

Darstellung von Chlordifluorphosphin-carbonylnickel-Komplexen ^[1]

Von Prof. Dr. O. Glemser, cand. chem. E. Niecke und Dr. A. Müller

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Die Verbindungen $\text{Ni}(\text{PF}_2\text{Cl})_4$ (1), $\text{Ni}(\text{CO})(\text{PF}_2\text{Cl})_3$ (2), $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PF}_2\text{Cl})_2$ (3) und $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PF}_2\text{Cl})$ (4) lassen sich durch direkte Umsetzung von Nickel-tetracarbonyl und PF_2Cl im Bombenrohr darstellen (Molverhältnis 1:4, Temperatur 30–90 °C, Dauer 3–4 Tage)^[*]. Dabei entstehen stets Gemische von (1) bis (4); mit zunehmender Temperatur werden die stärker phosphinhaltigen Komplexe bevorzugt erhalten. Die Verbindungen (1) bis (4) wurden durch fraktionierende Destillation im Hochvakuum getrennt. Alle Verbindungen bis auf (1)^[2] konnten in reiner Form gewonnen und durch Massenspektrum, Elementaranalyse und IR-Spektrum zwischen 4000 und 300 cm^{-1} charakterisiert werden. Das IR-Spektrum der gasförmigen reinen Substanzen (2), (3) und (4) zeigt im Bereich der $\nu(\text{CO})$ -, $\nu(\text{PF})$ -^[3], $\nu(\text{PCl})$ -^[3] und $\nu(\text{NiC})$ -Schwingungen die gruppentheoretisch zu erwartende Zahl von Schwingungsbanden [Annahme von C_{3v} -Symmetrie für (2), C_{2v} -Symmetrie für (3) und C_s -Symmetrie für (4)]. Am einfachsten lassen sich die Verbindungen an Hand der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungsfrequenzen charakterisieren:

$\text{Ni}(\text{CO})(\text{PF}_2\text{Cl})_3$: $\nu(\text{A}_1)$ bei 2079 cm^{-1}

$\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PF}_2\text{Cl})_2$: $\nu(\text{A}_1)$ bei 2097 und $\nu(\text{B}_1)$ bei 2059 cm^{-1}

$\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PF}_2\text{Cl})$: $\nu(\text{A}_1)$ bei 2114 und $\nu(\text{E})$ bei 2058 cm^{-1}

Die Lage der $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen entspricht der Erfahrung, daß in substituierten Carbonylen mit Liganden, die keine π -Acceptoren sind, eine Erniedrigung und bei Liganden, die π -Acceptoren sind (PF_2Cl), eine Konstanz oder sogar Erhöhung der $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen auftritt^[4]. Im vorliegenden Fall wächst die Frequenz der symmetrischen Valenzschwingung mit zunehmender Zahl der PF_2Cl -Liganden infolge der Erhöhung des π -Bindungsgrades der CO-Bindung. Gleiches beobachtet man bei Komplexen vom Typ $\text{Ni}(\text{CO})_x(\text{PF}_3)_{4-x}$ ^[5].

Eingegangen am 12. April 1966 [Z 198]

[1] V. Mitteilung über Untersuchungen an PF-Verbindungen. – IV. Mitteilung: A. Müller, E. Niecke u. O. Glemser, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[*] Alle Substanzen sind farblos und bei Zimmertemperatur flüssig. Wegen der leichten Zersetzlichkeit konnten die Siedepunkte nicht genau bestimmt werden.

[2] Eine Trennung von (1) und (2) zur Reindarstellung von (1) scheiterte an den geringen Dampfdrücken von (1) und (2) unterhalb der Zersetzungstemperatur.

[3] Zum IR-Spektrum des PF_2Cl vgl. A. Müller, O. Glemser u. E. Niecke, Z. Naturforsch., im Druck.

[4] F. A. Cotton, Inorg. Chem. 3, 702 (1964).

[5] M. Bigorgne, Bull. Soc. chim. France 1960, 1986.

