

(1). Die Addukte (3) wurden isoliert und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert (Tabelle 1).

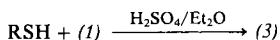


Tabelle 1. Daten der β -(Alkylthiomethyl)- β -lactone (3).

R	Kp [°C/ Torr]	Ausb. [%]	IR [cm $^{-1}$] $\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$^1\text{H-NMR}$ (δ-Werte)
(3a) n-C ₄ H ₉	111–115/ 0.06	72	1780	0.95 (d, 3H); 1.10–1.75 (m, 4H); 2.25–3.00 (m, 4H); 3.55 (quin, 1H); 4.25 ($J_{\text{AB}} = 12.3$ Hz, 1H); 4.26 ($J_{\text{AB}} = 12.3$ Hz, 1H)
(3b) i-C ₄ H ₉	90–93/ 0.15	68	1780	1.05 (d, 6H); 1.76 (m, 1H); 2.48 (d, 2H); 2.55–2.80 (m, 2H); 3.6 (quin, 1H); 4.30 ($J_{\text{AB}} = 12.3$ Hz, 1H); 4.40 ($J_{\text{AB}} = 12.3$ Hz, 1H)
(3c) C ₂ H ₅	75–80/ 0.2	59	1780	

γ -Substituierte Crotonsäureester (5) können ohne Isolierung von (3) durch Zugabe eines Alkohols und Temperaturerhöhung erhalten werden (vgl. Tabelle 2).

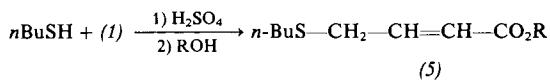


Tabelle 2. Daten der γ -(n-Butylthio)crotonsäureester (5).

R	Kp [°C/Torr]	IR [cm $^{-1}$] $\nu_{\text{C}=\text{O}}$	Ausb. [%]
		$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	
(4a) CH ₃	92–95/0.15	1715	51
(4b) C ₂ H ₅	70–75/0.001	1720	53
(4c) n-C ₃ H ₇	76–79/0.001	1720	53
(4d) n-C ₄ H ₉	83–93/0.001	1720	50

Arbeitsvorschrift

(3): In eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 0.5 mol Thiol in 200 ml wasserfreiem Ether werden zwischen 0 und 3 °C 0.5 mol Diketen (1) gegeben. Unter Eis/Kochsalz-Kühlung werden sodann zwischen 0 und 5 °C 49.0 g (0.5 mol) conc. H₂SO₄ zugetropft. Man röhrt 2 h bei Raumtemperatur,

- [1] F. Lynen, O. Wieland, Meth. Enzymol. 1, 567 (1955); F. Duus, P. Jakobsen, S.-O. Lawesson, Tetrahedron 24, 5323 (1968); S. Motaki, Te Sato, Bull. Chem. Soc. Jpn. 42, 1322 (1969); F. J. Pohl, W. Schmidt, DRP 717652 (1971); B. V. Kurgane, A. K. Grinwalde, Ya. P. Stradyn, M. D. Brakmane, S. A. Giller, Z. Khim. 10, 2321 (1974); H. White, W. P. Jencks, J. Biol. Chem. 251, 1688 (1976).

- [2] C. W. Theobald, US-Pat. 2675392 (1954); Chem. Abstr. 49, 4722a (1955); G. A. Hüll, F. A. Daniker, T. F. Conway, J. Org. Chem. 37, 1837 (1972).

- [3] A. Schöberl, A. Wagner in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, Thieme, Stuttgart 1955, Bd. 9, S. 128.

- [4] G. Baumeyer, G. Dittus, E. Müller in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, Thieme, Stuttgart 1966, Bd. 6/4, S. 376.

- [5] N. F. Yaggi, K. T. Douglas, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 609.

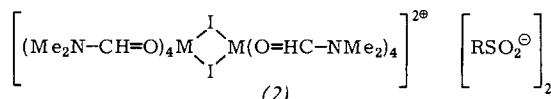
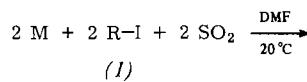
Direktsynthese von Eisen(II)-, Cobalt(II)- und Nickel(II)-perfluoralkansulfinaten: Eine SO₂-assistierte Addition von Alkylhalogeniden an Übergangsmetalle

Von Konrad von Werner und Hermann Blank^[*]

Professor Rolf Sammet zum 60. Geburtstag gewidmet

Normalerweise reagieren typische Übergangsmetalle nur dann mit Alkylhalogeniden, wenn sie mit physikalischen (Metallatom-Technik^[1]) oder chemischen Methoden (Reduktion von Metallsalzen^[2]) in einen besonders energiereichen Zustand gebracht werden.

