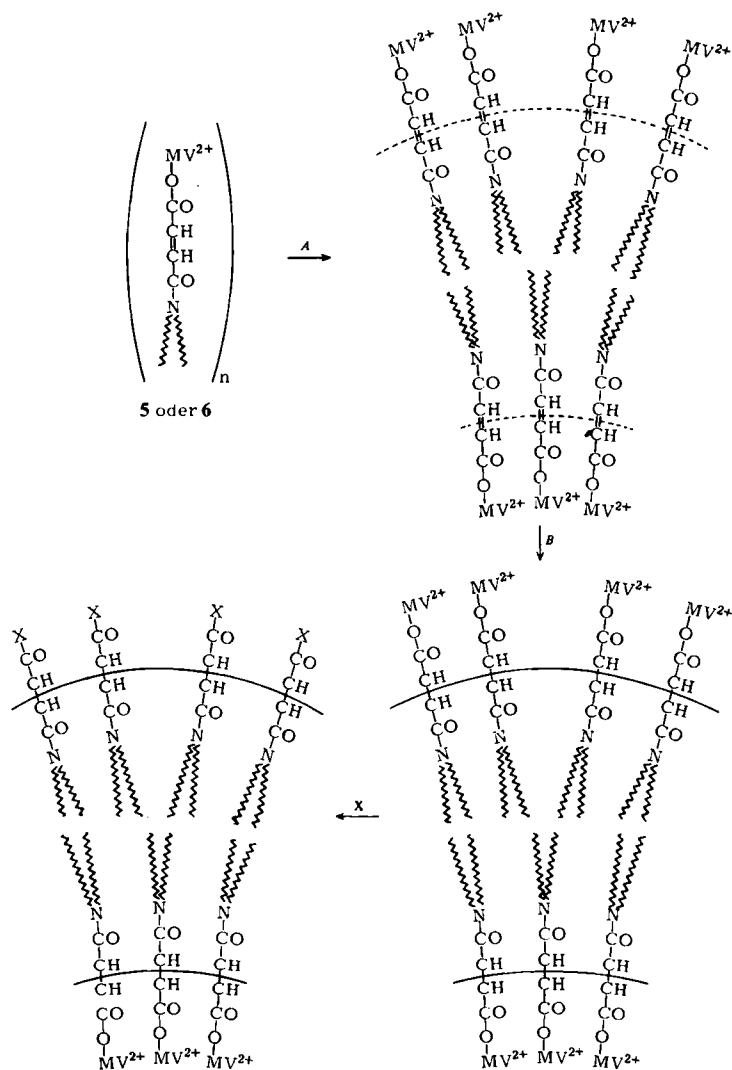


$\text{CH}_3\text{I}$  gegeben. Nach 12 h bei RT wird Diethylether zugesetzt und der ausgefallene orange Feststoff **2** abfiltriert; Ausb. 92% (Fp > 200°C, MeOH).

**5** und **6**: 4 mmol **3** (bzw. **4**) und 3 mmol **2** werden in 10 mL DMF und 5 mL  $\text{CHCl}_3$  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  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren.



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

**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 Iminodiethanol (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<sup>[1b]</sup>.

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

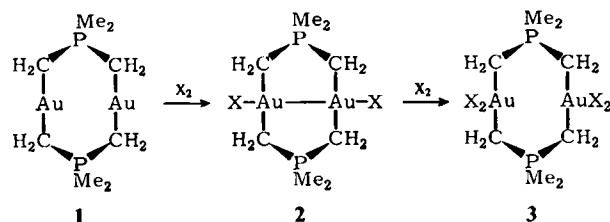
- [1] a) Über unsymmetrische Vesikelmembranen wurde berichtet: J. H. Fuhrhop, H. Bartsch, D. Fritsch, *Angew. Chem.* 93 (1981) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 804; b) E. Baumgartner, J. H. Fuhrhop, *ibid.* 92 (1980) 564 bzw. 19 (1980) 556.  
[2] Siehe: D. Day, H. H. Hub, H. Ringsdorf, *Isr. 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.

