

chen, ist das tiefste antibindende MO in (6) und (7) ein reines Perimeterorbital (mit einer Knotenebene durch die Brücke), in (8) hingegen enthält es einen ausgeprägten Ethylen- π^* -Anteil. Dies spiegelt sich in den spektroskopischen Eigenschaften der Dianionen $(6)^{2-}$, $(7)^{2-}$ und $(8)^{2-}$ wider; man findet eine verschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die Überschussladungen in den Brückenzentren von $(6)^{2-}$ und $(7)^{2-}$ sowie eine hohe π -Ladungsdichte in der Brücke von $(8)^{2-}$ ^[3]. Danach könnte $(8)^{2-}$ ^[5], nicht aber $(6)^{2-}$ und $(7)^{2-}$ ^[6], in den Brückenpositionen von Elektrophilen angegriffen und damit direkt in ein überbrücktes Perimeter- π -System umgewandelt werden.

Tatsächlich lässt sich (8), das nach *Jutz*^[7a], *Anderson*^[7b] und *Hafner*^[7c] herstellbar ist, mit Lithium in wasser- und sauerstofffreiem Tetrahydrofuran (THF) (0.025 M) quantitativ zum Dianion (8)²⁻ reduzieren. Versetzt man die entstehende grünbraune Lösung bei -78 °C mit überschüssigem, entgasten Dimethylsulfat, so erhält man nach Filtration an neutralem Aluminiumoxid und Umkristallisation aus Methanol in 35% Ausbeute (5a) (dunkelrote Nadeln, $F_p = 186$ °C).

Das Molekulargewicht beweist den Einbau zweier Methylgruppen, die ^1H - ($\delta = 8.74$ (H-2); 8.77 (H-5); 8.04 (H-6); -4.53 (H-15a)) und ^{13}C -NMR-Spektren ($\delta = 143.7$ (C-1); 119.2 (135.3) (C-2); 135.3 (119.2) (C-5); 152.6 (C-6); 43.1 (C-15); 15.0 (C-15a)) lassen zudem keinen Zweifel daran, daß der Angriff in den Brückenpositionen C-15, C-16 stattgefunden hat und die D_{2h} -Symmetrie des peripheren π -Systems erhalten geblieben ist. Die extreme Hochfeldresonanz der (Methyl-)Brückenprotonen und die Tieffeldresonanz der Ringprotonen sichern die Diatropie des 14 π -Perimeters.

Ringprotonen sichern die Diatropie des π -Perimeters. Das Absorptionsspektrum von (5a) gleicht, von geringen hypsochromen Verschiebungen abgesehen [λ_{max} (C_6H_{12}) = 335 nm (ε = 136 280), 346 (101 900), 377 (3500), 397 (4020), 420 (5430), 440 (6200), 445 (6870), 507 (69), 550 (127), 575 (163), 603 (277)], weitgehend dem von (4). Die Folgen der „Überbrückung“ von Annulenen – notwendiger Störung der idealen Bindungsverhältnisse in einem hypothetischen D_{14h} -Perimeter – sollten sich deshalb an dem Verbindungs-paar (4) und (5a) eingehend untersuchen lassen.

Nach Modellbetrachtungen führt nur die *trans*-Konfiguration der Brücke zu einer weitgehenden, die cyclische π -Konjugation begünstigenden Einebnung des Perimeters^[1c]. Die Röntgen-Strukturanalyse von (5a) beweist nicht nur die *trans*-Anordnung der Methylgruppen, sondern zeigt auch, daß die Bindungslängen innerhalb des eingegebenen π -Perimeters angeglichen sind (Abb. 1)^[8].