Wir fanden nun, daß sich handelsübliche Eisen-, Cobalt- und Nickel-Pulver mit 1-Iod-perfluoralkanen (1) in Gegenwart von Schwefeldioxid und stark polaren, aprotischen Lösungsmitteln [Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid, Hexamethylphosphorsäuretriamid] bereits unter milden Bedingungen umsetzen. Bei Verwendung von DMF entstehen Produkte, welche sich aufgrund von Elementaranalysen, IR-Daten und magnetischen Momenten als kationische Di- μ -ido-dimetall(II)-Komplexe (2) erwiesen (siehe Tabelle 1).



M = Fe, Co, Ni; R = CF₃(CF₂)_n, n = 1–9

Tabelle 1. Charakteristische Daten einiger Komplexe (2), R = n-C₆F₁₃.

M	IR (Nujol) [cm $^{-1}$] $\nu(\text{CF}) + \nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	IR (Nujol) [cm $^{-1}$] $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	Magn. Moment [BM] gef. ber. [a]	Farbe	Zers. [°C]	Ausb. [%]
(2a) Fe	1241 s, 1203 s, 1174 w, 1148 s, 1130 w	1018 m	4.88	ockergelb	>42	88
(2b) Co	1240 s, 1204 s, 1172 w, 1147 s, 1127 w	1018 m-s	3.65	violett	>47	67
(2c) Ni	1241 s, 1205 s, 1168 w, 1147 s	1018 m-s, 1005 sh	—	grün	>45	43

[a] „spin only“-Werte.

trennt die beiden Phasen, wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet über Na₂SO₄ und destilliert.

(5): Man verfährt wie oben angegeben ohne aufzuarbeiten. Nach Zusatz von 2 mol des Alkohols wird der Ether abdestilliert. Man erhitzt 1.5 h auf 70 °C, gießt auf 1 l zerstoßenes Eis, schüttelt mit Essigester aus, trocknet über Na₂SO₄ und destilliert.

Eingegangen am 23. November 1979 [Z 378]

Die Komplexe (2) lassen sich als paramagnetische, sehr oxidations- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle isolieren. Die IR-Spektren weisen darauf hin, daß die DMF-Liganden über Oxygen koordiniert sind ($\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1645$ cm $^{-1}$) und die sehr schwach nucleophilen RSO₂-Gruppen

[*] Dr. K. von Werner, H. Blank
Werk Gendorf, Hoechst Aktiengesellschaft
D-6230 Frankfurt am Main 80

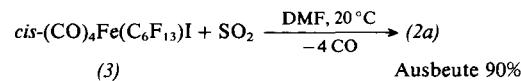
nur als Gegenion vorliegen. Die Komplexe (2) gleichen im chemischen Verhalten den von Lindner et al. beschriebenen^[3], strukturanalogen Verbindungen vom Typ $[L_2MCl_2ML_2][CF_3SO_2]_2$ ($M = Fe, Ni; L = bpy, phen$).

Beim Erwärmen in DMF-Lösung zerfällt (2) schon bei $40^\circ C$ in $M(DMF)_4(I)_2$ und $[M(DMF)_6][RSO_2]_2$. Auch bei höheren Temperaturen wird kein SO_2 freigesetzt.

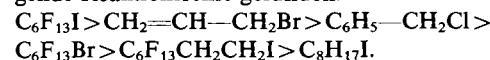
Mit sehr fein verteilten Metallpulvern, die lange an der Luft aufbewahrt worden waren, trat keine Reaktion ein. Erwartungsgemäß wurde in diesen Fällen durch ESCA eine dichte Oxid-Bedeckung der Metallocberfläche festgestellt.

Bei der Bildung von (2) ist eine Aktivierung des Metalls durch Chemisorption von SO_2 in Form eines ($M \rightarrow SO_2$)-Aduktes anzunehmen. Hierfür spricht, daß 1. die Metalle in Abwesenheit von SO_2 in DMF erst ab $100^\circ C$ langsam mit (1) reagieren und 2. sich das ^{19}F -NMR-Signal der terminalen CF_2I -Gruppe von (1) in DMF-Lösung nach Sättigung mit SO_2 nicht verschiebt, weshalb eine Aktivierung von (1) ausscheidet. (2) entsteht wahrscheinlich durch oxidative Addition von (1) an einen primär gebildeten $M^0(SO_2)$ -Komplex zu einer solvatisierten (RMI)-Spezies und Insertion von SO_2 in die $M-C$ -Bindung.

Die postulierte Einschubreaktion von SO_2 in eine Perfluoralkyl-Übergangsmetall-Bindung erscheint ungewöhnlich^[4]. Sie konnte jedoch an der Modellverbindung (3)^[5] verwirklicht werden, welche sich leicht mit SO_2 und DMF in (2a) umwandeln läßt.



Die Synthese von Sulfinato-Komplexen beschränkt sich nicht auf (1), sondern gelingt auch mit anderen Halogeniden. Die Produkte sind zum Teil sehr labil und konnten nicht in allen Fällen charakterisiert werden. Mit $M = Fe$ wurde folgende Reaktionsreihe gefunden:



Auch C_6H_5-NSO reagiert schon bei $20^\circ C$ mit Fe und (1), jedoch langsamer als SO_2 . Die hierbei gebildeten Anionen $[C_6H_5-N-S(O)-R]^{\ominus}$ wurden durch Methylierung mit CH_3I ^[6] zu *N*-Methyl-*N*-phenyl-perfluoralkan-sulfonamiden nachgewiesen.

