

¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchung einer [¹³C]methylierten Steinkohle

Von Matthias W. Haenel, Richard Mynott, Klaus Niemann, Udo-Burckhard Richter und Lothar Schanne^{*}

Eine Voraussetzung zur spektroskopischen Charakterisierung von Kohle durch hochauflösende NMR-Spektroskopie ist die Herstellung löslicher Kohle-Derivate bei weitgehender Erhaltung der ursprünglichen Struktur^[1]. 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^[2]. Durch Übertragung dieser Elektronen auf Steinkohle und anschließende Hydrolyse^[2a] bzw. Reaktion mit Elektrophilen wie Dimethylsulfat oder Methyliodid^[2b] 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^[3], werden hierbei neben der Methylierung acider Strukturen und Birch-Hückel-Reduktionen von Arenen auch benzyliche C—C-Bindungen in den Diarylethan- und Diarylmethan-

Strukturen gespalten, wie durch quantitative IR-Spektroskopie an Kohle-Derivaten^[2] und Spaltungsreaktionen an Modellverbindungen^[4] 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%^[2b].

¹³C-NMR-Spektren von Vergleichsverbindungen und ¹³C-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 Methyläthern zu, die offenbar durch Birch-Hückel-Reduktion phenolischer Strukturen entstanden sind^[5]. 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)^[6]. 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 benzylichen Kohlenstoffatomen^[7], wie sie bei Methylierung C—H-acider Strukturen, reduktiver Methylierung mehrkerniger Arene nach Birch-Hückel sowie Methylierung nach Spaltung benzylicher C—C-Bindungen gebildet werden^[8]. Die chemische Derivatisierung mit isotopenmarkierten 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 Polyethylenglykoldimethylether wird 100 mg Kohle-Derivat zugesetzt. Nach 12 h bei 20 °C wird abfiltriert, das Filtrat abdestilliert und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

[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 ¹³CO₂/¹²CO₂: 4.4 CH₃ pro 100 C-Atome.

than-Strukturen gespalten, wie durch quantitative IR-Spektroskopie an Kohle-Derivaten^[2] und Spaltungsreaktionen an Modellverbindungen^[4] 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%^[2b].

Die reduktive Methylierung einer mittleren Fettkohle des Ruhrgebietes (siehe Tabelle 1) mit [¹³C]Methyliodid (90 Mol-% ¹³C) ergab ein methyliertes Kohle-Derivat, dessen [¹³C]Markierung und hohe Pyridin-Löslichkeit (74.4%) eine NMR-spektroskopische Untersuchung ermöglichen. Wie das Isotopenverhältnis ¹³C/¹²C zeigt, das massenspektrometrisch nach Verbrennen einer Probe zu Kohlendioxid bestimmt wurde, sind 4.4 Methylgruppen pro 100 Kohlenstoffatome der Kohle eingeführt worden. Im ¹³C-NMR-Spektrum erscheinen neben den drei [D₅]Pyridin-Signalen ($\delta = 149.9$, 135.5, 123.5) starke Signale im Bereich $\delta = 10$ –65, die aufgrund der hohen Isotopenreicherung im wesentlichen nur von den eingeführten [¹³C]Methylgruppen herrühren (Abb. 1a, gedehnt Abb. 2); dies folgt aus dem Vergleich mit dem ¹³C-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

[*] 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.

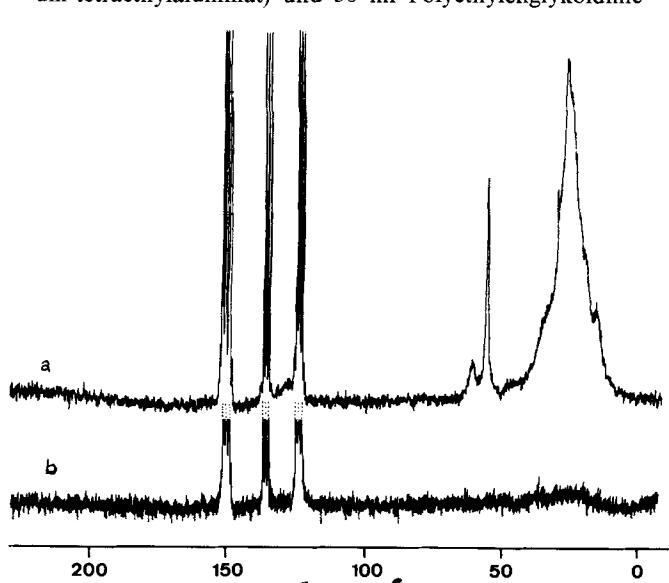


Abb. 1. ¹³C{¹H}-FT-NMR-Spektren (25.2 MHz, [D₅]Pyridin) von a) [¹³C]methylierter Kohle und b) methylierter Kohle.

thylether^[9] wurden bei -30°C unter Röhren 2.7 g (69 mmol) Kalium in kleinen Stücken gegeben (Argon-Atmosphäre). Nachdem sich die Lösung tiefblau gefärbt hatte,