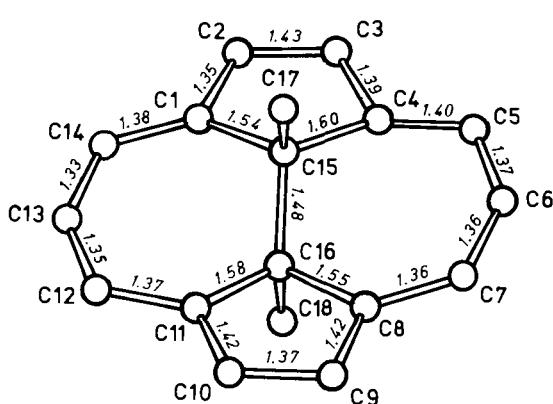


Abb. 1. Molekülstruktur von (5a); Bindungslängen in Å [8].

Da (5a) also eine π -bindungsdelokalisierte („aromatische“) $(4n+2)\pi$ -Spezies ist, stellt sich die Frage nach der Reaktivität. Umsetzung des Annulens (5a) mit Kupfernitrat in Acetanhydrid führt in sehr guten Ausbeuten zum 6-Nitro-

Derivat (5b); dies ist ein weiterer Hinweis auf das „benzolähnliche“ Verhalten von (5a).

Die Protonierung von $(8)^{2-}$ in THF liefert nicht das erwartete Dihydroaddukt, das 1,4;8,11-Ethandiylen[14]anulen. Letzteres entsteht jedoch bei der Methylierung von $(8)^{2-}$ in flüssigem Ammoniak neben (5a) und dem Monomethyl-Derivat^[9].

Eingegangen am 1. September 1980
ergänzt am 24. Februar 1981 [Z 733]

CAS-Registry-Nummern:

(5a): 77080-43-4 / (5b): 77080-44-5 / (8)²⁻: 69743-18-6.

- [1] a) *F. Sondheimer, Y. Gaoni, J. Am. Chem. Soc.* 82, 5765 (1960); *Y. Gaoni, A. Melera, F. Sondheimer, R. Wolovsky, Proc. Chem. Soc.* 397 (1964); b) *F. Sondheimer, I. C. Calder, J. A. Elix, Y. Gaoni, P. J. Garratt, K. Grohmann, J. Mayer, M. V. Sargent, R. Wolovsky, Chem. Soc. Spec. Publ.* 21, 75 (1967); c) *E. Vogel, Chimia* 22, 21 (1968); *Pure Appl. Chem.* 28, 355 (1971); *Isr. J. Chem.* 20, 215 (1980); c) *V. Boekelheide, J. B. Phillips, J. Am. Chem. Soc.* 89, 1695 (1967); *V. Boekelheide, Pure Appl. Chem.* 44, 751 (1975); d) *U. E. Meissner, A. Gensler, H. A. Staab, Angew. Chem.* 88, 374 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 365 (1976); e) *H. Rötele, G. Schröder, Angew. Chem.* 92, 204 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 207 (1980); f) *M. Nakagawa, Pure Appl. Chem.* 44, 885 (1975).

[2] *R. H. Mitchell, V. Boekelheide, J. Am. Chem. Soc.* 96, 1547 (1974); *E. Vogel, H. Reel, ibid.* 94, 4388 (1972).

[3] *K. Müllen, Helv. Chim. Acta* 61, 2307 (1978); *B.-Ch. Becker, W. Huber, K. Müllen, J. Am. Chem. Soc.* 102, 7803 (1980).

[4] *T. D. Alger, D. M. Grant, E. G. Paul, J. Am. Chem. Soc.* 88, 5397 (1966); *H. Reel, E. Vogel, Angew. Chem.* 84, 1064 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 1013 (1972); *M. Randić, J. Am. Chem. Soc.* 99, 444 (1977).

[5] Zwar zeigen die spektroskopischen Daten eine hohe π -Ladungsdichte in C-15 und C-16 von $(8)^{2-}$ an, ob aber der ladungskontrollierte Angriff von Elektrophilen primär in diesen oder in anderen Positionen mit ausgeprägter π -Ladungsdichte (z. B. C-5, C-7) erfolgen würde, war weder anhand der Spektren noch der MO-Rechnungen (HMO, PPP, CNDO) mit Sicherheit vorauszusagen. In diesem Zusammenhang schließen wir keineswegs aus, daß eine Grenzstruktur mit kovalenter C-15(C-16)—Li-Bindung zum Grundzustand von $(8)^{2-}$ beiträgt.

