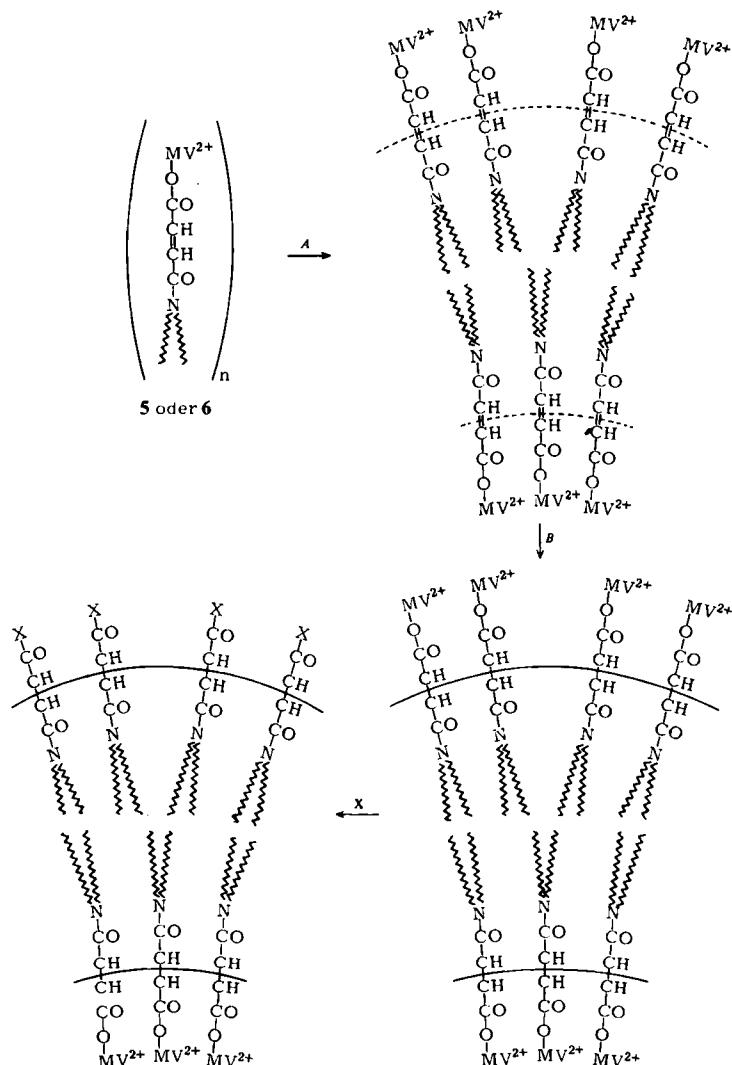


CH_3I gegeben. Nach 12 h bei RT wird Diethylether zugesetzt und der ausgefallene orange Feststoff 2 abfiltriert; Ausb. 92% ($\text{Fp} > 200^\circ\text{C}$, MeOH).

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 ($\text{Fp} = 190^\circ\text{C}$, Zers.) bzw. 6 ($\text{Fp} = 180^\circ\text{C}$, 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 = Iminodethanol.

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 Iminodethanol (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 Vesikeln wurde durch einen Dithionit-Test überprüft^[1h].

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.

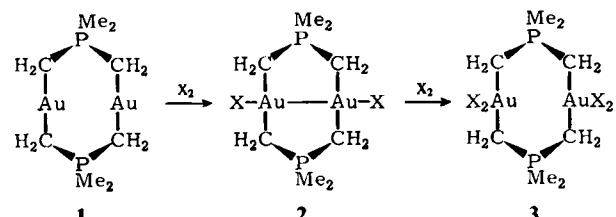
[4] M. S. Tunuli, J. H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2507.

[5] *Chem. Eng. News* 59 (1981) Nr. 24, S. 26.

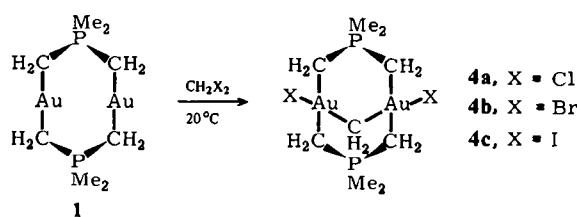
Methylen-Verbrückung zweier Goldatome durch doppelte oxidative Addition von Methylenhalogeniden an einen cyclischen Ylid-Komplex**

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.

