Chromatographische Trennung schwefelhaltiger Heterocyclen der Typen $(CH_2)_nS_m$ und Se_nS_{8-n} mittels HPLC [1]

Chromatographic Separation of Sulfur Containing Heterocycles of Type $(CH_2)_nS_m$ and Se_nS_{8-n} by HPLC [1]

Ralf Steudel* and Eva-Maria Strauss

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, Sekr. C2, D-1000 Berlin 12

Herrn Prof. Ulrich Wannagat zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **38b**, 719–725 (1983); eingegangen am 9. Februar 1983

HPLC, Methylene Sulfides, Methylene Selenides, Selenium Sulfides, Sulfur Heterocycles

The separation of a number of cyclic methylene sulfides and selenides by reversed-phase high-pressure liquid chromatography is reported. The retention times as well as the capacity factors depend in a systematic way on the ring size, the number and kind of chalcogen atoms, and the number of heteronuclear bonds within the ring. These relationships are used to assign the chromatograms of cyclic selenium sulfides of type Se_nS_{8-n} ($n = 1$–8) prepared in a new reaction from Se_2Cl_2, SCl_2 and potassium iodide and containing all selenium atoms in neighboring positions.

1. Einleitung

Binäre cyclische Selensulfide Se_nS_m bilden ein komplexes System von Verbindungen, denn außer durch verschiedene Zusammensetzung und verschiedene Ringgröße können sich entsprechende Moleküle auch noch infolge verschiedener Isomeriemöglichkeiten unterscheiden. Schon bei den am besten untersuchten achtgliedrigen Ringen Se_nS_{8-n} ($n = 1$–7) sind 28 verschiedene Verbindungen möglich. Diese Zahl vergrößert sich noch, wenn man neben der Struktur- oder Stellungsisomerie auch noch die optische Isomerie berücksichtigt [2]. Verbindungen dieser Art entstehen beim Zusammenschmelzen der beiden Elemente sowie bei rund einem Dutzend anderer Reaktionen zwischen Schwefel- und Selenverbindungen [2]. Da dabei immer Moleküle verschiedener Zusammensetzung nebeneinander gebildet werden und da die Ringe ähnlicher Zusammensetzung und gleicher Ringgröße Mischkristalle bilden, ist eine Darstellung stöchiometrisch vollkommen reiner Verbindungen, beispielsweise durch fraktionierte Kristallisation, bisher nicht gelungen. Lediglich die Verbindung 1,2,3-Se_3S_5 wurde kürzlich in nahezu reiner Form durch Umsetzung von Se_2Cl_2 mit $(C_5H_5)_2TiS_5$ und anschließende Disproportionierung des Primärproduktes Se_2S_5 gewonnen [3]. Mischkristalle mit den Ringgrößen 8 und 12 sind bekannt; in Lösungen existieren aber wahrscheinlich auch noch Moleküle anderer Größe [2].

Mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) an chemisch gebundenen Umkehrphasen wurden in neuerer Zeit z. B. Gemische von Schwefelringen S_n ($n = 6$–26) [4], von Selenringen Se_n ($n = 6$–8) [5] und von Schwefel-Stickstoff-Heterocyclen [6] getrennt. Wir haben diese Methode jetzt auch auf cyclische Selensulfide angewandt und gefunden, daß Moleküle verschiedener Ringgröße oder verschiedener Zusammensetzung glatt getrennt werden. Dabei wurden Chromatogramme mit zahlreichen Peaks erhalten, deren Zuordnung zu definierten Verbindungen wegen des Fehlens von reinen Vergleichsverbindungen zunächst nicht möglich war. Daher haben wir versucht, die Zusammenhänge zwischen Retentionszeit und Molekülstruktur an einem ähnlichen System zu ermitteln, bei dem genügend reine Verbindungen verfügbar sind, so daß keine Identifizierungsprobleme auftreten. Als Vergleichsverbindungen wurden die Ringe des Typs $(CH_2)_nS_m$ gewählt, die den Selensulfiden insoweit ähnlich sind, als die Pauling-Elektronegativitäten der Ringglieder -CH_2-, -S- und -Se- etwa alle gleich groß sind, so daß keine stark polaren Bindungen auftreten. Außerdem sind die für die Polarität von kovalenten Bindungen wichtigen Größenunterschiede der Atome Se/S und S/C etwa vergleichbar. Im Folgenden wird daher zunächst über chromatographische Untersuchungen an cyclischen Methylensulfiden $(CH_2)_nS_m$ be-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Steudel.
0340–5087/83/0600–0719/$ 01.00/0

Bereitgestellt von | Technische Universität Berlin
Angemeldet
Heruntergeladen am | 02.01.19 15:56

richtet. Anschließend wird gezeigt, wie mit den dabei gewonnenen Erkenntnissen die Chromatogramme der Selensulfide interpretiert werden können.

