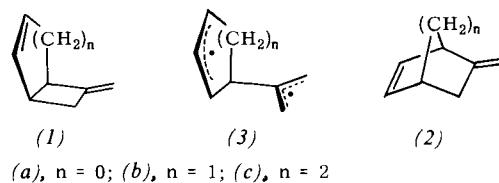


- [7] J. M. Manriquez, D. R. McAlister, R. D. Sanner, J. E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc. 98, 6733 (1976); 100, 2716 (1978).
 [8] C. J. Ballhausen, J. P. Dahl, Acta Chem. Scand. 15, 1333 (1961).
 [9] a) J. W. Lauher, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 98, 1729 (1976); b) J. L. Petersen, L. F. Dahl, ibid. 97, 6416 (1975).

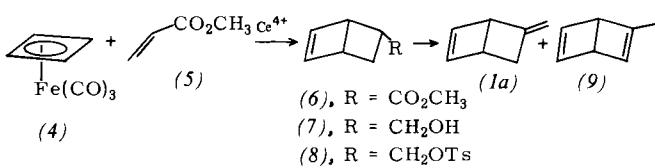
5-Methylenbicyclo[2.2.0]hex-2-en, ein bicyclisches Isomer von Toluol: Synthese und thermisches Verhalten^[**]

Von Dieter Hasselmann und Klaus Loosen^[*]

Die bicyclischen Methylenycloalkene (1b)^[1a] und (1c)^[1b] unterliegen bei Temperaturen um 200°C neben einer entarteten Methylenyclobutan-Umlagerung einer Strukturisomerisierung zu den Methylenbicyclo[2.2.n]alkenen (2b) bzw. (2c). Die energetischen Parameter dieser Umlagerungen sowie Ergebnisse stereochemischer Untersuchungen an (1b)^[2] legen die Beteiligung nicht-äquilibrierender Diradikale (3b) bzw. (3c) nahe. Das Verhältnis von entarteter zu struktureller Isomerisierung in (1b) und (1c) wird jedoch stark von konformativen Effekten geprägt^[1].



Derartige Einflüsse sollten im Bisallyl-Diradikal (3a) mit C₂-Symmetrie minimiert sein. Als ersten Schritt zum Studium von (3a) berichten wir über die Synthese und das Verhalten von 5-Methylenbicyclo[2.2.0]hex-2-en (1a) [\equiv (2a)]. Diese Verbindung ist nicht nur als bicyclisches Isomer von Toluol, sondern auch als Vorläufer von 5-Methylen-1,3-cyclohexadien (13)^[3] von aktuellem Interesse.



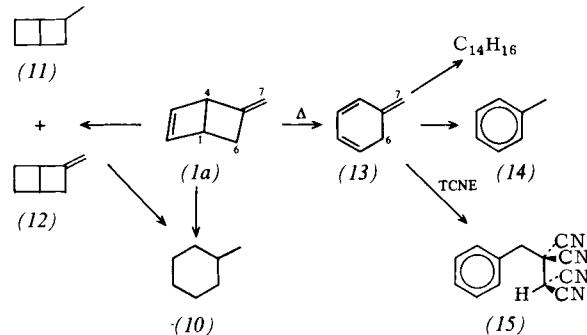
Die Synthese von (1a) ging vom Ester (6) aus, der in 57% Ausbeute (*endo/exo*=94/6) durch Oxidation von (4) mit Ammoniumcer(IV)-nitrat in Gegenwart von überschüssigem (5) erhalten wurde^[4]. Reduktion mit LiAlH₄ lieferte den Alkohol (7) als viskoses Öl (90%), das mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in Pyridin zum Tosylat (8) (Fp=39–40°C, 93%) verestert wurde. Eliminierung mit Kalium-*tert*-butanolat in DMSO (Raumtemperatur, 10⁻³ Torr) führte zu zwei Kohlenwasserstoffen (48%, 9:1), die als (1a) und (9) identifiziert wurden^[5]. Versuche, (1a) direkt durch Cycloaddition von Allen an aus (4) erzeugtes Cyclobutadien zu gewinnen, verliefen negativ. Bei der analogen Umsetzung von (4) in Gegenwart von Propin wurden jedoch ca. 15% (9) gebildet.

