

Experimentelles

Eine Lösung von tmeda (0.3 g, 2 mmol) in Acetonitril (10 mL) wurde zu einer gerührten wäßrigen Lösung (25 mL) von $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.74 g, 2 mmol) getropft. Nach Filtration wurde in Wasser (10 mL) gelöstes NaN_3 (0.26 g, 4 mmol) langsam zugegeben. Innerhalb weniger Minuten fiel etwas grünlich-weißer Niederschlag aus, der abfiltriert und verworfen wurde. Aus der klaren, dunkelgrünen Lösung wurden durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur nach einer Woche grüne Einkristalle erhalten, deren Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse ausreichte (0.42 g, 80%).

Eingegangen am 4. Mai,
veränderte Fassung am 16. Juni 1994 [Z 6894]

- [1] a) F. Wagner, M. T. Mocella, M. J. D'Aniello, Jr., A. H. J. Wang, E. K. Barefield, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2625; b) C. G. Pierpont, D. N. Hendrickson, D. M. Duggan, F. Wagner, E. K. Barefield, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 604; c) P. Chaudhuri, M. Guttman, D. Ventur, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1618.
- [2] a) M. I. Arriortua, R. Cortés, L. Lezama, T. Rojo, X. Solans, M. Font-Bardía, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *174*, 263; b) R. Cortés, J. I. Ruiz de Larramendi, L. Lezama, T. Rojo, K. Urriaga, M. I. Arriortua, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2723.
- [3] a) J. Ribas, M. Monfort, C. Diaz, C. Bastos, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3557; b) A. Escuer, R. Vicente, M. S. El Fallah, J. Ribas, X. Solans, M. Font-Bardía, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2975; c) A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, M. S. El Fallah, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1033; d) A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, M. S. El Fallah, X. Solans, M. Font-Bardía, *ibid.* **1993**, *32*, 3727; e) *ibid.* **1994**, *33*, 1842.
- [4] a) R. Vicente, A. Escuer, J. Ribas, M. S. El Fallah, X. Solans, M. Font-Bardía, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1920; b) J. Ribas, M. Monfort, C. Diaz, C. Bastos, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 484; c) J. Ribas, M. Monfort, R. Costa, X. Solans, *ibid.* **1993**, *32*, 695.
- [5] a) M. Monfort, J. Ribas, X. Solans, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 350; b) J. Ribas, M. Monfort, X. Solans, M. Drillon, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 742.
- [6] R. Cortés, M. K. Urriaga, L. Lezama, J. I. Ruiz de Larramendi, M. I. Arriortua, T. Rojo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3685, zit. Lit.
- [7] R. Cortés, J. L. Pizarro, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2697. Der Mn-N-Mn-Winkel beträgt 104.6° , und J/k ist $+3.5$ K.
- [8] a) B. R. Stults, R. S. Marianelli, V. W. Day, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 722; b) A. K. Gregson, N. T. Moxon, *ibid.* **1982**, *21*, 586.
- [9] A. Bencini, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1958.
- [10] Röntgenstrukturanalyse: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung, 0.71069 \AA , Graphit-Monochromator, 298 K, Lorentz-Polarisations-, aber keine Absorptionskorrektur; Datensammlung: $\omega/2\theta$, Lösung: Standard-Patterson-Methode (Programm SHELXS), Verfeinerung: Programm SHELXS93. Die zwölf Methyl-H-Atome wurden in einer Differenzdichtekarte lokalisiert, während die Positionen der restlichen vier berechnet und mit einem isotropen Temperaturfaktor verfeinert wurden (Reiter-Modell). – $\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{N}_{16}\text{Ni}_2$ ($M = 517.92$), monoklin, Raumgruppe $C2/m$, $a = 16.366(3)$, $b = 11.3944(12)$, $c = 13.485(2) \text{ \AA}$, $\beta = 113.34(1)^\circ$, $V = 2309.9(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{calc}} = 1.489 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 16.61 \text{ cm}^{-1}$, Kristallgröße $0.1 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}^3$, $F(000) = 1088.0$, 1843 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 1793 als beobachtet eingestuft mit $I > 2\sigma(I)$, 189 Parameter, $R(F_o) = 0.031$, $R_w(F_o) = 0.0766$ und $S = 0.982$. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] a) J. J. Borrás-Almenar, Dissertation, Universität de Valencia, **1992** (Adresse: Departament de Química Inorgànica – Universitat de Valencia – Doctor Moliner, 50, E-46100 Burjassot (Valencia, Spanien); J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, J. Clurely, R. Georges, *Inorg. Chem.*, im Druck; b) G. de Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, M. Verdaguer, A. Caneschi, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1046.
- [12] C. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.* **1982**, *29*, 239.
- [13] J. Comarmond, P. Plumeré, J.-M. Lehn, Y. Agnus, R. Louis, R. Weiss, O. Kahn, I. Morgenstern-Badarau, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6330.
- [14] M. F. Charlot, O. Kahn, M. Chaillet, C. Larrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2574.
- [15] P. Mason, G. A. Rusholme, *Chem. Commun.* **1971**, 496. Die Autoren berichten über einen diamagnetischen, zweikernigen Mn^{II} -Komplex mit einem CO- und drei EO-koordinierenden Azidoliganden, aber die Qualität der Röntgenstrukturanalyse war nicht gut.