2. Cyclische Methylensulfide

Bei der chromatographischen Untersuchung der Schwefelringe S_n (n = 6–20) [4] hatte sich ergeben, daß sowohl die Bruttoretentionszeit (t_B) als auch der Kapazitätsfaktor $k = (t_B - t_0)/t_0$ (t_0 = Totzeit) in systematischer Weise von der Ringgröße (n) abhängen. Wir haben daher jetzt Methylensulfide verschiedener Ringgrößen sowie solche mit gleicher Ringgröße aber verschiedener Zusammensetzung oder Struktur (Isomere) chromatographisch untersucht. Zu Vergleichszwecken wurden auch die Retentionszeiten der entsprechenden Cycloalkane C_nH_{2n} und Schwefelringe S_n bestimmt. Die insgesamt 26 Verbindungen dieser Art, deren t_B- und ln k-Werte in Tab. I aufgeführt sind, wurden unter völlig identischen experimentellen Bedingungen gemessen (Octadecylsilan-Säule; Elutionsmittel Methanol/Wasser 80/20 v/v; Temperatur 20 °C; siehe auch Abschnitt 5). Die Konstanz des chromatographischen Systems wurde täglich mit Standardsubstanzen überprüft und war einwandfrei. Darüber hinaus wurden zu Vergleichszwecken auch noch fünf selenhaltige Ringe gemessen (Verbindungen 27–31 in Tab. I).

Tab. I. Bruttoretentionszeiten t_B (min) und natürliche Logarithmen der Kapazitätsfaktoren k für Cycloalkane (Verbindungen 1–5) Schwefelringe (6–10), cyclische Methylensulfide (11–26), Methylenselenide (27–29) und Methylensulfidselenide (30–31). Der Wert von x gibt die Zahl der heteronuklearen Bindungen im Ring an. Totzeit: 2,65 min. Bei den Verbindungen 11–24 bedeutet die erste Zahl die Ringgröße gefolgt von der Stellung der Schwefelatome
(Beispiel: 6–1,3 = 1,3-$(CH_2)_4S_2$); s = symmetrisch.

Nr.	Verbindung	t_B	ln k	x
1	$(CH_2)_5$	11,60	1,22	0
2	$(CH_2)_6$	15,50	1,58	0
3	$(CH_2)_7$	21,40	1,96	0
4	$(CH_2)_8$	29,15	2,30	0
5	$(CH_2)_{10}$	55,25	2,99	0
6	S_6	22,31	2,00	0
7	S_7	35,41	2,51	0
8	S_8	63,71	3,14	0
9	S_9	109,86	3,70	0
10	S_{10}	187,60	4,25	0
11	5–1,2,4	5,52	0,08	4
12	6–1,3,5	4,03	−0,65	6
13	6–1,3	5,14	−0,06	4
14	6–1,4	5,60	0,11	4
15	6–1,2,4,5	6,12	0,27	4
16	6–1	7,49	0,60	2
17	6–1,2	7,82	0,67	2
18	6–1,2,3	8,16	0,73	2
19	6–1,2,3,4	9,35	0,93	2
20	7–1,3,5	5,78	0,17	6
21	7–1,2,4,6	6,38	0,34	6
22	7–1,4	6,85	0,46	4
23	7–1,2,3,5,6	8,18	0,74	4
24	8–1,3,5,7	5,99	0,23	8
25	s-$(CH_2S)_5$	6,98	0,49	10
26	s-$(CH_2S)_6$	8,55	0,80	12
27	s-$(CH_2Se)_3$	5,04	−0,10	6
28	s-$(CH_2Se)_4$	9,28	0,92	8
29	s-$(CH_2Se)_5$	13,41	1,40	10
30		4,26	−0,50	6
31		4,59	−0,31	6

Stellt man den Kapazitätsfaktor k für die Verbindungen der Typen $(\text{-S–S-})_n$ und $(\text{-CH}_2\text{–CH}_2\text{-})_n$ halblogarithmisch als Funktion von n dar (Abb. 1), ergeben sich zwei Geraden, wie es für homologe Reihen zu erwarten ist. Bei gleichem Wert von n führt der vollständige Ersatz von $\text{-CH}_2\text{-}$ durch -S- zu einem Anstieg der Retentionszeit und damit des Kapazitätsfaktors. Wird dagegen in einem Cycloalkanmolekül nur ein Teil der Methylengruppen durch Schwefel ersetzt, nimmt die Retentionszeit beträchtlich ab, was nur auf eine gewisse Polarität

