

Darüber hinaus muß der Kupfer(II)-Komplex 1 an der Grenzfläche zwischen mobiler Phase und „organischer“ Umkehrphase lokalisiert sein; zumindest muß er teilweise in die organische Phase eingebettet sein und somit eine spezifische diastereofaciale Selektivität aufweisen.

In diesem Zusammenhang ist es schwierig anzunehmen, daß die Enantiomerentrennung durch Austausch des vierzähligen Liganden im Komplex 1, der an der organischen Phase adsorbiert ist, gegen die Enantiomere stattfindet. Es ist leichter vorstellbar, daß die zu trennende Dansyl-Aminosäure zunächst über ihre Carboxylatgruppe in Wechselwirkung mit der apicalen Position des Kupferkomplexes tritt, die für eine Koordination zugänglich ist. Danach bilden sich H-Brücken mit der terminalen NH₂-Gruppe des Liganden, oder diese Gruppe wird von ihrer äquatorialen Position verdrängt. Wir haben noch nicht genug Argumente für den einen oder den anderen Mechanismus, doch nehmen wir an, daß das vorliegende Modell für weitere Entwicklungen auf diesem Gebiet nützlich sein wird.

Eingegangen am 6. August 1984,
in veränderter Fassung am 22. Januar 1985 [Z 951]

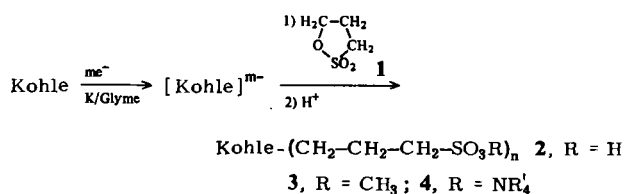
- [1] V. A. Davankov, Yu. A. Zolotarev, *J. Chromatogr.* 155 (1978) 285, 295, 303.
[2] E. Gil Av, A. Tishbee, P. E. Hare, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5115; S. Lam, F. Chow, A. Karmen, *J. Chromatogr.* 199 (1980) 295; S. Weinstein, *Angew. Chem.* 94 (1982) 221; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 218; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 425.
[3] K. Sun Bai, A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 4412; M. Briellmann, A. D. Zuberbühler, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 46.

Reduktive Alkylierung von Steinkohle: Kohle-Propansulfonsäuren mit bemerkenswerten Löslichkeiten

Von Matthias W. Haenel*, Udo-Burckhard Richter und
Heribert Hiller

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Für chemische Untersuchungen von Steinkohle werden lösliche Derivate benötigt, deren ursprüngliche Kohle-Struktur noch weitgehend erhalten ist. Teilweise beachtliche Löslichkeiten in Pyridin zeigen Kohle-Derivate, die durch Reduktion von Steinkohle mit der „blauen Lösung“, die Kalium in oligomeren Polyethylenglykoldimethylethern bildet, und Umsetzen der gebildeten „Kohle-Anionen“ mit Dimethylsulfat oder Alkylhalogeniden hergestellt wurden^[1]. Interessante Löslichkeitseigenschaften versprechen Produkte der reduktiven Alkylierung von Steinkohle mit dem γ -Sulton der 3-Hydroxypropansulfonsäure 1. Nucleophile, auch Organometall-Carbanionide, öffnen den Sulton-Ring unter Bildung von 3-substituierten Propansulfonsäuren^[2]. Dementsprechend wurden aus einer mittleren Fettkohle des Ruhrgebietes (Tabelle 1) durch Reduktion der feingemahlene Kohle mit Kalium im Gemisch (6:1) von Dimethoxyethan und „Octaglyme“^[1] bei



[*] Priv.-Doz. Dr. M. W. Haenel, Ing. grad. U.-B. Richter, H. Hiller
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

–25°C und anschließende Zugabe von 1 Kohle-Propansulfonsäuren 2 erhalten.

