

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

PR ₃	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]	Ausb. [%]				
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 t-C ₄ H ₉	12	6 : 79 : 15	79	8 } 11 }	: 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]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-diisopropylphosphan 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

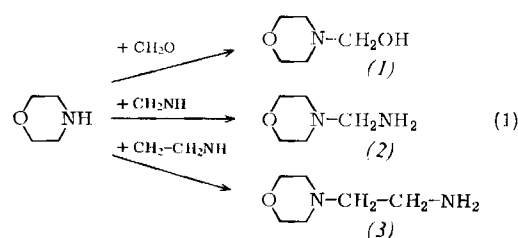
Wird Morpholin durch das Plasma einer Hochfrequenz-Glimmentladung (27 MHz) geleitet, so können bei hohen Umsätzen aus dem Reaktionsaustrag zwei Hauptprodukte isoliert werden: Dimorpholinomethan und Morpholino-

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].

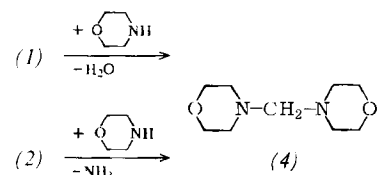
Das Massenspektrum von Morpholin zeigt als wichtigste Linien^[3]:

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

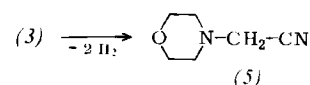
Daraus ist abzulesen, daß bei der Fragmentierung bevorzugt CH₂O- und CH₂NH- sowie in geringer Häufigkeit CH₂—CH₂—NH-Bruchstücke entstehen. Aufgrund dieser Spaltprodukte erscheint Reaktionsmechanismus (1) plausibel.



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

Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG
437 Marl, Postfach 1180

wahlweise (4) oder (5) als Hauptprodukt entsteht. So erhält man z. B. bei 0.5–1 Torr und 150–200 W bei einem Umsatz von 95.4% 138 g/kWh (4) und 14 g/kWh (5), während bei 2 Torr und 150–300 W bei ca. 80% Umsatz 15 g/kWh (4) und 125.5 g/kWh (5) erzeugt werden. In geringem Anteil (bis zu 8 g/kWh) ließ sich als Nebenprodukt β -Morpholino-propionitril nachweisen.

Für die Versuche verwendeten wir eine Quarzglasapparatur mit kapazitiver Ankopplung eines Hochfrequenzgenerators^[2, 4]. Das Reaktionsgemisch wurde in Tiefkühlfallen aufgefangen und gaschromatographisch untersucht. Zur Isolierung und Identifizierung der Hauptprodukte wurde der Reaktionsausstrag im Vakuum fraktioniert. (4): $K_p = 115\text{--}120^\circ\text{C}/3\text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1.4802$; (5): $F_p = 59\text{--}60^\circ\text{C}$ (aus Methanol). Die Struktur von (4) und (5) wurde durch IR-, NMR- und Massenspektrum bewiesen.

Eingegangen am 29. Mai 1973 [Z 926a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] Vgl. z. B. H. Suhr u. R. I. Weiß, Z. Naturforsch. 25b, 41 (1970).

[2] H. Suhr, Angew. Chem. 84, 876 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 781 (1972).

[3] Herrn Dr. P. J. Frenzel danken wir für die Aufnahme des Massenspektrums.

[4] R. Weisbeck, Chem. Ing. Techn. 43, 721 (1971).

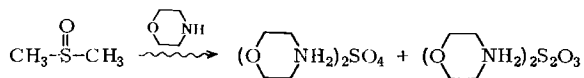
Plasmachemische Reaktionen von Dimethylsulfoxid

Von Klaus Gorzny und Günther Maahs^[*]

Herrn Professor Heinrich Hellmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Unter den Bedingungen einer Niederdruck-Hochfrequenz-Glimmentladung sind Dehydrodimerisierungen, Cyclisierungen und Eliminierungsreaktionen bevorzugt^[1]. Nur wenige Beispiele sind für den Typ der Abfangreaktion bekannt, wobei eine plasmachemisch erzeugte reaktive Spezies durch ein anderes Molekül abgefangen wird und so ein Hauptreaktionsprodukt ergibt^[1, 2].

Morpholin eignet sich sehr gut als Fänger für plasmachemisch erzeugte reaktive Zwischenstufen^[2]. Leitet man z. B. Morpholin mit Dimethylsulfoxid durch das Plasma einer Glimmentladung, so entsteht neben nicht näher untersuchten gasförmigen Verbindungen ein Gemisch aus Morpholiniumsulfat und -thiosulfat in Ausbeuten bis zu 163 g/kWh. Die gleichen Produkte werden auch erhalten, wenn man das Morpholin erst hinter der Plasmazone zudosiert, was seine Funktion als Fänger bestätigt.



