

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 Å), womit das selektive Adsorptionsvermögen in Einklang ist. So wird Tetrachlormethan mit einem Durchmesser von 6.88 Å noch gut aufgenommen, während 1,3,5-Triethylbenzol mit einem Durchmesser von 9 Å nicht adsorbiert wird.

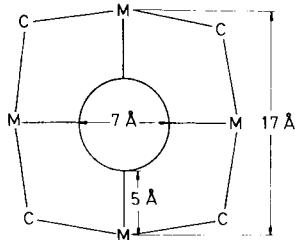


Abb. 2. Hohlraum in einer möglichen Helix-Struktur der Verbindung (1) (schematisch).

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 Heteroarylacetylenenen<sup>\*\*</sup>

Von Curt Wentrup und Hans-Wilhelm Winter<sup>[\*]</sup>

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

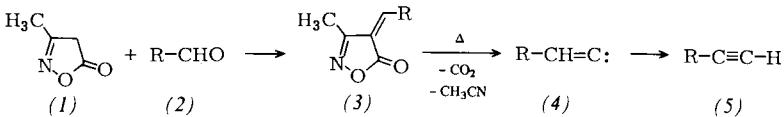


Tabelle 1. 4-Methylen-5(4H)-isoxazolone-Derivate (3) und Acetylen-Derivate (5).

Verb.	Ausb. [%] [a]	(3) Fp [°C]	Pyrolyse- temp. [°C] [b]	Ausb. [%]	(5) Fp [°C] Kp [°C/Torr]	$\nu_{C\equiv C}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_{C=C-H}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Lit.
(a)	95	187–188	800	97	40/10 <sup>-2</sup>	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] Bezug auf die Aldehyde (2). [b] Druck:  $10^{-3} \cdot 10^{-4}$  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.

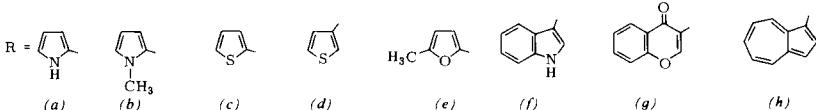
ger einfacher Arylacetylene durch Blitzpyrolyse von 4-Arylmethylen-5(4H)-isoxazolonen beschrieben<sup>[2]</sup>. Wir fanden jetzt, daß diese Reaktion die Synthese einiger Acetylen-Derivate ermöglicht, die durch klassische Methoden nicht oder nur schwierig erhältlich sind.

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

Die Blitzpyrolyse von (3a)–(3h) bei 700–800°C führte in guten Ausbeuten zu den Acetylen-Derivaten (5a)–(5h)<sup>[4]</sup> (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<sup>[5]</sup>. (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<sup>[8]</sup>, 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 Isoxazolon-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

$\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$  (1:3) wurde unter  $\text{N}_2$  bei  $22^\circ\text{C}$  16 h gerührt. Nach Einengen auf das halbe Volumen fielen braungelbe Kristalle aus, die abfiltriert und mehrmals aus  $\text{CHCl}_3/\text{Hexan}$  umkristallisiert wurden; Ausbeute 4.20 g (*3a*), gelbe Kristalle.

Synthese von (*3h*): Eine Lösung von 0.93 g (0.005 mol) des Morpholinsalzes<sup>[3]</sup> von (*1*) in 20 ml EtOH wurde mit 0.78 g (0.005 mol) 1-Azulencarbaldehyd (*2h*)<sup>[9]</sup> in 20 ml EtOH versetzt und unter  $\text{N}_2$  bei  $22^\circ\text{C}$  24 h gerührt. Aufarbeitung wie bei (*3a*) und Umkristallisation aus 200 ml  $\text{CHCl}_3$  ergaben 0.83 g (*3h*), dunkelrote Kristalle.