[6] In Einklang mit diesen Argumenten bilden sich bei der Reaktion von $(7)^{2-}$ mit Dimethylsulfat das 1,6-Dimethyl-1,6-dihydropyren sowie das analoge 1,8-Diaddukt.

[7] a) *Ch. Jutz, E. Schweiger, Synthesis* 1974, 193; b) *A. G. Anderson, Jr., G. M. Masada, A. F. Montana, J. Org. Chem.* 38, 1439 (1973); *K. Hafner, G. Knaup*, noch unveröffentlicht; wir danken Prof. K. Hafner für die Überlassung unveröffentlichter Resultate.

[8] Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 13.819(3)$, $b = 11.646(2)$, $c = 12.853(3)$ Å, $\beta = 109.22(2)^\circ$; $Z = 6$; $\rho_{\text{ber}} = 1.185$, $\rho_{\text{exp}} = 1.178$ g/cm³. Nonius-CAD-4-Diffraktometer, 2044 symmetrieunabhängige Reflexe, $I \geq 2\sigma(I)$; (5a) kristallisiert in einem fehlgeordneten Gitter! Die in Abb. 1 wiedergegebene Molekülstruktur wurde nach mehreren sukzessiven FO-Fourier-Synthesen aus der resultierenden Elektronendichtevertteilung bestimmt.

[9] *W. Huber, W. Irmel, K. Müllen*, noch unveröffentlicht.

Trennung und Bestimmung von Schwefelhomocyclen durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie – Nachweis neuer Schwefelringe^[]**

Von Ralf Steudel, Hans-Joachim Mäusle, Doris Rosenbauer, Hermann Möckel und Torsten Freyhold^[*]

Die bisher bekannten, rein hergestellten Schwefelhomocyclen S_n ($n=6, 7, 8, 9, 10, 12, 18, 20$) wurden durch ihre Schwingungsspektren identifiziert und in den Gemischen nachgewiesen, die beim präparativen Arbeiten gewöhnlich anfallen. Versuche, derartige Gemische durch Dünnschicht-

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

Strasse des 17. Juni 150, D-1000 Berlin 12
Dr. H. Möckel, Dipl.-Chem. T. Freyholdt
Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH,
Bereich Strahlenchemie
Postfach 390128, D-1000 Berlin 39

[**] 74. Mitteilung über Schwefelverbindungen. – 73. Mitteilung: *H.-J. Mäusle, R. Steudel, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.*

(DC) oder Säulenchromatographie (SC) zu trennen, führten zu vollständiger Zersetzung (DC) oder unvollständiger Trennung bei teilweiser Zersetzung zu S_8 (SC)^[1]. Wir haben jetzt gefunden, daß die Homocyclen S_n mit $n=6-26$ durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) unzersetzt und quantitativ getrennt und so nebeneinander nachgewiesen und analytisch bestimmt werden können.

Da sich die thermisch instabilen Ringe S_n ($n \neq 8$) an SiO_2 und Al_2O_3 rasch zu S_8 zersetzen, kommt für die Trennung nur die Reversed-Phase-Chromatographie an C_{18} -Phasen (Octadecylsilane) in Frage. Für die kleineren Ringe ($n \leq 12$) ist Methanol als Elutionsmittel geeignet, zur Trennung der größeren müssen wegen deren geringer Löslichkeit bis zu 30 Vol.-% Cyclohexan zugemischt werden. In einer Säule von 25 cm Länge und 3.0 mm Innendurchmesser baut sich bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 cm^3/min ein Druck von 40–50 bar auf^[2]. Unter diesen Bedingungen (Retentionszeiten $t_R = 2-25 \text{ min}$) tritt bei 26 °C keine Zersetzung auf, wie am Beispiel des besonders instabilen S_7 ($t_R \approx 3 \text{ min}$) und des S_{20} ($t_R \approx 13 \text{ min}$) festgestellt wurde (Abb. 1a).

