

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.

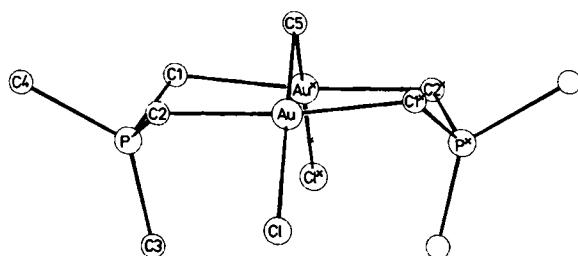
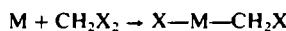


Fig. 1. Strukturbild von μ -Methylen-bis[μ -dimethylphosphonodimethanido]dichlorodigold(III) **4a** (Struktur vom „A-Frame-Typ“ [5]).

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-
fluoresigsäure (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.

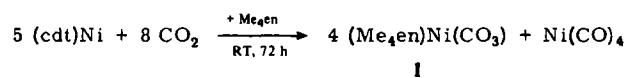
Oxanickelacyclopenten-Derivate aus Nickel(0), Kohlendioxid und Alkinen

Von Georg Burkhardt und Heinz Hoberg*

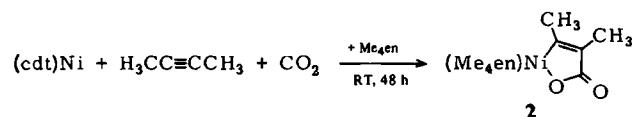
Unsere Untersuchungen am System Nickel(0)-Hetero-1,2-dien^[1-4] haben wir auf Kohlendioxid ausgedehnt. Wir fanden, daß Nickel(0) in Kombination mit dem stark basi-

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

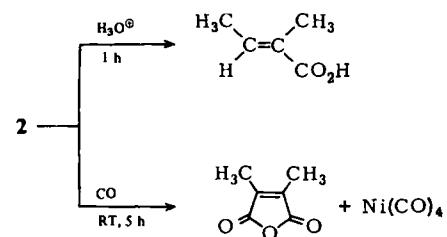
schen Chelat-Liganden *N,N,N',N'*-Tetramethylethyleniamin (Me₄en) eine Disproportionierung von CO_2 zu (Me₄en) $\text{Ni}(\text{CO}_3)$ **1** und Tetracarbonylnickel auslöst (cdt = 1,5,9-Cyclododecatriene).



In Gegenwart von 2-Butin erfolgt keine Disproportionierung, sondern es entsteht das Oxanickelacyclopenten-Derivat **2** [Ausbeute 65%; $F_p = 170^\circ\text{C}$ (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.

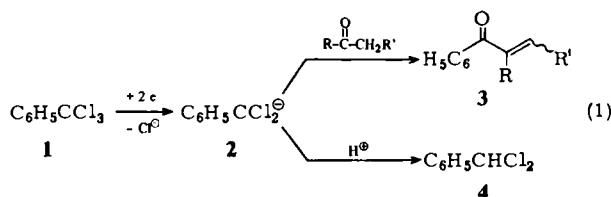
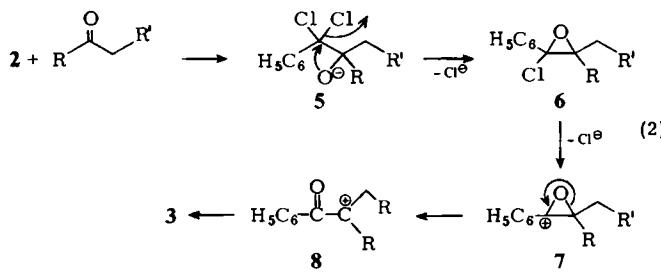


Tabelle 1 (Auszug). Kathodische Addition von Benzotrichlorid an Ketone.

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-butene-1-on (60)	(48) (40)
3-Methyl-2-butanon	2-Isopropyl-1-phenyl-2-propen-1-on (70)	
	2,3-Dimethyl-1-phenyl-2-butene-1-on (30)	59 16
3-Pentanon	(E,Z)-2-Ethyl-1-phenyl-2-butene-1-on	65 (34) 23 (59)
Acetophenon	1,2-Diphenyl-2-propen-1-on	58 (28) 29 (56)
Cyclopentanone	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 LiClO₄/Tetrahydrofuran) in geteilter Zelle (Kathode: Hg; Anode: Pt; Diaphragma: G4-Fritte; Anolyt: 0.2 M LiClO₄/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^[5], dessen Deprotonierung zu 3 führt. 4 dürfte durch Protonierung von 2, teilweise durch H⁺-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 4 [%]
Methylvinylketon	1,1-Dichlor-2-methyl-1-phenyl-3-butene-2-ol (12), cis,trans-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) [e]	8

[a] Analog [a] in Tabelle 1. [b] Stromausbeute an isoliertem Produkt. [e] 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. Chrema, *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.

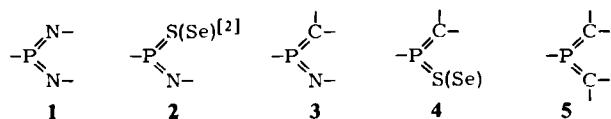
[3] F. Karrenbrock, H. J. Schäfer, I. Langer, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2915; J. M. van Tilborg, C. J. Smit, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 99 (1980) 202.

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

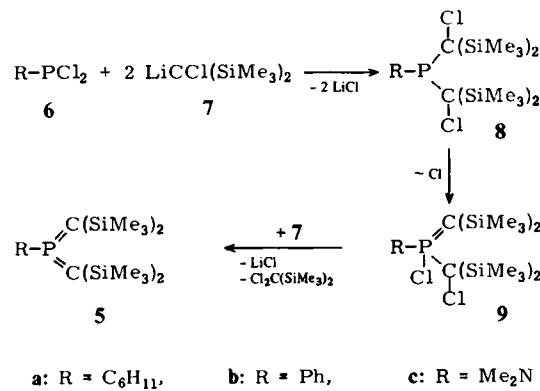
Die ersten Bis(methylen)phosphorane vom Typ R—P=C(SiMe₃)₂ mit trikoordiniertem, pentavalentem Phosphor**

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 Phosphaalkine^[1], Phosphaalkene^[1] und dreifach koordinierte Phosphorane vom Typ 1–4^[2] ge-

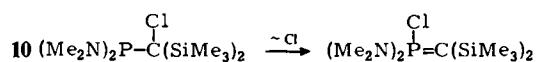


funden. Versuche, den noch fehlenden Strukturtyp 5 durch oxidative Addition von Diazoalkanen an Methylenephosphane aufzubauen, führten bisher lediglich zum isomeren (PC₂)-Phosphiran-Dreiring^[3].



Schema 1.

Wir konnten nun erstmals die Verbindungen 5a–5c durch Umsetzung des lithiierten Chlorbis(silyl)methans 7 mit den Dichlorphosphananen 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 (Me₂N)₂PCl und 7 hergestellt – beobachtet werden^[4a].



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 niederoordinative 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.