In den EI-Massenspektren erscheinen neben den Molekülionen unter anderem die Ionen der halogenärmeren Fragmente und des Heterocyclus **1**. Im IR-Spektrum von **4a** absorbiert $\nu(\text{AuCl})$ bei 252 cm^{-1} . Eine Bande bei 360 cm^{-1} ist charakteristisch für die AuCH_2Au -Brücke in allen drei Homologen.

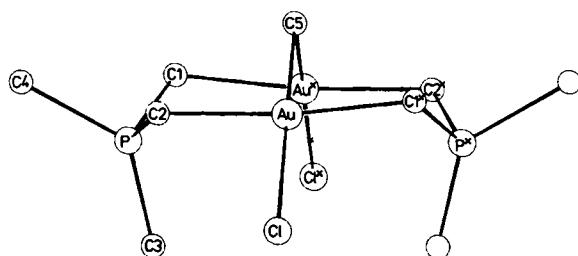
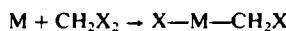


Fig. 1. Strukturbild von μ -Methylen-bis[μ -dimethylphosphonodimethanido]dichlorodigold(III) **4a** (Struktur vom „A-Frame-Typ“ [5]).

Die thermische Stabilität von **4a-c** ist erstaunlich hoch (Zers. bei ca. 200°C). Auch die chemische Robustheit ist beträchtlich, z. B. ist das sonst schwerlösliche **4a** in Tri-
fluoressigsäure (NMR-Solvans) bei Raumtemperatur tage-
lang beständig.

Bei der hier beschriebenen (vgl. Supplement) oxidativen Addition von CH_2X_2 an zweikernige Komplexe sind unseres Wissens erstmals beide C—X-Bindungen beteiligt; bisher konnte lediglich die Bildung von Halogenmethyl-Verbindungen erreicht werden^[7]:



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.
- [6] 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.

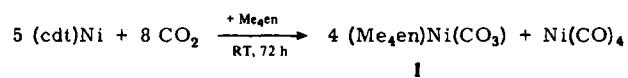
Oxanickelacyclopenten-Derivate aus Nickel(0), Kohlendioxid und Alkinen

Von Georg Burkhardt und Heinz Hoberg*

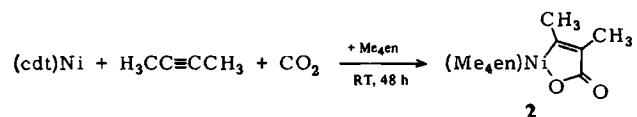
Unsere Untersuchungen am System Nickel(0)-Hetero-1,2-dien^[1-4] haben wir auf Kohlendioxid ausgedehnt. Wir fanden, daß Nickel(0) in Kombination mit dem stark basi-

[*] Prof. Dr. H. Hoberg, Dr. G. Burkhardt
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 01 13 25, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

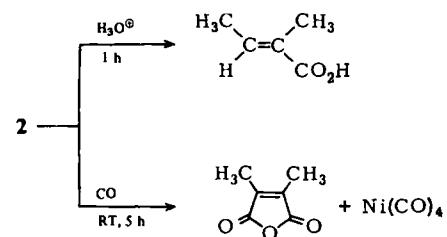
schen Chelat-Liganden *N,N,N',N'*-Tetramethylethyleniamin (*Me₄en*) eine Disproportionierung von CO_2 zu (*Me₄en*)Ni(CO_3) **1** und Tetracarbonylnickel auslöst (cdt = 1,5,9-Cyclododecatrien).



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 ($\nu \text{ CO}$), 500 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-Pyrionsynthese aus Alkinen und Kohlendioxid^[6].

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.

α,β -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^[1] oder an Carbonylverbindungen zu Alkoholen^[2] oder Olefinen^[3] addieren. Wir fanden jetzt, daß durch kathodische Reduktion von Benzotrichlorid in Gegenwart von Ketonen α,β -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.