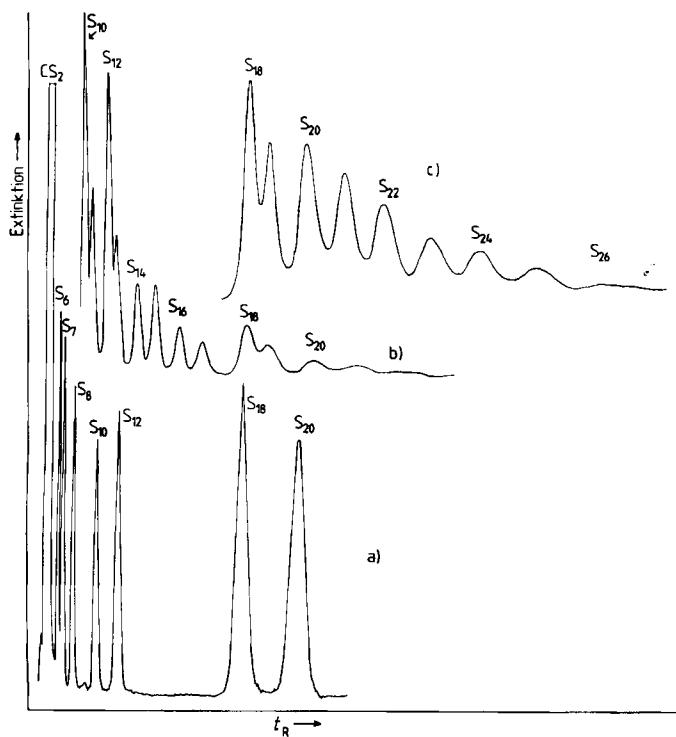


Abb. 1. a) Chromatogramm eines aus den reinen Komponenten hergestellten Gemisches von S_6 , S_7 , S_8 , S_{10} , S_{12} , S_{18} und S_{20} (Eluens Methanol/Cyclohexan 80/20 Vol.-%); b) Chromatogramm des höhermolekularen Anteils des Schwefels, der aus SCl_2 und KI entsteht (Eluens Methanol/Cyclohexan); c) Chromatogramm des höhermolekularen, aber in CS_2 noch löslichen Anteils S_x einer Gleichgewichtsschmelze (Eluens Methanol/Cyclohexan 69/31 Vol.-%).

Die Retentionszeiten der in reiner Form bekannten Ringe hängen eindeutig von der Atomanzahl n ab und ermöglichen so die Identifizierung neuer Verbindungen der homologen Reihe S_n durch Inter- oder Extrapolation. Die Kapazitätsfaktoren k' sind bei halblogarithmischer Darstellung linear von n abhängig, jedoch ergeben sich zwei Geraden, die sich bei $n=9$ schneiden (Abb. 2). Die Geraden folgen den Regressionen $\lg k' = -0.677 + 0.102 \cdot n$ (Korrelationskoeffizient $r=0.994$) für S_6-S_9 und $\lg k' = -0.319 + 0.064 \cdot n$ ($r=0.999$) für S_9-S_{20} (Eluens Methanol/Cyclohexan 80/20 Vol.-%).

Zum Nachweis der getrennten Komponenten eignet sich die bei 254 nm ziemlich intensive UV-Absorption der Schwefelringe, die eine Spurenanalyse ermöglicht ($\epsilon_{254}(S_8) = 5930$). Mit Eichlösungen in Carbonylsulfid wurde

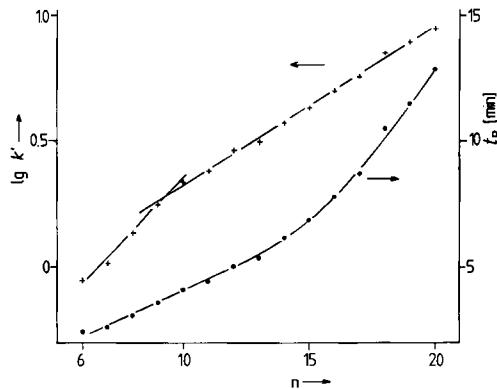
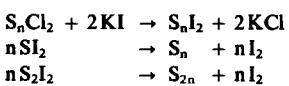