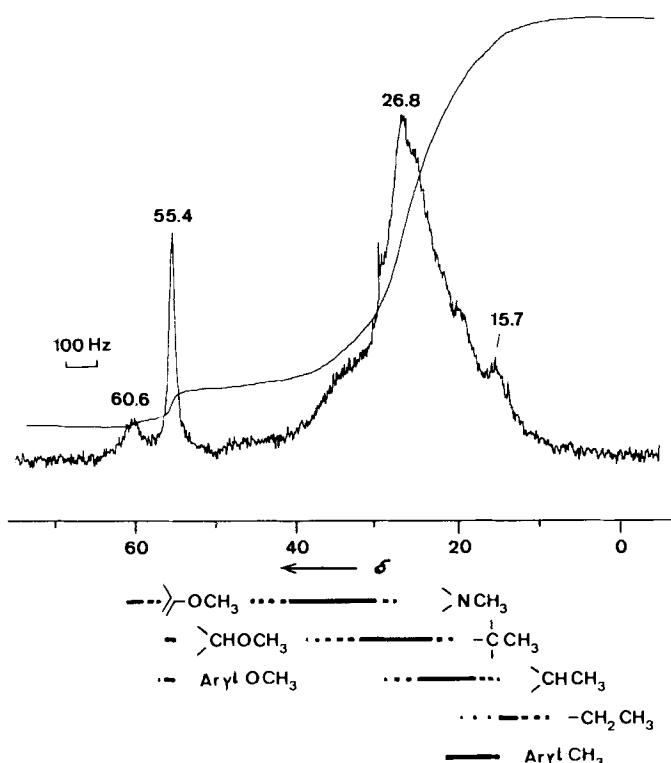


Abb. 2. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -FT-NMR-Spektrum (25.2 MHz, $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$) von ^{13}C -methylierter Kohle, Bereich $\delta=0$ bis 60 gedehnt.

wurden 2.7 g feingemahlene Kohle^[10] (siehe Tabelle 1) zugesetzt. Nach 16 h tropfte man 10 g (70 mmol) Methyljodid oder $^{[13]\text{C}}$ Methyljodid (90 Mol-% ^{13}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. Rehofsky, 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}C -chemische Verschiebung von N -Methyl in N,N -Dimethyl-anilin ($\delta=39.9$), 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}C -chemische Verschiebungen (δ) von Methylgruppen an sekundären, tertiären und quartären benzylischen 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.

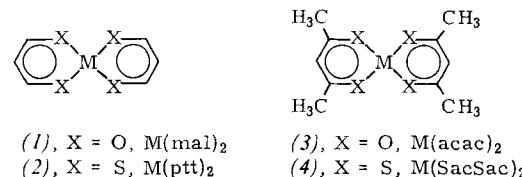
[9] Technisches Polyethylen glykol 400, das überwiegend das Octamer enthält, wurde in den Dimethylether umgewandelt. Hierfür danken wir Dr. W. Eisebach.

[10] Die vorgebrochene Kohle wurde in Mischung mit Trocken Eis zur Versprödung und als Schutzgas mit einer Prallstift- und einer Ringsiebmühle aufgemahlen (mittleres Korn 60 μm), bei 10^{-3} Torr 3 d getrocknet und unter Argon aufbewahrt.

Übergangsmetall-Komplexe von Malonaldehyd und Dithiomalonaldehyd

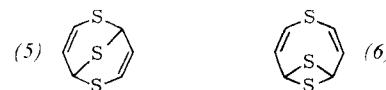
Von Ulrich T. Mueller-Westerhoff und Arnold Alscher^[1]

2,4-Pentandionate (3) und 2,4-Pentandithionate (4) sind seit langem bekannt^[11]; Komplexe vom Typ (1) bzw. (2), die sich von Malonaldehyd bzw. Dithiomalonaldehyd ableiten, sind jedoch bisher nicht beschrieben worden^[2]. Wir berichten hier über die Komplexe (1) und (2) der d^8 -Metalle Ni, Pd und Pt.



Von den drei Malonaldehyd-Komplexen, die wir herstellten versuchten, ist $\text{Pd}(\text{mal})_2$ ^[3] bei weitem am einfachsten zu erhalten. Hydrolyse von 1,1,3,3-Tetraethoxypropan (Malonaldehyddiacetal) in wäßrigem HCl, Neutralisation und Reaktion mit einer etherischen PdCl_2 -Suspension ergibt den Komplex in über 50% Ausbeute. $\text{Pd}(\text{mal})_2$ wurde durch Elementaranalyse, Massenspektrum ($m/e=248$, $M_r=248.5$), UV- und NMR-Spektrum (siehe Tabelle 1) charakterisiert. $\text{Ni}(\text{mal})_2$ und $\text{Pt}(\text{mal})_2$ konnten auf analogem Weg nicht erhalten werden.

Die Ni-, Pd- und Pt-Komplexe des Dithiomalonaldehyds sind stabile, aber doch reaktive, tieffarbige Verbindungen. Sie werden etwa analog^[1b, 4] den SacSac-Komplexen (4) synthetisiert. Reaktion von Tetraethoxypropan in wasserfreiem Ethanol mit trockenem HCl und H_2S in Gegenwart der entsprechenden Metalchloride ergibt die $\text{M}(\text{ptt})_2$ -Komplexe (2) in unterschiedlicher Ausbeute (zwischen 50% für $\text{M}=\text{Ni}$ und über 80% für $\text{M}=\text{Pt}$, nach säulenchromatographischer Reinigung an SiO_2 und Umkristallisation). Bei allen drei Reaktionen bildet sich das Nebenprodukt $\text{C}_6\text{H}_6\text{S}_3$ ^[3, 5], dem wir aufgrund seines ^1H -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)