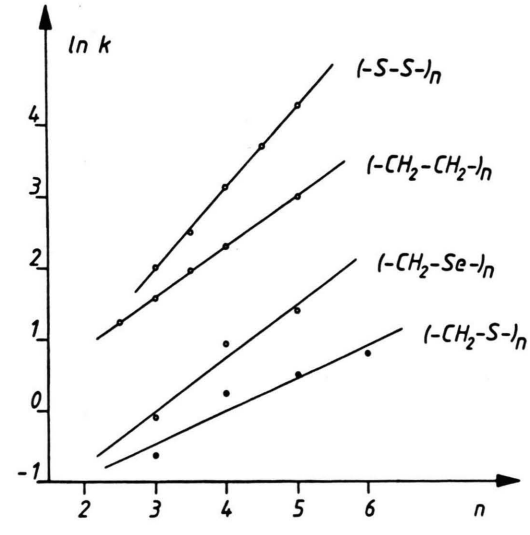

Abb. 1. Abhängigkeit des Kapazitätsfaktors k verschiedener homologer Ringverbindungen von der Ringgröße n.

Bereitgestellt von | Technische Universität Berlin
Angemeldet
Heruntergeladen am | 02.01.19 15:56

der jetzt vorhandenen heteronuklearen Bindungen zurückgeführt werden kann, die offenbar die Löslichkeit in der polaren mobilen Phase erhöhen. Ähnliches wurde auch bei offenkettigen Thiaalkanen beobachtet [7]. Tatsächlich ist die Verringerung der Retentionszeit um so stärker, je mehr C–S-Bindungen in einem Ring vorhanden sind. So ist beispielsweise die kleinste Retentionszeit beim 1,3,5-Trithian zu beobachten, das nur heteronukleare Bindungen aufweist. Stellt man ln k für die Moleküle des Typs $(\text{-}CH_2\text{–}S\text{-})_n$ als Funktion von n dar, erhält man eine Gerade, die nicht zwischen den Geraden 1 (Cycloalkane) und 2 (Schwefelringe) in Abb. 1 liegt, sondern bei wesentlich kleineren Ordinatenwerten. Die Linearität dieser Funktion wird auch bei den entsprechenden Selenderivaten $(\text{-}CH_2\text{–}Se\text{-})_n$ beobachtet (Gerade 4 in Abb. 1), die zu Vergleichszwecken untersucht wurden. Aus der Lage der Geraden 3 und 4 in Abb. 1 folgt, daß ein vollständiger Ersatz von Schwefel durch Selen einen Anstieg der Retentionszeit verursacht.

Zur genaueren Darstellung des Einflusses der heteronuklearen Bindungen auf das Retentionsverhalten wurde ln k für die zehn in Tab. I aufgeführten sechsgliedrigen Ringe $(CH_2)_{6-n}S_n$ als Funktion der Anzahl der S-Atome pro Ring aufgetragen (Abb. 2). Man erkennt, daß ln k nur dann eine lineare Funktion der S-Atomzahl ist, wenn x, die Zahl der C–S-Bindungen pro Ring, konstant ist. Für $x = 0$ (Cyclohexan und S_6) ergeben sich die größten Werte von ln k; durch die Meßpunkte für $x = 2$ (vier Verbindungen) und $x = 4$ (drei Verbindungen) lassen sich Geraden legen, die annähernd parallel zu der Geraden für $x = 0$ sind. Bei gleicher Anzahl von S-Atomen pro Molekül sinkt ln k mit steigendem Wert von x immer weiter ab. Wegen dieses gemeinsamen Einflusses der S-Atomzahl und der Zahl der heteronuklearen Bindungen erscheint in einem Chromatogramm der acht von uns untersuchten 6-Ringe vom Typ $(CH_2)_{6-n}S_n$ ($n = 1$–5) 1,3,5-Trithian als erster und 1,2,3,4-Tetrathian als letzter Peak (Abb. 3).

