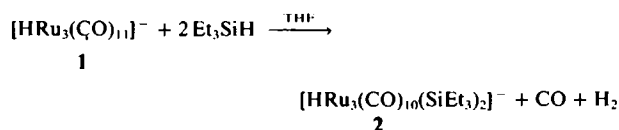


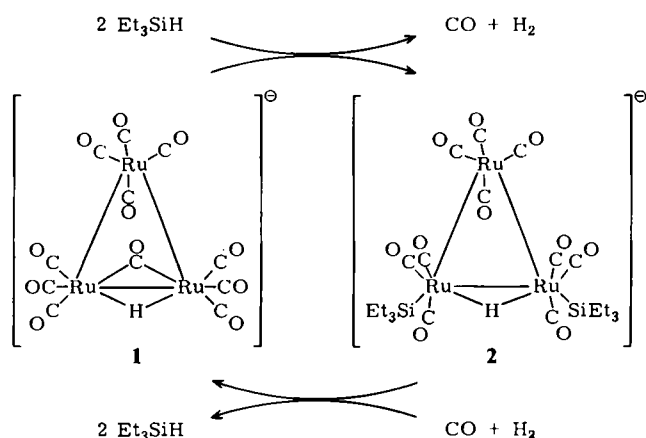
verstärkt Beachtung gefunden^[1]. Für das Verständnis der katalytischen Vorgänge ist die Aktivierung des Silanmoleküls von entscheidender Bedeutung.

Bei der Umsetzung von Triethylsilan mit dem Clusteranion **1** in Tetrahydrofuran (THF) entsteht glatt das neue Clusteranion **2**; nach der gaschromatographischen Analyse werden dabei CO und H₂ freigesetzt.

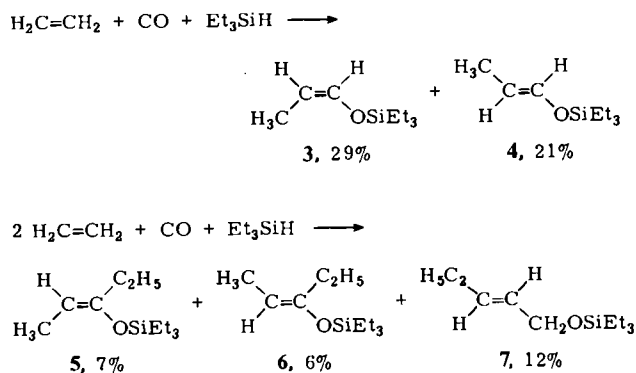


Die Reaktion verläuft bei Raumtemperatur annähernd quantitativ. Das Anion **2** kann als Bis(triphenylphosphorandiy)l)ammonium-Salz $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{SiEt}_3)_2]^-$ (wenig luftempfindliche, rote Kristalle) isoliert werden. Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und Leitfähigkeitsmessungen sind mit der Formel in Einklang. IR- und NMR-Daten [¹H (CD₃COCD₃, -75 °C): δ = 7.64 (m, 30H), 0.98 (m, 30H), -18.46 (s, 1H); ¹³C, ²⁹Si] legen nahe, daß **2** ein gleichschenkliges Ru₃-Dreieck mit einer Hydridobücke und je einer Silylgruppe an den Brückenkopfaten enthält.

Mit CO und H₂ unter Druck läßt sich **2** unter Umkehrung der Bildung in **1** umwandeln, das bei Druckminderung mit dem freigesetzten Et₃SiH erneut zu **2** reagiert.



Dieses Gleichgewicht ist offenbar für die katalytische Wirkung der Clusteranionen **1** und **2** entscheidend: Sie katalysieren in THF unter milden Bedingungen die Reaktion von Ethylen, CO und Triethylsilan zu den ungesättigten Silylethern **3-7**.



Die Reaktionslösung enthält – unabhängig davon, ob **1** oder **2** zugesetzt wurde – stets eine Mischung von **1** und **2**, die auch in weiteren Ansätzen katalytisch aktiv bleibt.