NiO/CaO-katalysierte Bildung von Synthesegas durch Kopplung der exothermen Verbrennung von Methan mit der endothermen Umsetzung von CO_2 und Wasserdampf mit Methan

Vasant R. Choudhary*, Amarjeet M. Rajput und Bathula Prabhakar

Eine selektive, material- und energieeffiziente sowie sichere Methode zur Umwandlung von Methan in Synthesegas (im H_2/CO -Verhältnis 2.0, wie es für die Methanol- und die Fischer-Tropsch-Synthese benötigt wird) ist von großer Bedeutung. So kann Erdgas über Synthesegasreaktionen für die Umwandlung in höherwertige und/oder leichter transportable Produkte nutzbar gemacht werden^[1]. Derzeit wird Synthesegas meist durch katalytische Umsetzung von Methan mit Wasserdampf gewonnen^[2,3], wobei sich der hohe Energiebedarf, ein für die Methanol- und Fischer-Tropsch-Synthese zu hohes H_2/CO -Verhältnis sowie die geringe CO-Selektivität nachteilig auswirken. Viele Arbeitsgruppen^[4–10] versuchen, Synthesegas durch partielle katalytische Oxidation von Methan ohne zusätzliche Energiezufuhr zu gewinnen. Obwohl diese partielle katalytische Oxidation von Methan nur schwach exotherm ist, führt eine Abnahme der CO-Selektivität (durch vollständige Verbrennung von Methan, die stark exotherm ist) doch zu einem starken Ansteigen der Reaktionstemperatur. Eine zu starke Methanverbrennung, verbunden mit einer hohen Raumausschüttung (Reaktionsgeschwindigkeit pro Volumeneinheit), erzeugt in eng begrenzten Katalysatorbereichen sehr hohe Temperaturen. Insbesondere bei Umsetzungen im Industriemaßstab ist es daher schwierig, die Reaktionswärme vom Reaktor abzuführen, und der Reaktionsprozeß wird schwer steuer- und kontrollierbar. Um die Probleme der endo- und exothermen Synthesegasreaktionen zu überwinden, stellen wir hier eine Kopplung beider Reaktionen vor. Dabei werden die exotherme Methanverbrennung und die stark endotherme Wasserdampf- und Kohlendioxidumsetzung mit Methan gleichzeitig über dem gleichen Katalysator (NiO/CaO) durchgeführt. Auf diese Weise wird Synthesegas bei hoher Raumausschüttung mit hohem Methanumsatz sicher und energieeffizient in einem H_2/CO -Verhältnis nahe 2.0 erhalten. Unsere Ergebnisse zeigen, daß durch Änderung der Reaktionsbedingungen, besonders der Reaktionstemperatur und der CH_4/O_2 -, CH_4/CO_2 - und $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnisse im Zustrom, der gekoppelte Prozeß schwach exotherm, annähernd thermisch neutral oder schwach endotherm gehalten werden kann. So wird wenig oder keine zusätzliche Energie benötigt. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, den Prozeß so zu gestalten, daß er in einem einfachen adiabatischen Reaktor durchgeführt werden könnte, was mit zusätzlichen Vorteilen verbunden wäre.

