

in (1a) konkurrierende Öffnung der peripheren C¹C⁶-Bindung nachweisen. Wie erwartet erfordert die Erzeugung eines Allyl-Cyclobutenyl-Diradikals (3a) andere Vorstufen als das bicyclische Toluolisomer (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. Baylouny, 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_{endo}⁶, H_{exo}⁶), 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 °C [1b]. In Gegenwart von Sauerstoff setzt sich (13) in Lösung zu Benzylhydroperoxid [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 ([D₈]-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 Endprodukt gibt (13) mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion [1b, 5].
- [10] Thermolysen wurden im abgeschlossenen NMR-Röhrchen im Thermostaten (±0.05 °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 Gläser.

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

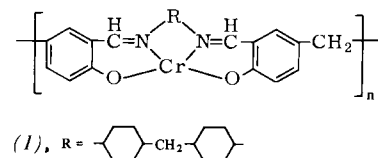


Tabelle 1. Vergleich der Adsorptionskapazitäten der Verbindung (1) und von Zeolith- sowie Aktivkohle-Molekularsieben in Gewichtsprozenten (20 °C, ca. 760 Torr).

Adsorbat	kritischer Durchmesser [Å]	(1)	Zeolithe [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
n-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.

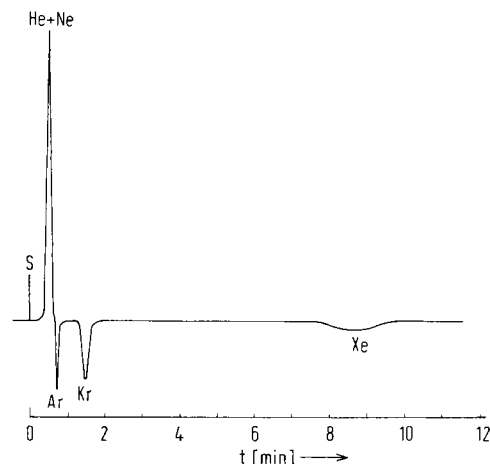


Abb. 1. GC-Trennung der Edelgase an (1) bei 28 °C (Säule 200 × 0.2 cm, Fluß 30 ml/min, N₂).

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

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

das leicht aus der Ligandenebene gerückte Metallion und der tetraedrische Methylenkohlenstoff der Ligandenbrücke wurden hierzu berücksichtigt und unter Annahme einer helicalen Struktur angeordnet. Daraus resultiert ein Hohlraum im Innern des polymeren Moleküls (Durchmesser $\approx 7 \text{ \AA}$), womit das selektive Adsorptionsvermögen in Einklang ist. So wird Tetrachlormethan mit einem Durchmesser von 6.88 \AA noch gut aufgenommen, während 1,3,5-Triethylbenzol mit einem Durchmesser von 9 \AA nicht adsorbiert wird.

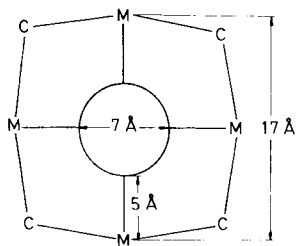


Abb. 2. Hohlraum in einer möglichen Helix-Struktur der Verbindung (1) (schematisch).

Eingegangen am 31. Mai 1978 [Z 17]

[1] W. Sawodny, M. Riederer, *Angew. Chem.* 89, 897 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 859 (1977); M. Riederer, E. Urban, W. Sawodny, *ibid.* 89, 898 (1977) bzw. 16, 860 (1977); W. Sawodny, M. Riederer, E. Urban, *Inorg. Chim. Acta* 29, 63 (1978).

[2] E. Leibnitz, H. G. Struppe: *Handbuch der Gas-Chromatographie*, 2. Auflage. Verlag Chemie, Weinheim 1970.

[3] O. Grubner, P. Jira, M. Ralek: *Molekularsiebe*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1968.

[4] D. Hall, T. N. Waters, *J. Chem. Soc.* 1960, 2644.

Allgemeine und einfache Synthese von Aryl- und Heteroarylacetylenen^[**]

Von Curt Wentrup und Hans-Wilhelm Winter^[*]

Die Blitzpyrolyse ist eine nützliche experimentelle Technik zur Herstellung kinetisch instabiler, aber thermodynamisch stabiler Verbindungen^[1]. Wir haben bereits die Synthese eini-

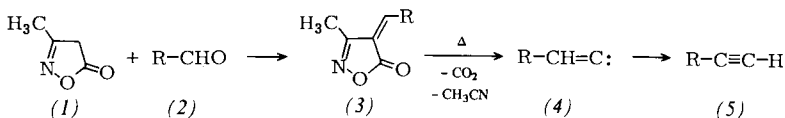
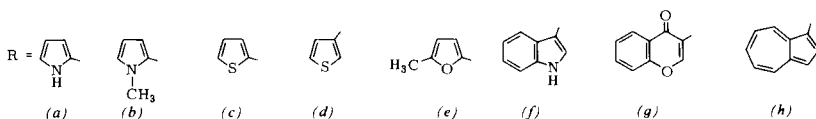


Tabelle 1. 4-Methylen-5(4H)-isoxazolone-Derivate (3) und Acetylen-Derivate (5).