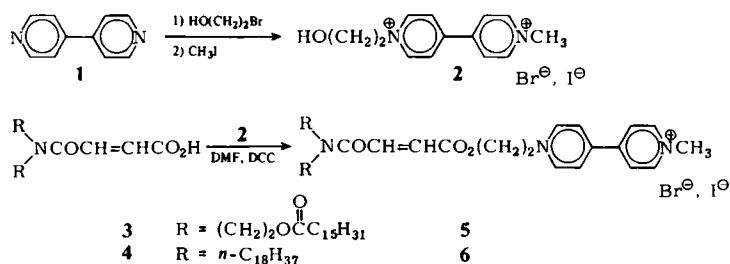
Eingegangen am 3. Juni 1981 [Z 972]
Angew. Chem. Suppl. 1982, 71

[1] S. Murai, N. Sonoda, *Angew. Chem.* 91 (1979) 896; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 837.

Chemisch unsymmetrische, polymerisierte Tensid-Vesikeln: Herstellung und mögliche Verwendung bei der künstlichen Photosynthese**

Von *Pietro Tundo, Kazue Kurihara, Donald J. Kippenberger, Mario Politi und Janos H. Fendler**

Wir berichten über die Synthese der ersten chemisch unsymmetrischen^[1a], redoxaktiven^[1b], polymeren^[2] Tensid-Vesikeln. Durch Beschallung von **5** und **6** hergestellte Vesikeln wurden elektronenmikroskopisch, durch ¹H-NMR-Spektroskopie und durch Substrateinschluß^[3] charakterisiert; Die Vesikelkomponenten polymerisieren thermisch – in Gegenwart von Azobisisobutyronitril (AIBN) – oder bei Bestrahlung nur langsam; eine Copolymerisation gelingt jedoch glatt, wenn Acrylonitril zugesetzt wird. Der Polymerisationsverlauf konnte ¹H-NMR-spektroskopisch (200 MHz) anhand des Verschwindens des Signals der Vinylprotonen von Tensid und Acrylonitril verfolgt werden. Die copolymerisierten Vesikeln sind selbst in 25proz. wäßrigem Ethanol stabil. Werden sie mit Iminodiethanol (X in Schema 1) umgesetzt, so entstehen chemisch unsymmetrische Vesikeln.



Photoanregung von Tris(2,2'-bipyridin)rutheniumperchlorat, das an der Außenseite der unsymmetrischen Vesikeln aus **5** haftet, führt zu einem Elektronentransfer vom $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ durch die Doppelschicht, wobei eine langlebige reduzierte Form des Methylviologens (MV) gebildet wird^[4]; dieser Befund ist für eine – der Photosynthese analoge – Energieumwandlung von Interesse^[5].