Laut Elementaranalysen und acidimetrischer Bestimmung der Säure-Gruppen (Tabelle 1) ändert sich die mittlere Zusammensetzung – unter Vernachlässigung der Heteroatome – von C₁₀₀H₆₃ in der Ausgangskohle nach C₁₀₀H₇₆(CH₂–CH₂–CH₂–SO₃H)_n in 2. Zusätzlich zur Alkylierung mit 1 wurde daher die Kohle hydriert, wobei ca. 13 H-Atome pro 100 C-Atome durch Birch-Hückel-Reduktion polycyclischer Arene und/oder reduktive Spaltung von Ether- und benzylicischen C–C-Bindungen^[3] aufgenommen wurden. In der analog durchgeführten reduktiven Methylierung mit [¹³C]Methyliodid wurden laut ¹³C-NMR-Spektren überwiegend aliphatische (benzyliche) C-Atome der „Kohle-Anionen“ alkyliert^[1b]. Die Mehrzahl der Propansulfonsäure-Gruppen in 2 sollte daher in gleicher Weise an C-Atome des Kohle-Skeletts gebunden sein.

2 und seine Natrium-Salze sind zu 89% in Wasser löslich, so daß bei Berücksichtigung der mineralischen Bestandteile (4.1% Asche, Tabelle 1) nur etwa 7% der Kohle ungelöst bleiben. Verantwortlich für diese überraschende Wasserlöslichkeit ist offenbar die Solvatation dissoziierter Ionen, denn durch konzentrierte Salzsäure werden die Säuren 2 ausgefällt und ihre Methylester 3 (Tabelle 1, hergestellt aus 2 und Orthoameisensäuretrimethylester^[4]) sind wasserunlöslich. Quartäre organische Ammoniumsalze wie Hyamine 10-X^[5] fällen 4 (Tabelle 1) aus der schwarzen wäßrigen Lösung der Natriumsalze von 2 so vollständig aus, daß die Lösung über dem schwarzen Niederschlag wasserklar ist. Die Ammoniumsalze 4 sind in polaren organischen Lösungsmitteln wie Pyridin, Methanol und Ethanol löslich, wobei offenbar undissoziierte Ionenpaare vorliegen^[6]. Da sich Salze von 2 je nach Kation sowohl in Wasser als auch in organischen Lösungsmitteln lösen, sind sie attraktive Steinkohle-Derivate für weitere chemische und spektroskopische Untersuchungen.

Tabelle 1. Zusammensetzung, angegeben als normalisierte Atomverhältnisse, und Löslichkeiten von Ausgangskohle und Kohle-Derivaten 2, 3 und 4 (Flöz Robert der Schachtanlage Westerholt, 23.6% flüchtige Bestandteile, 4.1% Asche, 0.7% Wasser, 89.4% C, 4.7% H, 1.8% N, 3.8% O, 1.9% S). a, b: repräsentative Beispiele.

	C	H	N	O	S	H ⁺ /100C	n/100C	Löslich-
				[a]		[b, c]	[c]	keit [e]
Ausgangs-	100	63	1.7	3.2	0.8	—	—	12% (P)
kohle								
2a	100	102.5	0.8	23.3	5.4	5.3	≈ 5	89% (W)
2b	100	98.1	1.3	19.5	5.0	5.6	≈ 5	
3a	100	110.0	0.4	21.5	5.2		≈ 5	< 5% (P)
4a [d]	100	130.5	2.8	13.0	2.4		≈ 5	> 90% (PME)
4b	100	128.8	2.6	13.3	2.3		≈ 5	

[a] Direkt bestimmt. [b] Acidimetrisch bestimmt. [c] Bezogen auf 100C der Ausgangskohle. [d] R₄N⁺ = Kation von Hyamine 10-X. [e] In Pyridin (P), Wasser (W), Methanol (M), Ethanol (E).

Die Löslichkeit der Ammoniumsalze 4 in Pyridin wurde genutzt, um Informationen über Molmassen mit Hilfe von präparativer Gel-Permeations-Chromatographie (Säule: Durchmesser 5.3, Länge 125 cm, Volumen 2750 cm³, Sephadex LH 60, Pyridin, 60°C) und anschließender Molekulargewichtsbestimmung der einzelnen GPC-Fractionen mit Dampfdruck-Osmometrie (Pyridin, 60°C) zu gewinnen^[7]. Die befriedigende lineare Korrelation zwischen den Logarithmen der gemessenen Molmassen M_{ni} und den Elutionsvolumina EV_i (Abb. 1) deutet an, daß die Trennung im wesentlichen über Ausschlußchromatographie nach Molekülgrößen stattfand und Störungen durch po-

