

Abb. 2. Struktur des Dikations von **1a** im Kristall. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [ $^{\circ}$ ]: Cu-Cu' 562.2(1), Cu-N1 208.7(2), Cu-N2' 211.9(2), Cu-P1 223.1(1), Cu-P2 229.5(1), N1-C1 134.0(3), C1-N2 134.2(3), C1-C1' 146.1(4), N2-C2 133.5(4), C2-C3 137.1(4), C3-C4 137.9(4), C4-N1 133.1(4), P-C 181.7(4)-183.1(3); N1-Cu-N2' 79.1(1), P1-Cu-P2 122.7(<1), N1-Cu-P1 125.5(1), N1-Cu-P2 99.8(1), N2'-Cu-P1 119.9(1), N2'-Cu-P2 99.7(1), Cu-P1-C11 109.7(1), Cu-P1-C21 118.8(1), Cu-P1-C31 115.2(1), Cu-P2-C41 117.0(1), Cu-P2-C51 104.7(1), Cu-P2-C61 118.1(1), C-P-C 102.5(1)-108.1(1).

315.0 pm für C1-C56 gefunden. Dieser Wert ist deutlich kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien.

Andere Arylsubstituenten sind wegen transanularer Abstoßung zwischen den Phenylringen 5 (5') und 2' (2) sowie 3' (3) (*para*-Substituenten, **1e, f, g, h**) oder wegen erheblicher Veränderung des Kegelwinkels<sup>[19]</sup> (*ortho*-Substituenten, **1c, 2**) offensichtlich nicht mehr in der Lage, die in Abbildung 2 gezeigte Anordnung für eine  $\pi$ -Koordination mit bpym einzugehen; entsprechend wird keine Lumineszenz beobachtet. Substituenten in *meta*-Position wie in **1d** oder die Verwendung eines Bis(diphenylphosphino)alkan-Chelatliganden mit ausreichend großem „Biß“-Winkel (**3**, n = 5, P-Cu-P  $\approx$  120°) dagegen verhindern eine  $\pi$ -„Sandwich“-Wechselwirkung nicht; diese Komplexe lumineszieren wieder, und zwar vor allem im Festkörper.

Anders als bei anderen Cu<sup>I</sup>-Komplexsalzen mit BF<sub>4</sub><sup>⊖</sup> als Gegenion<sup>[10]</sup> ist das Anion im Kristall von **1a** · CH<sub>3</sub>OH · H<sub>2</sub>O nicht fehlgeordnet; längere Abstände (300–305 pm) zu den O-Atomen der Lösungsmittelmoleküle lassen auf nur schwache Wasserstoffbrücken-Bindungen schließen. Bei Ersatz von BF<sub>4</sub><sup>⊖</sup> durch die größeren, noch weniger basischen Anionen PF<sub>6</sub><sup>⊖</sup> und ClO<sub>4</sub><sup>⊖</sup> zeigt das System **1a** keine oder eine um Größenordnungen (<1%) geringere Lumineszenz im Festkörper.

Offenbar genügt auch die in Lösung vorhandene Beweglichkeit, um die Lumineszenz von **1a** nur noch untergeordnet auftreten zu lassen (siehe Abb. 1). NMR- und Emissionsmessungen bei tiefen Temperaturen in Lösung sollen helfen, diesen Befund zu verstehen. Ursache der intensiven Festkörper-Lumineszenz könnte sein, daß die nicht-kovalenten Wechselwirkungen im Festkörper von **1a** in der Summe eine so effektive Verringerung der molekularen Beweglichkeit bewirken, daß – entgegen den sonst eher negativen Erfahrungen bei Zweikernkomplexen<sup>[22]</sup> – die Geschwindigkeit der internen Konversion stark erniedrigt, die strahlungslose

Desaktivierung zurückgedrängt und damit die Lumineszenzintensität deutlich erhöht wird<sup>[11]</sup>.