Neue Katalysatorsysteme für die Dimerisierung von Äthylen und Propylen

Von Dr. J. Ewers

Scholven Chemie AG., Gelsenkirchen-Buer

Nach Wilke und Bogdanović^[1] sind Allylnickelhalogenid-Systeme Katalysatoren für die Dimerisierung von Äthylen und Propylen. Besonders aktiv sind diese Katalysatoren, wenn das Halogen durch Zugabe von Lewis-Säuren, z. B. AlCl_3 , komplex gebunden wird und wenn man ihnen Phosphine zusetzt.

Wir haben Katalysatoren für die Dimerisierung von Äthylen und Propylen gefunden, die wahrscheinlich π -Komplexe des $\text{Ni}(0)$ sind und in ihrer auf Nickel bezogenen Aktivität das oben genannte System wesentlich übertreffen.

Der Katalysator bildet sich, wenn ein Nickelsalz (z. B. Nickelacetylacetonat) in Toluol mit einer chlorhaltigen aluminiumorganischen Verbindung reduziert wird. Das geeignetste Reduktionsmittel ist $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$. Die katalytische Wirksamkeit tritt erst auf, wenn pro Mol Nickelsalz wenigstens 1 Mol $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ zugesetzt worden ist. Es entsteht eine gelbe bis orangefarbene Lösung, die begierig Propylen aufnimmt. Die Wirksamkeit des Katalysators wird durch Elektronendonatoren, z. B. Triphenylphosphin, gesteigert.

Der Katalysator ist in einem weiten Temperaturbereich brauchbar und entfaltet selbst noch bei –30 °C eine hohe Aktivität. Ein aus 1 Mol Nickelacetylacetonat, 45 Mol $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ und 16 Mol Triphenylphosphin gebildeter Katalysator setzt bei 60 °C und 10 atm in 2 Stunden $5,7 \times 10^5$ Mol Propylen um. Das Produkt besteht zu 91 % aus:

17,4 % 2-Methyl-1-penten	6,0 % 2,3-Dimethyl-1-buten
26,5 % 2-Methyl-2-penten	0,5 % 2,3-Dimethyl-2-buten
37,0 % 4-Methyl-1-penten	5,6 % 2-Hexen
1,6 % 4-Methyl-1-penten	5,3 % 3-Hexen

Mit noch größerer Geschwindigkeit und höherem Umsatz wird Äthylen dimerisiert. Ein aus 1 Mol Nickelacetylacetonat, 32 Mol $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ und 8 Mol Triphenylphosphin gebildeter Katalysator setzt in 15 Minuten $18,3 \times 10^5$ Mol Äthylen um und ist nach dieser Zeit noch voll aktiv. Das Produkt besteht zu 94 % aus Butenen, das Buten-Gemisch enthält 95 % 2-Buten.

Katalysatoren für die Dimerisierung von Propylen erhält man auch aus:

1 Mol Bis-(π -allyl)-nickel + 32 Mol $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$

1 Mol π -Allyl-nickelchlorid + 32 Mol $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$

1 Mol Bis-(π -allyl)-nickel + 32 Mol $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ +
8 Mol Triphenylphosphin

1 Mol π -Allyl-nickelchlorid + 32 Mol $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ +
8 Mol Triphenylphosphin

1 Mol Bis-(π -allyl)-nickel + 32 Mol AlCl_3 +
8 Mol Triphenylphosphin

Diese Systeme sind aber wesentlich weniger aktiv als diejenigen ohne Allyl-Gruppierung.

Eingegangen am 5. April 1966 [Z 203]

[1] G. Wilke et al., Angew. Chem. 78, 157 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 151 (1966).

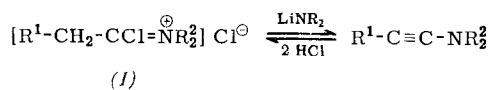
Synthese von Inaminen aus α -Halogeniminium-Salzen und Keten-S,N-acetalen ^[1]

Von Dr. R. Buijle, Dr. A. Halleux und Dr. H. G. Viehe

Union Carbide European Research Associates,
Brüssel (Belgien)

Inamine reagieren mit einem Überschuß an wasserfreiem Halogenwasserstoff unter Bildung von α -Halogeniminium-Salzen (1)^[2]. Mit Lithiumdialkylamiden können daraus die Inamine zurückgebildet werden. Gleichzeitig bilden sich Keten-N,N-acetale, die sich destillativ abtrennen lassen. Die Gesamtausbeute (N,N-Acetal + Inamin) liegt meist zwischen 50 und 75 %. Man läßt bei 0 °C während 30 min die Lösung des Amids in Äther zur Lösung des Iminiumsalzes in Äther tropfen; anschließend dekantiert man von den ausgeschiedenen Salzen und destilliert.