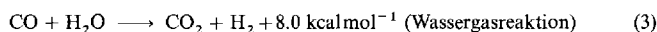
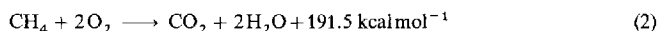
Die Ergebnisse der Kopplung der beiden Reaktionen unter verschiedenen Prozeßbedingungen sind in den Abbildungen 1 und 2 zusammengefaßt. Die Bildung von CO_2 und H_2O während des Prozesses äußert sich in unerwünschten Umsetzungen beider Substanzen. Die Netto-Reaktionswärme (ΔH_r) wird durch Subtraktion der Bildungswärme (bei Reaktionstemperatur) der Komponenten im Zustrom von der der Komponenten im Produktstrom abgeschätzt. Bei der Kopplung der exothermen und endothermen Methanumsetzung sind der Methanumsatz (90%) und die CO-Ausbeute hoch, das H_2/CO -Verhältnis beträgt (bei hoher Raumausschüttung) nahe 2.0, sofern die Prozeß-

[*] Dr. V. R. Choudhary, A. M. Rajput, Dr. B. Prabhakar
Chemical Engineering Division, National Chemical Laboratory
Pune-411008 (Indien)
Telefax: Int. + 212-330233/334761

bedingungen, insbesondere die Reaktionstemperatur sowie die CH_4/O_2 - und $\text{CH}_4/(\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2)$ -Verhältnisse im Zustrom aufeinander abgestimmt werden.

Das H_2/CO -Verhältnis läßt sich über das $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnis im Zustrom variieren. Der gekoppelte Prozeß verläuft äußerst energieeffizient und sicher. Da die während der exothermen Reaktion produzierte Energie sofort für den Ablauf der endothermen Reaktion genutzt wird, benötigt man nur wenig oder gar keine zusätzliche Energie. Folgende exotherme und endotherme Reaktionen laufen in dem gekoppelten Prozeß bei 700–900 °C nacheinander oder gleichzeitig ab [Gl. (1–5)].