Das System **1a** ist somit ein weiteres Beispiel<sup>[12]</sup> für die hervorragende Eignung von strukturell flexiblem Cu<sup>I</sup> als „Templat“-Zentrum für schwache Wechselwirkungen zwischen koordinierten Liganden.

#### Arbeitsvorschrift

Zweikernige Cu<sup>I</sup>-Komplexe mit bpym: 1 mmol (158 mg) 2,2'-Bipyrimidin werden mit 1.5 mmol (95 mg) Kupfer-Pulver, 1 mmol (237 mg) Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und 4 mmol PR, oder AsPh<sub>3</sub>, oder 2 mmol Ph<sub>3</sub>P-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-PPh<sub>3</sub> in 50 mL Methanol suspendiert und ca. 1 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird heiß filtriert, bei -15 °C kristallisiert und aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 60–85%, korrekte Elementaranalysen. Die Hexafluorophosphate und Perchlorate werden mit [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](PF<sub>6</sub>) bzw. Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> statt Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> hergestellt.

Eingegangen am 18. Mai 1989 [Z 3345]

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* 100 (1988) 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 89.
- [2] a) Mo<sup>0</sup>-Komplexe: W. Kaim, S. Kohlmann, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 68; W. Kaim, S. Kohlmann, A. J. Lees, D. J. Stukens, M. M. Zulu, unveröffentlicht; b) Re<sup>I</sup>-Komplexe: A. Vogler, J. Kisslinger, *Inorg. Chim. Acta* 115 (1986) 193; c) Ru<sup>II</sup>-Komplexe: M. Hunziker, A. Ludi, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7370.
- [3] a) A. K. Ichinaga, J. R. Kirchhoff, D. R. McMillin, C. O. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 4290; b) W. Kaim, S. Kohlmann, *ibid.* 26 (1987) 1469.
- [4] a) P. S. Braterman, J.-I. Song, W. Kaim, C. Vogler, unveröffentlicht; b) **1a**<sup>2+</sup>: ESR-Kopplungskonstanten  $a$  [mT] bei 300 K in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:  $a(^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}) = 0.655$ ,  $a(^{31}\text{P}) = 0.655$ ,  $a(^{14}\text{N}) = 0.218$ ,  $a(\text{H}_{\text{a.s.}}) = 0.437$ ,  $g = 2.0017$ .
- [5] W. Kaim, P. Hänel, H. Bock, *Z. Naturforsch.* B37 (1982) 1382.
- [6] Einkristalle durch langsames Abkühlen (65 °C → 50 °C) einer gesättigten Lösung in Methanol (1% H<sub>2</sub>O). Kristalldaten von **1a** · CH<sub>3</sub>OH · H<sub>2</sub>O: triklin, Raumgruppe *P*1,  $Z = 1$ ,  $a = 1192.4(2)$ ,  $b = 1253.7(3)$ ,  $c = 1457.3(3)$  pm,  $\alpha = 65.57(2)$ ,  $\beta = 71.76(2)$ ,  $\gamma = 74.88(2)$ ,  $V = 1861.8(6) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\mu = 7.5$  cm<sup>-1</sup>,  $q_{\text{ter}} = 1.39$  g cm<sup>-3</sup>; C<sub>81</sub>H<sub>72</sub>B<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>F<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>P<sub>4</sub>,  $M = 1558.08$ . 6536 Reflexe wurden auf einem Synthex-P2-Diffraktometer mit Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung und Graphitmonochromator für  $2^\circ < 2\theta < 50^\circ$  gemessen; keine Absorptionskorrektur. Strukturlösung durch Patterson-Verfahren, Wasserstoffatome wurden mit isotropen, alle anderen Atome mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert (volle Matrix);  $R = 0.039$  für 5395 beobachtete Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R_w = 0.035$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53880, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7]  $d(\text{CuCu}) \approx 554$  pm in Cu<sup>II</sup>-Dimeren von bpym: M. Julve, G. De Munno, G. Bruno, M. Verdaguera, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3160.
- [8] J. Strähle, W. Hiller, D. Oelkrug, E. Etel, *Z. Naturforsch.* B35 (1980) 1247; vgl. auch A. Vogler, H. Kunkely, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7211.
- [9] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* 77 (1977) 313.
- [10] D. Fenske, S. Kohlmann, J. Jordanov, W. Kaim, unveröffentlicht.
- [11] T. Förster: *Fluoreszenz organischer Verbindungen*, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1951, S. 110 ff.
- [12] a) J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1095; b) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *ibid.* 101 (1989) 192 bzw. 28 (1989) 189.

