

Abb. 1. Gemessene Molekulargewichte M_n der GPC-Fraktionen 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.

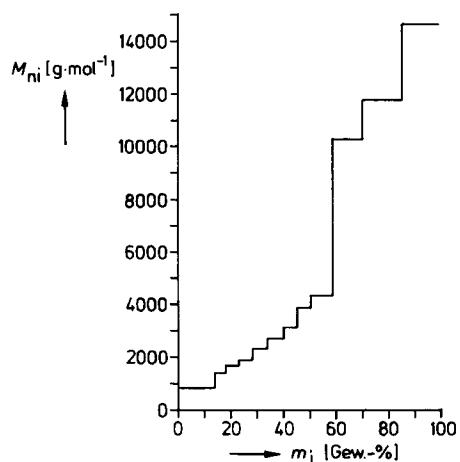


Abb. 2. Molekulargewichtsverteilung von 4 (M_n gegen Fraktionsmengen m_i).

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 Reagenzien 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; b) K. Niemann, U.-B. Richter, W. Haenel, *Erdöl Kohle Erdgas Petrochem.* 34 (1981) 307; c) M. W. Haenel, R. Myatt, 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. Groenstein, Jr., A. M. Bhatti, D. E. Quest, S. 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. Goldschmid, *Tappi* 49 (1966) 562; *Chem. Abstr.* 66 (1967) 47475 m.
- [6] In Pyridin entspricht die dampfdruckosmotrisch 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. I*, 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(I)-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].



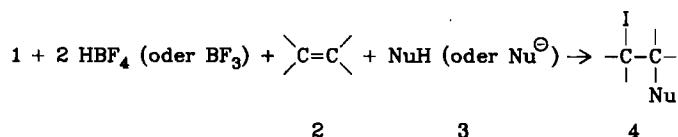
Verbindung 1 reagiert mit Olefinen 2 in Gegenwart von Nucleophilen 3 und gegebenenfalls Tetrafluoroborsäure

[*] 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)

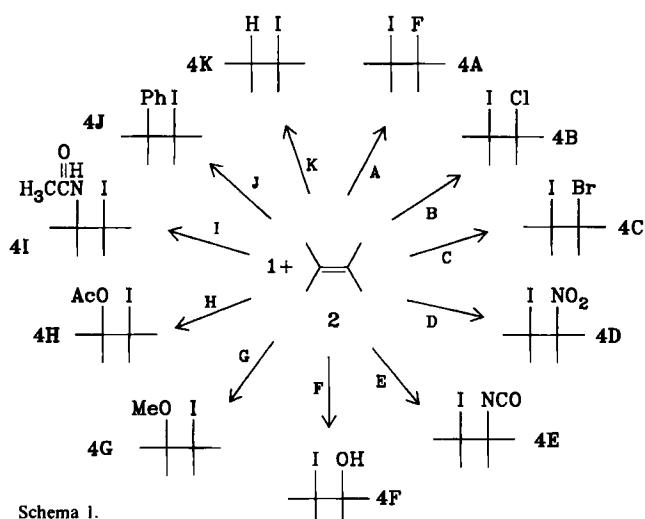
Prof. Dr. G. Asensio
Departamento de Química Orgánica, Facultad de Farmacia,
Universidad de Valencia, SP-46010-Valencia (Spanien)

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

oder Trifluorboran (in stöchiometrischen Anteilen zur Bindung des Pyridins) zu den 1,2-iodfunktionalisierten Verbindungen **4**. Der schwach nucleophile Charakter des Anions BF_4^- ermöglicht die Addition einer breiten Vielfalt geladener und nicht geladener Nucleophile **3** an die Olefine **2**. Nur in Abwesenheit von **3** kommt es zur 1,2-Iodfluorierung.



Die Vielseitigkeit von Bis(pyridin)iod(I)-tetrafluoroborat **1** zur Iodfunktionalisierung von Olefinen geht aus Schema 1 hervor. Als Olefine wurden Ethylen **2a**, Cyclohexen **2b**^[5]



Schema 1.

Tabelle 1. 1,2-Iodfunktionalisierung von Olefinen **2** mit $\text{I}(\text{py})_2\text{BF}_4$ **1** und Nucleophilen **3**. Olefine: Ethylen **2a**, Cyclohexen **2b**, Styrol **2c**.

