

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

Eingegangen am 20. Dezember 1971 [Z 616]

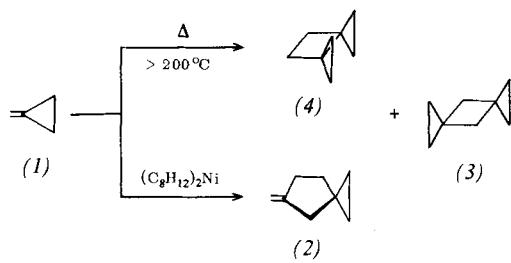
[1] G. Minghetti u. F. Bonati, Rend. Accad. Naz. Lincei, Classe Sci. fis. mat. nat. [VIII], 49, 287 (1970).

[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).

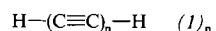
[4] P. Le Perchee u. J. M. Conia, Tetrahedron Lett. 1970, 1587.

[5] W. R. Dohler 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