

Abb. 2. Vergleich der Verteilungen der durch Bestrahlung funktionalisierten DMPC-Positionen bei einem Anteil von 33 Mol-% Cholesterin in den Sonden 1 und 2. I und n siehe Legende zu Abbildung 2.

Der in allen Fällen mit dem Halbieren der Sonde einhergehende Selektivitätsverlust entspricht der Erwartung: Die Transmembransonde muß geordneter als die Halbsonde sein. Die Selektivitätsunterschiede bei hohen Cholesterinkonzentrationen sind jedoch so gering und die Synthese der Halbsonde so viel direkter, daß diese Verbindung oder ihre Analoga für die Erforschung der Topographie des Membraninneren, insbesondere der Membranproteine, möglicherweise zum Einsatz kommen sollten. Man beachte, daß der Radius um die photoangeregte Carbonylgruppe eines Benzophenon-Moleküls, innerhalb dessen ein Wasserstoffatom auf das Sauerstoffatom übertragen werden kann, von Winnik^[8] zu etwa 2 Å bestimmt wurde. Demzufolge zeigen unsere Ergebnisse in beiden Fällen hochgeordnete Doppelschichtsysteme; die Selektivität mit diesem Chromophor kann wahrscheinlich nicht erhöht werden.

Der Zusatz von Cholesterin sollte ferner unvermeidbar zu einem Angriff auf diese Verbindung führen. Dies ist in der Tat der Fall, und wir haben kleine Menge der Produkte isoliert, die nach Transmethylierung getrennt und mit MS, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie analysiert wurden. Drei dieser Produkte haben die für das dehydratisierte Photoprodukt aus Cholesterin und Sonde erwartete Molekülmasse; ihre NMR-Spektren lassen vermuten, daß sie in der Seitenkette substituiert wurden. Näher charakterisiert wurden diese Produkte noch nicht.

Photoreaktionen der Halbsonde mit chiralen Substraten wie Cholesterin oder Proteinen führen notwendigerweise zu Diastereomerenmischungen. Dies und der relative Aufwand bei der Aufarbeitung der Photoprodukte sollte beim Design von Analoga berücksichtigt werden.

Eingegangen am 29. November 1993 [Z 6524]

Katalytische, Pt^I-vermittelte Oxidation von Methan mit molekularem Sauerstoff in der Gasphase**

Ralf Wesendrup, Detlef Schröder und Helmut Schwarz*

Professor Heinz-Georg Wagner zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Aktivierung von Methan ist bis heute eine der großen Aufgaben der Chemie. Insbesondere die katalytische Oxidation von Methan zu Methanol und Formaldehyd ist dabei von wissenschaftlichem und ökonomischem Interesse^[1]. In der Regel wird Methan an Metalloberflächen durch homolytische Spaltung einer C-H-Bindung und anschließende Reaktion des gebildeten Methylradikals mit einem Oxidationsmittel aktiviert. Mit Übergangsmetallkomplexen [M] werden intermediär Hydridomethylkomplexe [H-M-CH₃] oder carbenartige Addukte [M = CH₂] gebildet, die durch Sauerstofftransfer oxidiert werden. Ferner kann Methan mit einigen Übergangsmetalloxiden katalytisch oxidiert werden. Bei der „klassischen“ Aktivierung über ionische Zwischenstufen wird Methan protoniert oder eine C-H-Bindung heterolytisch gespalten^[2].

Die Katalyseeigenschaften der Platinmetalle wurden bereits im 19. Jahrhundert entdeckt. Heute werden Platin und seine Verbindungen vielfältig als Katalysatoren, insbesondere für Reduktions- und Oxidationsreaktionen, eingesetzt^[3]. Trotz der enormen Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse sind die auf molekularer Ebene ablaufenden Prozesse bislang nur teilweise verstanden. In Experimenten im Hochvakuum eines Massenspektrometers können Reaktionen von „nackten“ Metall-Ionen mit neutralen Substraten unter streng bimolekularen Bedingungen verfolgt werden, so daß mit solchen und anderen Untersuchungen in der Gasphase wichtige Details über die Elementarschritte der Katalyse erhalten werden^[4].

Die Reaktion von „nackten“ Metall-Kationen der dritten Übergangsreihe mit Methan unter Abspaltung von Wasserstoff und Bildung der Methylenverbindungen [M=CH₂]⁺ wurde von Irikura und Beauchamp beschrieben^[1b, 5]. Wir stellen hier die katalytische Oxidation von Methan vor^[7], die sich in einem Fourier-Transform-Ionencyclotronresonanz (FT-ICR)-Massenspektrometer^[8] modellhaft verwirklichen ließ.

