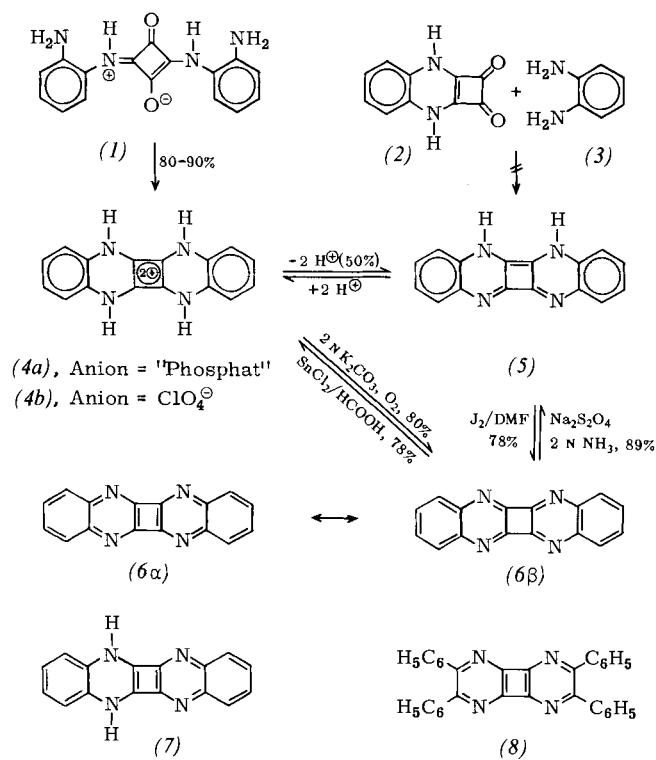


Die DMF-Suspension von (4b) wandelt sich beim Ver- röhren unter Luftabschluß ohne sichtbare Veränderung in das ebenfalls sehr schwerlösliche Diamidin (5)^[5] um [Fp ab 210°C → (6), 318°C; IR^[6]: 3150–2800, 1610, 1580, 1510, 1460, 1420, 1230, 750 cm⁻¹]. Die Lokalisierung der beiden H-Atome in *einem* Heteroring ist unwahr- scheinlich, da nach unseren Erfahrungen^[3] Strukturen mit Benzocyclobutadiencharakter^[7] wie (7) vermieden werden. Die Struktur des Gerüstes von (4) und (5) folgt aus der glatten Oxidation zum gelben Chinoxalino[2',3':1,2]-cyclobuta[3,4-*b*]chinoxalin (6) [$\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN}) = 443$



(61700), 413 (24200), 280 nm (50000), Fp=324°C], das sich wieder zu (5) reduzieren läßt. Für die Struktur (6) sprechen: a) Massenspektrum ($M^+ = 256$), b) banden- armes IR-Spektrum (1505, 1360, 1055, 760 cm⁻¹) ohne NH-Banden mit intensiver Bande bei 760 cm⁻¹, charakteristisch für *o*-disubstituierte Benzole^[8], c) NMR-Signale nur im Aromatenbereich und zwar vom AA',BB'-Typ [([D₆]-DMSO): $\delta = 7.86, 8.06$ ppm; $J_{\text{AB}} = 8.50$, $J_{\text{AB}'} = 1.50$, $J_{\text{BB}'} = 6.00$ Hz]. (6), das in der Grenzformel (6α) als Cyclobutadien mit zwei ankondensierten Chinoxalin- systemen beschrieben werden kann, ist der erste Vertreter^[9] eines durch Einbau in Pyrazinringe stabilisierten Cyclobutadiens.

Die schon lange beschriebene Verbindung (8)^[10] besitzt eine andere Struktur^[11]. Auch jüngste Syntheseversuche für (8) schlugen fehl^[12].

Ein eingegangen am 31. Januar 1972 [Z 609b]

[1] Literatur zitiert in [4].

[2] S. Skujins u. G. A. Webb, Chem. Commun. 1968, 598.

[3] H. Pütter, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1970.

[4] S. Hünig u. H. Pütter, Angew. Chem. 84, 480 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Heft 5 (1972).

[5] Korrekte Elementaranalysen liegen vor.

[6] Alle IR-Spektren wurden in Nujol vermessen.

[7] M. P. Cava u. M. J. Mitchell: Cyclobutadiene and Related Compounds. Academic Press, New York 1967.

[8] A. J. Bellamy: Ultrarotspektrum und chemische Konstitution. Steinkopff, Darmstadt 1967.

[9] a) M. P. Cava u. L. Bravo, Chem. Commun. 1968, 1538; b) R. F. C. Brown, N. D. Crow u. R. K. Solly, Chem. Ind. (London) 1966, 343; c) M. P. Cava, M. J. Mitchell, D. C. de Jong u. R. Y. van Vossen, Tetrahedron Lett. 1966, 2947.

