Propin/Propadien-Umlagerung an Aktivkohle

Von J. F. CORDES und H. GÜNZLER

Hauptlaboratorium und Ammoniaklaboratorium
der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik A.G.,
Ludwigshafen am Rhein

(Z. Naturforsch. 15 b, 682 [1960]; eingegangen am 15. August 1960)

Kürzlich konnten wir über das Isomerisierungs-Gleichgewicht für die beiden C_3H_4 -Kohlenwasserstoffe Propin und Propadien¹

im Temperaturbereich von 100 bis 350 °C berichten. Die nur in Gegenwart von Katalysatoren — nicht rein thermisch — ablaufende Umlagerung wurde mit verschiedenen Substanzen auf Basis Al_2O_3 und SiO_2 untersucht.

Inzwischen konnten wir feststellen, daß Aktivkohle alle bisher bekannten Katalysatoren im Hinblick auf die Umlagerung in der Gasphase an Wirksamkeit weit über-

trifft². Werden die reinen Gase bei Temperaturen von etwa 250 bis 300 °C mit Aktivkohle in Berührung gebracht, so findet innerhalb von wenigen Sek. die Umwandlung in die fehlende Komponente bis zur Gleichgewichtskonzentration statt. Die Geschwindigkeit keiner anderen (Neben-) Reaktion ist in diesem Temperaturbereich mit derjenigen der Isomerisierung zu vergleichen. Im Endgas sind weder ir-spektroskopisch noch gaschromatographisch Produkte von Nebenreaktionen zu erkennen. In Übereinstimmung mit den früher gewonnenen Ergebnissen an den anderen Katalysatoren geringerer Aktivität stellten sich bei 300 °C stets Propadien-Konzentrationen von etwa 19% ein. Auch die früher gemachten Bemerkungen zur Wirksamkeit der Katalysatoren gelten hier sinngemäß.

Damit lassen sich Propadien und Propin relativ einfach sowie praktisch ohne Verluste präparativ ineinander umwandeln. Die Trennung der anfallenden binären Gemische durch Destillation bei tiefen Temperaturen oder unter leichtem Überdruck³ bei Zimmertemperatur bereitet dann keine grundsätzlichen Schwierigkeiten mehr.

¹ J. F. CORDES u. H. GÜNZLER, Chem. Ber. 92, 1055 [1959].

² BASF (Erf.: J. F. CORDES u. H. GÜNZLER), DBP-Anmeldg. B 53532 IV b/12 o.

³ Zum Beispiel wird die Propadien-Propen-Trennung unter Druck von A. KEMPKE, Dissertation, Aachen 1959, S. 75, beschrieben.

σ -Allyl-Manganese Pentacarbonyl and π -Allyl-Manganese Tetracarbonyl

By H. D. KAESZ, R. B. KING and F. G. A. STONE

Mallinckrodt Chemical Laboratory, Harvard University,
Cambridge, Massachusetts, U.S.A.

(Z. Naturforsch. 15 b, 682–683 [1960]; eingegangen am 19. Juli 1960)

Transition metal complexes are known in which two, four, five, six, seven or eight carbon atoms are bonded to metals, e. g., $K[C_2H_4PtCl_3]$ ¹, $[(Me_4C_4)NiCl_2]_2$ ², $(C_5H_5)_2Fe$ ³, $(C_6H_6)_2Cr$ ⁴, $C_7H_7VC_5H_5$ ⁵, and $C_8H_8Fe(CO)_3$ ⁶. However, as ligands to metals 3 π -electrons systems have been little investigated. The allyl group might be expected to behave as a formal 3 π -electron donor, just as butadiene can formally be regarded as a 4 π -electron donor in butadiene-iron tricarbonyl⁷. The recent report⁸ of a compound $C_3H_5Co(CO)_3$ which may be regarded as π -allyl-cobalt tricarbonyl, isoelectronic with butadiene-iron tricarbonyl⁷, prompts us to describe a compound which may be regarded as a π -allyl-manganese complex.

Manganese carbonyl (5.0 g., 12.5 mmoles) in tetrahydrofuran was treated under nitrogen with 7 ml. of one

percent sodium amalgam, and stirred at 25° for 12 hrs. to obtain sodium pentacarbonyl manganate(-I) solution. Excess of amalgam was siphoned off, and the solution treated twice with mercury to remove unreacted sodium. To the remaining solution allyl chloride (7.5 g., 100 mmoles) was added, and the mixture was stirred at 25° for three hrs. Solvent was removed (20°/15 mm.) and the residue extracted with three 20 ml. portions of n-pentane. After removal of pentane (20°/15 mm.) the oily liquid remaining was transferred (25°/10⁻³ mm.) to a vacuum system, affording 4.9 grams (82% yield) of air-sensitive σ -allyl-manganese pentacarbonyl, a lemon-yellow liquid (Found: C, 40.9; H, 2.4; Mn, 23.8. $C_6H_5O_5Mn$ requires C, 40.7; H, 2.1; Mn, 23.3%). The infrared spectrum (liquid film 0.015 mm., Perkin-Elmer Model 21 spectrophotometer, sodium chloride optics) showed a strong sharp band at 1617 cm^{-1} due to the carbon-carbon double bond stretch of the σ -bonded allyl group. The carbonyl region of the spectrum (calcium fluoride optics, tetrachloroethylene solvent) showed bands at 1926 (vw), 1993 (s), 2014 (vs), 2046 (vw) and 2108 (m) cm^{-1} . The n.m.r. spectrum of σ -allyl-manganese pentacarbonyl (CS_2 solution, 40 and 60

¹ ZEISE, Mag. Pharm. 35, 105 [1830].

² R. CRIEGEE u. G. SCHRÖDER, Liebigs Ann. Chem. 623, 1 [1959].

³ T. J. KEALY u. P. L. PAUSON, Nature [London] 168, 1039 [1951]; S. A. MILLER, J. A. TEBBOTH u. J. F. TREMAINE, J. chem. Soc. 1952, 632; G. WILKINSON, M. ROSENBLUM, M. C. WHITING u. R. B. WOODWARD, J. Amer. chem. Soc. 74, 2125 [1952]; E. O. FISCHER u. W. PFAB, Z. Naturforsch. 7 b, 377 [1952].

⁴ E. O. FISCHER u. W. HAFNER, Z. Naturforsch. 10 b, 665 [1955].

⁵ R. B. KING u. F. G. A. STONE, J. Amer. chem. Soc. 81, 5263 [1959].

⁶ T. A. MANUEL u. F. G. A. STONE, J. Amer. chem. Soc. 82, 366 [1960].

⁷ B. F. HALLAM u. P. L. PAUSON, J. chem. Soc. 1958, 642.

⁸ R. F. HECK u. D. S. BRESLOW, J. Amer. chem. Soc. 82, 750 [1960].