

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.

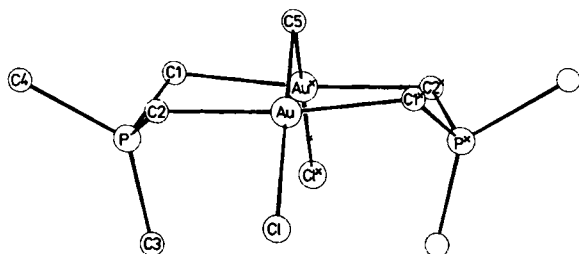
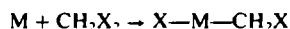


Fig. 1. Strukturbild von  $\mu$ -Methylen-bis[ $\mu$ -dimethylphosphonioldimethanoldichloridgold(III)] **4a** (Struktur vom „A-Frame-Typ“ [5]).

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

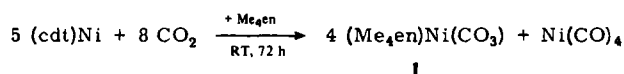
- [2] H. Schmidbaur: Organogold Compounds in *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin 1980.  
[3] H. Schmidbaur, R. Franke, *Inorg. Chim. Acta* 13 (1975) 85; H. Schmidbaur, J. R. Mandl, W. Richter, V. Bejenke, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2236; J. Stein, J. 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

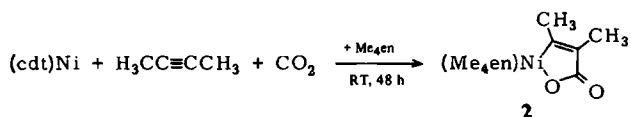
Von Georg Burkhardt und Heinz Hoberg\*

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-

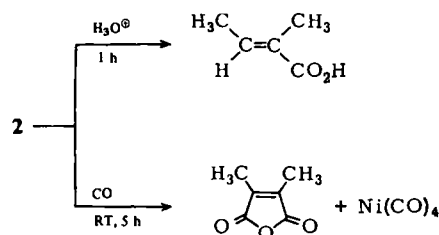
schen Chelat-Liganden *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendi-amin ( $\text{Me}_4\text{en}$ ) eine Disproportionierung von  $\text{CO}_2$  zu ( $\text{Me}_4\text{en}$ )Ni( $\text{CO}_3$ ) **1** und Tetracarbonylnickel auslöst ( $\text{cdt} = 1,5,9$ -Cyclododecatrien).



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):  $1620 (\nu \text{CO})$ ,  $500\text{ cm}^{-1} (\nu \text{NiO})$ ].



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

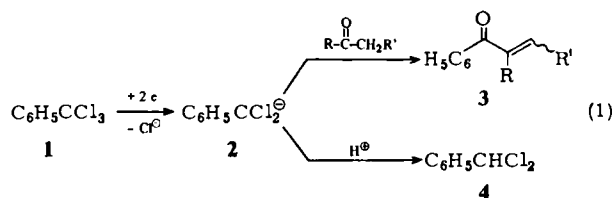
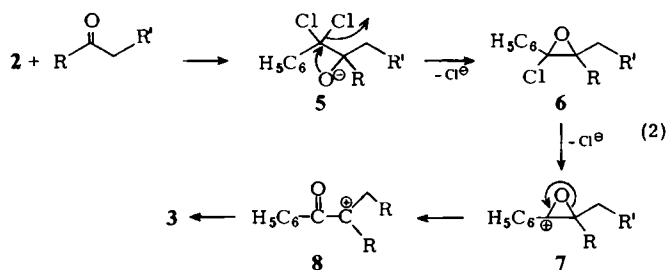


Tabelle 1 (Auszug). Kathodische Addition von Benzotrichlorid an Ketone.

Keton [a]	Produkte [b]	Ausb. [%] [c]
		3 4
2-Butanon	2-Ethyl-1-phenyl-2-propen-1-on (40) (E,Z)-2-Methyl-1-phenyl-2-buten-1-on (60)	(48) (40)
3-Methyl-2-butanon	2-Isopropyl-1-phenyl-2-propen-1-on (70) 2,3-Dimethyl-1-phenyl-2-buten-1-on (30)	59 16
3-Pentanon	(E,Z)-2-Ethyl-1-phenyl-2-buten-1-on	65 (34) 23 (59)
Acetophenon	1,2-Diphenyl-2-propen-1-on	58 (28) 29 (56)
Cyclopentanon	1-Cyclopentenyl-phenylketon	64 (38) 22 (58)

[a] 5–10 mmol **1** und 10–20 mmol Keton werden in 50–70 mL Katholyt (0.5 M LiClO<sub>4</sub>/Tetrahydrofuran) in geteilter Zelle (Kathode: Hg; Anode: Pt; Diaphragma: G4-Fritte; Anolyt: 0.2 M LiClO<sub>4</sub>/Dimethylformamid) bei 0°C und –0.8 V (gegen Marple-Elektrode) bis 100% Umsatz elektrolysiert. [b] Charakterisiert durch Elementaranalyse und Spektren; relative Ausbeuten in Klammern. [c] Stromausbeute an isoliertem Produkt mit Natriumhydrid im Elektrolyten, eingeklammerte Zahlen ohne Natriumhydrid; **3** und **4** bilden 70–93% der Produkte.

