

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

Eingegangen am 20. Dezember 1971 [Z 616]

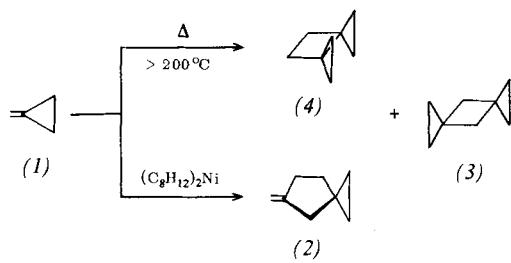
[1] G. Minghetti u. F. Bonati, Rend. Accad. Naz. Lincei, Classe Sci. fis. mat. nat. [VIII], 49, 287 (1970).

[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 ($p_{max} = 68 \text{ at}$). 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).

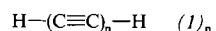
[4] P. Le Perchee u. J. M. Conia, Tetrahedron Lett. 1970, 1587.

[5] W. R. Dolbier 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

Triacetylen (I_3)^[2] wurde aus 1,6-Dichlor-2,4-hexadiin^[2a, 3] mit geringen Abweichungen nach dem von *Bohlmann*^[2b] angegebenen Verfahren dargestellt. Die Aufarbeitung unter Vakuum und bei tiefer Temperatur lieferte ein farbloses,

1028, 960, 625, 443, 352 cm⁻¹]. Das angesäuerte, neutrale Hydrolysat des Tetraacetylen wurde chromatographiert und das Eluat unter Vakuum in der Kälte zur Trockene abgesaugt. NMR-Spektrum: (CDCl₃, δ =

Tabelle 1. Elektronenspektren der Polyacetylene. (Lage der Maxima in nm.) Wenige ältere Daten siehe [2–7].

Verbindung	Lösung	$^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Delta_u$	Lösung	$^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Sigma_u^+$
		Gasphase		Gasphase
(I_2) H—(C≡C) ₂ —H [1]	247 [a] 235 224 214	243.4 231.5 220.7 211.1		164.5 159.2 154
(I_3) H—(C≡C) ₃ —H	300 [a] 284 268.4 254.5 242	293.3 275.9 260.7 246.9 234.8		183.1 [d] 179.2 172.7 166.5
(I_4) H—(C≡C) ₄ —H	345.5 [a] 322 301.6 283.7		226.2 [a] 215.9 206.6 [6, 7] 198.1	207.3 198.7 190.8 183.8
(I_5) H—(C≡C) ₅ —H	384.6 [b] 356.3 332.2 311.3		251.3 [b] 239 [6] 227.9 217.8	[e]
(2_4) (CH ₃) ₃ Si—(C≡C) ₄ —Si(CH ₃) ₃	371 [a] 344.6 321.6 301.6		254 [c] 241.2 229.8 219.2	
(2_5) (CH ₃) ₃ Si—(C≡C) ₅ —Si(CH ₃) ₃			274.3 [b] 259.8 247.1 235.2 224.9	

[a] n-Pantan/2,2-Dimethylbutan 3:8.

[b] n-Pantan.

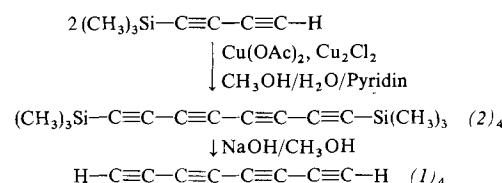
[c] Cyclohexan.

[d] Provisorische Zuordnung.

[e] Wegen zu geringer Intensität in der Gasphase nicht meßbar.

restlos sublimierbares Produkt. Photoelektronen-Spektrum^[4]: Vertikale Ionisationspotentiale: I_v(π₁) = 9.50 eV, I_v(π₂) = 11.55 eV, I_v(π₃) = 12.89 eV. IR-Spektrum (Gasphase, 10 Torr, Bandenlagen in cm⁻¹): ν(H—C), ||-Bande, 3327, 3318 (st); ν(C≡C), 2115 (s); δ(H—C≡C; 1. Oberton), ||-Bande, 1243, 1234 (st), δ(H—C≡C), ⊥-Bande, 628, 623, 618 (st). NMR-Spektrum: (CDCl₃, δ = 7.29 ppm, -50°C): Das NMR-Spektrum wurde an einem Gemisch von (I_2) und (I_3) gemessen. (I_3): δ = 2.14 ppm; (I_2): δ = 2.06 ppm^[5]. Unter den gleichen Bedingungen findet man für (I_1) δ = 2.01 ppm^[5].