Abb. 2. Bruttoretentionszeit t_R und Logarithmus des Kapazitätsfaktors $k' = (t_R - t_0)/t_0$ als Funktion der Atomanzahl n von Schwefelhomocyclen S_n bei Elution mit Methanol/Cyclohexan (80/20 Vol.-%); Totzeit $t_0 = 1.3 \text{ min}$.

festgestellt, daß die Extinktion von S_n ($n=7, 8, 10, 12$) im Bereich 0.3–1.8 mg $S_n/100 \text{ cm}^3 \text{CS}_2$ eine lineare, bei S_6 eine nicht-lineare Funktion der Konzentration ist. Die Nichtlinearität beim S_6 führen wir auf unvollständige Trennung vom Lösungsmittel CS_2 zurück, die sich durch Verwendung eines $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisches als Eluens verbessern läßt. Auf diese Weise ist eine simultane quantitative Bestimmung dieser Verbindungen in Gemischen möglich. Solche Gemische entstehen z. B. beim Schmelzen von S_8 ^[3] oder bei der Reaktion von SCl_2 oder S_2Cl_2 mit Kaliumiodid^[4]. Aus flüssigem Schwefel, der zwischen 115 und 350 °C ins Gleichgewicht gebracht worden war, wurden nach Abschrecken S_7 , S_8 , S_{12} , S_{18} und S_{20} isoliert, und S_6 wurde spektroskopisch nachgewiesen. Außerdem wurde ein höhermolekularer, aber noch in CS_2 löslicher Anteil S_x ($\bar{x}=25$) als orangegelbe, harzartige Masse isoliert und als Gemisch großer Ringe interpretiert. Abbildung 1c zeigt das Chromatogramm von S_x , in dem wie erwartet Ringe mit $n > 18$ enthalten sind. Daneben konnten aber jetzt auch alle anderen Ringe mit $n=6-17$ als Bestandteile des flüssigen Schwefels nachgewiesen werden, einige davon allerdings nur in Spuren, vor allem S_{11} und S_{13} . S_5 war nicht nachweisbar.

Bei der Reaktion von SCl_2 oder S_2Cl_2 mit salzartigen Iodiden bildet sich bei 25 °C durch Zerfall der instabilen Iod sulfane elementarer Schwefel nach



Chromatogramme haben jetzt ergeben, daß aus S_2I_2 alle Ringe mit $n=6-21$ entstehen, wobei die relativen Konzentrationen mit zunehmender Ringgröße rasch abnehmen (Abb. 1b). Aus S_2I_2 werden erwartungsgemäß fast nur geradzahlige Ringe erhalten (nachgewiesen bis $n=22$; davon früher bereits isoliert: S_6 , S_{12} , S_{18} , S_{20} und S_x ^[4]). Damit ist erstmals die Existenz der Homocyclen S_n mit $n=11, 13-17, 19$ und $21-26$, für deren Entstehung (aus S_2) es bisher nur massenspektroskopische Hinweise gab^[5], eindeutig bewiesen worden.

Wir haben weiter gefunden, daß auch die achtgliedrigen Ringe S_8 und S_{18} quantitativ voneinander und von Heterocyclen der Typen $\text{Se}_n\text{S}_{8-n}$ ^[6] und $\text{Se}_n\text{S}_{12-n}$ ^[7] getrennt werden können. Nach diesen Ergebnissen kann erwartet werden, daß sich durch HPLC die Zusammensetzung einer großen Zahl komplexer Reaktionsgemische schwefelreicher Verbindungen aufklären läßt.

