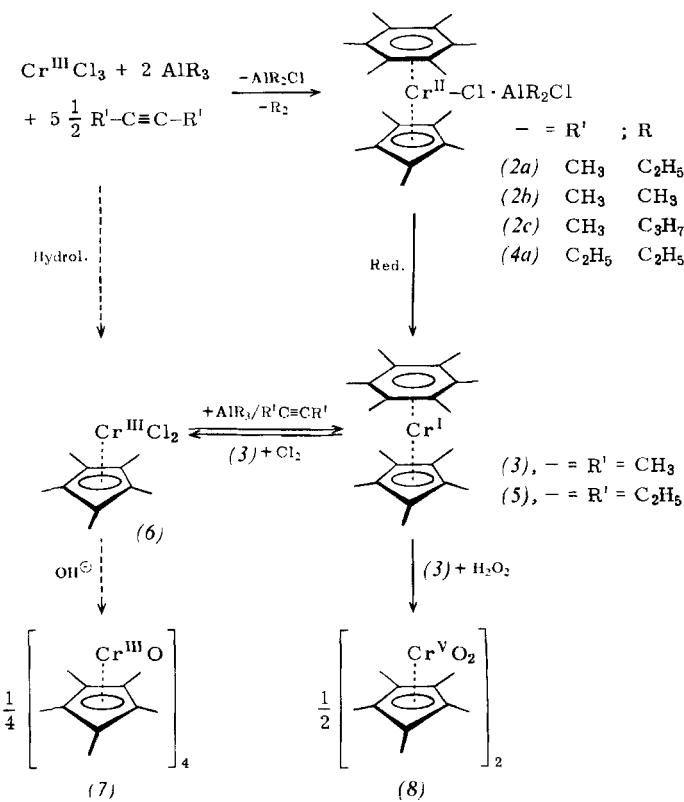


ringbildung scheint als erstes abzulaufen und erst bei weiterer Reduktion wird der Sechsring gebildet und komplexbunden. In diesem Sinne reagiert (6) mit $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und 2-Butin zu (2a) und (3). Der paramagnetische Komplex (6)^[7] löst sich sowohl in Kohlenwasserstoffen als auch in Wasser und kann durch NaCl aus der wäßrigen Phase ausgesalzen werden. (6) entsteht auch aus (3) und Chlor.



Als ein weiteres Nebenprodukt erhielten wir bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches (vgl. Reaktionsschema) ein laut Massenspektrum tetrameres Pentamethylcyclopentadienylchromoxid (7) ($[\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}\text{Cr}]_4$, $m/e=812$), das möglicherweise eine ähnliche Struktur hat wie ein bekanntes tetrameres Cyclopentadienylchromoxid^[8]. In diesem Zusammenhang ist auch von Interesse, daß (3) bei Einwirkung von H_2O_2 unter Abspaltung von Hexamethylbenzol in ein dimeres Pentamethylcyclopentadienylchromdioxid (8) ($[\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cr}]_2$, $m/e=438$) übergeht.

Eingegangen am 21. Mai 1973 [Z 925]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] G. Wilke u. M. Kröner, Angew. Chem. 71, 574 (1959).

[2] W. Hafner u. E. O. Fischer, US-Pat. 2953 586 (1960).

[3] Herrn Dr. H. Hoberg danken wir für die magnetischen Messungen.

[4] M. Michman u. H. H. Zeiss, J. Organometal. Chem. 25, 161 (1970).

[5] Diese Möglichkeit wurde erstmals in diesem Zusammenhang gesprächsweise von R. Köster diskutiert.

[6] Dichotomie von διχοτομία = Halbierung. Der sonst in Biologie und Astronomie verwendete Ausdruck ist im Englischen als dichotomy geläufig.

[7] (6) zeigt ungewöhnliche magnetische Eigenschaften. Die Suszeptibilität steigt mit fallender Temperatur nur geringfügig (293 K: 4.2 μ_B , 143 K: 3.1 μ_B).

[8] E. O. Fischer, K. Uhl u. H. P. Fritz, Chem. Ber. 93, 2167 (1960); G. Wilkinson, F. A. Cotton u. J. M. Birmingham, J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 295 (1956).

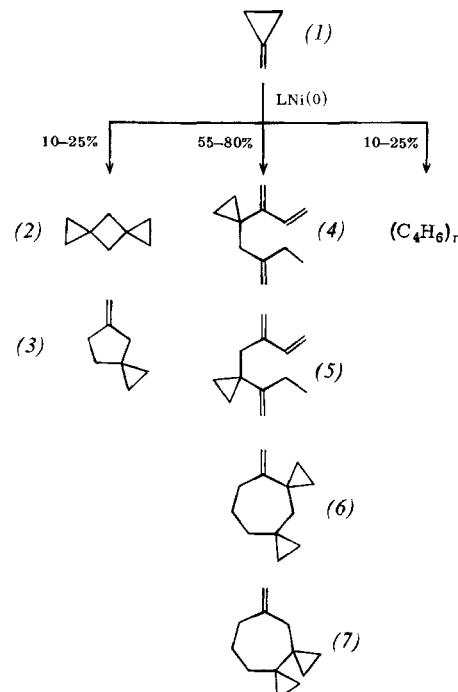
Trimerisation von Methylenecyclopropan an triorganophosphan-modifizierten Nickel(0)-Katalysatoren