Folgender Reaktionsweg erscheint plausibel (Gl. 2):



**1** wird reduktiv zum Anion **2** gespalten, das sich an das Keton zu **5** addiert. Über **6** und **7** entsteht **8**, dessen Deprotonierung zu **3** führt. **4** dürfte durch Protonierung von **2**, teilweise durch H<sup>+</sup>-Ionen aus dem Anodenraum, gebildet werden. Einen Hinweis auf **8** als Zwischenprodukt ergeben die Addukte an Norcampher.

Mit Methylvinylketon und Aldehyden endet die Reaktion schon auf der Stufe von **5** oder bei **6** (Tabelle 3).

Tabelle 3 (Auszug). Kathodische Addition von Benzotrichlorid an Methylvinylketon und Aldehyde.

Carbonyl- verbindung [a]	Produkte (Ausb. [%] [b])	Stromausb. von <b>4</b> [%]
Methylvinylketon	1,1-Dichlor-2-methyl-1-phenyl-3-buten-2-ol (12), <i>cis,trans</i> -2-Acetyl-1-chlor-1-phenylcyclopropan (24)	8
Pentanal	1,1-Dichlor-1-phenyl-2-hexanol (24), 1-Benzoyl-1-chlorpentan (23)	9
Isobutyraldehyd	1-Chlor-2-isopropyl-1-phenyloxiran (48) [c]	8

[a] Analog [a] in Tabelle 1. [b] Stromausbeute an isoliertem Produkt. [c] Umlagerung bzw. Umsetzung bei Säulenfiltration zu 1-Benzoyl-1-chlor-2-methylpropan (15%) und 1-Benzoyl-2-methyl-1-propanol (33%).

Eingegangen am 30. Juli 1981 [Z 969]  
Angew. Chem. Suppl. 1982, 137

[1] M. M. Baizer, J. L. Chruma, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1951.

[2] F. Karrenbrock, H. J. Schäfer, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1521; T. Shono, H. Ohmizu, S. Kawakami, S. Nakano, N. Kise, *ibid.* 1981, 871.

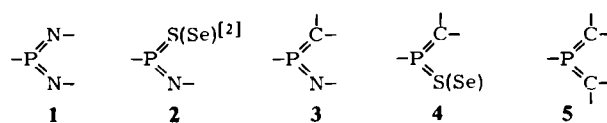
[3] F. Karrenbrock, H. J. Schäfer, I. Langer, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2915; J. M. van Tilborg, C. J. Smit, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 99 (1980) 202.

[5] K. Griesbaum, H. Keul, R. Kibar, B. Pfeffer, M. Spraul, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1858.

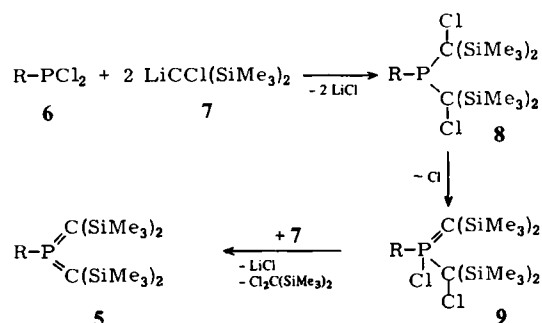
## Die ersten Bis(methylen)phosphorane vom Typ R–P=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit trikoordiniertem, pentavalentem Phosphor\*\*

Von Rolf Appel\*, Johannes Peters und Axel Westerhaus  
Professor Heinrich Puff zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Suche nach ungewöhnlichen Koordinationszahlen und neuartigen Bindungszuständen des Phosphoratoms wurden stabile Phosphaalkyne<sup>[1]</sup>, Phosphaalkene<sup>[1]</sup> und dreifach koordinierte Phosphorane vom Typ **1–4**<sup>[2]</sup> ge-



funden. Versuche, den noch fehlenden Strukturtyp **5** durch oxidative Addition von Diazoalkanen an Methylenphosphane aufzubauen, führten bisher lediglich zum isomeren (PC<sub>2</sub>)-Phosphiran-Dreiring<sup>[3]</sup>.



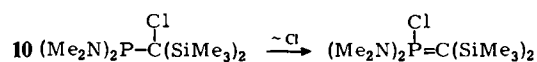
a: R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>,

b: R = Ph,

c: R = Me<sub>2</sub>N

Schema 1.

Wir konnten nun erstmals die Verbindungen **5a–5c** durch Umsetzung des lithiierten Chlorbis(silyl)methans **7** mit den Dichlorphosphanen **6a–6c** synthetisieren. Vermutlich verläuft die Reaktion nach Schema 1. Die überraschende 1,2(C→P)-Chlorverschiebung **8**→**9** konnte auch am Modell **10** – aus (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>PCl und **7** hergestellt – beobachtet werden<sup>[4a]</sup>.



Die Bis-ylide **5a–5c** lassen sich durch Vakuumdestillation reinigen. Die so erhaltenen rötlichen Öle bilden langsam hellgelbe Kristalle. Ihre Konstitution ist durch kor-

[\*] Prof. Dr. R. Appel, J. Peters, A. Westerhaus  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[\*\*] 7. Mitteilung über niederkordinative Phosphor-Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt. – 6. Mitteilung: R. Appel, U. Kündgen, *Angew. Chem.*, im Druck.