Synthese von (*5a*): In einen ähnlichen Pyrolyseapparat, wie wir ihn früher beschrieben hatten<sup>[10]</sup>, wurden 0.4 g (2.27 mmol) (*3a*) bei einem Druck von ca.  $10^{-3}$  Torr und einer Ofentemperatur von  $800^\circ\text{C}$  innerhalb von 5 h aus einem auf  $120^\circ\text{C}$  gehaltenen Gefäß sublimiert. Die Produkte schieden sich an einem Kühlfinger bei  $-196^\circ\text{C}$  ab. Acetonitril und  $\text{CO}_2$  wurden im Vakuum durch Erwärmen auf  $20^\circ\text{C}$  entfernt; (*5a*) (0.20 g) wurde im Vakuum bei  $40^\circ\text{C}$  in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Rezipienten überführt.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 3.07$  (s, 1 H), 6.07 (m, 1 H), 6.41 (m, 1 H), 6.62 (m, 1 H), 8.2 (br., NH).

Synthese von (*5h*): (*5h*), blaue Kristalle, wurde ähnlich wie (*5a*) durch Pyrolyse erzeugt und anschließend bei  $20^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr sublimiert.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 3.42$  (s,  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ), 7.06–7.70 (m, 4 H), 7.96 (d,  $\text{H}^2$ ,  $J_{23}=4$  Hz), 8.26 (d,  $\text{H}^8$ ,  $J_{78}=10$  Hz), 8.57 (d,  $\text{H}^4$ ,  $J_{45}=10$  Hz).

Eingegangen am 5. Juni 1978 [Z 16]

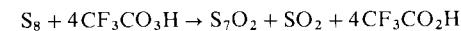
- [1] Übersichten: C. Wentrup, Chimia 31, 258 (1977); G. Seybold, Angew. Chem. 89, 377 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 365 (1977).
- [2] C. Wentrup, W. Reichen, Helv. Chim. Acta 59, 2615 (1976).
- [3] A. R. Katritzky, S. Øksne, A. J. Boulton, Tetrahedron 18, 777 (1962).
- [4] Alle neuen Verbindungen 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. Län, C. Wentrup, Helv. Chim. Acta 59, 2068 (1976).

## Ringverengung durch Persäureoxidation: Darstellung von cyclo-Heptaschwefeldioxid, $\text{S}_7\text{O}_2$ , aus $\text{S}_8$ <sup>[1]</sup>

Von Ralf Steudel und Torsten Sandow<sup>[\*\*]</sup>

Schwefelringe  $\text{S}_n$  ( $n=6-8$ ) werden von Trifluorperessigsäure zu den Monoxiden  $\text{S}_n\text{O}$  oxidiert, die in reiner Form isolierbar sind<sup>[2]</sup>. Nur im Falle der Sulfane  $\text{R}_2\text{S}_n$  ( $\text{R}=\text{Organyl}$ ,  $n=3, 4$ ) 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<sup>[3]</sup>.

Beim Versuch,  $\text{S}_8$  mit überschüssiger Peroxysäure zu  $\text{S}_8\text{O}_2$  zu oxidieren, haben wir gefunden, daß dabei  $\text{S}_7\text{O}_2$  entsteht, das sich in 5–10 % Ausbeute rein isolieren läßt:

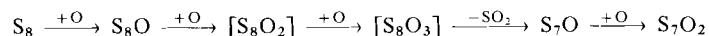


Auch bei weitgehender Variation des Molverhältnisses der Reaktanden wurde kein Hinweis auf ein höheres Oxid von

[\*\*] 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

$\text{S}_8$  erhalten; andererseits enthielten die Reaktionsprodukte gelegentlich Spuren von  $\text{S}_7\text{O}$ , das Raman-spektroskopisch neben  $\text{S}_7\text{O}_2$  erkannt werden kann.  $\text{S}_7\text{O}_2$  ist auch aus  $\text{S}_8$ ,  $\text{S}_7$  sowie  $\text{S}_7\text{O}$  erhältlich, jedoch waren die Ausbeuten dabei kleiner oder höchstens gleich groß.

