

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

Eingegangen am 20. Dezember 1971 [Z 616]

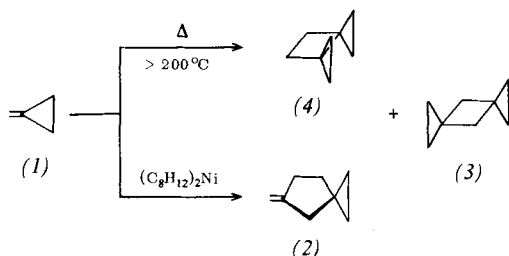
[1] G. Minghetti u. F. Bonati, Rend. Accad. Naz. Lincei, Classe Sci. fis. mat. nat. [VIII], 49, 287 (1970).

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

Cyclodimerisation von 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 [$^\circ\text{C}$]	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): $\tau = 7.81$ (S/4 H); 9.74 (M/4 H) und 9.85 ppm (M/4 H).

Dispiro-octane (3) und (4):

32 g (0.59 mol) (1) werden in einem 200-ml-V4A-Stahlautoklaven 5 Std. bei 230°C geschüttelt ($p_{\text{max}} = 68$ 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).

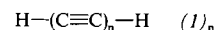
[4] P. Le Perchee u. J. M. Conia, Tetrahedron Lett. 1970, 1587.

[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