Da α -Halogeniminium-Salze aus Carbonsäureamiden und Phosgen leicht erhältlich sind^[3], hat diese Inaminsynthese präparatives Interesse. So verläuft die Darstellung des 1-Butinyl-diäthylamins aus rohem 1-Chlorbutylen-diäthyliminiumchlorid mit 77 % Reinausbeute. Tabelle 1 gibt eine Übersicht der bisherigen Ergebnisse.

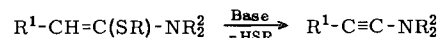
Tabelle 1. Inamine aus α -Halogeniminium-Salzen.

Inamin	Base	Kp [°C/Torr]	Ausb. [%]
$CH_3-C \equiv C-N(C_2H_5)_2$	$LiN(C_2H_5)_2$	60–62/90	39
	$LiN(C_6H_{11})_2$		58
$CH_3-C \equiv C-NC_5H_{10}$	$LiN(CH_3)_2$	72–73/15	12
	$LiN(C_2H_5)_2$		39
	$LiN(C_3H_7)_2$		0
	$LiN(C_6H_{11})_2$		46
$C_2H_5-C \equiv C-N(C_2H_5)_2$	$LiN(C_2H_5)_2$	50–51/30	38
	$LiN(C_6H_{11})_2$		77
$n-C_4H_9-C \equiv C-N(C_2H_5)_2$	$LiN(C_2H_5)_2$	77–78/15	29
$HC \equiv C-N(C_2H_5)_2$	$LiN(C_2H_5)_2$		[a]

[a] Nur in Lösung erhalten und IR-spektroskopisch nachgewiesen.

Auch aus Keten-S,N-acetalen^[4] lassen sich Inamine darstellen. So entsteht das N-Phenyläthynyl-morpholin durch langsame Zugabe von β -Methylthio- β -morpholinostyrol zu Lithiumdiäthylamid in Tetrahydrofuran bei 20 °C oder zu Natriumamid in siedendem Piperidin. Die Reaktionen werden unter Stickstoff ausgeführt. Nach 3 Std. arbeitet man die Ansätze durch Destillation auf. Das gleiche Inamin entsteht wenn man das Keten-S,N-acetal bei 150–165 °C und 1 Torr über festes Natriumamid leitet.

Tabelle 2. Inamine aus Keten-N,S-acetalen.



R ¹	Inamin R ²	Basen	Kp [°C/Torr]	Ausb. [%]
C_6H_5	Morpholino	$LiN(C_2H_5)_2$	99/100/0,01	40
		$NaNH_2$		50
		$NaNH_2/C_5H_{11}N$		50
H	Morpholino	$NaNH_2/C_5H_{11}N$		[a]

[a] Nur in Lösung erhalten und IR-spektroskopisch nachgewiesen.

Eingegangen am 7. April 1965 [Z 192]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] XII. Mitteilung über heterosubstituierte Acetylene. — XI. Mitteilung: H. G. Viehe, R. Merenyi u. J. F. Oth, Angew. Chem. 76, 922 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 755 (1964).

[2] H. G. Viehe, Vortrag am 5. Juni 1964 in Paris.

[3] H. Eilingsfeld, M. Seefelder u. H. Weidinger, Chem. Ber. 96, 2671 (1963).

[4] R. Gompper u. W. Elser, Tetrahedron Letters 1964, 1971.