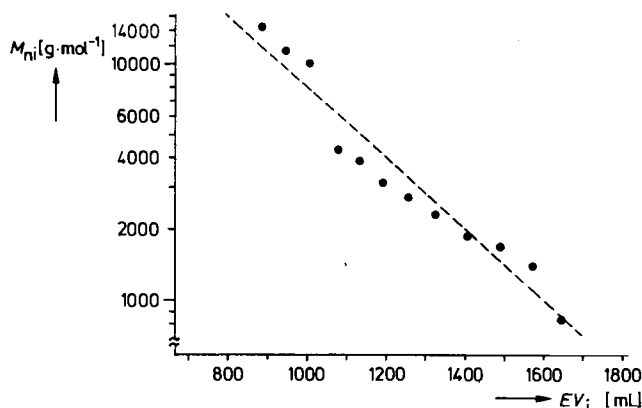


Abb. 1. Gemessene Molekulargewichte M_{ni} der GPC-Fractionen von 4 als Funktion des Elutionsvolumens EV_i (Sephadex LH 60, Pyridin, 60°C).

lare Adsorption weitgehend vermieden wurden^[7]. Aus der so ermittelten Molekulargewichtsverteilung zwischen 800 und 15000 g mol⁻¹, als Treppenkurve gegen die Fraktionsmengen m_i (Abb. 2) dargestellt, errechnet man das Zahlenmittel des Molekulargewichts $\bar{M}_n = 2670$ g mol⁻¹, das mit dem unmittelbar am Gesamtprodukt 4 gemessenen Wert ($\bar{M}_n = 3005$ g mol⁻¹) innerhalb der Fehler übereinstimmt.

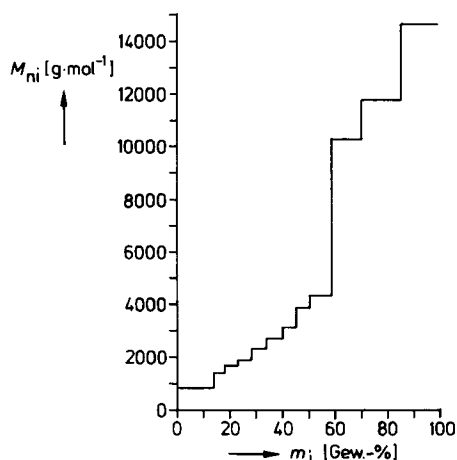


Abb. 2. Molekulargewichtsverteilung von 4 (M_{ni} gegen Fraktionsmengen m_i).

Werden in 4 die Massenanteile der Propansulfonsäure-Gruppen und der quartären Ammonium-Ionen berücksichtigt, erhält man Molekulargewichte zwischen 400 und 7000 g mol⁻¹ für die hier untersuchte, mit Kalium reduzierte Steinkohle^[8]. Es ist allerdings nicht möglich, hieraus auf Molekülgrößen in der ursprünglichen Kohle zu schließen, da der Abbau durch Ether- und C-C-Bindungsspaltung^[3] bei der Kalium-Reduktion nicht zu quantifizieren ist. Wir versuchen daher, Alkansulfonsäure-Gruppen durch nicht-reduktive Reaktionen am Kohle-Skelett zu fixieren.

Arbeitsvorschrift

10 g feingemahlene Steinkohle (mittlere Korngröße 60 µm) wurden bei -25°C 24 h in einer „blauen Lösung“ gerührt, die zuvor durch Zufügen von 10 g (256 mmol) Kalium in kleinen Stücken zu 300 mL Dimethoxyethan und 50 mL Polyethylenglykoldimethylether („Octaglyme“) [1] hergestellt wurde. Nachdem man unverbrauchtes Kalium (ca. 3.4 g) entfernt hatte, tropfte man 31.2 g (256 mmol) 1 in 20 mL Dimethoxyethan innerhalb 10 min zu und rührte die Mischung 24 h bei -25°C. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand 3 d mit Ether in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert und getrocknet. Alle wasserlöslichen Reagentien entfernte man anschließend

durch einen sechsmaligen Waschprozeß, indem das Material in je 200 mL 50 Vol.-proz. Salzsäure suspendiert und durch Zentrifugation isoliert wurde. Der Rückstand ergab nach nochmaligem Waschen auf einer Glasfritte mit Aceton und Trocknen (3 d bei 10⁻³ Torr und 25°C) 13.1 g dunkles 2 [9].