Olefin 2	Nucleophil 3	<i>T</i> [°C]	<i>t</i> [h]	Solvans für 2	Säure (in Et_2O)	Produkt	Ausb. [%] [a]
2b	3A F^\ominus [b]	-30	3	CH_2Cl_2	HBF_4	4Ab	67
2b	3B Cl^\ominus [c]	20	0.5	Dioxan/ H_2O (10 : 1)	—	4Bb	70
2b	3C Br^\ominus [c]	20	0.5	Dioxan/ H_2O (10 : 1)	—	4Cb	64
2b	3D NO_2^\ominus [c]	20	0.5	Dioxan/ H_2O (10 : 1)	—	4Db	42
2b	3E OCN^\ominus [c]	20	3	Dioxan/ H_2O (10 : 1)	—	4Eb	51
2b	3F H_2O	20	0.5	Dioxan/ H_2O (10 : 1)	—	4Fb	76
2c	3F H_2O	20	0.5	Tetrahydrofuran/ H_2O	HBF_4	4Fc	48
2c	3G CH_3OH	0	0.5	CH_3OH	HBF_4	4Gc	80
2a	3H CH_3COOH	0	2	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$	HBF_4	4Ha	58
2b	3I CH_3CN	-30	2	CH_3CN	HBF_4	4Ib	49
2b	3J Benzol	20	2	Benzol	HBF_4	4Jb	41
2b	3K Et_3SiH	20	1	CH_2Cl_2 [d]	HBF_4	4Kb	50

[a] Bezogen auf **1**, nicht optimiert. [b] Aus BF_3 . [c] Als Na- oder Li-Salz im Molverhältnis 1 : 3 = 1 : 5. [d] **1** in CH_2Cl_2 wird mit HBF_4 in Et_2O und anschließend mit **2b** und Et_3SiH versetzt.

und Styrol **2c**^[6] verwendet; Tabelle 1 zeigt Beispiele. Die Produkte **4** wurden durch Elementaranalyse, ^1H - und ^{13}C -NMR- sowie IR-Spektren charakterisiert.

Zu den Vorteilen der Methode zählt, daß eine Fülle iodfunktionalisierter Verbindungen mit einem einzigen Reagens **1** erhältlich ist, das leicht aus handelsüblichen Chemikalien hergestellt werden kann. Auf diesem Weg ist z. B. die formale Addition von HI, PhI und FI an Olefine möglich. Ausbeuten und Reaktionsbedingungen sind nicht optimiert.

Eingegangen am 12. November 1984,
in veränderter Fassung am 30. Januar 1985 [Z 1066]

- [1] Ausgewählte Beispiele: H. O. House: *Modern Synthetic Reactions*, W. A. Benjamin, Menlo Park, CA, 1972; A. Hassner, M. E. Lorber, C. Heathcock, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 540; E. J. Corey, N. M. Weinshenker, T. K. Schaaf, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 5675; G. L'abbé, A. Hassner, *Angew. Chem.* 83 (1971) 103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 98; K. Dehncke, *ibid.* 91 (1979) 527 bzw. 18 (1979) 507.
- [2] U. E. Diner, J. W. Lown, *Chem. Commun.* 1970, 333; *Can. J. Chem.* 49 (1971) 403.
- [3] J. Barluenga, P. J. Campos, J. M. González, G. Asensio, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1984, 2623.
- [4] $\text{Fp} = 149-151^\circ\text{C}$ (Zers.) (aus Dichlormethan). IR (Nujol): $\nu = 690, 760, 1610 \text{ cm}^{-1}$ (Pyridin); 1040 cm^{-1} (BF_4^-). $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3-\text{CH}_2\text{Cl}_2$, 80 MHz): $\delta = 7.63$ (m, 2 H), 8.33 (br. t, 1 H), 8.87 (br. d, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CH_2Cl_2 , 20 MHz): $\delta = 127.76, 141.97, 149.27$.
- [5] Es entsteht nur ein Stereoisomer, dem wir vorläufig die *trans*-Konfiguration zuordnen.
- [6] Es entsteht nur das Regiosommer $\text{PhCHNu}-\text{CH}_2\text{l}$.

Aktivierungsenergie der Racemisierung optisch aktiver Tricarbonyl(tropon)eisen-Komplexe**

Von Akio Tajiri*, Noboru Morita, Toyonobu Asao und Masahiro Hatano

Die Möglichkeit der Existenz zweier Enantiomere von Tricarbonyl(tropon)eisen **1**^[1], die schon von Weiss und Hübel gesehen worden war^[2], hatte Goldschmidt et al.^[3] angeregt, ein Enantiomer durch selektive Zerstörung des anderen mit circular polarisiertem Licht anzureichern. Aufgrund des Interesses an thermischen Umlagerungen von Polyen-Übergangsmetallkomplexen wurde von Eisenstadt et al.^[5] sowie von Hunt et al.^[1c] die Aktivierungsenergie der 1,3-Eisen-Verschiebung^[4], die bei **1** zur Racemisierung führen würde, durch $^1\text{H-NMR}$ -Messungen bestimmt.

Wir berichten hier über die Racematspaltung von **1** und 2,3-Benzotropon(tricarbonyl)eisen **2**^[6] durch Hochlei-

stungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) sowie über die Bestimmung der kinetischen Parameter der Racemisierung

[*] Dr. A. Tajiri, Prof. M. Hatano
Chemical Research Institute of Non-aqueous Solutions,
Tohoku University
Sendai 980 (Japan)
Dr. N. Morita, Prof. T. Asao
Department of Chemistry, College of General Education,
Tohoku University
Sendai 980 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur sowie von der Nissan Science Foundation (M. H.) unterstützt.