Kondensationsreaktionen von Inaminen mit 1,3-Dipolen sowie Carbonylverbindungen und Schiffischen Basen^[1]

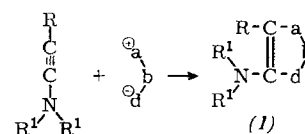
Von Dr. R. Fuks, Dr. R. Buijle und Dr. H. G. Viehe

Union Carbide European Research Associates,
Brüssel (Belgien)

Für cyclisierende Additionen an Inamine gibt es bisher nur zwei Beispiele^[2]. Durch 1,3-dipolare Cycloaddition unter früher beschriebenen Bedingungen^[3] erhält man leicht aus Inaminen dialkylamino-substituierte Heterocyclen (1) (Tabelle 1). Die Struktur der Produkte wurde analog zu früheren Arbeiten^[3] ermittelt.

Überraschend leicht kondensieren Inamine auch mit den Carbonylgruppen von Aldehyden und Ketonen. Obwohl diese Anlagerung schon unkatalysiert beim Erhitzen der

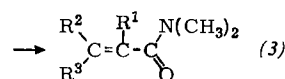
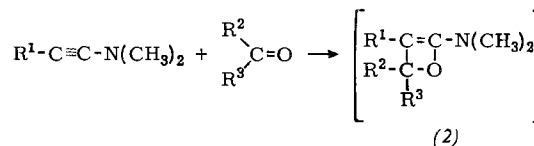
Tabelle 1. Heterocyclen aus Inaminen.



R	R ¹	$\oplus a-b-d \ominus$	Addukt Fp [°C]	Ausb. [%]
C_6H_5	CH_3	$\oplus N=N-N-C_6H_5$	180	59
C_6H_5	CH_3	$C_6H_5-CH-N(C_6H_5)-O^{\ominus}$	151	95
CH_3	$R^1 + R^1 = -(CH_2)_5-$	$C_6H_5-CH-N(C_6H_5)-O^{\ominus}$	144	89
C_6H_5	CH_3	$C_6H_5-C^{\oplus}=N-N-C_6H_5$	128	63
C_6H_5	CH_3	$\oplus N=N-CO-C_6H_5$	143	71
$(i-C_4H_9)_2N$	$i-C_4H_9$	$p-(O-N=C)_2-C_6H_4$	144	45

Komponenten gelingt, ist präparativ die Katalyse mit 1 bis 5 Mol-% Bortrifluorid-Äther vorzuziehen^[4]. Dessen Vereinigung mit einer ätherischen Lösung äquivalenter Mengen der Reaktionspartner löst die exotherme Kondensation aus, die meist nach wenigen Minuten, spätestens aber nach halbstündigem Erhitzen unter Rückfluß beendet ist.

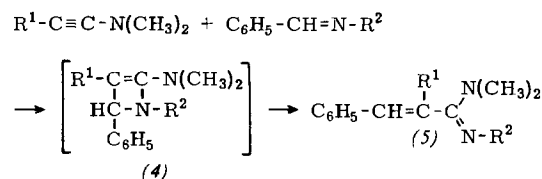
Bei der Reaktion bilden sich intermediär wahrscheinlich Vierringsysteme (2), die sich dann zu den Amidinen (3) α,β -ungesättigter Carbonsäuren umlagern.

Tabelle 2. Amide α,β -ungesättigter Carbonsäuren aus Inaminen.

R ¹	R ²	R ³	Fp [°C]	Ausb. [%]
C_6H_5	C_6H_5	H	84–85 [a]	82 [a]
C_6H_5	C_6H_5	CH_3	106–107 [a]	84 [a]
C_6H_5	CH_3	CH_3	56–57	83
C_6H_5	$-(CH_2)_4-$		65–66	90
C_6H_5	$-(CH_2)_5-$		75–76	72
$t-C_4H_9$	C_6H_5	H	70–71	85

[a] Daten des ausschließlich gebildeten cis-Isomeren.

Tabelle 3. Acrylamidine aus Inaminen.



R ¹	R ²	(5) [a] Fp [°C], Kp [°C/Torr]	Ausb. [%]
C_6H_5-	$-C_6H_5$	87–88	43
C_6H_5-	$-(CH_2)_3-CH_3$	140/0,3	70
$t-C_4H_9-$	$-C_6H_5$	145/0,1	30

[a] Daten des ausschließlich gebildeten cis-Isomeren.