#### Bicycloprop-2-enyl (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) \*\*

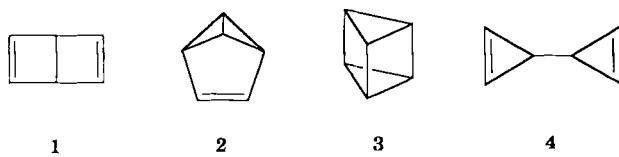
Von *W. Edward Billups\** und *Michael M. Haley*

Die Valenzisomere von Benzol sind seit langem Gegenstand intensiver theoretischer und synthetischer Untersuchungen. 1963 gelang es *van Tamelen* und *Pappas*, Dewar-

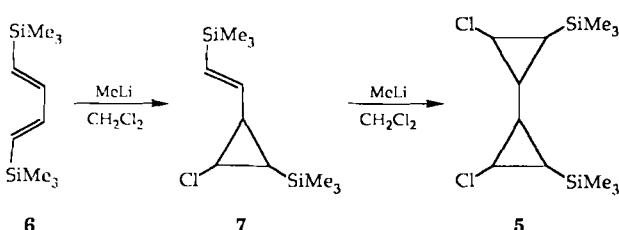
[\*] Prof. Dr. W. E. Billups, M. M. Haley  
Department of Chemistry, Rice University  
P.O. Box 1892, Houston, TX 77251 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Robert A. Welch Foundation und dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund gefördert. M.M.H. dankt sich für ein Stipendium der Dow Chemical Company.

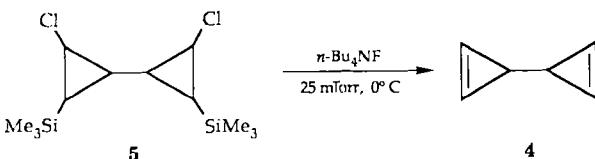
benzol **1** herzustellen<sup>[1]</sup>. 1967 konnten Wilzbach et al. durch Photolyse von Benzol und Zusatz eines Sensibilisators geringe Mengen Benzvalen **2** isolieren<sup>[2]</sup>, und 1971 wurde **2** von Katz et al. synthetisiert<sup>[3]</sup>. Derselben Arbeitsgruppe gelang 1973 auch die Darstellung von Prisman **3**<sup>[4]</sup>. Obwohl etliche Derivate von Bicyclopren-2-enyl **4** synthetisiert worden sind<sup>[5]</sup>, konnte die unsubstituierte, nach Berechnungen energiereichste  $(CH)_6$ -Spezies<sup>[6]</sup> bisher nicht dargestellt werden. Wir berichten nun über die Synthese und Charakterisierung dieses letzten  $(CH)_6$ -Isomers.



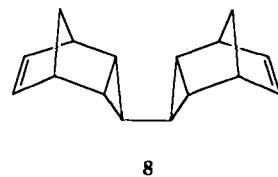
Die Ausgangssubstanz **5** war aus 1,4-Bis(trimethylsilyl)-buta-1,3-dien **6**<sup>[7]</sup> und Chlorcarben<sup>[8]</sup> zugänglich. Bei der Umsetzung von **6** mit einem achtfachen Überschuss an Chlorcarben entsteht zunächst in 68 % Ausbeute das Vinylcyclopropan **7** als ein 60:40-Gemisch der *trans*- und *cis*-Isomere<sup>[9]</sup>. Dieses reagiert unter den gleichen Reaktionsbedingungen in 45 % Ausbeute zum Bicycloprenyl **5**<sup>[10]</sup>.



