

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.

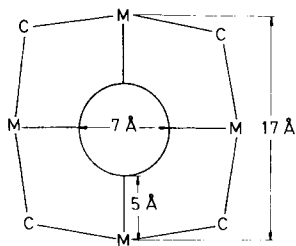


Abb. 2. Hohlraum in einer möglichen Helix-Struktur der Verbindung (1) (schematisch).

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-

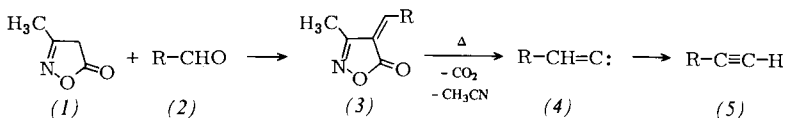
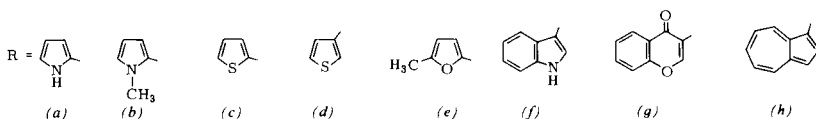


Tabelle 1. 4-Methylen-5(4H)-isoxazolone-Derivate (3) und Acetylen-Derivate (5).



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

CHCl₃/EtOH (1:3) wurde unter N₂ bei 22°C 16 h gerührt. Nach Einengen auf das halbe Volumen fielen braungelbe Kristalle aus, die abfiltriert und mehrmals aus CHCl₃/Hexan umkristallisiert wurden; Ausbeute 4.20 g (3a), gelbe Kristalle.

Synthese von (3h): Eine Lösung von 0.93 g (0.005 mol) des Morpholinsalzes^[3] von (1) in 20 ml EtOH wurde mit 0.78 g (0.005 mol) 1-Azuleincarbaldehyd (2h)^[9] in 20 ml EtOH versetzt und unter N₂ bei 22°C 24 h gerührt. Aufarbeitung wie bei (3a) und Umkristallisation aus 200 ml CHCl₃ ergaben 0.83 g (3h), dunkelrote Kristalle.

Synthese von (5a): In einen ähnlichen Pyrolyseapparat, wie wir ihn früher beschrieben hatten^[10], wurden 0.4 g (2.27 mmol) (3a) bei einem Druck von ca. 10⁻³ Torr und einer Ofentemperatur von 800°C innerhalb von 5 h aus einem auf 120°C gehaltenen Gefäß sublimiert. Die Produkte schieden sich an einem Kühlfinger bei -196°C ab. Acetonitril und CO₂ wurden im Vakuum durch Erwärmen auf 20°C entfernt; (5a) (0.20 g) wurde im Vakuum bei 40°C in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Rezipienten überführt. ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.07 (s, 1H), 6.07 (m, 1H), 6.41 (m, 1H), 6.62 (m, 1H), 8.2 (br., NH).

Synthese von (5h): (5h), blaue Kristalle, wurde ähnlich wie (5a) durch Pyrolyse erzeugt und anschließend bei 20°C/10⁻³ Torr sublimiert. ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.42 (s, C≡C-H), 7.06–7.70 (m, 4H), 7.96 (d, H², J₂₃ = 4 Hz), 8.26 (d, H⁸, J₇₈ = 10 Hz), 8.57 (d, H⁴, J₄₅ = 10 Hz).

Eingegangen am 5. Juni 1978 [Z 16]

- [1] Übersichten: C. Wenstrup, *Chimia* 31, 258 (1977); G. Seybold, *Angew. Chem.* 89, 377 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 365 (1977).
 [2] C. Wenstrup, W. Reichen, *Helv. Chim. Acta* 59, 2615 (1976).
 [3] A. R. Katritzky, S. Øksne, A. J. Boulton, *Tetrahedron* 18, 777 (1962).
 [4] Alle neuen Verbindungen wurden durch spektrale und mikroanalytische Daten vollständig charakterisiert.
 [5] W. D. Crow, A. R. Lea, M. N. Paddon-Row, *Tetrahedron Lett.* 1972, 2235.
 [6] L. Brandsma: *Preparative Acetylenic Chemistry*. Elsevier, Amsterdam 1971, S. 117.
 [7] C. Troyanowsky, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1955, 424.
 [8] N. N. Suvorov, A. B. Kamenskii, Yu. I. Smushkevich, A. I. Livshits, *Zh. Org. Khim.* 13, 197 (1977).
 [9] K. Hafner, C. Bernhard, *Angew. Chem.* 69, 533 (1957).
 [10] N. M. Lân, C. Wenstrup, *Helv. Chim. Acta* 59, 2068 (1976).

