellt, daß S₂₀ (ρ =2.01 g·cm⁻³) auf der Lösung schwimmt und sich α -S₁₈ (ρ =2.09 g·cm⁻³) am Gefäßboden absetzt, während ein kleiner Teil S₁₈ und

S_{20} (z. B. verwachsene Kristalle) in der Flüssigkeit schwiebt. Nach Zugabe der gesamten S_{18}/S_{20} -Mischung wird α - S_{18} von S_{20} abgetrennt und jede Fraktion aus CS_2 umkristallisiert. Ausbeute: 80 mg α - S_{18} , 40 mg S_{20} .

Darstellung von S_{12} : 400 g S_8 werden in einem 500 ml-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_2 extrahiert. Die filtrierte Lösung wird ca. 20 h bei –78°C aufbewahrt und dann rasch dekantiert. Der auf 25°C erwärmte Niederschlag von S_8 und $S_{12} \cdot CS_2$ wird mit 50 ml CS_2 geschüttelt und schnell dekantiert, wobei das suspendierte, farblose, pulverförmige $S_{12} \cdot CS_2$ mit der Lösung von den großen S_8 -Kristallen getrennt und durch Filtration isoliert wird. Das Filtrat wird erneut zu dem S_8/S_{12} -Gemisch gegeben, um weiteres $S_{12} \cdot CS_2$ durch Schütteln, Dekantieren und Filtrieren zu isolieren, was man noch dreimal wiederholt. Das Rohprodukt wird bei 25°C in 200 ml CS_2 gelöst und bei –78°C auskristallisiert. Ausbeute: 1.0 g $S_{12} \cdot CS_2$, nach Verwittern an der Luft 0.85 g S_{12} vom $F_p = 146$ –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_{12} .

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. Erekul, für experimentelle Mitarbeit G. Gökmén. – 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. Müsle, 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. Knippsschild, E. Wilhelm, Chem. Ber. 101, 381 (1968); b) M. Schmidt, E. Wilhelm, T. Debaerdemacker, E. Hellner, A. Kutoglu, Z. Anorg. Allg. Chem. 405, 153 (1974). In dieser Publikation sind in Abb. 1 S_{18} und S_{20} vertauscht; S_{18} hat nicht C_{2v} -, sondern C_{2h} -Symmetrie.
- [5] Wir schlagen vor, das von Schmidt et al. [4b] beschriebene S_{18} zur Unterscheidung von dem Konformer β - S_{18} [T. Debaerdemacker, A. Kutoglu, Cryst. Struct. Commun. 3, 611 (1974)] als α - S_{18} zu bezeichnen. Bei 6 h Kochen einer Lösung in Toluol wandelt sich α - S_{18} nicht in β - S_{18} um.
- [6] Über die Isolierung von S_{12} 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. Müsle, Z. Naturforsch. A 33, 951 (1978).
- [8] M. F. Churhanov, I. V. Skripachev, G. G. Devyatyykh, Russ. J. Inorg. Chem. 21, 439 (1976) und zit. Lit.; M. E. Baur, D. A. Horsma, J. Phys. Chem. 78, 1670 (1974).

$^{23}\text{Na-NMR}$ -Untersuchung der konkurrierenden Bindung biogener Amine und des Natrium-Ions an Lasalocid (X-537A)^[**]

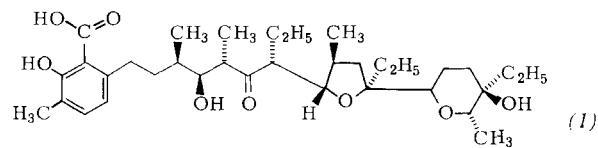
Von Jean Grandjean und Pierre Laszlo^[*]

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

[*] 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-LaRoche, Nutley, N. J.) für Lasalocid und Dr. J. Y. Lallemand (Ecole Normale Supérieure, Paris) für Spektrometerzeit.

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



Wir fanden durch direkte NMR-spektroskopische Beobachtung des Natrium-Ions, daß Na^+ 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. ^[7a]). Berücksichtigt man die wesentlich größeren Bindungskonstanten der Amine mit (1) in einer membranähnlichen Umgebung^[3c, 6b], 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^[2b, 2e, 5], bilden sich in unpolaren Solventien^[2a, 2c, 2d] 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^+ -Komplex übereinstimmt^[2d, 6a]. – Die Bindungskonstanten für biogene Amine fallen beim Übergang von Isooctan zu Octanol um eine oder zwei Größenordnungen und werden in Methanol vernachlässigbar klein^[6b].

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 $\text{Na}^{[2e]}$ oder den Aminen^[7] sicherzustellen. Die $^{23}\text{Na-NMR}$ -Daten^[8a] wurden wie in ^[8b] beschrieben ausgewertet.

Zusatz der Amine zu 10^{-2} M Lösungen des Natriumsalzes von (1) (= 1:1-Komplex aus (1) und Na^+) führt zu einer Verschärfung des ^{23}Na -Signals. In Abwesenheit von Aminen wird das Signal mit zunehmender Temperatur schmäler, was den schnellen Wechsel des Natrium-Ions zwischen dem freien Zustand in Lösung und dem gebundenen Zustand im $\text{Na}^+/(1)$ -Komplex widerspiegelt. Die chemische Verschiebung des Natriums hängt nicht von der Aminkonzentration ab. Demnach ist die beobachtete Relaxationsgeschwindigkeit $1/T_2$ 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_{Na} des Natriumkomplexes beträgt $500 \pm 100 \text{ mol}^{-1}$; dieser Wert ist mit dem erwarteten Solvenseffekt in Einklang^[2c, 6b]. Die zugesetzten Amine verdrängen die Natrium-Ionen aus dem 1:1-Komplex mit (1); die Zunahme des Anteils p_F an freien Natrium-Ionen führt zur beobachteten Verschärfung des Signals. Die Stabilitätskonstanten K_{Amin} der Aminkomplexe (Tabelle 1) wurden nach folgender Gleichung berechnet:

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