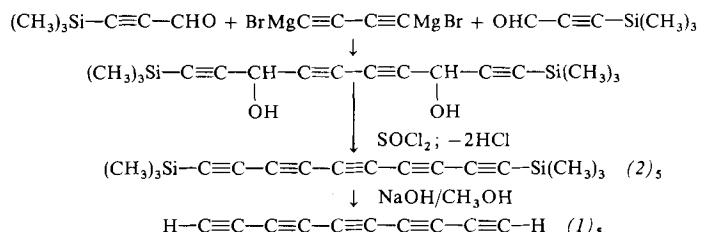
Tetraacetylen (I_4)^[6, 7] wurde durch oxidative Kupplung von Trimethylsilyldiacetylen^[8] und anschließende alkalische Hydrolyse des entstandenen Bis(trimethylsilyl)tetraacetylen (2_4)^[9] dargestellt:



Bis(trimethylsilyl)tetraacetylen konnte in Form farbloser, transparenter Kristalle vom Fp = 94.0–94.2°C^[9] isoliert werden. [IR-Spektrum (in KBr): Charakteristische Banden (in cm⁻¹) bei ca. 2957, 2895, 1402, 1245, 835, 754, 697 (Si(CH₃)₃); 2045 (st) ν(C≡C)); weitere starke Banden bei

7.28 ppm, -50°C]: Das NMR-Spektrum wurde an einem Gemisch von (I_2) und (I_4) gemessen. (I_4): δ = 2.14 ppm; (I_2): δ = 2.03 ppm. (Man beachte die kleinen, vermutlich konzentrationsbedingten Abweichungen gegenüber den Angaben für (I_3)).

Pentaacetylen (I_5)^[6] wurde entsprechend folgendem Schema dargestellt:



Das durch Kupplung von Trimethylsilylpropionaldehyd^[10] mit Butadienylen-dimagnesiumbromid entstandene 1,10-Bis(trimethylsilyl)-1,4,6,9-decatetraen-3,8-diol vom Fp = 118–119°C (Elektronenspektrum: λ_{max} = 259.5, 246, 234, 222 (Sch) nm) ergab nach Einwirkung von Thionylchlorid und zweimaliger 1,6-Eliminierung von Chlorwasserstoff das Bis(trimethylsilyl)pentaacetylen (2_5). Anschließende alkalische Hydrolyse und chromatographische Trennung lieferte spektroskopisch reines Pentaacetylen (I_5). Nach Entfernung des Lösungsmittels in der Kälte und unter

Vakuum verblieb ein farbloser, fester Rückstand. Der Dampfdruck von (1) ist zu gering, um eine Aufnahme des Elektronenspektrums in der Gasphase zu erlauben.

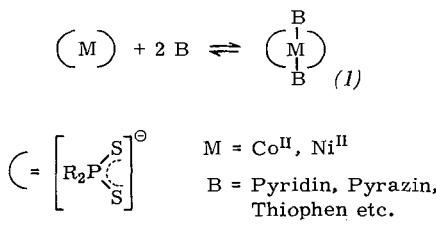
Eingegangen am 16. Februar 1972 [Z 617]

- [1] a) Synthese nach B. J. Armitage, E. R. H. Jones u. M. C. Whiting, J. Chem. Soc. 1952, 1993; b) UV-Spektren siehe K. K. Georgieff u. Y. Richard, Can. J. Chem. 36, 1280 (1958), und dort zit. Lit.
- [2] a) W. Hunsmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 83, 213 (1950); b) F. Bohlmann, ibid. 84, 785 (1951); c) J. B. Armitage, C. L. Cook, E. R. H. Jones u. M. C. Whiting, J. Chem. Soc. 1952, 2010.
- [3] J. B. Armitage u. M. C. Whiting, J. Chem. Soc. 1952, 2005.
- [4] E. Heilbronner, V. Hornung u. E. Kloster-Jensen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [5] E. Kloster-Jensen, C. Pascual u. R. Tabacchi, noch unveröffentlicht.
- [6] C. L. Cook, E. R. H. Jones u. M. C. Whiting, J. Chem. Soc. 1952, 2883.
- [7] R. Eastmond u. D. R. M. Walton, Chem. Commun. 1968, 204.
- [8] B. G. Shakovskoi, M. D. Stadnichuk u. A. A. Petrov, Zh. Obshch. Khim. 35, 1714 (1965); Chem. Abstr. 64, 2119 (1966).
- [9] Bis(trimethylsilyl)tetraacetylen, $F_p = 95\text{--}97^\circ\text{C}$; Dr. D. R. M. Walton, persönliche Mitteilung nach Beendigung der vorliegenden Arbeit; vgl. [7].
- [10] N. V. Komarov, O. G. Yarosh u. I. N. Astaf'eva, Zh. Obshch. Khim. 36, 907 (1966); Chem. Abstr. 65, 10607 (1966).