Eingegangen am 19. November 1984 [Z 1081]

- [1] a) K. Niemann, U.-B. Richter, *Fuel* 61 (1981) 423; K. Niemann, U.-B. Richter, W. Haenel, *Erdöl Kohle Erdgas Petrochem.* 34 (1981) 307; b) M. W. Haenel, R. Mynott, K. Niemann, U.-B. Richter, L. Schanne, *Angew. Chem.* 92 (1980) 653; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 636, zit. Lit.
- [2] J. H. Helberger, R. W. Heyden, H. Winter, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 586 (1954) 147; W. E. Truce, F. D. Hoerger, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 2496; R. F. Fischer, *Ind. Eng. Chem.* 56 (1964) 41.
- [3] L. Schanne, M. W. Haenel, *Tetrahedron Lett.* 1979, 4245; E. Grovenstein, Jr., A. M. Bhatti, D. E. Quest, D. Sengupta, D. van Derveer, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6290, zit. Lit.
- [4] Analog zu: H. Cohen, J. D. Mier, *Chem. Ind. (London)* 1965, 349.
- [5] Hyamine 10-X (Diisobutylcresoxyethoxyethyl-dimethylbenzyl-ammoniumchlorid-Monohydrat, Röhm & Haas) fällt Lignin-Sulfonsäuren aus wäßriger Lösung als quartäre Ammoniumsalze, die in Methanol löslich sind: G. R. Quimby, O. Goldschmidt, *Tappi* 49 (1966) 562; *Chem. Abstr.* 66 (1967) 47475 m.
- [6] In Pyridin entspricht die dampfdruckosmetrisch bestimmte Molmasse des Ammoniumsalzes zwischen Hyamine 10-X und *p*-Toluolsulfonsäure dem undissoziierten Ionenpaar.
- [7] L. Schanne, M. W. Haenel, *Fuel* 60 (1981) 556.
- [8] Für lösliche Kohle-Produkte werden teils ähnliche, teils aber auch wesentlich größere Molekulargewichte diskutiert. Vgl. hierzu H. P. Hombach, W. Hodek, G. Kölling, *Erdöl Kohle Erdgas Petrochem.* 32 (1979) 134; K. Ouchi, Y. Hirano, M. Makabe, H. Itoh, *Fuel* 59 (1980) 751; R. M. Davidson in M. L. Gorbaty, J. W. Larsen, I. Wender: *Coal Science, Bd. 1*, Academic Press, New York 1982, S. 84; C. J. Collins, R. Triolo, M. H. Lietzke, *Fuel* 63 (1984) 1202, zit. Lit.
- [9] Wir danken der Raschig GmbH, Ludwigshafen, für 1,3-Propansulton.

I(py)₂BF₄, ein neues Reagens: allgemeine Methode für die 1,2-Iodfunktionalisierung von Olefinen**

Von José Barluenga*, José M. González, Pedro J. Campos und Gregorio Asensio

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Funktionalisierung von Olefinen hat in der organischen Synthese große Bedeutung. Üblicherweise werden Iod und ein Silbersalz als Promotor für die anschließende Addition eines Nucleophils verwendet. Für diese Reaktion sind allerdings nur Komponenten geeignet, die stabile I-Nu-Verbindungen ergeben, oder starke Nucleophile^[1]. Diner und Lown^[2] hatten Bis(pyridin)iod(1)-nitrat als Reagens vorgeschlagen. Sein Anwendungsbereich ist jedoch eng begrenzt, da Pyridin und das Nitrat-Ion im Reaktionsmedium als Nucleophile wirken können.

Bei der Untersuchung des Quecksilber(II)-oxid/Tetrafluoroborsäure-Systems als Promotor für die Iodierung von Arenen^[3] fanden wir nun, daß aus diesem System auf einem Silicagelträger mit Pyridin in Gegenwart von Iod ein stabiler weißer Feststoff 1 entsteht^[4].



Verbindung 1 reagiert mit Olefinen 2 in Gegenwart von Nucleophilen 3 und gegebenenfalls Tetrafluoroborsäure

[*] Prof. Dr. J. Barluenga, J. M. González, Dr. P. J. Campos
Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química,
Universidad de Oviedo, SP-33071-Oviedo (Spanien)

Prof. Dr. G. Asensio
Departamento de Química Orgánica, Facultad de Farmacia,
Universidad de Valencia, SP-46101-Valencia (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde teilweise von der Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica (CAICYT) unterstützt.