Eingegangen am 6. Oktober 1980 [Z 735]

[1] R. Steudel, H.-J. Mäusle, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

[2] Hochdruckflüssigkeitschromatograph 5000 mit Datensystem CDS 111-L von Varian GmbH (Darmstadt); UV-Detektor (254 nm) von Waters GmbH (Kö-

- nigstein/Ts.); Nucleosil C18-Säule (Korngröße 10 μm); Probenaufgabe (10 mm³) als CS₂-Lösung.
- [3] R. Steudel, H.-J. Mäusle, *Angew. Chem.* 89, 114 (1977); 90, 54 (1978); 91, 165 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 112 (1977); 17, 56 (1978); 18, 152 (1979); *Chem. Unserer Zeit* 14, 73 (1980).
- [4] H.-J. Mäusle, R. Steudel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 463, 27 (1980).
- [5] D. L. Cocke, G. Abend, J. H. Block, *J. Phys. Chem.* 80, 524 (1976).
- [6] R. Laitinen, L. Nünistö, R. Steudel, *Acta Chem. Scand. A* 33, 737 (1979); J. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 435, 113 (1977); R. Cooper, J. V. Culka, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27, 755 (1965); 29, 1217 (1967); 32, 1857 (1970); zit. Lit.
- [7] J. Weiss, W. Bachler, *Z. Naturforsch. B* 28, 523 (1973).

Nach Schwarzenbach^[6a,b] bildet EDTA durch kooperative Wirkung beider Iminodiacetat-Gruppen starke monometallische Komplexe [MY]²⁻^[6c] mit Erdalkalimetall-Ionen; der Hydrogenkomplex [MHY]⁻ ist dabei nur eine wenig stabile Zwischenstufe. Dagegen können die EDTA-Homologen wie Cadaverintetraessigsäure (6), bei der die beiden Donorgruppen durch eine Pentamethylenkette getrennt sind, einen Komplextyp bilden, in dem jede Iminodiacetat-Gruppe separat je ein Metall-Ion bindet ([M₂Y]). Dies wird unter anderem darauf zurückgeführt, daß der bei kooperativer Komplexbildung zu bildende Chelatring zu groß und damit weniger stabil ist.

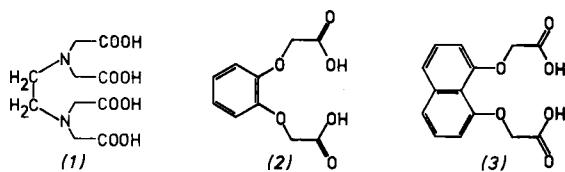
Die pK_s-Werte des freien Liganden (5) und seine Komplexstabilitäten ermittelten wir durch potentiometrische Titration^[6a,b]. Die Komplexkonstanten von (5) (Tabelle 1), die aus Löslichkeitsgründen in Ethanol/Wasser (1:1) bestimmt wurden, sind zwar weniger hoch als die von EDTA, zeigen jedoch eine strukturbedingte Besonderheit.

Das Stereologie-Konzept: Neuartige saure Komplexone und ihre Kationselektivität^[**]

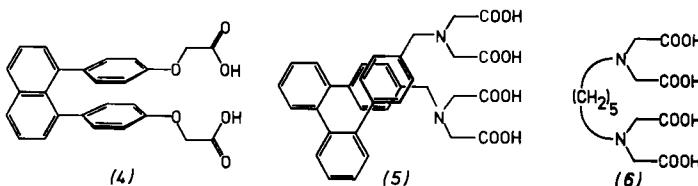
Von Reinhard Leppkes und Fritz Vögle^[*]

Professor Rolf Appel zum 60. Geburtstag gewidmet

Ethyldiamintetraessigsäure (EDTA) (1), O,O'-Brenzca techindiessigsäure (2)^[1] und analoge Komplexone lassen sich hinsichtlich Komplexbildungskonstanten und Komplexbildungsselektivität variieren, wenn ihre Donorfunktionen an verschiedene Ankergruppen gebunden werden^[2].