Von Paul Binger und John McMeeking^[*]

Zum Gedenken an Karl Ziegler

Methylenecyclopropan (1) läßt sich an Nickel(0)-Katalysatoren^[1] und besonders gut an durch Fumar- oder Maleinsäureester modifizierten Nickel(0)-Katalysatoren^[2] in die Cyclodimeren (2) und (3) umwandeln. Wir fanden jetzt, daß (1) an triorganophosphan-modifizierten Nickel(0)-Verbindungen in bis zu 80 % Ausbeute ein Trimerengemisch liefert. Dieses besteht zum überwiegenden Teil aus den Trienen (4) und (5) sowie den Dispiro-mono-enen (6) und (7) mit einem siebengliedrigen Ring. Außerdem bilden sich jeweils 10–25 % Dimere und nicht destillierbare höhere Oligomere (vgl. Tabelle 1).

Die Trimeren (4) bis (6) bilden sich wahrscheinlich über die gleichen Zwischenstufen wie die Dimeren (2) und (3)^[1] durch anschließende Addition einer NiC-Bindung an die C=C-Bindung von (1).



Die Katalysatoren werden aus $\text{Ni}(\text{COD})_2$ ^[3] und Phosphan (Molverhältnis 1 : 1) hergestellt. Mit ca. 1 mmol Ni-Katalysator läßt sich ca. 1 mol (1) umsetzen. Offensichtlich findet die C—C-Verknüpfung an einer $\text{LNi}(0)$ -Spezies statt, denn überschüssiges Phosphan beeinflußt die Reaktion nicht. Hiermit stimmt überein, daß (1) an $\text{L}_2\text{Ni}(0)$ -Verbindungen (L_2 =Tetraphenyl- oder Tetracyclohexyl-äthyldiphosphan) selbst bei 50–60°C nur sehr langsam, unvollständig und nicht so spezifisch oligomerisiert wird. Triarylphosphit-Ni(0)-Komplexe sind gegenüber (1) unter vergleichbaren Bedingungen katalytisch nicht aktiv. Wahrscheinlich bilden sich in einer stöchiometrischen Reaktion stabile Ligand-Nickel(0)-Olefin-Komplexe^[4]. Den Einfluß der Phosphan-Substituenten auf Reaktionsverlauf und Produktzusammensetzung zeigt Tabelle 1. Die Strukturen der neuen $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ -Verbindungen wurden nach GC-Trennung

[*] Dr. P. Binger und Dr. J. McMeeking
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

Tabelle 1. Oligomerisation [a] von Methylencyclopropan (1) an phosphan-modifizierten Nickel(0)-Katalysatoren, dargestellt aus äquimolaren Mengen Ni(COD)₂ und Phosphan PR₃.

PR ₃	Ausb. [%]	Dimere(C ₈ H ₁₂)[b]			Trimere(C ₁₂ H ₁₈)[b]			höhere Oligomere[c] Ausb. [%]			
		(2)	(3)	Rest[d]	Ausb. [%]	(4)	(5)	(6)	(7)	Rest[d]	
P(i-C ₃ H ₇) ₃	17	13 : 80 : 7			69	32	: 46 : 16 : 2 : 4			14	
P(C ₆ H ₁₁) ₃	19	17 : 70 : 13			54	32	: 40 : 16 : 7 : 5			27	
P(i-C ₃ H ₇) ₂ -C ₄ H ₉	12	6 : 79 : 15			79	8 ^e 11 ^f	: 8 : 60 : 9 : 4			9	
P(t-C ₄ H ₉) ₃	24	47 : 10 : 43 [f]			5	0	: 0 : 80 : 0 : 19			71	
P(C ₆ H ₅) ₃	12	10 : 74 : 16			42	44	: 45 : <1 : 5 : 5			46	

[a] Bei 25–60°C mit >90% Umsatz von (1).

[b] Das Isomerenverhältnis wurde gaschromatographisch bestimmt.

[c] Im Hochvakuum nicht destillierbar.

[d] Zahlreiche Kohlenwasserstoffe mit jeweils <1%.

[e] Außer (4) tritt eine unbekannte Verbindung mit nahezu gleicher Retentionszeit auf [6].

[f] Enthalten 15% einer Verbindung mit der gleichen Retentionszeit wie Dispiro[2.0.2.2]octan [5].

anhand der IR-, MS- und vor allem der ¹H-NMR-Spektren ermittelt.