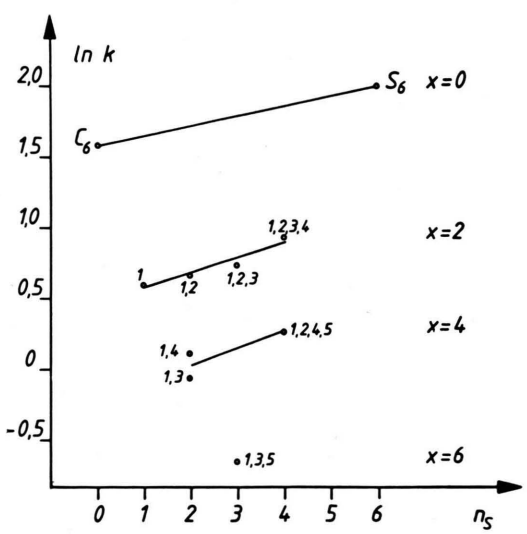

Abb. 2. Abhängigkeit des Kapazitätsfaktors k von sechsgliedrigen Ringen des Typs $(CH_2)_{6-n}S_n$ ($n_S = 0$–6) von der Zahl der Schwefelatome im Ring (n_S) und von der Anzahl der C–S-Bindungen (x). Abkürzungen: C_6 = Cyclohexan; 1 = 1-$(CH_2)_5S$; 1,3 = 1,3-$(CH_2)_3S_2$ usw.; vgl. Tab. I.

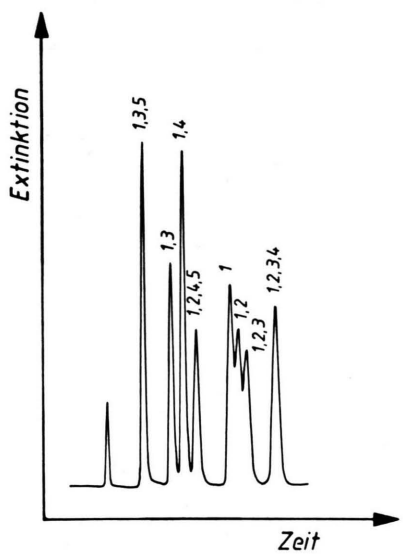

Abb. 3. Chromatogramm einiger sechsgliedriger Ringe vom Typ $(CH_2)_{6-n}S_n$ (n = 1–5). Elutionsmittel: CH_3OH/H_2O 80/20 v/v. Der erste Peak stammt vom Methanol, in dem die Probe gelöst wurde. Die Zahlen geben die Stellung der Schwefelatome an.

Diese Befunde werden bestätigt durch die Beobachtungen bei Ringen anderer Größen (Tab. I), obwohl in diesen Fällen wegen der geringeren Anzahl der zur Verfügung stehenden Verbindungen gleicher Ringgröße keine derart systematische Analyse möglich ist. Dennoch erkennt man, daß ln k z. B. in der Reihe der siebengliedrigen Ringe, die zwischen null und sechs C–S-Bindungen enthalten, einerseits mit der S-Atomzahl und andererseits mit der Zahl der homonuklearen Bindungen im Ring ansteigt. Es ist ersichtlich, daß sich aus diesen Da-

Bereitgestellt von | Technische Universität Berlin
Angemeldet
Heruntergeladen am | 02.01.19 15:56

ten ein analoges Diagramm, wie es in Abb. 2 für die sechsgliedrigen Ringe dargestellt ist, konstruieren läßt.

Aus den in Abb. 1 und 2 dargestellten Funktionen geht hervor, daß bei den cyclischen Methylensulfiden $(CH_2)_nS_m$ nur solche Verbindungen eine im chromatographischen Sinn homologe Reihe bilden, die in mehreren charakteristischen Moleküleigenschaften (Ringgröße, Zahl der C–S-Bindungen, Verhältnis $n:m$, *etc.*) übereinstimmen, während beispielsweise die Zahl der S-Atome variiert. Umgekehrt kann gefolgert werden, daß eine lineare Abhängigkeit des ln k von der S-Atomzahl bei Verbindungen gleicher Ringgröße auf eine gleiche Anzahl von heteronuklearen Bindungen im Ring hinweist.

Wird bei konstanter Ringgröße und gleicher Anzahl heteronuklearer Bindungen Schwefel schrittweise durch Selen ersetzt, ergibt sich ebenfalls eine lineare Abhängigkeit des ln k von der Anzahl der S-Atome, z.B. in der Reihe der sechsgliedrigen Ringe 1,3,5-$(CH_2)_3S_3$ bis 1,3,5-$(CH_2)_3Se_3$ (vgl. Tab. I und Abb. 4).

