

# <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Untersuchung einer [<sup>13</sup>C]methylierten Steinkohle

Von Matthias W. Haenel, Richard Mynott, Klaus Niemann, Udo-Burckhard Richter und Lothar Schanne<sup>[\*]</sup>

Eine Voraussetzung zur spektroskopischen Charakterisierung von Kohle durch hochauflösende NMR-Spektroskopie ist die Herstellung löslicher Kohle-Derivate bei weitgehender Erhaltung der ursprünglichen Struktur<sup>[1]</sup>. Eine milde chemische Reaktion, die diesen Anforderungen genügt, ist die reduktive Derivatisierung unter Verwendung der „blauen Lösung“ solvatisierter Elektronen, die Kalium bei tiefen Temperaturen in oligomeren Polyethylenglykoldimethylethern bildet<sup>[2]</sup>. Durch Übertragung dieser Elektronen auf Steinkohle und anschließende Hydrolyse<sup>[2a]</sup> bzw. Reaktion mit Elektrophilen wie Dimethylsulfat oder Methyljodid<sup>[2b]</sup> werden reduzierte bzw. reduktiv methylierte Kohle-Derivate mit zum Teil hohen Pyridin-Löslichkeiten erhalten.

Im Kohle-Skelett, in dem aromatische und hydroaromatische Strukturen durch aliphatische Ketten vernetzt sind<sup>[3]</sup>, werden hierbei neben der Methylierung acider Strukturen und Birch-Hückel-Reduktionen von Arenen auch benzyllische C—C-Bindungen in den Diarylethan- und Diarylme-

<sup>13</sup>C-NMR-Spektren von Vergleichsverbindungen und <sup>13</sup>C-NMR-Daten aus unserer Computerkartei herangezogen. 1. Das Signal um  $\delta = 60.6$  [nach Integral 0.12 (3%) der 4.4 Methylgruppen/100 C-Atome] ordnen wir enolischen Methylethern zu, die offenbar durch Birch-Hückel-Reduktion phenolischer Strukturen entstanden sind<sup>[5]</sup>. 2. Das Signal bei  $\delta = 55.4$  [0.28 (6%)] entspricht *sec*-Alkylmethylethern und vor allem aromatischen Methoxygruppen. 3. Der Schulter um  $\delta = 35$  sind *N*-Methylgruppen zuzuordnen ( $\delta \approx 29-40$ )<sup>[6]</sup>. Wegen des geringen Stickstoffgehaltes der verwendeten Kohle kann selbst bei Annahme, daß sämtlicher Stickstoff methyliert wurde, die Hauptabsorption zwischen  $\delta \approx 10$  und 30 im wesentlichen nur von C-Methylgruppen herrühren. 4. Direkt an aromatische Ringe gebundene Methylgruppen, deren Signale von  $\delta \approx 21.3$  (ohne *o*-Substituenten) bis  $\delta \approx 15$  (mit zwei *o*-Substituenten) zu finden sind, können aufgrund der niedrigen Intensität in diesem Bereich nicht die Hauptkomponente sein. 5. Der Schwerpunkt des Signals zwischen  $\delta \approx 22$  und 30 zeigt, daß sich die Mehrzahl der Methylgruppen an tertiären und quartären Kohlenstoffatomen befindet. Damit in Einklang sind Methylgruppen an tertiären und quartären *benzyllischen* Kohlenstoffatomen<sup>[7]</sup>, wie sie bei Methylierung C—H-acider Strukturen, reduktiver Methy-

Tabelle 1. Zusammensetzung und normierte Summenformeln von Ausgangskohle und methylierter Kohle (Flöz Robert der Schachtanlage Westerholt, 23.6% flüchtige Bestandteile, 4.1% Asche, 0.7% Wasser, zu 12% in Pyridin löslich).