Arbeitsvorschrift

(Alle Operationen unter trockenem N_2 !)

(2a): Zu einer Suspension von 27.9 g Fe-Pulver (0.5 mol)^[7] in 750 ml DMF werden innerhalb 3 h 231.9 g $C_6F_{13}I$ (0.52 mol) unter Rühren und gleichzeitigem Einleiten von 64 g SO_2 (1.0 mol) getropft. Die Mischung, deren Temperatur unter $25^\circ C$ gehalten wird, färbt sich zunächst grün, dann gelb-braun. Nach 48 h Rühren wird filtriert und bei 0.1 Torr und maximal $30^\circ C$ soviel DMF wie möglich abgezogen. Das Destillat enthält ca. 5 g $C_6F_{13}H$. Der Rückstand wird einige Tage auf $-20^\circ C$ gekühlt; der Kristallbrei wird abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet; Ausbeute 378 g. (2b, c) können analog hergestellt werden.

Eingegangen am 23. November 1979 [Z 380]

[1] K. J. Klabunde, Angew. Chem. 87, 309 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 287 (1975).

[2] R. D. Rieke, Acc. Chem. Res. 10, 301 (1977).

[3] E. Lindner, G. Vitzthum, Chem. Ber. 102, 4053 (1969); Angew. Chem. 83, 315 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 315 (1971).

[4] A. Wojcicki, Adv. Organomet. Chem. 12, 31 (1974).

[5] Hergestellt nach R. B. King, S. L. Stafford, P. M. Treichel, F. G. A. Stone, J. Am. Chem. Soc. 83, 3604 (1961).

[6] K. v. Werner, J. Fluorine Chem. 8, 451 (1976).

[7] Riedel-de-Haen-Katalog 1978, Artikel 12310.

Ein selektiver Weg zu Ethylen und Propen aus Methanol^[**]

Von Friedrich A. Wunder und Ernst I. Leupold^[*]

Professor Rolf Sammet zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Verknappungstendenzen beim Rohöl zwingen zu Überlegungen, einen krisensicheren Zugang zu den Basisprodukten der chemischen Industrie zu schaffen.

Neben Kohlehydrierung und Fischer-Tropsch-Synthese^[1] wird in letzter Zeit zunehmend die katalytische Synthese von Ethylen und Propen aus Methanol^[2], das über Synthesegas im Prinzip aus allen kohlenstoffhaltigen Rohstoffen gut zugänglich ist^[3], diskutiert.

Mit den meisten bisher geprüften Katalysatoren^[4] ergibt Methanol allerdings ein breites Produktspektrum mit beträchtlichem Anteil an höheren aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen^[5].



Selektivere Katalysatoren sind durch Dotierung von Zeolithen mit Lanthanoiden^[6] zugänglich.

Mit Mangan-dotierten Aluminosilikaten^[7] gelang es nun, ein überraschend enges Produktspektrum mit hohem Anteil an Ethylen und Propen zu erhalten.

Wird z. B. ein Methanol/Wasser-Gemisch (30 Vol.-% Wasser) bei $400^\circ C$ und Normaldruck über ein Gemisch aus Chabasit und Erionit geleitet, deren austauschbare Kationen durch Mangan ersetzt sind, so entstehen in hohen Ausbeuten C_1 - bis C_4 -Kohlenwasserstoffe. Der Umsatz beträgt über 90%. Nach Kondensation des Reaktionswassers erhält man die in Tabelle 1 angegebene Gaszusammensetzung.

Tabelle 1. Zusammensetzung des erhaltenen Gases [Gl. (a)] nach Kondensation des Reaktionswassers.

Produkte	Anteil [Vol.-%]
Ethylen	37.1
Propen	26.5
Butene	2.7
Methan	12.6
Ethan	1.3
Propan	6.6
Butane	1.3
C_5 - und höhere Kohlenwasserstoffe	<0.1
Aromaten	<0.1
CO	0.5
H_2	5.2
H_2O	≈ 2
Dimethylether	4.7

Dimethylether kann als Zwischenprodukt^[8] wieder eingesetzt werden. Tabelle 2 zeigt die Selektivitäten für diesen Fall.

Tabelle 2. Selektivität der Reaktion (a) bei Rückführung von Dimethylether. Die Selektivität bezieht sich auf gasförmige Produkte.

Produkte	Anteil [Vol.-%]
Ethylen	36.3
Propen	38.8
Butene	5.2
C_1 - bis C_4 -Alkane	19.5

[*] Dr. F. A. Wunder, Dr. E. I. Leupold
Hoechst Aktiengesellschaft
D-6230 Frankfurt am Main 80

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Förderungskennzeichen: 01 VM 399-ZK/NT/NTS 2036) unterstützt.