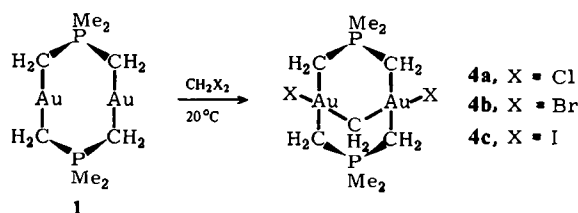
## Methylen-Verbrückung zweier Goldatome durch doppelte oxidative Addition von Methylenhalogeniden an einen cyclischen Ylid-Komplex\*\*

Von Petr Jandik, Ulrich Schubert und Hubert Schmidbaur\*

Gold(I)-Verbindungen tendieren zu oxidativer Addition. Bei der Anlagerung von Halogen an zweikernige cyclische Ylidkomplexe<sup>[2,3]</sup> 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<sup>[2–4]</sup>.



Wir fanden nun, daß die Addition von Methylenhalogenid an den Heterocyclus **1** unter Bildung einer  $\text{CH}_2$ -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 ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) gesichert. Die Nichtäquivalenz der Methylgruppen an jedem Phosphoratom sowie der Wasserstoffatome an jeder  $\text{PCH}_2\text{Au}$ -Brücke ist ein diagnostisches Merkmal; die P-Atome sind hingegen magnetisch ebenso äquivalent wie die beiden H-Atome der  $\text{AuCH}_2\text{Au}$ -Brücke ( $\text{C}_{2v}$ -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.

In den EI-Massenspektren erscheinen neben den Molekülen unter anderem die Ionen der halogenärmeren Fragmente und des Heterocyclus 1. Im IR-Spektrum von **4a** absorbiert  $\nu(\text{AuCl})$  bei  $252\text{ cm}^{-1}$ . Eine Bande bei  $360\text{ cm}^{-1}$  ist charakteristisch für die  $\text{AuCH}_2\text{Au}$ -Brücke in allen drei Homologen.

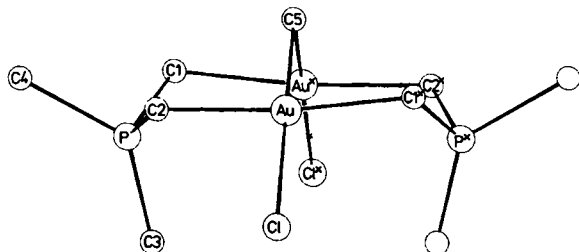
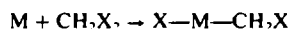


Fig. 1. Strukturformel von  $\mu$ -Methylen-bis[ $\mu$ -dimethylphosphonioldimethanoldichloridgold(III)] **4a** (Struktur vom „A-Frame-Typ“ [5]).

Die thermische Stabilität von **4a-c** ist erstaunlich hoch (Zers. bei ca.  $200^\circ\text{C}$ ). Auch die chemische Robustheit ist beträchtlich, z. B. ist das sonst schwerlösliche **4a** in Trifluoressigsäure (NMR-Solvens) bei Raumtemperatur tagelang beständig.

Bei der hier beschriebenen (vgl. Supplement) oxidativen Addition von  $\text{CH}_2\text{X}_2$  an zweikernige Komplexe sind unseres Wissens erstmals *beide* C—X-Bindungen beteiligt; bisher konnte lediglich die Bildung von Halogenmethyl-Verbindungen erreicht werden<sup>[7]</sup>:



Auch dieser Reaktionstyp ist von aktuellem Interesse.

Eingegangen am 5. August 1981 [Z 971]  
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1

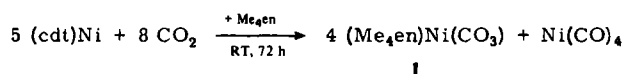
- [2] H. Schmidbaur: Organogold Compounds in *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin 1980.  
[3] H. Schmidbaur, R. Franke, *Inorg. Chim. Acta* 13 (1975) 85; H. Schmidbaur, J. R. Mandl, W. Richter, V. Bejenke, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2236; J. Stein, J. P. Fackler, C. Paparizos, H. W. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2192.  
[4] H. Schmidbaur, J. R. Mandl, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* 109 (1976) 466; H. Schmidbaur, J. R. Mandl, F. E. Wagner, D. F. van de Vondel, G. P. van der Kelen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 170.  
[5] C. P. Kubiak, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2726; L. S. Benner, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6099; R. G. Holloway, B. R. Penfold, R. Colton, M. J. McCormick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 485.  
[7] N. J. Kermode, M. F. Lappert, B. W. Skelton, A. H. White, J. Holton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 698; O. J. Scherer, H. J. Jungmann, *J. Organomet. Chem.* 208 (1981) 153; A. L. Balch, C. T. Hunt, Ch.-J. Lee, M. M. Olmstead, J. P. Farr, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3764.