	Zusammensetzung [Gew.-%]				S	Summenformel, normiert	Methyl/100 C [b]
	C	H	N	O [a]			
Ausgangskohle	84.6	4.6	1.3	4.2	1.4 [c]	C <sub>100</sub> H <sub>64.1</sub> N <sub>1.3</sub> O <sub>3.7</sub> S <sub>0.6</sub>	C <sub>100</sub> H <sub>64.1</sub>
Kohle [ <sup>13</sup> C]methyliert	86.1	5.8	2.9	3.1		C <sub>100</sub> H <sub>80.6</sub> N <sub>2.8</sub> O <sub>2.6</sub>	C <sub>100</sub> H <sub>64.1</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>7.3</sub> [d]
Kohle methyliert	85.8	5.5	1.0	4.0		C <sub>100</sub> H <sub>76.1</sub> N <sub>1.0</sub> O <sub>3.5</sub>	C <sub>100</sub> H <sub>64.1</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5.4</sub>

[a] Direkt bestimmt. [b] Aus H/C-Verhältnis unter der Annahme, daß Wasserstoff nur durch Methylierung aufgenommen wird. [c] Einschließlich Pyrit. [d] Massenspektrometrisch nach Verbrennen zu <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>/<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>: 4.4 CH<sub>3</sub> pro 100 C-Atome.

than-Strukturen gespalten, wie durch quantitative IR-Spektroskopie an Kohle-Derivaten<sup>[2]</sup> und Spaltungsreaktionen an Modellverbindungen<sup>[4]</sup> gezeigt werden konnte. Auf dem damit verbundenen Abbau der Kohle-Makromoleküle beruht offenbar die enorme Steigerung der Pyridin-Löslichkeit – bei der reduktiven Methylierung einer Steinkohle z. B. von 12 auf 75%<sup>[2b]</sup>.

Die reduktive Methylierung einer mittleren Fettkohle des Ruhrgebietes (siehe Tabelle 1) mit [<sup>13</sup>C]Methyljodid (90 Mol-% <sup>13</sup>C) ergab ein methyliertes Kohle-Derivat, dessen [<sup>13</sup>C]Markierung und hohe Pyridin-Löslichkeit (74.4%) eine NMR-spektroskopische Untersuchung ermöglichen. Wie das Isotopenverhältnis <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C zeigt, das massenspektrometrisch nach Verbrennen einer Probe zu Kohlendioxid bestimmt wurde, sind 4.4 Methylgruppen pro 100 Kohlenstoffatome der Kohle eingeführt worden. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum erscheinen neben den drei [D<sub>5</sub>]Pyridin-Signalen ( $\delta = 149.9$ , 135.5, 123.5) starke Signale im Bereich  $\delta = 10-65$ , die aufgrund der hohen Isotopenanreicherung im wesentlichen nur von den eingeführten [<sup>13</sup>C]Methylgruppen herrühren (Abb. 1a, gedehnt Abb. 2); dies folgt aus dem Vergleich mit dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum eines entsprechend hergestellten Kohle-Derivats von natürlicher Isotopenzusammensetzung (Abb. 1b).

Das Spektrum (Abb. 2) gibt einige Informationen über die Art der eingeführten Methylgruppen. Zur Analyse wurden

lierung mehrkerniger Arene nach Birch-Hückel sowie Methylierung nach Spaltung benzyllischer C—C-Bindungen gebildet werden<sup>[8]</sup>. Die chemische Derivatisierung mit isotonenmarkierten Gruppen als spektroskopische Sonde ist eine interessante Methode zur Untersuchung von komplizierten Substraten wie Kohle oder auch Polymeren.