Leitet man Verbindung **5** langsam in eine VGSR(vacuum gas-solid reaction)-Apparatur ein, die mit Tetra-*n*-butylammoniumfluorid auf Glashelices<sup>[11]</sup> gepackt ist, so bildet sich als Hauptprodukt Bicyclopren-2-enyl **4**, wie anhand des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums nachgewiesen wurde, das ein Dublett bei  $\delta = 7.15$  (4 H,  $J = 1.3$  Hz) und ein Triplet bei  $\delta = 1.45$  (2 H,  $J = 1.3$  Hz) zeigt. Wärmt man eine  $-90^\circ\text{C}$  kalte Lösung von **4** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  auf, so bleiben die NMR-Signale bis  $-10^\circ\text{C}$  unverändert; oberhalb  $-10^\circ\text{C}$  werden sie kleiner. Bei Raumtemperatur polymerisiert **4** zu einer festen gelben Masse, während andere Bicyclopren-2-enyle beim Erwärmen aromatisieren. Obwohl die thermische Umlagerung von Bicyclopren-2-enylen zu Benzolderivaten zu den am stärksten exothermen unimolekularen Reaktionen ( $\Delta H_{rxn}^\circ = 120 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) zählt<sup>[5]</sup>, nimmt man an, daß die Polymerisation von **4** über eine En-Reaktion verläuft, wie sie für einfache Cyclopropene charakteristisch ist<sup>[12]</sup>.

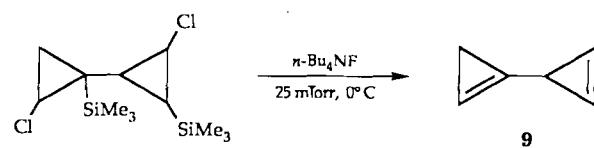


Beschichtet man die Wände der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfalle, in der **4** aufgefangen wird, mit Cyclopentadien, so kann das Diels-Alder-Addukt **8** in 72 % Ausbeute isoliert werden<sup>[13]</sup>.

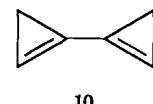


Versetzt man eine Lösung von **4** in  $\text{CDCl}_3$  bei  $0^\circ\text{C}$  mit  $\text{AgBF}_4$ , so lagert **4** fast quantitativ zu **1** um; daneben entstehen geringe Anteile an Polymer<sup>[14]</sup>. Der Strukturbeweis für **1** wurde durch Vergleich seines  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums mit dem einer authentischen Probe sowie durch die Isomerisierung zu Benzol erbracht<sup>[2]</sup>.

Die hier beschriebene Fluorid-induzierte Eliminierung von  $\beta$ -Halogensilanen in der Gasphase haben wir auch zur Darstellung des isomeren Bicycloprenyls **9** genutzt<sup>[15, 16]</sup>.



Über Untersuchungen zur Synthese des potentiell wertvollen Synthesebausteins Bicyclopren-1-enyl **10** werden wir in Kürze berichten.



Eingegangen am 16. August 1989 [Z 3504]

CAS-Registry-Nummern:

1, 5649-95-6; 4, 62595-44-2; 5, 123725-71-3; 6, 13625-90-6; 7, 123725-72-4; 8, 123725-73-5; 9, 77160-46-4; 1-(2-Chlor-1-trimethylsilyl-1-cyclopropenyl)-2-chlor-3-trimethylsilylcyclopropan, 123725-70-2; Cyclopentadien, 542-92-7.