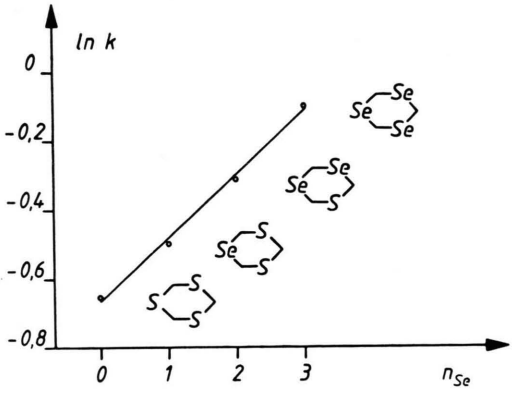

Abb. 4. Abhängigkeit des Kapazitätsfaktors k der sechsgliedrigen Ringe 1,3,5-$(CH_2)_3Se_nS_{3-n}$ (n = 0–3) von der Anzahl der Selenatome. Elutionsmittel: CH_3OH/H_2O 80/20 v/v (vgl. Tab. I).

3. Cyclische Selensulfide

Für die chromatographische Untersuchung der Selensulfide wurden Präparate verwendet, die nach einer neuen Methode dargestellt worden waren. Diese Synthese basiert auf der thermischen Zersetzung von Diiodsulfanen S_nI_2 in Gegenwart von Diiodselenan Se_2I_2, wobei sich elementares Iod bildet und ringförmige Selensulfide entstehen, deren Zusammensetzung vom Mischungsverhältnis Se:S und von der Kettenlänge des eingesetzten Sulfans abhängt. In der Praxis werden dazu Se_2Cl_2 und S_nCl_2 in CS_2-Lösung bei 20 °C mit festem Kaliumiodid gerührt, wobei primär Se_2I_2 und S_nI_2 entstehen [8]. Aus Se_2Cl_2 und SCl_2 (Molverhältnis 1:2) wurde so ein Präparat erhalten (siehe Abschnitt 5), dessen Chromatogramm in Abb. 5 dargestellt ist.

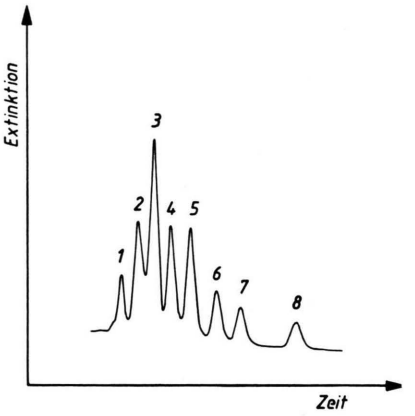

Abb. 5. Chromatogramm von achtgliedrigen Ringen des Typs Se_nS_{8-n} (n = 1–8). Elutionsmittel: CH_3OH (vgl. Tab. II).

Die acht gut aufgelösten Peaks können auf folgende Weise zugeordnet werden. Die Retentionszeit von Peak 8 ist identisch mit der von Se_8 [5]; S_8 würde zwischen den Peaks 2 und 3 erscheinen und ist in der Probe nicht enthalten. Die Retention von Peak 3 ist identisch mit der von 1,2,3-Se_3S_5 [3]. Aus der Anzahl der übrigen Peaks und ihrer Verteilung bezüglich der Peaks 3 und 8 folgt, daß es sich um die restlichen Glieder der Reihe Se_nS_{8-n} (n = 1–7) handeln muß. Dementsprechend gibt die Peaknummer in Abb. 5 zugleich die Anzahl der Selenatome an. Aus den Retentionszeiten dieser Selensulfide (Tab. II) ergibt sich, daß ln k eine lineare Funktion der Se-Atomzahl ist:

$$\ln k = 0{,}067 \cdot n_{Se} + 0{,}774 \quad (n_{Se} = 1\text{–}7)$$

Der sehr gute Korrelationskoeffizient von 0,999 beweist, daß eine homologe Reihe vorliegt, was nach den Erfahrungen mit den Methylensulfiden nur möglich ist, wenn die Zahl der heteronuklearen Bindungen in allen sieben Verbindungen gleich groß ist. Da SeS_7 und Se_7S nur zwei Se–S-Bindungen enthalten können und da 1,2,3-Se_3S_5 ebenfalls nur zwei Se–S-Bindungen aufweist [3], muß dies für

Bereitgestellt von | Technische Universität Berlin
Angemeldet
Heruntergeladen am | 02.01.19 15:56

Tab. II. Bruttoretentionszeiten t_B (min) und natürlicher Logarithmus der Kapazitätsfaktoren k für Schwefelringe und cyclische Selensulfide mit ausschließlich benachbarten Selenatomen.
Totzeit: 5,4 min.