Der Strukturbeweis des durch PGC rein isolierten (1a) gründet sich auf die spektralen Daten^[6], die Hydrierung (Pd/C) zu ausschließlich Methylcyclohexan (10), die Reduktion mit

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Hasselmann, Dipl.-Chem. K. Loosen
 Abteilung für Chemie der Universität
 Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum 1

[**] Nicht-äquilibrierende Diradikale, 3. Mitteilung. Auszugsweise vorgetragen auf der Chemiedozenten-Tagung, Marburg, März 1977. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 2. Mitteilung: [2].

Diimin unter Erhaltung der Bicyclo[2.2.0]hexan-Struktur zu (11) und (12), die ebenfalls zu (10) hydriert (Pd/C) werden, die Umsetzung mit Dimethyl-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarboxylat unter Stickstoffentwicklung zum Cyclobutenmonoaddukt^[7] sowie das thermische Verhalten.



Die Thermolyse von (1a) führt sowohl unter Strömungsbedingungen in der Gasphase bis 200°C als auch in Lösung primär ausschließlich zu (13)^[3, 8]. In der Gasphase isomerisiert (13) teilweise zu Toluol (14), in Lösung reagiert es – offenbar im Sinne einer formalen En-Reaktion – mit noch vorhandenem (1a) zu bisher nur massenspektroskopisch identifizierten Dimeren C₁₄H₁₆. In Gegenwart eines Überschusses von Tetracyanethylen (TCNE) lassen sich diese Folgereaktionen quantitativ zugunsten des 3-Phenyl-1,1,2,2-propantetracarbonitrils (15)^[5, 9] unterdrücken. (1a) reagiert nicht mit TCNE.

Die Kinetik^[10] der thermischen Ringöffnung von (1a) verfolgten wir in Gegenwart von TCNE in [D₈]-THF und in CD₃CN. Die Geschwindigkeit der Abnahme von (1a) und der Bildung von (15) ist bei 2 bis 7 M Überschuss an TCNE unabhängig von dessen Konzentration und wird durch die unterschiedliche Lösungsmittelpolarität nahezu nicht beeinflusst ($k_{CD_3CN}/k_{[D_8]-THF} = 1.1-1.2$). Die Öffnung der C¹C⁴-Bindung in (1a) zu (13) ist damit geschwindigkeitsbestimmend; sie gehorcht streng einem Zeitgesetz 1. Ordnung. Die bei jeweils sechs Temperaturen zwischen 35.0 und 60.0°C für die orbitalsymmetrie-verbotene Cyclodissoziation von (1a) ermittelte Aktivierungsenergie (Tabelle 1) ist durch den exocyclischen Methylensubstituenten gegenüber der des unsubstituierten Systems (16)^[11a-11c] um 7–8 kcal/mol erniedrigt und liegt damit nur wenig höher als die des Dewar-Benzols (17)^[11d].

Tabelle 1. Aktivierungsparameter der Verbindungen (1a), (16) und (17).

Verb.	E_a [kcal/mol] [a]	$\log A$ [s ⁻¹]	Lit.
(1a)	[D ₈]-THF	25.11 ± 0.16 [b]	12.76 ± 0.11
	CD ₃ CN	24.71 ± 0.22	12.56 ± 0.15
(16)	Gasphase	31.9 ± 0.2	13.28
	Gasphase	32.95 ± 0.09	13.87 ± 0.04
	Lösung	31.7	13.6
(17)	C ₂ Cl ₄	$23.0 (\Delta H^\ddagger)$	$-5.0 (\Delta S^\ddagger)$
			[11d]

[a] 1 eal = 4.1868 J. [b] Standardabweichung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

Im Gegensatz zu (1b) und (1c) ließ sich in (1a) durch Deuteriummarkierung in der exocyclischen Methylenposition [über Reduktion von (6) mit LiAlD₄] auch nach 91% Umsatz zu (13) weder im reisolierten Startmaterial noch im Afsangprodukt (15) eine mit dem Bruch der zentralen Bindung

in (1a) konkurrierende Öffnung der peripheren C¹C⁶-Bindung nachweisen. Wie erwartet erfordert die Erzeugung eines Allyl-Cyclobutyl-Diradikals (3a) andere Vorstufen als das bicyclische Toluolisomeren (1a).