Exotherme Reaktionen



Endotherme Reaktionen

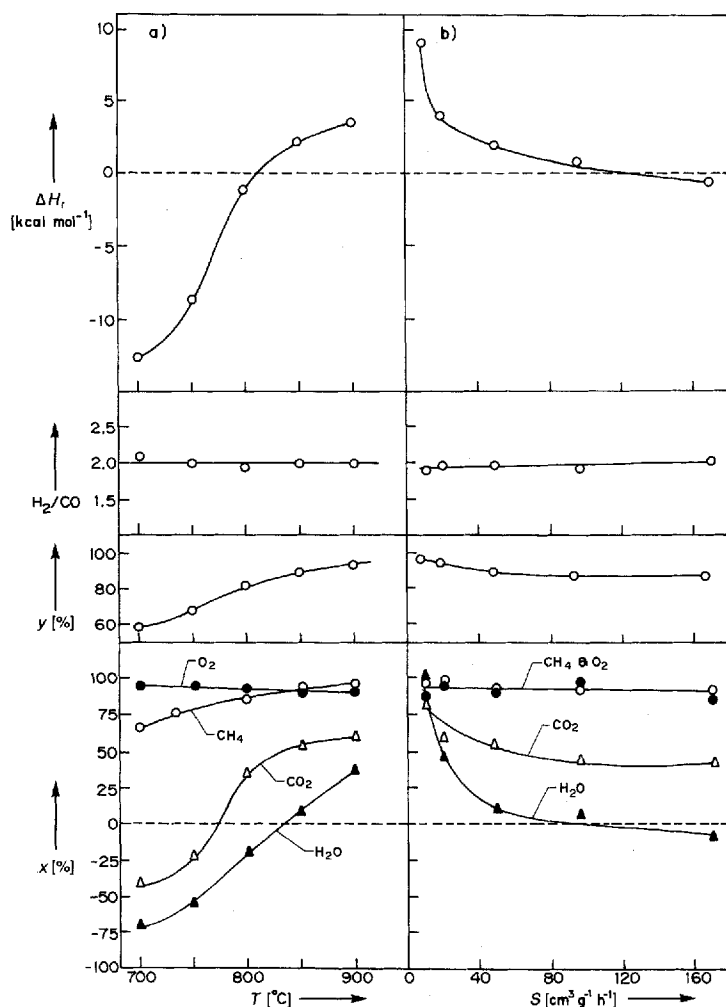
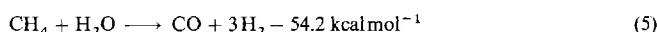
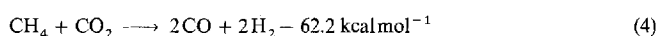


Abb. 1. Einfluß der Reaktionstemperatur T (a) und der Raumaussbeute S (b) auf den gekoppelten Prozeß. x = Umsatz; y = CO-Ausbeute oder CH_4 - und CO_2 -Umsatz zu CO; ΔH_r = Reaktionswärme; a) $S = 48\,300 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2.1$, $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 10$, $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 10$; b) $T = 850^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2.1$, $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 10$, $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 10$.

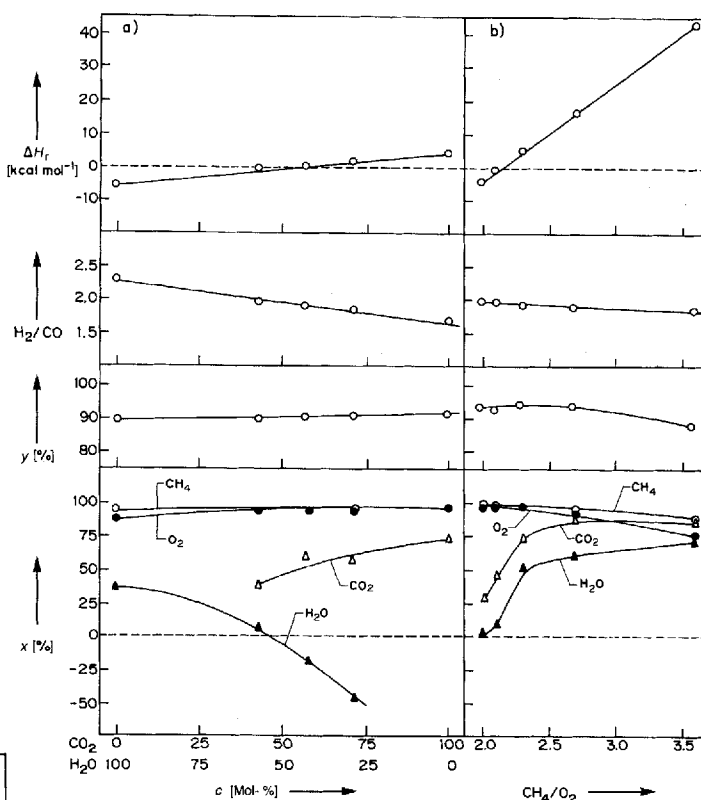


Abb. 2. Einfluß der relativen Konzentration c von CO_2 und Wasser (a) und des CH_4/O_2 -Verhältnisses im Zustrom (b) auf den gekoppelten Prozeß. x = Umsatz; y = CO-Ausbeute oder Umsatz von Methan und CO_2 zu CO; ΔH_r = Reaktionswärme; a) $T = 850^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2.1$, $\text{CH}_4/[\text{O}_2 + \frac{1}{2}(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})] = 1.77$, $S = 47\,500 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$; b) $T = 850^\circ\text{C}$, $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} = 1.0$, $\text{CH}_4/[\text{O}_2 + \frac{1}{2}(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})] = 1.83$, $S = 48\,200 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