- [1] a) E. E. van Tamelen, S. P. Pappas, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3297; b) E. E. van Tamelen, S. P. Pappas, K. L. Kirk, *ibid.* 93 (1971) 6092.
- [2] a) K. E. Wilzbach, J. S. Ritscher, L. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 1031; b) L. Kaplan, K. E. Wilzbach, *ibid.* 90 (1968) 3291; c) H. R. Ward, J. S. Wishnick, *ibid.* 90 (1968) 1085.
- [3] T. J. Katz, E. J. Wang, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3782.
- [4] T. J. Katz, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 2738.
- [5] J. H. Davis, K. J. Shea, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1499, zit. Lit.
- [6] A. Greenburg, J. F. Lieberman, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 44.
- [7] H. Bock, H. Seidl, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 5694.
- [8] G. L. Closs, L. E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 5723.
- [9] 7:  $K_p = 48 - 60^\circ\text{C}/0.1 \text{ Torr}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), *trans*-7:  $\delta = 5.88$  (1 H, d,  $J = 18.1$  Hz), 5.83 (1 H, dd,  $J = 18.1, 6.9$  Hz), 3.16 (1 H, dd,  $J = 6.4, 5.8$  Hz), 1.62 (1 H, AB,  $J = 8.0, 6.9$  Hz), 0.30 (1 H, dd,  $J = 8.0, 5.8$  Hz), 0.07 (9 H, s), 0.01 (9 H, s); *cis*-7:  $\delta = 5.73$  (1 H, d,  $J = 18.4$  Hz), 5.55 (1 H, dd,  $J = 18.4, 7.9$  Hz), 3.28 (1 H, dd,  $J = 8.4, 2.9$  Hz), 1.78 (1 H, td,  $J = 7.9, 2.9$  Hz), 0.31 (1 H, dd,  $J = 8.4, 7.9$  Hz), 0.14 (9 H, s), 0.04 (9 H, s); Hochauflösung des Massenspektrums für  $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{ClSi}_2$ : ber. 246.1027, gef. 246.1031.
- [10] 5:  $K_p = 70 - 120^\circ\text{C}$  (Badtemperatur)/0.03 Torr;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3.29 - 3.01$  (2 H, m), 1.44 - 0.87 (2 H, m), 0.54 bis - 0.21 (2 H, m), 0.12 bis - 0.06 (18 H, 8 s); Hochauflösung des Massenspektrums für  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{Si}_2$ : ber. 294.0794, gef. 294.0791.
- [11] W. E. Billups, L.-J. Lin, *Tetrahedron* 42 (1986) 1575.
- [12] a) B. Halton, M. G. Banwell in Z. Rappaport (Hrsg.): *The Chemistry of the Cyclopropyl Group*, Wiley, New York 1987, S. 1223; b) M. S. Baird, *Top. Cur. Chem.* 144 (1988) 137.

- [13] 8: Fp = 104–105 °C;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 5.67 (4 H, t,  $J$  = 2.0 Hz), 2.76 (4 H, br. s), 1.67 (2 H, dt,  $J$  = 6.6, 1.5 Hz), 1.65 (2 H, d,  $J$  = 6.6 Hz), 1.17 (4 H, d,  $J$  = 1.5 Hz), 0.41 (2 H, t,  $J$  = 1.5 Hz); Hochauflösung des Massenspektrums für  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$ : ber. 210.1408, gef. 210.1407.
- [14] I. J. Landheer, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* 1975, 349, zit. Lit.
- [15] 9:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 7.35 (d, 2 H,  $J$  = 1.3 Hz), 6.43 (t, 1 H,  $J$  = 1.8 Hz), 2.57 (t, 1 H,  $J$  = 1.3 Hz), 0.79 (d, 2 H,  $J$  = 1.8 Hz); in 57% Ausbeute als Diels-Alder-Addukt von Cyclopentadien isoliert.
- [16] Derivate von 9: A. Padwa, M. J. Pulver, R. J. Rosenthal, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 856.