Verbindung	t_B	ln k
S_6	12,59	0,286
S_7	14,85	0,560
S_8	19,28	0,944
SeS_7	17,93	0,843
1,2-Se_2S_6	18,84	0,912
1,2,3-Se_3S_5	19,73	0,976
1,2,3,4-Se_4S_4	20,60	1,034
1,2,3-Se_5S_3	21,64	1,101
1,2-Se_6S_2	23,00	1,181
Se_7S	24,26	1,250
Se_8	27,26	1,398

alle sieben Verbindungen gelten. Dementsprechend liegen in diesen Ringen alle Selenatome kumuliert, d.h. aneinander gebunden, vor. Übereinstimmend damit tritt im Ramanspektrum der untersuchten Probe die intensivste Linie bei 262 cm^{-1} (mit einer Schulter bei 253 cm^{-1}) auf, was mit den Se–Se-Valenzschwingungen der sieben Moleküle Se_2S_6 bis Se_8 gedeutet werden kann [9]. Daneben werden Se–S-Valenzschwingungen (357–379 cm^{-1}) und S–S-Valenzschwingungen (450–464 cm^{-1}) beobachtet (siehe Abschnitt 5).

Hinweise auf die Existenz anderer Isomerer mit mehr als zwei Se–S-Bindungen pro Ring ergaben

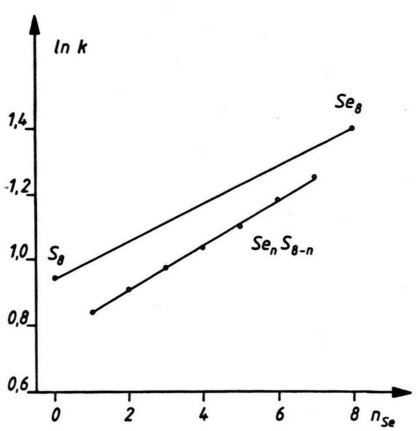

Abb. 6. Abhängigkeit des Kapazitätsfaktors k der achtgliedrigen Ringe des Typs Se_nS_{8-n} (n = 0–8) von der Anzahl der Selenatome. Elutionsmittel: CH_3OH (vgl. Tab. II). Die Gleichung der unteren Ausgleichsgeraden lautet: $\ln k = 0{,}774 + 0{,}067 \cdot n_{Se}$ (Korrelationskoeffizient: 0,999).

sich bei der Untersuchung der Produkte, die durch Verwendung anderer Chlorsulfane S_nCl_2 (n = 2–8) erhalten wurden, jedoch ist die Identifizierung dieser Verbindungen noch nicht abgeschlossen.

Die in Abb. 6 dargestellten Funktionen $\ln k = f(n_{Se})$ entsprechen den beiden obersten Geraden in Abb. 2. Die heteronuklearen Bindungen in den Selensulfiden erhöhen offenbar die Löslichkeit in der mobilen Phase, so daß $t_B(SeS_7) < t_B(S_8)$ obwohl $t_B(Se_8) > t_B(S_8)$; vgl. Tab. II.

4. Diskussion

Die chromatographische Retention einer Verbindung an chemisch gebundenen Umkehrphasen ist bei gegebenen apparativen Bedingungen im wesentlichen eine Funktion der Molekülоberfläche (Sorptionsflächenbedarf) und der Löslichkeit (Aktivität) in der mobilen Phase [10]. Insofern ist es verständlich, daß ln k in den in Abb. 1 dargestellten Reihen homologer Verbindungen sowie beim Übergang von Cycloalkanen zu Cycloschwefelmolekülen ansteigt. Die Löslichkeit dieser Verbindungen in methanolreichen mobilen Phasen kann in jeder Reihe als umgekehrt proportional zur Molekülgröße (Atomanzahl) angesehen werden, so daß letztlich die Molekülоberfläche allein bestimmend ist [10]. Wird dagegen die Zahl der heteronuklearen Bindungen pro Ring erhöht (Abb. 2 und 6), verringert sich ln k trotz zunehmender Ringgröße, z.B. beim Übergang von C_6H_{12} zu $C_5H_{10}S$ und von S_8 zu SeS_7. Dies führen wir auf eine Zunahme der Löslichkeit infolge lokaler Polaritäten an den heteronuklearen Bindungen zurück. Auch wenn die Pauling-Elektronegativitäten der Atompaare C/S und Se/S praktisch gleich groß sind, führt der Größenunterschied der verbundenen Atome zu einer asymmetrischen Verteilung der Bindungselektronen. Hierdurch kann es zu verstärkten Wechselwirkungen mit den polaren Solvensmolekülen und damit zu verringerter Retention kommen. Möckel *et al.* [7] haben diesen Effekt für die von ihnen untersuchten kettenförmigen Thiaalkane ebenfalls diskutiert.