[10] A. T. Mason u. L. A. Dryfoot, J. Chem. Soc. 63, 1293 (1893).

[11] P. England u. R. H. McDougall, J. Chem. Soc. C 1971, 2685.

[12] P. England u. R. H. McDougall, J. Chem. Soc. C 1971, 3605.

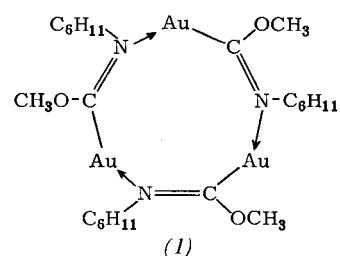
Trimeres 1-Cyclohexylimino-methoxymethyl-gold(I), ein neuer Typ von Organometall-Verbindungen

Von Giovanni Minghetti und Flavio Bonati^[*]

Bisher ist keine Organometall-Verbindung bekannt, die der allgemeinen Formel $[\text{R}-\text{N}=\text{C}(\text{OR}')-\text{]}_n\text{M}$ entspricht. Eine solche Verbindung ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$, $\text{M} = \text{Au}$, $n = 1$) entsteht (als Trimeres), wenn man methanolische Kalilauge (157 mg/18.9 ml) einer Suspension von Chlorotriphenylphosphor-gold(I) (1.388 g) zufügt und unter Röhren Cyclohexylimidocyanid (305 mg) zutropft. Nach einer halben Stunde wird die Suspension in Wasserstrahlvakuum auf die Hälfte eingeengt. Der weiße Niederschlag (245 mg) wird aus Chloroform/Methanol umkristallisiert (Fp \approx 190°C, mit allmählicher Zersetzung und Violettfärbung ab 160°C).

Das ¹H-NMR-Spektrum, in CDCl_3 von $\tau = -10$ bis +30 ppm gemessen, enthält nur Signale, die der Cyclohexyl- ($\tau = 5.7$ und 8.3 ppm, br.) und der Methoxy-Gruppe ($\tau = 5.99$ ppm, Singulett) zugeordnet werden können. Im IR-Spektrum werden keine N—H-, O—H- oder $-\overset{\oplus}{\text{N}}\equiv\overset{\ominus}{\text{C}}-$, sondern $-\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{N}-$ und $=\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{OCH}_3$ -Valenzschwingungen bei 1535 (sst, br.) bzw. 1130 (s) cm⁻¹ beobachtet. Die Verbindung ist in Methylenchlorid nichtleitend. Das Molekulargewicht in Chloroform beträgt 1031 und ist konzentrationsunabhängig (0.81–3.1 Gew.-%).

Diese Befunde und die Lage der $-\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{N}-$ -Valenzschwingung deuten auf eine Formel des Typs (1).



Wenn man statt Cyclohexylimidocyanid aromatische Isocyanide einsetzt, entstehen nicht trimere, sondern monomere, ligand-stabilisierte Verbindungen, z. B. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]\text{AuC}(=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)\text{OCH}_3$ ^[1].

Die hier beschriebene Verbindung (1) ist neben dem unbeständigen Cyclopentadienyl-gold(I) und

[*] Dr. G. Minghetti und Prof. Dr. F. Bonati
Istituto di Chimica Generale dell'Università
I-20133 Milano, via Venezian 21

$[C_6H_5-C\equiv C-Au]_x$ die einzige Gold(I)-Verbindung^[2], die keine Liganden wie Phosphane oder Isocyanide zur Stabilisierung benötigt.

Eingegangen am 20. Dezember 1971 [Z 616]

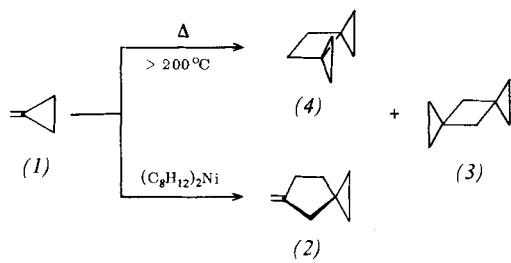
[1] G. Minghetti u. F. Bonati, Rend. Accad. Naz. Lincei, Classe Sci. fis. mat. nat. [VIII], 49, 287 (1970).

[2] B. Armer u. H. Schmidbauer, Angew. Chem. 82, 120 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 101 (1970).

Cyclodimerisation von Methylenyclopropan in der Hitze

Von Paul Binger^[1]

Das jetzt leicht zugängliche Methylenyclopropan (1)^[1] liefert an einem Nickel(0)-Katalysator bei -15 bis $0^\circ C$ hauptsächlich die C_8H_{12} -Cyclen (2) und (3)^[2]. Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen^[3] erhielten wir aus dem bis $150^\circ C$ völlig stabilen (1) zwischen 200 und $250^\circ C$ neben höhermolekularen Oligomeren die beiden Dispirooctane (3) und (4). Analoge Cyclodimerisationen gelangen bisher nur mit den substituierten Methylenyclopropanen Bicyclopropyliden^[4] und Dichlormethylenyclopropan^[5].



