

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.

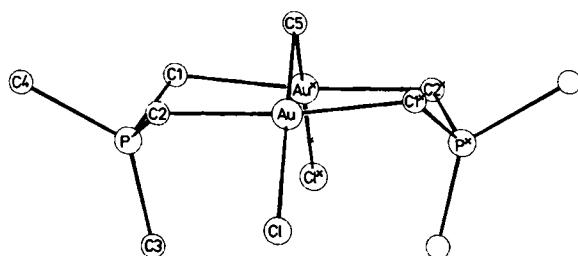
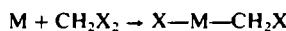


Fig. 1. Strukturbild von μ -Methylen-bis[μ -dimethylphosphonodimethanido]dichlorodigold(III) **4a** (Struktur vom „A-Frame-Typ“ [5]).

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.

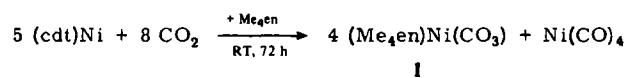
Oxanickelacyclopenten-Derivate aus Nickel(0), Kohlendioxid und Alkinen

Von Georg Burkhardt und Heinz Hoberg*

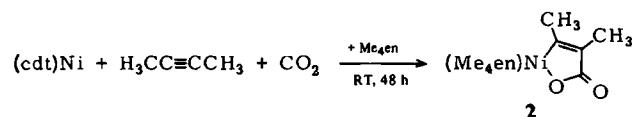
Unsere Untersuchungen am System Nickel(0)-Hetero-1,2-dien^[1-4] haben wir auf Kohlendioxid ausgedehnt. Wir fanden, daß Nickel(0) in Kombination mit dem stark basi-

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

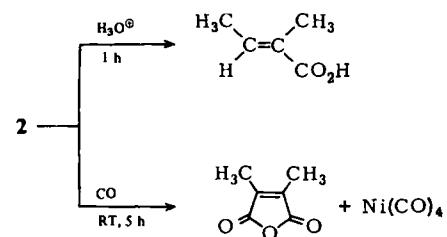
schen Chelat-Liganden *N,N,N',N'*-Tetramethylethyleniamin (Me₄en) eine Disproportionierung von CO_2 zu (Me₄en) $\text{Ni}(\text{CO}_3)$ **1** und Tetracarbonylnickel auslöst (cdt = 1,5,9-Cyclododecatrien).



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