Zahlreiche für den Prozeß relevante Parameter beeinflussen den Umsatz von CH_4 , O_2 , CO_2 und H_2O , das H_2/CO -Verhältnis sowie die Netto-Reaktionswärme im gekoppelten Prozeß:

1. Bei Temperaturerhöhung wird der Umsatz von Methan, Kohlendioxid und Wasser gesteigert, aber der des Sauerstoffs vermindert (Abb. 1a). Das H_2/CO -Verhältnis bleibt konstant, und die Reaktionswärme nimmt zu (der exotherme Teil des Prozesses wird zurückgedrängt, der endotherme Teil begünstigt).

2. Durch die Erhöhung der Raumaussbeute nimmt der Umsatz von CO_2 und H_2O ab, während der von Methan und Sauerstoff nur geringfügig, das H_2/CO -Verhältnis aber nicht beeinflusst wird. Die Netto-Reaktionswärme nimmt ab (Abb. 1b).

3. Mit einer Zunahme der CO_2 -Konzentration relativ zur H_2O -Konzentration nimmt der CO_2 -Umsatz zu, der des Wassers ab (Abb. 2a). Der Umsatz von Methan und Sauerstoff wird nicht beeinflusst. Allerdings fallen bzw. steigen das H_2/CO -Verhältnis und die Reaktionswärme. Das gewünschte H_2/CO -Verhältnis kann durch Abstimmen der relativen Konzentration von CO_2 und H_2O im Zustrom erhalten werden.

4. Bei Erhöhung des CH_4/O_2 -Verhältnisses im Zustrom fällt der Umsatz von CH_4 und O_2 , aber der von CO_2 und H_2O steigt. Das H_2/CO -Verhältnis fällt, und die Netto-Reaktionswärme steigt (Abb. 2b).

Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur und des CH_4/O_2 -Verhältnisses sinkt also die Exothermie des Prozesses (oder es steigt die Endothermie). Dabei fällt gleichzeitig die Raumaussbeute entsprechend der in unterschiedlichem Ausmaß ablaufenden exothermen und endothermen Reaktionen. Wegen der sehr niedrigen Netto-Reaktionswärme und einer folglich geringen adiabatischen Temperaturänderung wäre es möglich, den ge-

koppelten Prozeß adiabatisch zu gestalten. Die Verwendung eines mit Katalysator bepackten Reaktors würde das Verfahren erheblich kostengünstiger machen. Allerdings würde sich durch eine adiabatische Reaktionsführung das Katalysatorbett nicht mehr isotherm verhalten.

Experimentelles

Der NiO/CaO-Katalysator (Ni:Ca = 3.0) wird aus einer gut durchmischten Paste aus fein zerriebenem Nickelnitrat, Ca(OH)₂ und entionisiertem Wasser hergestellt. Die Paste wird getrocknet und an der Luft 4 h auf 600 °C erhitzt. Der Feststoff wird gepulvert, ohne Bindemittel gepreßt, zerkleinert (Partikelgröße 22–30 mesh) und an der Luft bei 930 °C 4 h ausgeglüht. Alle Reaktionen werden unter Normaldruck durchgeführt, indem man kontinuierlich eine Mischung aus reinem Methan, Sauerstoff, Kohlendioxid und Wasserdampf bei mehreren Temperaturen, Zustromverhältnissen und Raumausschüttungen (GHSV) in einen Mikroreaktor aus Quarz (Innendurchmesser 10 mm) leitet, der ungefähr 0.2–1 g Katalysator enthält. Der Katalysator wird vor der Reaktion in trockenem Stickstoff in situ 1 h auf 930 °C erhitzt. Die Reaktionstemperatur wurde mit einem Cr/Al-Thermoelement im Katalysatorbett gemessen. Das Wasser im Produktstrom wurde bei 0 °C kondensiert. Der Substrat- und Produktstrom wurde on-line-gaschromatographisch analysiert; die C,H,O-Bilanz war mit einem Fehler von 4% behaftet.