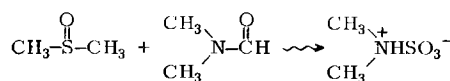
Dimethylsulfoxid zerfällt sowohl unter Einwirkung von Licht^[3] als auch im Massenspektrometer^[4] in Methyl- und Methylsulfinyl-Radikale. Eine analoge Fragmentierung sollte auch im Plasma zu erwarten sein^[1, 2]. Produkte, die aus diesen intermediären Fragmenten gebildet werden könnten, z. B. 4-Methylsulfinylmorpholin, waren jedoch im Reaktionsausstrag nicht zu finden. Daraus ist zu schließen, daß das SO--CH_3 -Fragment unter den Bedingungen des Plasmas nicht stabil ist, sondern weiter in SO- und CH_3 -Bruchstücke zerfällt, wobei das SO- Fragment sich zum Sulfat- oder Thiosulfat-Ion stabilisiert.

[*] Dr. K. Gorzny und Dr. G. Maahs
Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG
437 Marl, Postfach 1180

Analog, jedoch mit schlechterer Ausbeute (bis zu 54.5 g/kWh), verläuft die Reaktion zwischen Dimethylsulfoxid und Anilin.

Optimale Ergebnisse (zur Apparatur siehe^[2]) erhielten wir bei Drücken von 0.4–1 Torr und Energieaufnahmen zwischen 50 und 150 W. Die Reaktionsprodukte wurden durch Elementaranalyse sowie anhand der IR-, NMR- und Massenspektren charakterisiert. Die Zusammensetzung der Gemische schwankte innerhalb weiter Grenzen: der Anteil des Sulfats erreichte 10 bis 50%, der des Thiosulfats 50 bis 90%; außerdem waren stets geringe Mengen Sulfit nachweisbar.

Ganz anders verläuft die Reaktion von Dimethylsulfoxid mit Dimethylformamid. Aus den Reaktanden entsteht im Plasma neben nicht identifizierten gasförmigen Produkten Dimethylamidoschwefelsäure (0.4–4.0 Torr, Energieaufnahme 100–150 W; Ausbeute ca. 5 g/kWh; F_p (Zers.) 161 bis 163°C). Dieses Produkt bildet sich nicht, wenn eine der beiden Ausgangsverbindungen erst hinter der Plasmazone zudosiert wird. Es muß sich daher um das Reaktionsprodukt von reaktiven Spezies beider Komponenten handeln.



Unseres Wissens ist dies das erste Beispiel für eine plasmachemische Synthese, bei der ein Produkt aus Bruchstücken zweier verschiedener organischer Moleküle gebildet worden ist.

Eingegangen am 29. Mai 1973 [Z 926b]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] H. Suhr, Angew. Chem. 84, 876 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 781 (1972); und dort zit. Lit.

[2] K. Gorzny u. G. Maahs, Angew. Chem. 85, 1054 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 12 (1973).

[3] K. Gollnick u. H. U. Stracke, Tetrahedron Lett. 1971, 207.

[4] Eight Peaks Index of Mass-spectra. AWRE, Aldermaston. Reading 1970, Vol. I, S. 15.

4,6-Dioxa-1-aza-bicyclo[3.3.0]octane aus Imino-diäthanol und Nitrilen

Von Klaus Burzin und Roland Feinauer^[*]

Herrn Professor Heinrich Hellmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Alkylsubstituierte bicyclische Amidacetale des Typs (3) (R^1 oder $R^3 = H$) sind durch Cycloaddition von Epoxiden an Δ^2 -1,3-Oxazoline erst in den letzten Jahren zugänglich geworden^[1–3].

Die bisher untersuchten Amidacetale (3) (R^1 oder $R^3 = H$) erwiesen sich als sehr reaktionsfähige Verbindungen, durch deren Umsetzung mit Carbonsäuren, Phenolen, Aminen, Aldehyden und Alkylierungsmitteln eine Vielzahl neuer Substanzklassen präparativ zugänglich wurde^[3].

Im Rahmen von Untersuchungen zur Herstellung von Δ^2 -1,3-Oxazolinen aus Aminoalkoholen und Nitrilen^[4] fanden wir nun einen einfacheren Weg zur Herstellung alkylsubstituierter 4,6-Dioxa-1-aza-bicyclo[3.3.0]octane (3) durch Umsetzung von Iminodiäthanol (1) mit aliphatischen Nitrilen (2) in Gegenwart katalytischer Mengen des Natriumalkoholats des eingesetzten Iminodiäthanol. Auf diese Weise sind in einem Einstufenverfahren auch trisubsti-

[*] Dr. K. Burzin und Dr. R. Feinauer
Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG
4370 Marl