Die Ergiebigkeit der Dispirooctansynthese ist stark von den Reaktionsbedingungen (vgl. Tabelle 1) abhängig. Die höchsten Ausbeuten (76%) an (3)/(4)-Gemisch konnten bisher bei etwa 20-proz. Umsatz nach etwa 5 Std. Erhitzen auf $230^\circ C$ erhalten werden.

Tabelle 1. Gewinnung der Dispirooctane (3) und (4) aus (1) im Autoklaven.

Bedingungen T [$^\circ C$]	t [Std.]	Umsatz (1) [%]	Ausb. C_8H_{12} [%]	Zusammensetzung [GC; ca. %] [b]		
				(3)	(4)	2 unbek. C_8H_{12} [%]
200	14	6	46	4	69	4
220	8	24	68	7	77	3
230	5	21	76	7	77	4
230	8	51	44	7	77	2
250	3	63	43	11	77	3
250	5	69	27	9	59	8

[a] Summenformel durch GC/MS-Kopplung ermittelt.

[b] Rest nicht identifiziert.

Die Identifizierung von (3) und (4) erfolgte spektroskopisch nach Trennung durch präparative Gaschromatographie. Das Hauptprodukt (4) ist das bisher nicht beschriebene Dispiro[2.0.2.2]octan, während Dispiro[2.1.2.1]octan (3)^[2] sich auch katalytisch aus (1) darstellen lässt.

Spektroskopische Daten von (4): Mol.-Gew. (massenspektr.) = 108; charakteristische Zerfallsmassen: 93, 91, 80,

79 und 54. IR-Spektrum (unverdünnt): 3060 (ν_{CH}) und 1000 cm^{-1} (δ_A). $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (100 MHz, unverdünnt): $\tau = 7.81$ (S/4H); 9.74 (M/4H) und 9.85 ppm (M/4H).

Dispiro-octane (3) und (4):

32 g (0.59 mol) (1) werden in einem 200-ml-V4A-Stahlautoklaven 5 Std. bei $230^\circ C$ geschüttelt ($p_{max} = 68$ at.). Die Aufarbeitung liefert nach Abblasen von 24.8 g reinem (GC) (1) ($-78^\circ C$ -Falle) 6.7 g schwachgelbe Flüssigkeit, aus der 5.1 g (76%) farblose Kohlenwasserstoffe vom $K_p = 118$ bis $120^\circ C$ mit (GC) 7.1% (3) und 77.4% (4) erhalten werden; Verunreinigungen (GC/MS) 4.0% (C_8H_{12}) und 5.3% (C_8H_{10}) sowie 6.1% nicht identifizierter Rest; 1.6 g zäher öliger Rückstand.

Eingegangen am 13. März 1972 [Z 615]

[1] R. Köster, S. Arora u. P. Binger, Synthesis 1971, 322.

[2] P. Binger, Angew. Chem. 84, 352 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 309 (1972).

[3] J. P. Chesick, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2720 (1963).

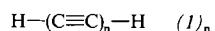
[4] P. Le Perchee u. J. M. Conia, Tetrahedron Lett. 1970, 1587.

[5] W. R. Doltbier jr., D. Lomas u. P. Tarrant, J. Amer. Chem. Soc. 90, 3594 (1968).

Reindarstellung und Elektronenspektrum des Triacetylyens, Tetraacetylyens und Pentaacetylyens^[**]

Von Else Kloster-Jensen^[1]

Die unsubstituierten Polyacetylene (1_n) gehören zu den einfachsten Grundkörpern der organischen Chemie. Obwohl ihre physikalischen und chemischen Daten von zentraler Bedeutung sind – vor allem für die theoretische Chemie –, sind bisher nur die ersten Glieder der Reihe ($n = 1, 2$) eingehend untersucht worden, da sich die höheren Polyine wegen ihrer außergewöhnlichen Empfindlichkeit einer Synthese entzogen.



Wir berichten über die Reindarstellung von (1)₃, (1)₄ und (1)₅, die bei tiefer Temperatur und im Vakuum als farblose Festkörper (Kristalle?) isoliert werden konnten. (1)₃ und

(1)₄ sind stabil und flüchtig genug, so daß ihr Elektronenspektrum in der Gasphase im fernen UV aufgenommen werden konnte (siehe Tabelle 1).

[*] Dr. Else Kloster-Jensen

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)

Ständige Adresse: Chemisches Institut der Universität Oslo,
Blindern, Oslo 3, (Norwegen)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (Teil des Projekts Nr. 2.477.71) und von der Firma CIBA-GEIGY AG, Basel, unterstützt.

[*] Dr. P. Binger

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1