## Arbeitsvorschrift

Zu 150 ml Dimethoxyethan (frisch destilliert von Natrium-tetraethylaluminat) und 30 ml Polyethylenglykoldime-

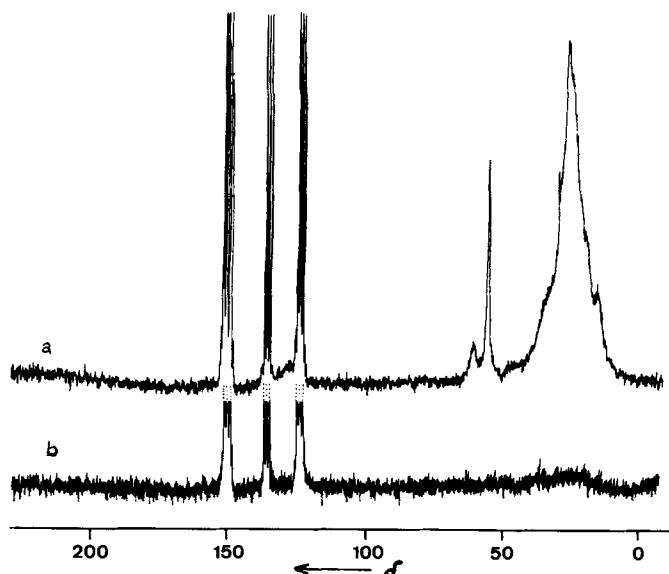


Abb. 1. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-FT-NMR-Spektren (25.2 MHz, [D<sub>5</sub>]Pyridin) von a) [<sup>13</sup>C]methylierter Kohle und b) methylierter Kohle.

[\*] Priv.-Doz. Dr. M. W. Haenel, Dr. R. Mynott, Dr. K. Niemann [\*\*], Ing. grad. U.-B. Richter und Dr. L. Schanne  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[\*\*] Ständige Adresse: Rheinische Braunkohlenwerke AG, D-5000 Köln.

thylether<sup>[9]</sup> wurden bei  $-30^{\circ}\text{C}$  unter Rühren 2.7 g (69 mmol) Kalium in kleinen Stücken gegeben (Argon-Atmosphäre). Nachdem sich die Lösung tiefblau gefärbt hatte,

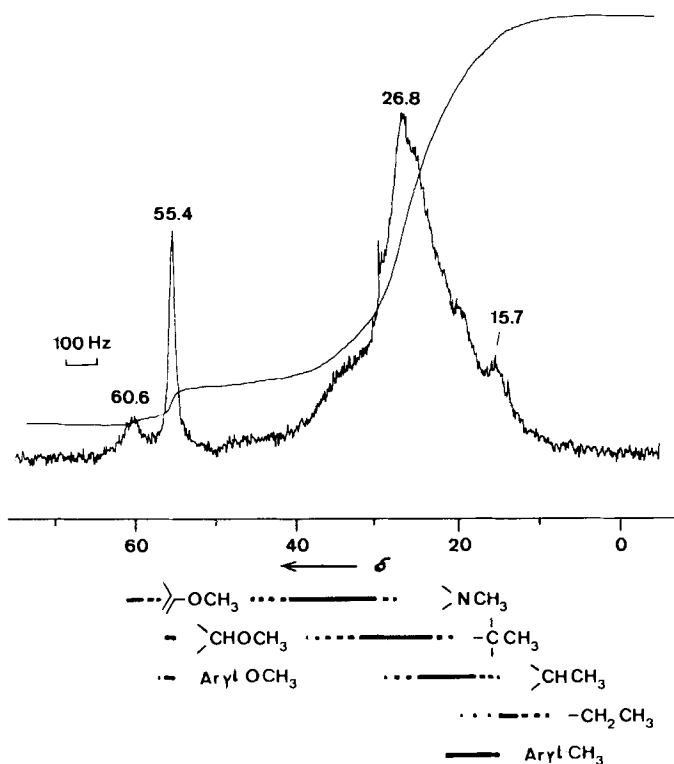


Abb. 2.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -FT-NMR-Spektrum (25.2 MHz,  $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$ ) von  $^{13}\text{C}$ -methylierter Kohle, Bereich  $\delta=0$  bis 60 gedehnt.