Verb.	Ausb. [%] [a]	(3) Fp [°C]	Pyrolyse- temp. [°C] [b]	Ausb. [%]	(5) Fp [°C] Kp [°C/Torr]	$\nu_{C\equiv C}$ [cm ⁻¹]	ν_{C-H} [cm ⁻¹]	Lit.
(a)	95	187–188	800	97	40/10 ⁻²	2110	3325	
(b)	84 [c]	209–210	750	83	147–148/760	2110	3325	
(c)	69	145–146	800	95	131–132/760	2115	3310	[6]
(d)	40	140–141	800	65	134–135/760	2120	3315	[7]
(e)	74	151–153	800	80	126 127/760	2115	3310	
(f)	90	246 248	750	79	102 (Zers.)	2105	3260	[8]
(g)	78	241–242	750	83	119	2108 [d]	3230	
(h)	70	218–219	700	93	35	2090	3285	

[a] Bezogen auf die Aldehyde (2). [b] Druck: 10^{-3} – 10^{-4} Torr. [c] Dargestellt von W. Reichen, Université de Lausanne. [d] Raman-Spektrum (IR-inaktiv).

[*] Prof. Dr. C. Wentrup, Dipl.-Chem. H.-W. Winter
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

ger einfacher Arylacetylene durch Blitzpyrolyse von 4-Arylmethylen-5(4H)-isoxazolonen beschrieben^[2]. Wir fanden jetzt, daß diese Reaktion die Synthese einiger Acetylen-Derivate ermöglicht, die durch klassische Methoden nicht oder nur schwierig erhältlich sind.

Die Verbindungen (3) wurden generell durch Kondensation der Aldehyde (2) mit 3-Methyl-5(4H)-isoxazolone (1) oder seinem Morpholinsalz^[3] in Chloroform, Ethanol oder Mischungen dieser Lösungsmittel bei Raumtemperatur, oder im Fall von (3f) und (3h) in Toluol/Dimethylformamid unter Rückfluß erhalten^[4] (Tabelle 1).

Die Blitzpyrolyse von (3a)–(3h) bei 700–800°C führte in guten Ausbeuten zu den Acetylen-Derivaten (5a)–(5h)^[4] (Tabelle 1), vermutlich über die Carbene (4). Angegeben sind diejenigen Pyrolysetemperaturen, bei denen die höchsten Ausbeuten unter Vermeidung teerartiger Nebenprodukte entstanden. Alle Verbindungen vom Typ (5) neigen zur Polymerisation, lassen sich aber leicht durch Destillation oder Sublimation im Vakuum reinigen. Ein gutes Beispiel ist 2-Ethynylpyrrol (5a), das bei Raumtemperatur schnell polymerisiert, so daß seine Synthese in Lösung mit konventionellen Methoden sehr problematisch wäre und seine Isolierung früher auch nicht gelungen war^[5]. (5a) ist allerdings thermodynamisch sehr stabil, übersteht die Gasphasenpyrolyse bis 1000°C und läßt sich nach Pyrolyse von (3a) in nahezu quantitativer Ausbeute isolieren.

3-Ethynylindol (5f) konnte mit klassischen Methoden kürzlich in 20% Ausbeute^[6], auf die hier beschriebene Weise hingegen in 79% Ausbeute synthetisiert werden.

Die Anwendung der Blitzpyrolyse als präparative Methode ist nur dann möglich, wenn das Ausgangsmaterial verflüchtigt werden kann. Die Isoxazolone (3a)–(3h) lassen sich ohne Schwierigkeit bei 120–180°C sublimieren. In anderen Fällen, z. B. bei der Synthese von *p*-Nitrophenylacetylen aus dem entsprechenden Isoxazolone-Derivat, werden nur geringe Ausbeuten erhalten, weil sich das Ausgangsmaterial vor der Verflüchtigung weitgehend zersetzt. In solchen Fällen konnten wir gute Ausbeuten erzielen, indem wir das feste Ausgangsmaterial in ein vertikales Pyrolyserohr einrieseln ließen.

Arbeitsvorschriften

Synthese von (3a): Eine Mischung von 2,48 g (0,025 mol) (1) und 2,38 g (0,025 mol) 2-Pyrrolcarbaldehyd (2a) in 80 ml