Arbeitsvorschrift

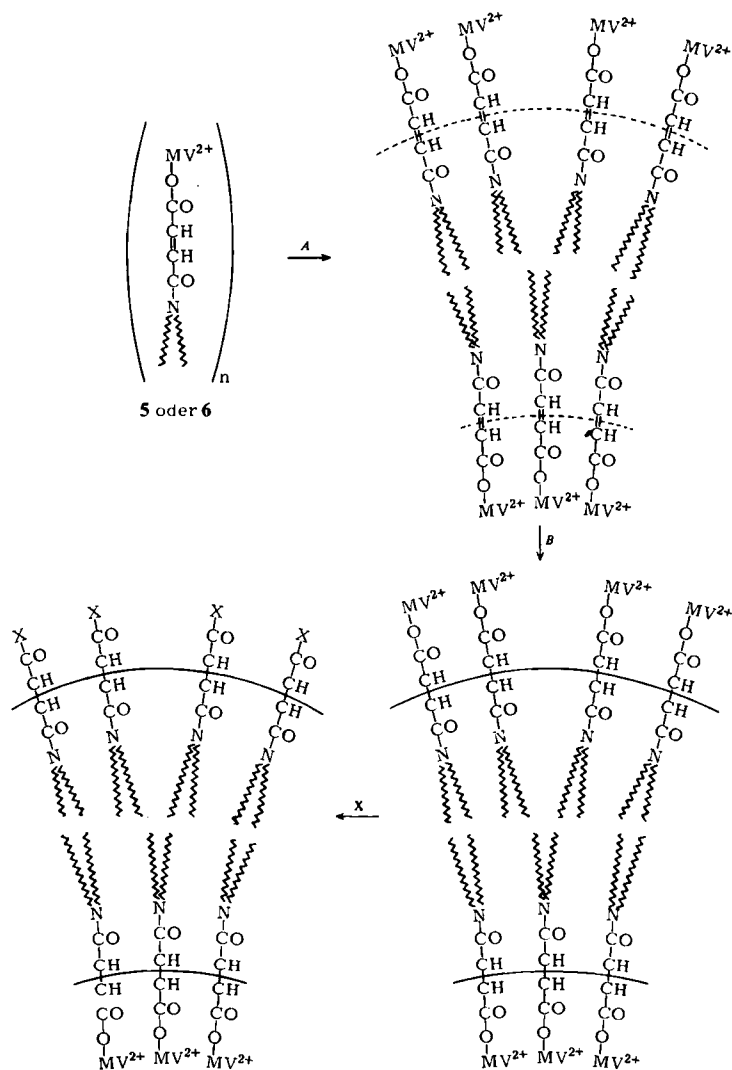
2: 25 mmol **1** werden bei 85 °C innerhalb 12 h in 60 mL Dimethylformamid (DMF) mit 10 mmol 2-Bromethanol umgesetzt. Das ungelöste disubstituierte Derivat wird abfiltriert, und das Filtrat wird mit Diethylether versetzt, wobei 77% des monoalkylierten Bipyridiniumbromids erhalten werden (Fp = 195–197 °C, EtOH/Et₂O); 10 mmol davon werden in 50 mL DMF zu einem großen Überschuß

[*] Prof. Dr. J. H. Fendler, Dr. P. Tundo, Dr. K. Kurihara, D. J. Kippenberger, M. Politi
Department of Chemistry, Texas A & M University
College Station, Texas 77843 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Department of Energy unterstützt.

CH_3I gegeben. Nach 12 h bei RT wird Diethylether zugesetzt und der ausgefallene orange Feststoff **2** abfiltriert; Ausb. 92% (Fp > 200°C, MeOH).

5 und **6**: 4 mmol **3** (bzw. **4**) und 3 mmol **2** werden in 10 mL DMF und 5 mL CHCl_3 in Gegenwart von 4.5 mmol *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) 12 h bei 40°C gerührt; nach Abkühlen und Filtration werden **5** (Fp = 190°C, Zers.) bzw. **6** (Fp = 180°C, Zers.) in 40 bzw. 45% Ausbeute erhalten. Alle Verbindungen ergaben korrekte ^1H -NMR-Spektren.



Schema 1. A = Beschallung; B = Polymerisation oder Copolymerisation; X = Iminodietanol.

Vesikeln: 25 mg **5** oder **6**, 3.6 mg Acrylonitril und 0.4 mg AIBN (1:3:0.1) werden in 3 mL Wasser 9 min beschallt und 20 h auf 80°C erhitzt; dann werden 68 mL einer 0.5 N wäßrigen Lösung von Iminodietanol (1.5 Äquiv.) zugegeben. Nach 2.5 h bei RT wird das Produkt durch Gelfiltration (Sephadex 20–80 µm) gereinigt. Die Abwesenheit von Methylviologengruppen auf der Außenseite der Vesikel wurde durch einen Dithionit-Test überprüft^[1b].