wurden 2.7 g feingemahlene Kohle<sup>[10]</sup> (siehe Tabelle 1) zugesetzt. Nach 16 h tropfte man 10 g (70 mmol) Methyljodid oder  $^{13}\text{C}$ -Methyljodid (90 Mol-%  $^{13}\text{C}$ , Merck Sharp & Dohme, Canada) langsam zu. Ansäuern mit 0.5 l 2 N Salzsäure, Filtration, Waschen mit Wasser, 24 h Methanol-Extraktion in einer Soxhlet-Apparatur und Trocknen bei  $10^{-3}$  Torr ergaben 2.6 g Kohle-Produkt, das zu 74.4% in Pyridin löslich war (bestimmt durch Extraktion im Soxhlet).

Eingegangen am 25. März 1980 [Z 528]

- [1] Zur Anwendung neuer Techniken der Festkörper-NMR-Spektroskopie bei Kohle vgl. z. B.: V. J. Bartuska, G. E. Maciel, J. Schaefer, E. O. Stejskal, Fuel 56, 354 (1977); H. L. Retcofsky, D. L. VanderHart, ibid. 75, 421 (1978); A. Pines, D. E. Wemmer, Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr. 23, 15 (1978); K. W. Zilm, R. J. Pugmire, D. M. Grant, R. E. Wood, W. H. Wiser, Fuel 58, 11 (1979).
- [2] a) K. Niemann, Dissertation, Universität Bochum 1977; H.-P. Hombach, K. Niemann, Compendium 1977/78, Suppl. Vol. Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem., 295; K. Niemann, H.-P. Hombach, Fuel 58, 853 (1979); b) K. Niemann, U.-B. Richter, ibid. 58, 838 (1979).
- [3] D. W. van Krevelen: Coal. Elsevier, Amsterdam 1961; H. H. Lowry: Chemistry of Coal Utilization, Suppl. Vol. Wiley, New York 1963; J. W. Larson, Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 71 (1978).
- [4] L. Schanne, M. W. Haenel, Tetrahedron Lett. 1979, 4245; vgl. auch C. Collins, H.-P. Hombach, B. Maxwell, M. C. Woody, B. M. Benjamin, J. Am. Chem. Soc. 102, 851 (1980).
- [5] J. Fried, N. A. Abraham, T. S. Santhanakrishnan, J. Am. Chem. Soc. 89, 1044 (1967).
- [6] Vgl. z. B. die  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung von *N*-Methyl in *N,N*-Dimethylanilin ( $\delta=39.9$ ), *N*-Methylpyrrol (35.2), -indol (32.4), -anilin (30.2), -carbazol (29.6); M. Begtrup, R. M. Claramunt, J. Elguero, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1978, 99.
- [7] a) Vgl. einige  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen ( $\delta$ ) von Methylgruppen an sekundären, tertiären und quartären benzyliischen C-Atomen: Ethylbenzol (15.7), 9-Methylfluoren (18.2) [7b], 2,3-Diphenylbutan (DL + meso: 21.0), 1,2-Diphenylpropan (21.2), 1,1-Diphenylethan (21.9), 1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (22.9) [7c], 9,9-Dimethylfluoren (27.1) [7b], 2,2-Diphe-

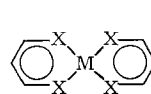
nylpropan (30.8), 1,1-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (31.9) [7d]; b) H. Fritz, T. Winkler, A. M. Braun, C. Decker, Helv. Chim. Acta 61, 661 (1978); c) R. Gretler, E. Askitoglu, H. Kühne, M. Hesse, ibid. 61, 1730 (1978); d) K. S. Seshadri, R. G. Ruberto, D. M. Jewell, H. P. Melone, Fuel 57, 111 (1978).