## Polypyrrolketten in Zeolithkanälen \*\*

Von Thomas Bein\* und Patricia Enzel

Grundlegende Untersuchungen der Elektronenstruktur und des Leitungsmechanismus von leitfähigen Polymeren<sup>[1–3]</sup> würden erheblich erleichtert, wenn die niedrigdimensionalen Verbindungen als entkoppelte, strukturell wohldefinierte Einheiten vorlägen. Der Aufbau molekular isolierter, leitender oder halbleitender<sup>[4–6]</sup> Strukturen (mit modifizierten elektronischen Eigenschaften) könnte möglicherweise die Größe elektronischer Schaltungen auf molekulare Dimensionen reduzieren<sup>[7, 8]</sup>.

Wir berichten hier über die erste Synthese von Polypyrrrol als potentiellem „molekularem Draht“ innerhalb der Kristallkanalsysteme von Zeolith-Y- und Mordenit(M)-Molekularsieben (Abb. 1)<sup>[9]</sup>. Zeolith Y ist aus Sodalithkäfigen

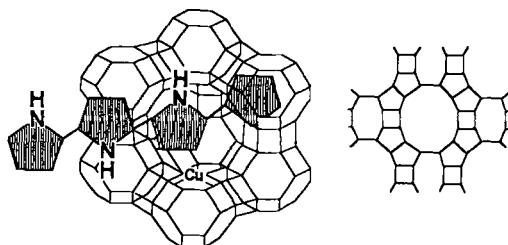
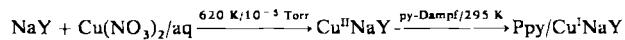


Abb. 1. Strukturen von Zeolith Y mit Polypyrrolkette (links) und Mordenit (rechts), entlang der (001)-Achse betrachtet.

(0.3 nm-Fenster), die durch doppelte Si/Al-Sechsringe miteinander verbunden sind, und aus „Superkäfigen“ mit 0.8 nm-Fenstern aufgebaut, die zusammen ein dreidimensionales, offenes Gerüst mit der typischen Elementarzellenzusammensetzung  $\text{Na}_{56}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}$  bilden. Mordenit mit der Elementarzellenzusammensetzung  $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}$  weist pseudo-eindimensionale Zwölfringkanäle auf. Die Polypyrrrol(Ppy)/Zeolith-Hybridmaterialien unterscheiden sich grundlegend von bisherigen Systemen in Wirtstrukturen größerer Abmessungen<sup>[10, 11]</sup>, da die Zeolithwirte einzelne Molekülketten in ihren Kanalsystemen molekularer Abmessungen isolieren können<sup>[12]</sup>.

Wenn Pyrrol (py) in großporige Zeolithe, die  $\text{Fe}^{III}$ - oder  $\text{Cu}^{II}$ -Ionen<sup>[13]</sup> enthalten, hineindiffundiert, ändert sich die Farbe der resultierenden Addukte (z. B.  $\text{Cu}_{15}\text{Na}_{26}\text{Y}(\text{py})_{50}$  1 oder  $\text{Cu}_{2.5}\text{Na}_3\text{M}(\text{py})_{0.75}$  2) langsam von gelblich oder blaß-

grün nach verschiedenen Türkisschattierungen oder schwarz (1); Na- oder  $\text{Fe}^{II}$ -Formen reagieren nicht. Die Polymerisation verläuft in den Zeolithwirten um ein bis zwei Größenordnungen langsamer als in homogener Lösung, was auf eine begrenzte Diffusion des Pyrrols im Kanalsystem deutet.