## Oxanickelacyclopenten-Derivate aus Nickel(0), Kohlendioxid und Alkinen

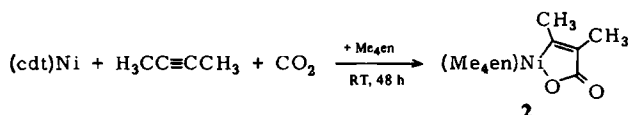
Von Georg Burkhardt und Heinz Hoberg\*

Unsere Untersuchungen am System Nickel(0)–Hetero-1,2-dien<sup>[1–4]</sup> haben wir auf Kohlendioxid ausgedehnt. Wir fanden, daß Nickel(0) in Kombination mit dem stark basi-

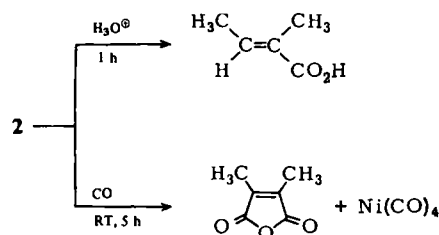
schen Chelat-Liganden *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendi-amin ( $\text{Me}_4\text{en}$ ) eine Disproportionierung von  $\text{CO}_2$  zu ( $\text{Me}_4\text{en}$ )Ni( $\text{CO}_3$ ) **1** und Tetracarbonylnickel auslöst ( $\text{cdt} = 1,5,9$ -Cyclododecatrien).



In Gegenwart von 2-Butin erfolgt keine Disproportionierung, sondern es entsteht das Oxanickelacyclopenten-Derivat **2** [Ausbeute 65%;  $\text{Fp} = 170^\circ\text{C}$  (Zers.); IR (KBr):  $1620\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ CO}$ ),  $500\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ NiO}$ )].



Protonolyse von **2** führt zu 2-Methylcrotonsäure, mit Kohlenmonoxid bildet **2** Dimethylmaleinsäureanhydrid und Tetracarbonylnickel.



Verbindungen vom Typ **2** sind potentielle Zwischenstufen bei der nickelkatalysierten 2-Pyronsynthese aus Alkinen und Kohlendioxid<sup>[6]</sup>.

Eingegangen am 30. Juli 1981 [Z 950]  
Angew. Chem. Suppl. 1982, 147

- [1] H. Hoberg, J. Korff, *J. Organomet. Chem.* 150 (1978) C20.  
[2] H. Hoberg, J. Korff, *J. Organomet. Chem.* 152 (1978) C39.  
[3] H. Hoberg, G. Burkhardt, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.  
[4] H. Hoberg, G. Burkhardt, *Synthesis* 1979, 525.  
[6] Y. Inoue, Y. Itoh, H. Hashimoto, *Chem. Lett.* 1978, 633.

## $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone durch kathodische Addition von Benzotrichlorid an Ketone\*\*

Von Michael Steiniger und Hans J. Schäfer\*

Organische Halogenide lassen sich reduktiv an aktivierte Doppelbindungen zu Cyclopropanen<sup>[1]</sup> oder an Carbonylverbindungen zu Alkoholen<sup>[2]</sup> oder Olefinen<sup>[3]</sup> addieren. Wir fanden jetzt, daß durch kathodische Reduktion von Benzotrichlorid in Gegenwart von Ketonen  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Phenylketone (Gl. 1) einstufig und in guten Ausbeuten (Tabelle 1) hergestellt werden können. Als hauptsächliches Nebenprodukt entsteht Benzylidenchlorid **4**, dessen Anteil jedoch durch Zugabe von Natriumhydrid vermindert werden kann.

[\*] Prof. Dr. H. J. Schäfer, M. Steiniger  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Orléansring 23, D-4400 Münster

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen e. V. und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[\*] Prof. Dr. H. Hoberg, Dr. G. Burkhardt  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Postfach 01 1325, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1