

(1). Die Addukte (3) wurden isoliert und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch identifiziert (Tabelle 1).

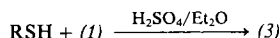


Tabelle 1. Daten der β-(Alkylthiomethyl)-β-lactone (3).

R	Kp [°C/ Torr]	Ausb. [%]	IR [cm <sup>-1</sup> ] ν <sub>C=O</sub>	<sup>1</sup> H-NMR (δ-Werte)
(3a) n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	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 <sub>AB</sub> = 12.3 Hz, 1H); 4.26 (J <sub>AB</sub> = 12.3 Hz, 1H)
(3b) i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	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 <sub>AB</sub> = 12.3 Hz, 1H); 4.40 (J <sub>AB</sub> = 12.3 Hz, 1H)
(3c) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	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).

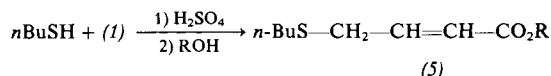


Tabelle 2. Daten der γ-(n-Butylthio)crotonsäureester (5).

R	Kp [°C/Torr]	IR [cm <sup>-1</sup> ] ν <sub>C=O</sub>	Ausb. [%]
(4a) CH <sub>3</sub>	92–95/0.15	1715	51
(4b) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	70–75/0.001	1720	53
(4c) n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	76–79/0.001	1720	53
(4d) n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	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. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugetropft. Man rührt 2 h bei Raumtemperatur,

Tabelle 1. Charakteristische Daten einiger Komplexe (2), R = n-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>.

M	IR (Nujol) [cm <sup>-1</sup> ] ν(CF) + ν <sub>as</sub> (SO <sub>2</sub> )	ν <sub>s</sub> (SO <sub>2</sub> )	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 4.90	ockergelb	>42	88
(2b) Co	1240 s, 1204 s, 1172 w, 1147 s, 1127 w	1018 m-s	3.65 3.87	violett	>47	67
(2c) Ni	1241 s, 1205 s, 1168 w, 1147 s	1018 m-s, 1005 sh	— 2.83	grün	>45	43

[a] „spin only“-Werte.

trennt die beiden Phasen, wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und destilliert.

Eingegangen am 23. November 1979 [Z 378]

- [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 717 652 (1971); B. V. Kurgane, A. K. Grinwalde, Ya. P. Stradyn, M. D. Brakmane, S. A. Giller, Zh. Org. Khim. 10, 2321 (1974); H. White, W. P. Jencks, J. Biol. Chem. 251, 1688 (1976).
- [2] C. W. Theobald, US-Pat. 2675 392 (1954); Chem. Abstr. 49, 4722 a (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. Baumeier, 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.

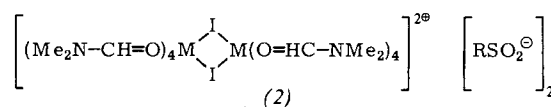
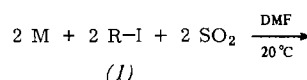
## Direktsynthese von Eisen(II)-, Cobalt(II)- und Nickel(II)-perfluoralkansulfonaten: Eine SO<sub>2</sub>-assistierte Addition von Alkylhalogeniden an Übergangsmetalle

Von Konrad von Werner und Hermann Blank<sup>1\*</sup>

Professor Rolf Sammet zum 60. Geburtstag gewidmet

Normalerweise reagieren typische Übergangsmetalle nur dann mit Alkylhalogeniden, wenn sie mit physikalischen (Metallatom-Technik<sup>[1]</sup>) oder chemischen Methoden (Reduktion von Metallsalzen<sup>[2]</sup>) 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), Dimethylsulfid, 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-iodo-dimetall(II)-Komplexe (2) erwiesen (siehe Tabelle 1).



M = Fe, Co, Ni; R = CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, n = 1–9

Die Komplexe (2) lassen sich als paramagnetische, sehr oxidations- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle isolieren. Die IR-Spektren weisen darauf hin, daß die DMF-Liganden über Sauerstoff koordiniert sind (ν<sub>C=O</sub>) = 1645 cm<sup>-1</sup>) und die sehr schwach nucleophilen RSO<sub>2</sub>-Gruppen

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

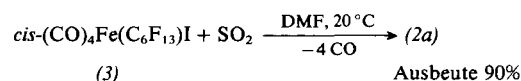
nur als Gegenion vorliegen. Die Komplexe (2) gleichen im chemischen Verhalten den von Lindner et al. beschriebenen<sup>[3]</sup>, strukturanalogen Verbindungen vom Typ  $[L_2MCl_2ML_2][CF_3SO_2]_2$  (M = Fe, Ni; L = bpy, phen).

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

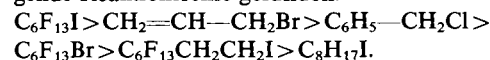
Mit sehr fein verteilten Metallpulvern, die lange an der Luft aufbewahrt worden waren, trat keine Reaktion ein. Erwartungsgemäß wurde in diesen Fällen durch ESCA eine dichte Oxid-Bedeckung der Metalloberfläche festgestellt.

Bei der Bildung von (2) ist eine Aktivierung des Metalls durch Chemisorption von  $SO_2$  in Form eines  $(M \rightarrow SO_2)$ -Adduktes anzunehmen. Hierfür spricht, daß 1. die Metalle in Abwesenheit von  $SO_2$  in DMF erst ab 100 °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<sup>[4]</sup>. Sie konnte jedoch an der Modellverbindung (3)<sup>[5]</sup> 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 °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  $CH_3I$ <sup>[6]</sup> 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)<sup>[7]</sup> 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 °C gehalten wird, färbt sich zunächst grün, dann gelbbraun. Nach 48 h Rühren wird filtriert und bei 0.1 Torr und maximal 30 °C soviel DMF wie möglich abgezogen. Das Destillat enthält ca. 5 g  $C_6F_{13}H$ . Der Rückstand wird einige Tage auf -20 °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]

## Ein selektiver Weg zu Ethylen und Propen aus Methanol<sup>[\*\*]</sup>

Von Friedrich A. Wunder und Ernst I. Leupold<sup>[\*]</sup>

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<sup>[1]</sup> wird in letzter Zeit zunehmend die katalytische Synthese von Ethylen und Propen aus Methanol<sup>[2]</sup>, das über Synthesegas im Prinzip aus allen kohlenstoffhaltigen Rohstoffen gut zugänglich ist<sup>[3]</sup>, diskutiert.

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



Selektivere Katalysatoren sind durch Dotierung von Zeolithen mit Lanthanoiden<sup>[6]</sup> zugänglich.

Mit Mangan-dotierten Aluminosilicaten<sup>[7]</sup> 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 °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	} 66.3 $C_2$ - bis $C_4$ -Olefine
Propen	26.5	
Butene	2.7	
Methan	12.6	} 21.8 $C_1$ - bis $C_4$ -Alkane
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<sup>[8]</sup> 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	} 80.3 $C_2$ - bis $C_4$ -Olefine
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.

[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-Haën-Katalog 1978, Artikel 12310.