Trimerisation von Methylencyclopropan (1):

Zu einer gelben Katalysatorlösung, hergestellt aus 0.57 g (2.1 mmol) Ni(COD)₂ und 0.5 g (2.66 mmol) tert.-Butyl-di-isopropylphosphan in 20 ml Benzol, werden in 2 h bei Raumtemperatur 40 g (0.74 mol) (1) eingetropft. Dabei erwärmt sich die rote Lösung schnell auf max. 50°C, so daß zeitweise mit Wasser gekühlt werden muß. Nach 6 h bei 30–50°C ist die Reaktion beendet. Anschließende Destillation liefert neben 3.3 g Rückstand 51.8 g farbloses Destillat vom Kp bis 52°C/0.5 Torr mit (GC): 1.6% (1); 36.7% Benzol; 0.4% (2); 5.4% (3); 1.4% 1,4-COD; 0.9% 1,5-COD; 4.2% und 5.8% (4) und unbekannte Verbindung; 4.3% (5); 30.1% (6) und 4.9% (7); Rest (4.3%) 11 Peaks <1%. Durch fraktionierende Destillation über eine 1.5-m-Drehbandkolonne werden 10.3 g 74.8-proz. (GC) (6) vom Kp=88–92°C/12 Torr erhalten, das mit 13.6% (7) verunreinigt ist; Rest (GC): 1.2% und 2.2% (4) und unbekannte Verbindung; 3.5% (5); 2.4% unbekannte Verbindung; Rest (1.9%) ca. 8 Peaks <1%.

Eingegangen am 27. August 1973 [Z 911]

[1] P. Binger, Angew. Chem. 84, 352 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 309 (1972).

[2] P. Binger, Synthesis 1973, 427.

[3] COD = 1,5-Cyclooctadien. B. Bogdanović, M. Kröner u. G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. 699, 1 (1966).

[4] M. Englert, P. W. Jolly u. G. Wilke, Angew. Chem. 83, 84 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 77 (1971).

[5] P. Binger, Angew. Chem. 84, 483 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 433 (1972).

[6] Anmerkung bei der Korrektur (25. Okt. 1973): Die Verbindung wurde inzwischen als 1-[(1-Methylcyclopropyl)methyl]-1-(1-methylenallyl)cyclopropan identifiziert.

Plasmachemische Reaktionen von Morpholin

Von Klaus Gorzny und Günther Maahs^[*]

Herrn Professor Heinrich Hellmann zum 60. Geburtstag gewidmet

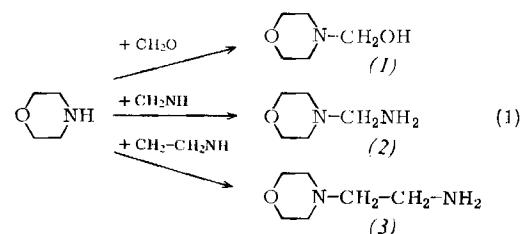
Wird Morpholin durch das Plasma einer Hochfrequenz-Glimmentladung (27 MHz) geleitet, so können bei hohen Umsätzen aus dem Reaktionsaustrag zwei Hauptprodukte isoliert werden: Dimorpholinomethan und Morpholino-

acetonitril. Dieser unerwartete Reaktionsverlauf lässt sich anhand der Fragmentbildung des Morpholins im Massenspektrometer erklären – ein Verfahren, das auch schon zur Deutung anderer plasmachemischer Umsetzungen herangezogen wurde^[1, 2].

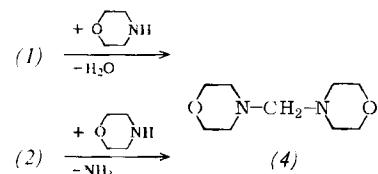
Das Massenspektrum von Morpholin zeigt als wichtigste Linien^[3]:

m/e	29	28	57	30	87	56	27	42	43
%	100	74	73	41	36	24	20	15	4

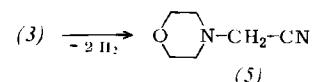
Daraus ist abzulesen, daß bei der Fragmentierung bevorzugt CH₂O- und CH₂NH- sowie in geringer Häufigkeit CH₂—CH₂—NH-Bruchstücke entstehen. Aufgrund dieser Spaltprodukte erscheint Reaktionsmechanismus (1) plausibel.



Die Zwischenprodukte (1) bis (3) dürften im hochangeregten Zustand vorliegen. (1) und (2) können so mit noch nicht umgesetztem Morpholin weiterreagieren.



(3) hingegen wird zu Morpholinoacetonitril (5) dehydriert, da diese Stabilisierung offensichtlich gegenüber der analogen 1,2-Dimorpholinoäthan-Bildung begünstigt ist.



Durch Variation der Reaktionsparameter Druck und Energieaufnahme kann die Reaktion so beeinflußt werden, daß

[*] Dr. K. Gorzny und Dr. G. Maahs

Forschungslabore der Chemischen Werke Hüls AG
437 Marl, Postfach 1180