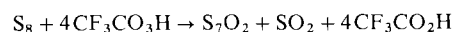
Ringverengung durch Persäureoxidation:

Darstellung von cyclo-Heptaschwefeldioxid, S₇O₂, aus S₈^[1]

Von Ralf Steudel und Torsten Sandow^[*]

Schwefelringe S_n (n = 6–8) werden von Trifluorperessigsäure zu den Monoxiden S_nO oxidiert, die in reiner Form isolierbar sind^[2]. Nur im Falle der Sulfane R₂S_n (R = Organyl, n = 3, 4) wurden mit überschüssiger Peroxysäure auch Disulfoxide erhalten, die sich aber sehr leicht zu Sulfonen zersetzen, vor allem, wenn zwischen den Sulfoxidgruppen nur ein Schwefelatom steht^[3].

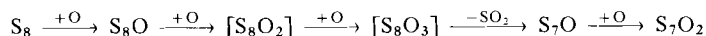
Beim Versuch, S₈ mit überschüssiger Peroxysäure zu S₈O₂ zu oxidieren, haben wir gefunden, daß dabei S₇O₂ entsteht, das sich in 5–10 % Ausbeute rein isolieren läßt:



Auch bei weitgehender Variation des Molverhältnisses der Reaktanden wurde kein Hinweis auf ein höheres Oxid von

S₈ erhalten; andererseits enthielten die Reaktionsprodukte gelegentlich Spuren von S₇O, das Raman-spektroskopisch neben S₇O₂ erkannt werden kann. S₇O₂ ist auch aus S₈O, S₇ sowie S₇O erhältlich, jedoch waren die Ausbeuten dabei kleiner oder höchstens gleich groß.

Die Bildung von S₇O₂ aus S₈ verläuft wahrscheinlich über folgende Stufen:



Wir nehmen an, daß das hypothetische S₈O₂ sehr viel schneller oxidiert wird als S₈O, so daß es nicht isolierbar ist, und daß S₈O₃ sofort in S₇O und SO₂ zerfällt, da es zwei SO-Gruppen enthalten muß, die durch höchstens ein Schwefelatom getrennt sein können. Ein Zerfall von S₈O₂ in SO₂ und S₇ kann ausgeschlossen werden, da S₇ niemals als Zwischenprodukt beobachtet wurde.

S₇O₂ bildet dunkelorange Kristalle, die intensiver farbig und viel zersetzlicher sind als S₇O. Bei 60–62°C tritt spontane Zersetzung unter stürmischer SO₂-Entwicklung und Bildung von polymerem Schwefel ein. Bei 25°C beginnt die Zersetzung bereits nach wenigen Minuten und ist im Dunkeln nach 2 h vollständig. Erhitzen im Vakuum (50–60°C) führt zu dem für Polyschwefeloxide charakteristischen Zersetzungsprodukt S₂O, das auch im Massenspektrum^[4] neben SO⁺ und S_n⁺ (n = 1–8) beobachtet wird. Die Zusammensetzung von S₇O₂ wurde durch Elementaranalyse und osmometrische Bestimmung der relativen Molekülmasse in CS₂ bestimmt.

Die Löslichkeit von S₇O₂ (ca. 1 g/l CS₂ bei 0°C) ist wesentlich geringer als die von S₇O; die Lösung zersetzt sich innerhalb 1 h zu S₆, S₇, S₈ und SO₂. Die frisch bereitete Lösung zeigt im IR-Spektrum zwei starke Absorptionen bei 1138 und 1127 cm⁻¹, die den beiden SO-Valenzschwingungen zugeordnet werden können.

Im Raman-Spektrum^[4] sind die typischen Linien des S₇-Ringes im Bereich 150–280 cm⁻¹ zu erkennen, ebenso die für Gruppen —S—SO—S— charakteristischen SO-Valenz- und SSO-Deformationsschwingungen (Tabelle 1). Die Zuordnung basiert auf dem Vergleich mit den Spektren von S₇^[5] und S₇O^[6]. Zwischen den Wellenzahlen der SS-Valenzschwingungen von Schwefelringen und den Kernabständen der entsprechenden Bindungen besteht ein eindeutiger Zusammenhang^[7], anhand dessen aus den Werten in Tabelle 1 SS-Kernabstände für S₇O₂ abgeleitet werden können. Daraus ergibt sich unter Verwendung der bei S₈O^[8a] und S₇O^[8b] gewonnenen Einsichten folgender Strukturvorschlag (Abstände in pm):

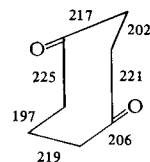


Tabelle 1. Normalschwingungen von festem S₇O₂ (cm⁻¹; Raman-Intensitäten in Klammern).

Zuordnung		Zuordnung	
1117(4)	ν _{SO}	333(100)	ν _{SS}
1103(16)		300(55)	
1083(23)		277(70)	
559(10)	ν _{SS}	262(5)	δ _{Ring}
505(31)		240(36)	
461(14)		230(47)	
407(38)	δ _{SSO}	186(52)	τ _{Ring}
402(44)		178(13)	
384(24)		160(59)	
378(41)	ν _{SS}	151(50)	
356(63)			
344(26)			

[*] Prof. Dr. R. Steudel, Dipl.-Chem. T. Sandow
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
 Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12