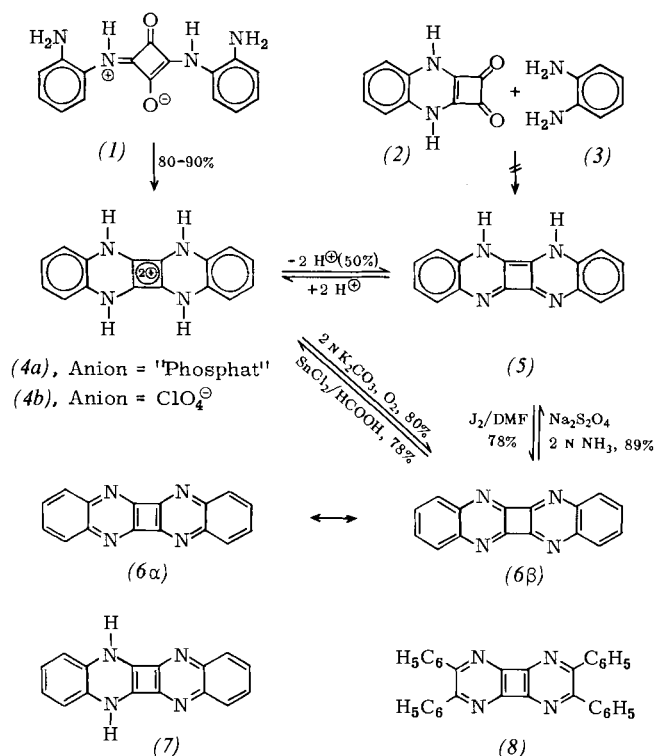


Die DMF-Suspension von (4b) wandelt sich beim Ver-
rühren unter Luftabschluß ohne sichtbare Veränderung
in das ebenfalls sehr schwerlösliche Diamidin (5)^[5] um
[Fp ab 210°C → (6), 318°C; IR^[6]: 3150–2800, 1610,
1580, 1510, 1460, 1420, 1230, 750 cm⁻¹]. Die Lokalisierung
der beiden H-Atome in einem Heteroring ist unwahr-
scheinlich, da nach unseren Erfahrungen^[3] Strukturen
mit Benzocyclobutadiencharakter^[7] wie (7) vermieden
werden. Die Struktur des Gerüsts 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, charak-
teristisch 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; $J_{AB} = 8.50$, $J_{AB'} = 1.50$,
 $J_{BB'} = 6.00$ Hz]. (6), das in der Grenzformel (6a) als
Cyclobutadien mit zwei ankondensierten Chinoxalin-
systemen beschrieben werden kann, ist der erste Vertre-
ter^[9] eines durch Einbau in Pyrazinringe stabilisierten
Cyclobutadiens.

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

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 Com-
pounds. 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, Tetra-
hedron 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

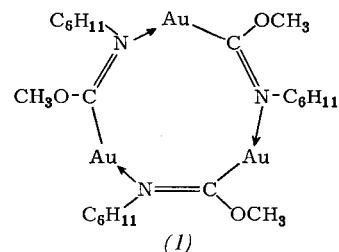
Von Giovanni Minghetti und Flavio Bonati^[*]

Bisher ist keine Organometall-Verbindung bekannt, die der
allgemeinen Formel $[\text{R}-\text{N}=\text{C}(\text{OR}')-]_n\text{M}$ 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 Chloro-
triphenylphosphan-gold(I) (1.388 g) zufügt und unter Rüh-
ren Cyclohexylisocyanid (305 mg) zutropft. Nach einer
halben Stunde wird die Suspension in Wasserstrahlvakuum
auf die Hälfte eingeeengt. 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 CDCl₃ 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 $\text{N}\equiv\text{C}$ -,
sondern —C=N— und =C—OCH_3 -Valenzschwingun-
gen bei 1535 (sst, br.) bzw. 1130 (s) cm⁻¹ beobachtet. Die
Verbindung ist in Methylenchlorid nichtleitend. Das Mole-
kulargewicht in Chloroform beträgt 1031 und ist konzen-
trationsunabhängig (0.81–3.1 Gew.-%).

Diese Befunde und die Lage der —C=N— -Valenzschwin-
gung deuten auf eine Formel des Typs (1).



Wenn man statt Cyclohexylisocyanid aromatische Iso-
cyanide einsetzt, entstehen nicht trimere, sondern mono-
mere, ligand-stabilisierte Verbindungen, z. B.
 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{AuC}(\text{=N—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_3)\text{OCH}_3$ ^[11].

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

$[\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Au}]_x$ die einzige Gold(I)-Verbindung^[2], die keine Liganden wie Phosphane oder Isocyanide zur Stabilisierung benötigt.

Eingegangen am 20. Dezember 1971 [Z 616]

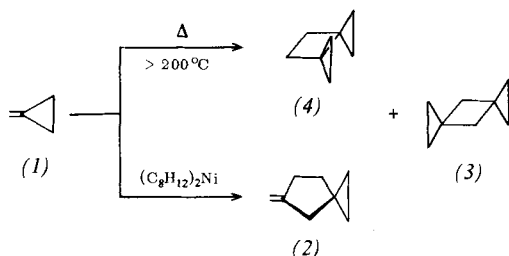
[1] G. Minghetti u. F. Bonati, Rend. Accad. Naz. Lincei, Classe Sci. fis. mat. nat. [VIII], 49, 287 (1970).

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

Cyclodimerisation von Methylencyclopropan in der Hitze

Von Paul Binger^[*]

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

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

Bedingungen		Umsatz (1) [%]	Ausb. C_8H_{12} [%]	Zusammensetzung [GC; ca. %] [b]			
T [°C]	t [Std.]			(3)	(4)	2 unbek. C_8H_{12} [a]	
200	14	6	46	4	69	4	3
220	8	24	68	7	77	3	5
230	5	21	76	7	77	4	5
230	8	51	44	7	77	2	5
250	3	63	43	11	77	3	6
250	5	69	27	9	59	3	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. (massenspekt.) = 108; charakteristische Zerfallsmassen: 93, 91, 80,

79 und 54. IR-Spektrum (unverdünnt): 3060 (ν_{CH_2}) und 1000 cm^{-1} (δ_{A}). - ^1H -NMR-Spektrum (100 MHz, unverdünnt): τ = 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°C geschüttelt (p_{max} = 68 at.). Die Aufarbeitung liefert nach Abblasen von 24.8 g reinem (GC) (1) (-78°C-Falle) 6.7 g schwachgelbe Flüssigkeit, aus der 5.1 g (76%) farblose Kohlenwasserstoffe vom K_p = 118 bis 120°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_{12}) sowie 6.1% nicht identifizierter Rest; 1.6 g zäher ölig 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).

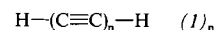
[4] P. Le Perchee u. J. M. Conia, Tetrahedron Lett. 1970, 1587.

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

Reindarstellung und Elektronenspektrum des Triacetyls, Tetraacetyls und Pentaacetyls^[**]

Von Else Kloster-Jensen^[*]

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 entziehen.



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