Die Bildung von  $\text{S}_7\text{O}_2$  aus  $\text{S}_8$  verläuft wahrscheinlich über folgende Stufen:



Wir nehmen an, daß das hypothetische  $\text{S}_8\text{O}_2$  sehr viel schneller oxidiert wird als  $\text{S}_8\text{O}$ , so daß es nicht isolierbar ist, und daß  $\text{S}_8\text{O}_3$  sofort in  $\text{S}_7\text{O}$  und  $\text{SO}_2$  zerfällt, da es zwei SO-Gruppen enthalten muß, die durch höchstens ein Schwefelatom getrennt sein können. Ein Zerfall von  $\text{S}_8\text{O}_2$  in  $\text{SO}_2$  und  $\text{S}_7$  kann ausgeschlossen werden, da  $\text{S}_7$  niemals als Zwischenprodukt beobachtet wurde.

$\text{S}_7\text{O}_2$  bildet dunkelorange Kristalle, die intensiver farbig und viel zersetzungsfähiger sind als  $\text{S}_7\text{O}$ . Bei  $60-62^\circ\text{C}$  tritt spontane Zersetzung unter stürmischer  $\text{SO}_2$ -Entwicklung und Bildung von polymerem Schwefel ein. Bei  $25^\circ\text{C}$  beginnt die Zersetzung bereits nach wenigen Minuten und ist im Dunkeln nach 2 h vollständig. Erhitzen im Vakuum ( $50-60^\circ\text{C}$ ) führt zu dem für Polyschwefeloxide charakteristischen Zersetzungssprodukt  $\text{S}_2\text{O}$ , das auch im Massenspektrum<sup>[4]</sup> neben  $\text{SO}^+$  und  $\text{S}_n^+$  ( $n=1-8$ ) beobachtet wird. Die Zusammensetzung von  $\text{S}_7\text{O}_2$  wurde durch Elementaranalyse und osmotometrische Bestimmung der relativen Molekulmasse in  $\text{CS}_2$  bestimmt.

Die Löslichkeit von  $\text{S}_7\text{O}_2$  (ca. 1 g/l  $\text{CS}_2$  bei  $0^\circ\text{C}$ ) ist wesentlich geringer als die von  $\text{S}_7\text{O}$ ; die Lösung zersetzt sich innerhalb 1 h zu  $\text{S}_6$ ,  $\text{S}_7$ ,  $\text{S}_8$  und  $\text{SO}_2$ . Die frisch bereitete Lösung zeigt im IR-Spektrum zwei starke Absorptionen bei  $1138$  und  $1127\text{ cm}^{-1}$ , die den beiden SO-Valenzschwingungen zugeordnet werden können.

Im Raman-Spektrum<sup>[4]</sup> sind die typischen Linien des  $\text{S}_7$ -Ringes im Bereich  $150-280\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, ebenso die für Gruppen  $-\text{S}-\text{SO}-\text{S}-$  charakteristischen SO-Valenz- und SSO-Deformationsschwingungen (Tabelle 1). Die Zuordnung basiert auf dem Vergleich mit den Spektren von  $\text{S}_7^{[5]}$  und  $\text{S}_7\text{O}^{[6]}$ . Zwischen den Wellenzahlen der SS-Valenzschwingungen von Schwefelringen und den Kernabständen der entsprechenden Bindungen besteht ein eindeutiger Zusammenhang<sup>[7]</sup>, anhand dessen aus den Werten in Tabelle 1 SS-Kernabstände für  $\text{S}_7\text{O}_2$  abgeleitet werden können. Daraus ergibt sich unter Verwendung der bei  $\text{S}_8\text{O}^{[8a]}$  und  $\text{S}_7\text{O}^{[8b]}$  gewonnenen Einsichten folgender Strukturvorschlag (Abstände in pm):

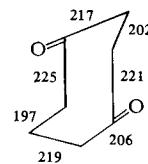


Tabelle 1. Normalschwingungen von festem  $\text{S}_7\text{O}_2$  ( $\text{cm}^{-1}$ ; Raman-Intensitäten in Klammern).

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