Eingegangen am 24. März,
veränderte Fassung am 9. Juni 1994 [Z 6794]

- [1] J. R. Anderson, *Appl. Catal.* **1989**, *47*, 177–196.
- [2] *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 12 (Hrsg.: R. E. Kirk, D. F. Othmer), 3. Aufl., Wiley Interscience, New York, **1980**, S. 938.
- [3] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A12, 5. Aufl., VCH, Weinheim, **1989**, S. 169.
- [4] A. T. Ashcroft, A. K. Cheetham, J. S. Foord, M. L. H. Green, C. P. Grey, A. G. Murrell, P. D. F. Vernon, *Nature* **1990**, *344*, 319–321.
- [5] D. Dissanayake, M. P. Rosynek, K. C. C. Kharas, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **1991**, *132*, 117–127.
- [6] V. R. Choudhary, A. M. Rajput, B. Prabhakar, *Catal. Lett.* **1992**, *15*, 363–370; *J. Catal.* **1993**, *139*, 326–328.
- [7] V. R. Choudhary, A. S. Mammam, S. D. Sansare, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1273–1274; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1189–1190.
- [8] J. A. Lapszewicz, X.-Z. Jiang, *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Petr. Chem.* **1992**, *37*(1), 252; **1993**, *38*(4), 815–818.
- [9] D. A. Hickman, L. D. Schmidt, *Science* **1993**, *259*, 343–346; *J. Catal.* **1992**, *138*, 267–282.
- [10] V. R. Choudhary, V. H. Rane, A. M. Rajput, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 8686–8688; *Catal. Lett.* **1993**, *22*, 289–295.

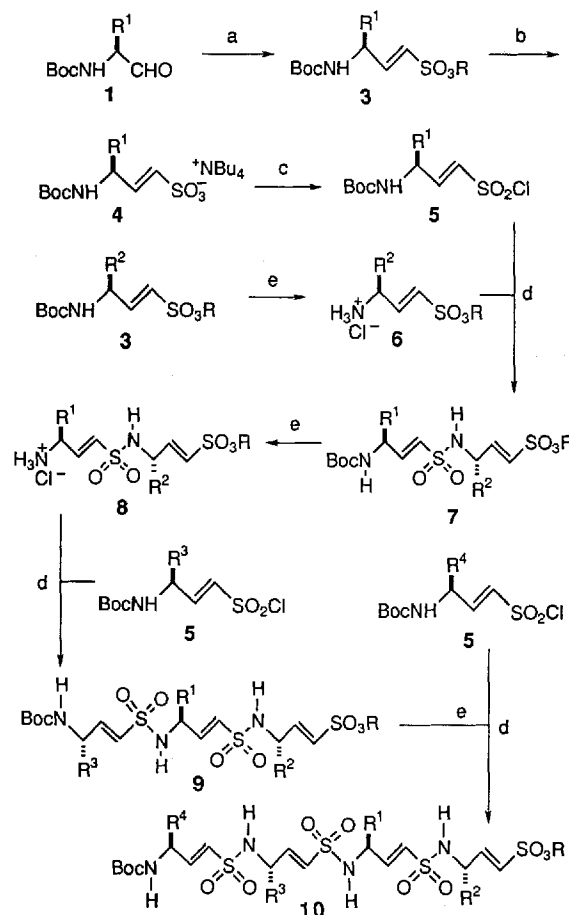
Synthese von Sulfonamid-Pseudopeptiden: neue chirale synthetische Oligomere