Das Verhalten der sechsgliedrigen Methylensulfide (Abb. 2) zeigt, daß das Gesamtdipolmoment (μ) des Moleküls nicht die allein entscheidende Größe sein kann, da z.B. bei der Verbindung 6–1,4 $\mu = 0$ und bei 6–1,3 $\mu > 0$ sein muß (sesselförmige Ringe) und die beiden Ringe dennoch fast zur gleichen Zeit eluiert werden ($n_S = 2$, $x = 4$). Die Verbindung

Bereitgestellt von | Technische Universität Berlin
Angemeldet
Heruntergeladen am | 02.01.19 15:56

6–1, 2, die auch ein von Null verschiedenes Dipolmoment besitzen muß, wird dagegen wesentlich später eluiert. Dennoch zeigt die Streuung der Meßwerte um die in Abb. 2 dargestellten Ausgleichsgeraden, daß außer Ringgröße, S-Atomzahl und Zahl der C–S-Bindungen auch noch andere, unbekannte Faktoren eine Rolle spielen.

Die Bildung der Selensulfide bei der Reaktion von SCl_2 und Se_2Cl_2 mit Kaliumiodid erfolgt mit Sicherheit über die entsprechenden Iodide, die sich spektroskopisch nachweisen lassen, aber thermisch sehr leicht in die Chalkogene S_n, Se_n und Se_nS_m sowie elementares Iod zerfallen, wobei die achtgliedrigen Ringe bevorzugt gebildet werden. Daß das für die vorliegende Untersuchung ausgewählte Selensulfid-Präparat nur Ringe mit kumulierten Se-Atomen enthielt, liegt wahrscheinlich an deren geringerer Löslichkeit gegenüber isomeren Derivaten, wodurch letztere ebenso wie S_8 beim Auskristallisieren (s. Abschnitt 5) in der Mutterlauge verbleiben.

5. Experimentelles

Chemikalien: Die Cycloalkane 1–5 (Tab. I) sowie die sechsgliedrigen Ringe 12 und 13 wurden von der Firma Fluka (Basel) bezogen; die Schwefelringe 6–10 wurden nach Standardmethoden [11] hergestellt. Die Verbindungen 14 und 16 lieferte die Fa. EGA-Chemie (Steinheim). In Anlehnung an Literaturvorschriften [12] hergestellt wurden die Ringe 17 (aus Butandithiol und Iod in Diethylether bei 20 °C), 18 (aus Propandithiol und SCl_2 in Ether bei 20 °C) und 19 (aus Ethandithiol und S_2Cl_2 in Ether bei 20 °C); diese drei Verbindungen wurden durch ihre Schmelzpunkte [13, 14] sowie durch EI-Massenspektren charakterisiert: die durch Hochauflösung identifizierten Molekülionenpeaks waren die stärksten Signale oberhalb $m/e = 60$. Die Verbindungen 11, 15, 21 und 23 wurden freundlicherweise von Herrn Dr. Susilo [15] und die Ringe 20, 22 und 24–31 von Herrn Dr. Weissflog [16–19] zur Verfügung gestellt.

Zur Darstellung der Selensulfide Se_nS_{8-n} wurden 0,85 ml SCl_2 (13,3 mmol) und 0,55 ml Se_2Cl_2 (6,7 mmol) [20] in 100 ml trockenem CS_2 (p.a.) gelöst, mit 0,12 mol KI versetzt und 4 h bei 20 °C unter Lichtausschluß gerührt. Nach Filtration und Schütteln des Filtrates mit 0,16 mol $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ für 5 min (Entfernung von I_2) wurde erneut filtriert und mit $MgSO_4$ getrocknet. Nach 24 h bei —78 °C waren 0,2 g orangefarbener Nadeln, die mit dunkelroten Körnchen behaftet waren, auskristallisiert (Schmp. 118–119 °C). Raman-Spektrum (rel. Intensitäten in Klammern): 464(15), 450(3), 379(14), 364(32, sh), 357(39), 262(100), 253(sh), 220(3), 200(21), 179(33), 162(17), 126(25), 112(43), 83(21) cm^{-1} (Spektrometer Cary 82 von Varian, Spaltweite 2,5 cm^{-1}, Krypton-Laser 647 nm, Probentemperatur —100 °C).