Eingegangen am 19. Mai 1978,
in geänderter Fassung am 26. Mai 1978 [Z 15]

- [1] a) D. Hasselmann, Tetrahedron Lett. 1972, 3465; 1973, 3739; b) D. Hasselmann, P.-J. Rissing, noch unveröffentlicht. P.-J. Rissing, Diplomarbeit und Dissertation, Universität Bochum, 1975 bzw. 1978.
 [2] D. Hasselmann, Angew. Chem. 87, 252 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 257 (1975).
 [3] Synthese von (13): a) W. J. Bailey, R. A. Baylouney, J. Org. Chem. 27, 3476 (1962); b) K. R. Kopecky, M.-P. Lau, ibid. 43, 525 (1978); c) W. A. Pryor, W. D. Graham, J. G. Green, ibid. 43, 526 (1978); vgl. auch d) W. A. Pryor, W. D. Graham, ibid. 43, 770 (1978).
 [4] (6) wurde bereits von McDonald et al. in nur 3 % Ausbeute erhalten; R. N. McDonald, G. E. Davis, J. Org. Chem. 34, 1916 (1969); alternativ ist (6) durch Ringverengung ausgehend von Bicyclo[3.2.0]hept-6-en-2-on über 3-Formylbicyclo[3.2.0]hept-6-en-2-on (64 %), Überführung in 3-Diazobicyclo[3.2.0]hept-6-en-2-on (72 %) und dessen Photolyse (Pyrex, Philips-HPK 125 W) in Methanol (60 %; *endo/exo* = 80/20) zugänglich^[5].
 [5] Die spektroskopischen Daten aller neuen Substanzen sind mit den angegebenen Strukturen im Einklang.
 [6] (1a): ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.15–3.05 (m, H_{6endo}, H_{6exo}), 3.32 (m, H¹), 3.77 (m, H⁴), 4.82 (m, Z-H⁷, E-H⁷), 6.28 (m, H², H³); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 32.7 (t, C⁶), 40.0 (d, C¹), 53.8 (d, C⁴), 107.9 (t, C⁷), 139.5, 142.1 (jeweils d, C², C³), 148.5 (s, C⁵); IR (CCl₄): u.a. 3100 (=CH), 3070 (=CH), 3040 (=CH), 1668 (C=CH₂), 1547 (C=C), 880, 682 cm⁻¹; MS (70 eV): *m/e* = 92 (33 %, M⁺), 91 (100 %).
 [7] MS (70 eV): *m/e* = 262 (2 %, M⁺), 91 (50 %), 66 (100 %); C₁₃H₁₄N₂O₄: *m/e* = 262.0948 (M⁺) (ber. 262.0953); IR- und ¹H-NMR-Spektrum weisen auf ein Isomerengemisch infolge Umlagerung zur Hydrazon-Struktur hin.
 [8] (13) ist ebenfalls Produkt der Retro-Diels-Alder-Reaktion von (2c) und überlebt im statischen System teilweise bei $T > 350^\circ\text{C}$ [1b]. In Gegenwart von Sauerstoff setzt sich (13) in Lösung zu Benzylhydperoxid [¹H-NMR (CCl₄): δ = 4.95 (s, 2H), 7.38 (s, 5H)] um [1b]. (13): ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.32 (m, 2H⁶), 4.83 (m, 2H⁷), 5.55–6.28 (m, 4H); IR (CCl₄): u.a. 3080, 3040, 1598, 1408, 1010, 865, 650 cm⁻¹.
 [9] (15): ¹H-NMR [¹³D₈] (THF): δ = 3.62 (s, 2H), 5.70 (s, 1H), 7.48 (s, 5H); (CD₃CN): δ = 3.60 (s, 2H), 5.20 (s, 1H), 7.52 (s, 5H); (15) ist identisch mit dem aus Benzylmagnesiumchlorid und TCNE nach Hydrolyse in 73 % Ausbeute erhaltenen Vergleichsprodukt [1b] und entspricht nicht dem in [3a] formulierten Diels-Alder-Addukt. Ein analoges En-Produkt gibt (13) mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion [1b, 5].
 [10] Thermolyse wurden im abgeschlossenen NMR-Röhrchen im Thermostaten ($\pm 0.05^\circ\text{C}$) durchgeführt; nach Abschrecken wurden die ¹H-NMR-Spektren bei ca. 0°C aufgenommen.
 [11] a) G. Erker, Dissertation, Universität Bochum 1973; b) M. J. Goldstein, R. S. Leight, M. S. Lipton, J. Am. Chem. Soc. 98, 5717 (1976); c) H.-D. Martin, M. Hekman, Angew. Chem. 88, 447 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 431 (1976); d) R. Breslow, J. Napierski, A. H. Schmidt, J. Am. Chem. Soc. 94, 5906 (1972).