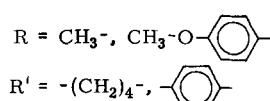
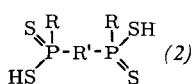
Koordinationspolymere Metallkomplexe bifunktioneller Dithiophosphinsäuren und ihre Verwendung als Adsorbentien in der Chromatographie

Von Wilhelm Kuchen, Jürgen Delventhal und
Helmut Keck^[*]

Vor einiger Zeit konnten wir zeigen, daß planare Ni(II)- und tetraedrische Co(II)-Dithiophosphinato-Komplexe gewisse Lewis-Basen leicht und reversibel unter Bildung oktaedrischer Komplexe des Typs (1) anzulagern vermögen^[1-3].

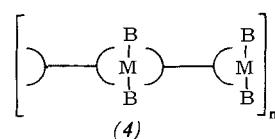
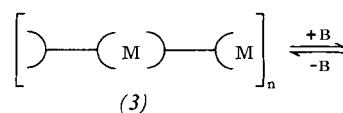


Nachdem kürzlich in unserem Arbeitskreis ein elegantes Verfahren zur Synthese bifunktioneller Dithiophosphinsäuren des Typs (2) gefunden worden war^[4, 5], erschien es



[*] Prof. W. Kuchen, Dipl.-Chem. J. Delventhal und
Dipl.-Chem. H. Keck
Institut für Anorganische Chemie der Universität
4 Düsseldorf, Ulenbergstraße 127/129

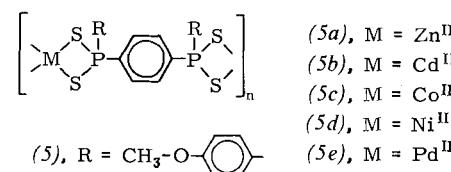
reizvoll, das Komplexbildungsvermögen auch dieser Säuren zu untersuchen. Wir hofften, hierbei Koordinationspolymere der Zusammensetzung (3) zu erhalten, die zur



reversiblen Aufweitung ihrer Koordinationsphäre unter Bildung der Addukte (4) imstande sein sollten. Sie wären damit u. a. als spezifische Adsorbentien für bestimmte Lewis-Basen geeignet.

Zur Herstellung von Koordinationspolymeren des Typs (3) setzten wir wäßrige Lösungen von Metallsalzen und das Dinatriumsalz der *p*-Phenylen-di(methoxyphenyldithiophosphinsäure)^[5] in Gegenwart von CCl_4 bei Raumtemperatur während mehrerer Stunden unter kräftigem Rühren miteinander um.

Hierbei sieden sich in ca. 90% Ausbeute die Koordinationspolymeren $[\text{ML}]_n$ (5) sowie der entsprechende



Chrom(III)-Komplex $[\text{CrL}]_n$ (6) als z. T. tieffarbige, in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlösliche Festkörper ab, die sich thermisch und chemisch als sehr stabil erweisen. Magnetische und elektronenspektroskopische Befunde zeigen, daß das Metallion in (6) eine oktaedrische, in (5c) eine tetraedrische und in (5d) sowie (5e) eine planare Koordinationsgeometrie besitzt.

Durch Behandlung von (5b), (5c) oder (5d) mit Lewis-Basen, z. B. sekundären oder tertiären Aminen, entstehen z. T. unter Farbänderung Addukte, die im Fall des Pyridins in ihrer Stöchiometrie den Verbindungen (4) entsprechen.

Die spezifische Adsorptionswirkung derartiger Verbindungen wurde am Beispiel der Co(II)- und Ni(II)-Komplexe näher untersucht. Hierzu wurden (5c) und (5d), vermischt mit einem inertem Material, in Säulen gefüllt, auf die dann Lösungen der Lewis-Basen in Pentan gegeben wurden. Zur Kontrolle des Trenneffektes wurden die mit Pentan erhaltenen Eluate gaschromatographisch untersucht.

[1] A. Judat, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1964.

[2] W. Kuchen u. A. Judat, Chem. Ber. 100, 991 (1967).

[3] K. Diemert u. W. Kuchen, Chem. Ber. 104, 2592 (1971).

[4] K. Diemert u. W. Kuchen, Angew. Chem. 83, 544 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 508 (1971).

[5] K. Diemert, Dissertation, Universität Düsseldorf 1972.