- [8] *S*-Methylgruppen erscheinen um  $\delta=14\pm 2$ . Das Fehlen eines Signals in diesem Bereich und der geringe Schwefelgehalt der Kohle (0.6 S/100 C) schließen einen nennenswerten Beitrag aus.
- [9] Technisches Polyethylenglykol 400, das überwiegend das Octamer enthält, wurde in den Dimethylether umgewandelt. Hierfür danken wir Dr. W. Eisenbach.
- [10] Die vorgebrochene Kohle wurde in Mischung mit Trockeneis zur Versprödung und als Schutzgas mit einer Prallstift- und einer Ringsiebmühle aufgemahlen (mittleres Korn 60  $\mu\text{m}$ ), bei  $10^{-3}$  Torr 3 d getrocknet und unter Argon aufbewahrt.

## Übergangsmetall-Komplexe von Malonaldehyd und Dithiomalonaldehyd

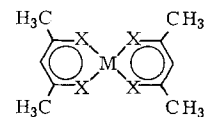
Von Ulrich T. Mueller-Westerhoff und Arnold Alscher<sup>[\*]</sup>

2,4-Pentandionate (3) und 2,4-Pentandithionate (4) sind seit langem bekannt<sup>[1]</sup>; Komplexe vom Typ (1) bzw. (2), die sich von Malonaldehyd bzw. Dithiomalonaldehyd ableiten, sind jedoch bisher nicht beschrieben worden<sup>[2]</sup>. Wir berichten hier über die Komplexe (1) und (2) der  $d^8$ -Metalle Ni, Pd und Pt.



(1), X = O, M(mal)<sub>2</sub>

(2), X = S, M(ptt)<sub>2</sub>

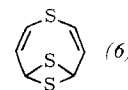
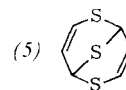


(3), X = O, M(acac)<sub>2</sub>

(4), X = S, M(SacSac)<sub>2</sub>

Von den drei Malonaldehyd-Komplexen, die wir herzustellen versuchten, ist Pd(mal)<sub>2</sub><sup>[3]</sup> bei weitem am einfachsten zu erhalten. Hydrolyse von 1,1,3,3-Tetraethoxypropan (Malonaldehyddiacetal) in wässrigem HCl, Neutralisation und Reaktion mit einer etherischen PdCl<sub>2</sub>-Suspension ergibt den Komplex in über 50% Ausbeute. Pd(mal)<sub>2</sub> wurde durch Elementaranalyse, Massenspektrum ( $m/e=248$ ,  $M_r=248.5$ ), UV- und NMR-Spektrum (siehe Tabelle 1) charakterisiert. Ni(mal)<sub>2</sub> und Pt(mal)<sub>2</sub> konnten auf analogem Weg nicht erhalten werden.

Die Ni-, Pd- und Pt-Komplexe des Dithiomalonaldehyds sind stabile, aber doch reaktive, tiefgefärbte Verbindungen. Sie werden etwa analog<sup>[1b,4]</sup> den SacSac-Komplexen (4) synthetisiert. Reaktion von Tetraethoxypropan in wasserfreiem Ethanol mit trockenem HCl und H<sub>2</sub>S in Gegenwart der entsprechenden Metallchloride ergibt die M(ptt)<sub>2</sub>-Komplexe (2) in unterschiedlicher Ausbeute (zwischen 50% für M=Ni und über 80% für M=Pt, nach säulenchromatographischer Reinigung an SiO<sub>2</sub> und Umkristallisation). Bei allen drei Reaktionen bildet sich das Nebenprodukt C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>S<sub>3</sub><sup>[3,5]</sup>, dem wir aufgrund seines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums die Struktur (5) zuordnen; unsere Daten sind aber auch mit der Struktur (6) in Einklang.



Einige physikalische Eigenschaften der Komplexe vom Typ (1) und (2) sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die starke Wechselwirkung zwischen dem Metall und dem gesamten

[\*] Dr. U. T. Mueller-Westerhoff, Dr. A. Alscher  
IBM Research Laboratory  
5600 Cottle Road, San José, California 95193 (USA)