Während die Ankergruppen bisher aus dem klassisch-chemischen Bereich rekrutiert wurden, in dem kooperierende Donorfunktionen durch wenige Bindungen verknüpft waren, bieten sich heute neuartige Möglichkeiten an: Donorzentren können beispielsweise an (Proto-)^[3a] Phanskeletten^[3b-d] in ähnlicher Entfernung und Anordnung festgehalten, jedoch durch eine größere Anzahl von Bindungen getrennt werden. Wir haben ausgehend von diesen Überlegungen erstmals die sauren Ligandsysteme (4) und (5) synthetisiert. Die Analogie der stereochemischen Anordnungen der an der Komplexbildung von Kationen mitwirkenden Donorfunktionen beim Übergang von (3)^[4] zu (4) und von (1) zu (5) charakterisieren wir mit dem Begriff „Donor-Stereologie“^[4g].



Bei Anwendung dieses Konzepts zum gezielten Entwurf neuer Komplexone kann mit einer hohen Trefferquote an wirksamen Liganden gerechnet werden, wie das Beispiel (5) zeigt.

Tabelle 1. Logarithmen der Komplexkonstanten [a] von (5) sowie (zum Vergleich) von EDTA (1) und (6).

Säure	lg K_{i1}	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
(1)	i=1	2.2(8)	3.5(1)	2.3(0)	2.0(7)
	i=2	8.6(9)	10.5(9)	8.6(3)	7.7(6)
	i=3	—	<0.7	—	—
(6)	i=1	3.63	3.50	2.72	2.38
	i=2	—	4.60	—	—
	i=3	—	2.60	—	—
(5)	i=1	4.0	4.2	3.6	3.7
	i=2	3.6	4.0	4.3	4.6
	i=3	4.4	4.4	3.0	2.8

[a] Die Konstanten K_{i1} sind durch die folgenden Komplexbildungsgleichgewichte definiert:

- (1) $\text{HY}^{3-} + \text{M}^{2+} \rightleftharpoons \text{MHY}^{-}$
- (2) $\text{Y}^{4-} + \text{M}^{2+} \rightleftharpoons \text{MY}^{2-}$
- (3) $\text{MY}^{2-} + \text{M}^{2+} \rightleftharpoons \text{M}_2\text{Y}$

Sie sind gültig für 20 °C und 0.1 N KCl in H₂O [(1) und (6)] oder in Ethanol/Wasser (1:1) [(5)] als Lösungsmittel. Genauigkeit im Mittel ± 0.1 .

Wir deuten die gefundenen Komplexkonstanten so, daß (5) mit den kleineren Erdalkalimetall-Ionen Mg²⁺ und Ca²⁺ bevorzugt zweikernige (dimetallische)^[6b] Komplexe bildet; Sr²⁺- und Ba²⁺-Ionen scheinen dagegen überwiegend kooperativ als einkernige (monometallische) Komplexe gebunden zu werden (vgl. lg K_{i2} in Tabelle 1 und Abb. 1), weil bei nur einseitiger Komplexbildung eines Metall-Ions durch eine Iminodiacetat-Gruppe – als Alternative zum kooperativ durch beide gebildeten monometallischen Komplex – mit zunehmendem Kationenradius die Komplexstabilität abnimmt^[2]. Durch die intramolekulare Kooperation aller vier Carboxygruppen läßt sich der Anstieg von K_{i2} befriedigend erklären.

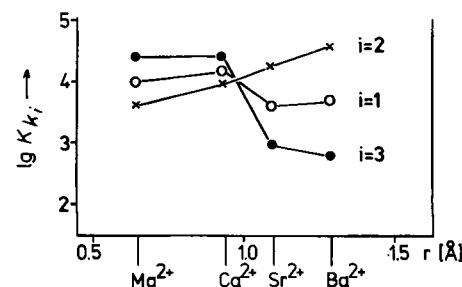


Abb. 1. Stabilitätskonstanten (lg K_{i2}) von (5) in Abhängigkeit vom Kationenradius.

[*] Prof. Dr. F. Vögle, Dipl.-Chem. R. Leppkes

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.