Die IR-Banden des im Zeolith enthaltenen Polypyrrols ähneln den charakteristischen Banden für freies Polypyrrrol<sup>[14]</sup>, jedoch lassen sich je nach Wirtsystem und Herstellungsbedingungen unterschiedliche Verschiebungen beobachten. So liegen charakteristische Schwingungsmoden für 1 bei 1573 (1540), 1460 (1450–1470) und 1312 (1280–1300)  $\text{cm}^{-1}$ ; die Werte für freies Polypyrrrol sind in Klammern angegeben (B bzw. D in Abb. 2)<sup>[15]</sup>. Während der

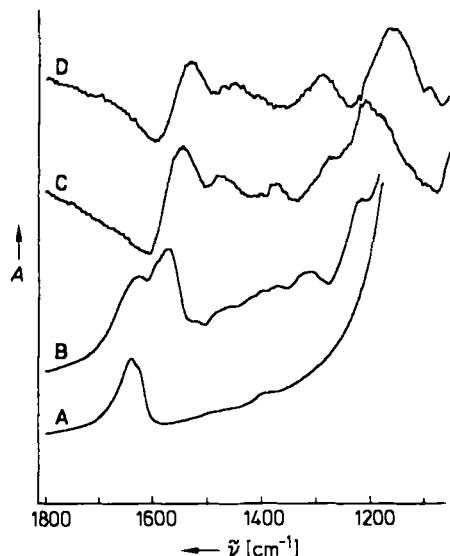


Abb. 2. FT-IR-Spektren (KBr-Preßlinge) von Zeolith NaY (A),  $\text{Cu}_{15}\text{Na}_{26}\text{Y}(\text{py})_{50}$  1 (B), aus 1 extrahiertem Polypyrrrol (C) und freiem Polypyrrrol (D). A = Absorption.

Polymerisation sollten Protonen frei werden, jedoch finden sich in den FT-IR-Spektren keine klaren Hinweise auf Hydroxygruppen, wahrscheinlich wegen starker Elektronenabsorption<sup>[16]</sup>. Das Resonanz-Raman-Spektrum von 1<sup>[17]</sup> zeigt schwache, aber aufgelöste Banden bei 1598 und 1418  $\text{cm}^{-1}$ , die denen von Polypyrrolfilmen ähneln<sup>[18]</sup>.

Elektronenmikroskopisch konnte keinerlei Polymerablagerung auf der äußeren Oberfläche der Zeolithkristalle nachgewiesen werden. Da die Polymerisation von einer Redoxreaktion mit den im Zeolith enthaltenen  $\text{Cu}^{II}$ - oder  $\text{Fe}^{III}$ -Ionen abhängt, muß sich der größte Teil des Polymers in den Zeolithkanälen bilden. Wie aufgrund der Molekularsieb-Eigenschaften der Zeolithe zu erwarten, ergab die Umsetzung von Zeolith  $\text{Cu}_8\text{Na}_{80}\text{A}$  (Elementarzellenzusammensetzung von Zeolith A:  $(\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48})_8$ ; Poren Durchmesser 0.41 nm, kleiner als Pyrrol) mit Pyrrol kein Polymer (vgl. A in Abb. 3). Die Aufnahme des Monomers in Zeolith Y und Mordenit ist um ungefähr zwei Größenordnungen größer, als im Falle einer monomolekularen Bedeckung der Zeolithkristalloberfläche zu erwarten wäre<sup>[19]</sup>. Aus dem optimalen Verhältnis von Oxidans zu Pyrrol von 2.4<sup>[14c]</sup> und dem Gehalt des Zeoliths an Oxidans folgt, daß in Zeolith Y ca. sechs Moleküle Pyrrol pro Elementarzelle und in Zeolith

[\*] Prof. Dr. T. Bein, P. Enzel

Department of Chemistry, University of New Mexico  
Albuquerque, NM 87131 (USA)

[\*\*] Wir danken F. Beuneu und L. Zuppiroli (Ecole Polytechnique, Paris) für die ESR-Untersuchungen sowie B. Crawford (UNM) für die Raman-Messungen.