Cesare Gennari*, Barbara Salom, Donatella Potenza
und Anthony Williams

Obwohl sich in den letzten beiden Jahrzehnten viele Gruppen bemühten, die leicht spaltbare Peptidbindung durch mimetische Gruppen zu ersetzen^[1], ist relativ wenig über Pseudopeptide mit einer Sulfonamidbindung bekannt^[2]. Diese Modifizierung erzeugt einen Peptidbindungsersatz mit signifikanten Veränderungen in der Polarität, der Wasserstoffbrückenbindungsfähigkeit und im Säure-Base-Charakter (RSO₂NHR', pK_a = 10–11). Zudem sollte die Sulfonamidbindung metabolisch stabiler sein und eine strukturelle Verwandtschaft zum tetraedrischen Übergangszustand, der bei der enzymatischen Hydrolyse der Amidbindung durchlaufen wird, aufweisen^[2a–c]. Dies macht Sulfonamidpeptide zu vielversprechenden Kandidaten bei der Ent-

wicklung von Protease-Inhibitoren und neuen Wirkstoffen^[3]. Die Oligo- und Polymere sollten auch interessante Molekülstrukturen haben, die durch spezifische Konformationen im Pseudopeptid-Rückgrat durch Wasserstoffbrücken-Vernetzung verursacht werden.

α -Aminosulfonamide sind instabil; sie fragmentieren spontan^[4]. Wir haben nun chirale vinyloge Aminosulfonsäuren (γ -Amino- α,β -ungesättigt) aus natürlichen α -Aminosäuren hergestellt, eine einfache Schutzgruppen- und Kupplungschemie für die Sulfonamidbindung entwickelt und über einen iterativen Prozeß Sulfonamid-Pseudopeptide synthetisiert (Schema 1).



Schema 1. Synthese von Sulfonamid-Pseudopeptiden aus *N*-Boc- α -Aminoaldehyden. a) (EtO)₂PO-CH₂SO₂R **2**, *n*BuLi, THF, –78 °C, 30 min, 75–85%. b) Bu₄NI, Aceton, Rückfluß, 10–16 h, 100%. c) SO₂Cl₂, Ph₃P, CH₂Cl₂, 3-Å-Molekularsieb, 0 → 25 °C, 3 h, 85–90%. d) CH₂Cl₂, DBU, kat. DMAP, 25 °C, 18 h, 55–65%. e) 3 M HCl in MeOH, 0 → 25 °C, 3 h, 100%.

N-Boc- α -Aminoaldehyde **1** (Boc = *tert*-Butoxycarbonyl) wurden aus natürlich vorkommenden α -Aminosäuren erhalten^[5]. Wittig-Horner-Reaktion mit Methyl- oder Ethyldiethylphosphoryl-methansulfonat **2** (R = Me, Et)^[6, 7a] und *n*BuLi bei –78 °C ergab die entsprechenden α,β -ungesättigten Sulfonate **3** in guter Ausbeute (75–85%) und vollständiger (*E*)-Stereoselektivität^[6c]. Der Methyl- oder Ethylester wurde durch Behandeln der Sulfonate **3** mit Bu₄NI in siedendem Aceton gespalten (100%)^[7a, 8]. Diese Schutzgruppenabspaltungsmethode bietet eine Reihe von Vorteilen gegenüber verwandten Reaktionen, die zu anderen Sulfonatsalzen führen (z.B. Na⁺, NH₄⁺, NH₄Et₃⁺)^[7b–d]: a) die Bu₄N⁺-Salze **4** sind leicht handhabbar und in organischen Lösungsmitteln löslich; b) sie sind der am

[*] Prof. Dr. C. Gennari, B. Salom, Dr. D. Potenza, Dr. A. Williams
Dipartimento di Chimica Organica e Industriale
Università di Milano
Centro CNR per lo Studio delle Sostanze Organiche Naturali
via G. Venezian 21, I-20133 Mailand (Italien)
Telefax: Int. + 2/236-4369