Molekularsiebeigenschaften polymerer Schiffbase-Metall-Komplexe

Von Manfred Riederer und Wolfgang Sawodny^[*]

Stoffe, die ein spezifisches Adsorptionsvermögen aufgrund von Porenöffnungen in molekularen Dimensionen aufweisen und damit eine physikalische Trennung von Molekülen oder Atomen nach ihrer Größe und Gestalt ermöglichen, nennt man Molekularsiebe. Bekannt sind Beispiele aus den Substanzklassen der Zeolithe, aktiven Kohlen, porösen Polymere und porösen Gläsern.

Wir berichteten vor kurzem über die Darstellung neuer polymerer Schiffbase-Komplexe und deren Fähigkeit zur Bildung von Additionsverbindungen mit Neutralmolekülen^[1]. Inzwischen konnten wir auch eine selektive Adsorptionskapaci-

[*] Prof. Dr. W. Sawodny, Dr. M. Riederer
Abteilung für Anorganische Chemie der Universität
Oberer Eselsberg, Postfach 4066, D-7900 Ulm

zität in Abhängigkeit vom kritischen Durchmesser der Gastkomponente nachweisen. Die Befunde für die bisher effektivste Verbindung (1) sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

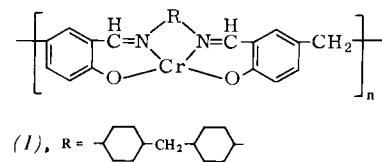


Tabelle 1. Vergleich der Adsorptionskapazitäten der Verbindung (1) und von Zeolith- sowie Aktivkohle-Molekularsieben in Gewichtsprozenten (20°C, ca. 760 Torr).

Adsorbat	kritischer Durchmesser [Å]	(1)	Adsorbent	
			Zeolith [a]	Aktivkohlen [a]
Pyridin	5.24	65.75		
CCl ₄	6.88	56.72		
Benzol	5.24	50.64	18.80	37.13
CH ₃ OH	3.00	34.03	10.90	
CH ₂ Cl ₂	4.48	32.01		
Cumol	5.34	29.92		
Cyclohexan	5.37	26.92	19.60	21.00
<i>n</i> -Pentan	4.89	17.38	12.40	
H ₂ O	2.60	10.75	33.00	28.00
1,3,5-Triethylbenzol	9.00	0.00		

[a] Höchster Wert aus der Literatur.

Mit Ausnahme der Ergebnisse für Wasser zeigt (1) eine größere Adsorptionskapazität als die Molekularsiebe vom Zeolith- oder Aktivkohle-Typ.

Wir haben auch das Verhalten der polymeren Verbindung (1) bei der Verwendung als feste stationäre Phase in der Molekularsieb-Gaschromatographie^[2] untersucht. Als Beispiel für die Wirksamkeit von (1) ist in Abbildung 1 die bis auf He/Ne vollständige Trennung eines Edelgasgemisches (He, Ne, Ar, Kr und Xe) bei Raumtemperatur wiedergegeben. In ähnlicher Weise lassen sich auch viele andere Gase, etwa Ar und O₂ bei Raumtemperatur voneinander trennen.

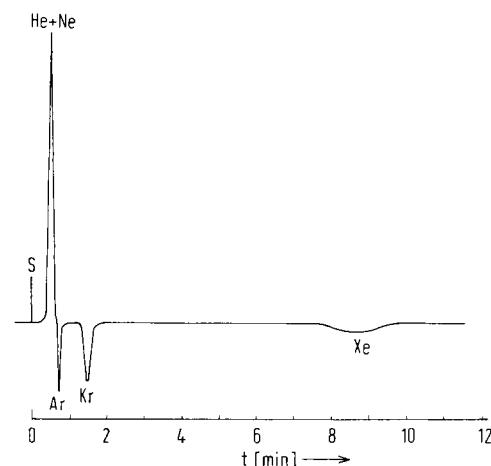


Abb. 1. GC-Trennung der Edelgase an (1) bei 28°C (Säule 200 × 0.2 cm, Fluss 30 ml/min, N₂).

Sowohl die selektive Adsorptionskapazität des polymeren Schiffbase-Komplexes (1) als auch das Trennvermögen bei der Gaschromatographie kommen den Eigenschaften der Zeolithe des Typs 13X^[3] mit Porendurchmessern von 8 Å nahe. Zu ihrer Deutung bietet sich ein Molekülmodell an (Abb. 2), das auf Atomabständen und -winkeln basiert, wie sie in der Struktur von Cu(salen)^[4] bestimmt werden konnten. Nur