Der für die Untersuchungen verwendete Flüssigkeitschromatograph Varian 5000) war mit Mikroprozessorsteuerung ausgestattet und wurde in Verbindung mit einem Valco-Schleifeninjektor (10 μl), Waters-Absorbance-Detektor (Modell 400; 254 nm), Schreiber und Hewlett-Packard-Integrator (Modell 3390 A) betrieben. Zur chromatographischen Trennung der in Tab. I aufgeführten Verbindungen wurden eine radikalkomprimierbare Säule (Radial-Pak von Waters, Länge 10 cm, Innendurchmesser 8 mm) mit Octadecylsilan als stationärer Phase (10 μm Teilchendurchmesser) und Methanol-Wasser-Gemisch (80/20 v/v) als Elutionsmittel verwendet. Für die in Tab. II aufgeführten Verbindungen wurden zwei hintereinander geschaltete C18-Radial-Pak-Säulen (mit 5 bzw. 10 μm Teilchengröße) benutzt (Elutionsmittel: Methanol). Die Bestimmung der Totzeit erfolgte jeweils durch Injektion eines Methanol-Wasser-Gemisches. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug in allen Fällen 1 cm^3/min.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Senator für Wirtschaft und Verkehr des Landes Berlin und dem Verband der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Sachmitteln, sowie Herrn Dr. Susilo und Herrn Dr. Weissflog für die Überlassung von Substanzen.

[1] 83. Mitteilung über Schwefelverbindungen; 82. Mitt. siehe R. Steudel, Z. Naturforsch. **38b,** 543 (1983); als 81. Mitt. gilt: J. Steidel und R. Steudel, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1982,** 1312.
[2] Literaturübersicht: R. Steudel und R. Laitinen, Top. Curr. Chem. **102,** 177 (1982).
[3] R. Laitinen, N. Rautenberg, J. Steidel und R. Steudel, Z. Anorg. Allg. Chem. **486,** 116 (1982).
[4] R. Steudel, H.-J. Mäusle, D. Rosenbauer, H. Möckel und T. Freyholdt, Angew. Chem. **93,** 402 (1981).
[5] R. Steudel und E.-M. Strauss, Z. Naturforsch. **36b,** 1085 (1981).
[6] R. Steudel und D. Rosenbauer, J. Chromatogr. **216,** 399 (1981).
[7] H. J. Möckel, T. Freyholdt, J. Weiss und I. Molnar, in I. Molnar (ed.): Practical Aspects of Modern HPLC, W. de Gruyter, Berlin 1983.
[8] E.-M. Woldt, Diplomarbeit, Techn. Univ. Berlin 1981.
[9] R. Laitinen und R. Steudel, J. Mol. Struct. **68,** 19 (1980); H. H. Eysel und S. Sunder, Inorg. Chem. **18,** 2626 (1979).
[10] H. J. Möckel und T. Freyholdt, Fresenius Z. Anal. Chem. **368,** 401 (1981).
[11] Literaturübersicht: R. Steudel, Top. Curr. Chem. **102,** 149 (1982).
[12] E. Müller (Herausg.): Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Band IX, 4. Auflage, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1955, S. 55 und 83.

Bereitgestellt von | Technische Universität Berlin
Angemeldet
Heruntergeladen am | 02.01.19 15:56

[13] J. A. Barltrop, P. M. Hayes und M. Calvin, J. Am. Chem. Soc. **76,** 4348 (1954).
[14] B. Milligan und J. M. Swan, J. Chem. Soc. **1965,** 2901.
[15] R. Gmelin, R. Susilo und G. R. Fenwick, Phytochemistry **20,** 2521 (1981); siehe auch E. Weissflog, Phosphorus Sulfur **8,** 157 (1980).
[16] E. Weissflog, Phosphorus Sulfur **6,** 489 (1979) und **12,** 141 (1982).
[17] M. Schmidt und E. Weissflog, Z. Anorg. Allg. Chem. **406,** 271 (1974).
[18] E. Weissflog, Z. Anorg. Allg. Chem. **488,** 60 (1982).
[19] E. Weissflog, Phosphorus Sulfur **12,** 89 (1981).
[20] F. Fehér, in G. Brauer (Herausg.): Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 3. Auflage, Band 1, F. Enke Verlag, Stuttgart 1975, S. 415.

Bereitgestellt von | Technische Universität Berlin
Angemeldet
Heruntergeladen am | 02.01.19 15:56