Eingegangen am 3. August,
in geänderter Form am 10. November 1981 [Z 959]

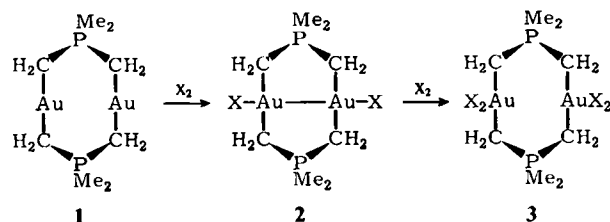
- [1] a) Über unsymmetrische Vesikelmembranen wurde berichtet: J. H. Fuhrhop, H. Bartsch, D. Fritsch, *Angew. Chem.* 93 (1981) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 804; b) E. Baumgartner, J. H. Fuhrhop, *ibid.* 92 (1980) 564 bzw. 19 (1980) 556.
[2] Siehe: D. Day, H. H. Hub, H. Ringsdorf, *Isr. J. Chem.* 18 (1979) 325; S. L. Regen, B. Czech, S. Singh, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6638; D. S. Johnston, S. Sanghera, M. Pons, D. Chapman, *Biochim. Biophys. Acta* 602

- (1980) 57; D. F. O'Brien, T. H. Whitesides, R. T. Klingbiel, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* 19 (1981) 95; L. Gros, H. Ringsdorf, H. Schupp, *Angew. Chem.* 93 (1981) 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 305; T. Kunitake, N. Nakashima, K. Takarabe, M. Nagai, A. Tsuge, H. Yanagi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5945; P. Tundo, D. J. Kippenberger, T. Klahn, T. Jao, N. Prieto, J. H. Fendler, *ibid.*, im Druck.
[3] J. H. Fendler, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 7; J. H. Fendler: *Membrane Mimetic Chemistry*, Wiley, New York 1982.
[4] M. S. Tunuli, J. H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2507.
[5] *Chem. Eng. News* 59 (1981) Nr. 24, S. 26.

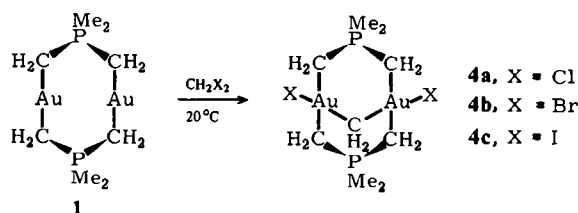
Methylen-Verbrückung zweier Goldatome durch doppelte oxidative Addition von Methylenhalogeniden an einen cyclischen Ylid-Komplex**

Von Petr Jandik, Ulrich Schubert und Hubert Schmidbaur*

Gold(I)-Verbindungen tendieren zu oxidativer Addition. Bei der Anlagerung von Halogen an zweikernige cyclische Ylidkomplexe^[2,3] wurde bei einer Zwischenstufe die Bildung einer transannularen Gold(II)-Gold(II)-Bindung beobachtet, die durch Halogen im Überschuß wieder gespalten wird, wobei die klassische Gold(III)-Verbindung entsteht^[2–4].



Wir fanden nun, daß die Addition von Methylenhalogenid an den Heterocyclus **1** unter Bildung einer CH_2 -Brücke zum Bicyclus führt:



Die so mit 60–65% Ausbeute kristallin erhaltenen, luftbeständigen Komplexe **4** sind praktisch frei von Nebenprodukten.

Die Struktur der neuen Verbindungen **4a–c** wurde durch Röntgenbeugungsanalyse von **4a** (Fig. 1) sowie durch Elementaranalyse, Massenspektren und NMR-Spektren (^1H , ^{13}C , ^{31}P) gesichert. Die Nichtäquivalenz der Methylgruppen an jedem Phosphoratom sowie der Wasserstoffatome an jeder PCH_2Au -Brücke ist ein diagnostisches Merkmal; die P-Atome sind hingegen magnetisch ebenso äquivalent wie die beiden H-Atome der AuCH_2Au -Brücke (C_{2v} -Symmetrie).

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, P. Jandik, Priv.-Doz. Dr. U. Schubert
Anorganisch-chemisches Institut
der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Hoechst AG, der Degussa AG und dem Verband der Chemischen Industrie unterstützt.