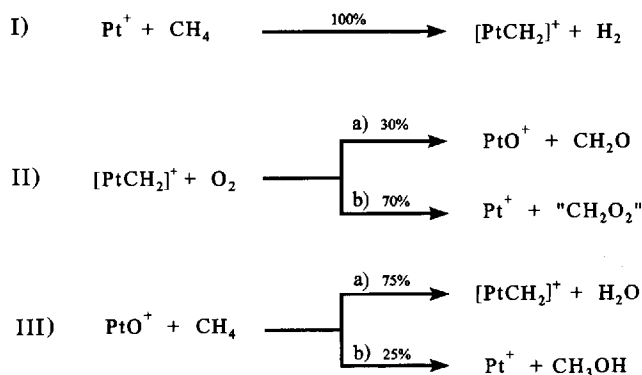
Thermalisierte Platin(I)-Kationen bilden mit Methan unter Eliminierung von H₂ den Carbenkomplex [PtCH₂]⁺ (Reaktion I, Schema 1)^[6]. Die Reaktion ist effektiv (k_R) und verläuft annähernd mit Stoßfrequenz (ADO = Average Dipole Orientation) ($k_R = 8.2 \times 10^{-10}$, $k_{ADO} = 9.8 \times 10^{-10}$ cm³ Molekül⁻¹ s⁻¹)^[9]. Aus thermochemischen Überlegungen^[10] folgt für die Bildungsenthalpie des Platinkomplexes ein Wert von $\Delta H_f^\circ([PtCH_2]^+) < 316$ kcal mol⁻¹, und aus der Reaktion von [PtCH₂]⁺ mit O₂ (Reaktion II) läßt sich $\Delta H_f^\circ([PtCH_2]^+) > 308$ kcal mol⁻¹ ableiten; wir verwenden im folgenden als Mittelwert $\Delta H_f^\circ([PtCH_2]^+) = 312 \pm 4$ kcal mol⁻¹. Daraus erhält man die Bindungsdissoziationsenergie der Platin-Kohlenstoff-Bindung zu BDE(Pt⁺, CH₂) = 115 ± 4 kcal mol⁻¹ [10b].

In der Reaktion von Pt⁺ mit CH₂D₂ werden die isotopomeren Ionen [PtCD₂]⁺, [PtCHD]⁺ und [PtCH₂]⁺ im Verhältnis 2.5:6.5:1 gebildet. Nach statistischer Korrektur für die Zahl der

[*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dipl.-Chem. R. Wesendrup, Dr. D. Schröder
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Telefax: Int. + 30/314-21102

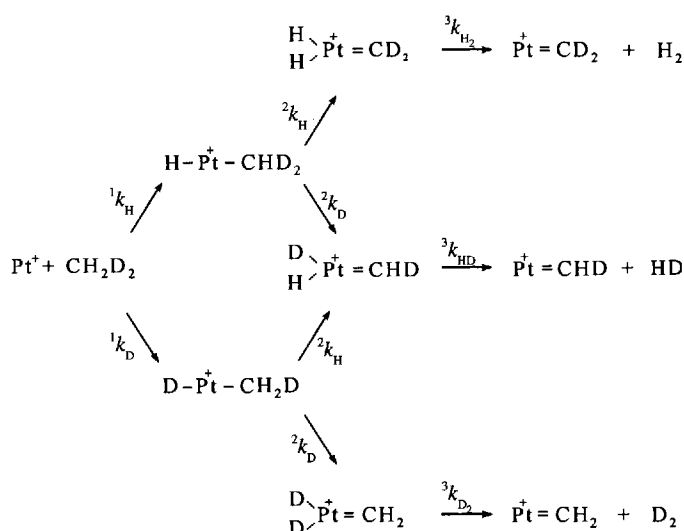
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken der Spectrospin AG, Fällanden, für die leihweise Überlassung einer Glimmentladungs-Ionenquelle und der Degussa AG, Hanau, für die Spende von Platintargets.

- [1] Y. L. Diyizou, A. Genevois, T. Lazrak, G. Wolff, Y. Nakatani, G. Ourisson, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 5743–5746.
- [2] a) M. Yamamoto, W. A. Warnock, A. Milon, Y. Nakatani, G. Ourisson, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 302–304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 259–261.
b) M. Yamamoto, V. Dollé, W. A. Warnock, Y. Diyizou, M. Yamada, Y. Nakatani, G. Ourisson, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, eingereicht.
- [3] A. H. Ross, R. Radhakrishnan, R. J. Robson, H. G. Khorana, *J. Biol. Chem.* **1982**, 257, 4152–4161, zit. Lit.
- [4] M. F. Czarniecki, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3675–3676, zit. Lit.
- [5] J. M. Delfino, S. L. Schreiber, F. M. Richards, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3458–3474.
- [6] A. K. Lala, E. R. Kumer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3982–3988.
- [7] Bis zu 33 Mol-% Cholesterin bleiben ohne Einfluß auf die DMPC-Doppelschichten: R. A. Demel, B. de Kruffy, *Biochim. Biophys. Acta* **1976**, 457, 109–132.
- [8] M. A. Winnik, *Acc. Chem. Res.* **1977**, 10, 173–179.



Schema 1. Bildung und Reaktionen von $[\text{PtCH}_2]^+$ und PtO^+ sowie Bildung der Methanoxidaationsprodukte CH_3OH , CH_2O und „ CH_2O_2 “.

H- und D-Atome führt dies zu einer Wahrscheinlichkeit von 2.5:1.6:1 für die Abspaltung von H_2 , HD bzw. D_2 . Unter Annahme eines dreistufigen Reaktionsmechanismus für die Dehydrogenierung von Methan (Schema 2), d. h. Insertion (1k),



Schema 2. Kinetikschema der Reaktion von Pt^+ mit CH_2D_2 .

α -H-Wanderung (2k) und reduktive Eliminierung von Wasserstoff (3k), kann der intramolekulare kinetische Isotopeneffekt (KIE) durch ein System von drei Gleichungen [(a)–(c)] beschrieben werden^[11]. Zwar ist eine eindeutige Lösung des Gleichungssystems nicht möglich, doch folgt aus den Gleichungen (a) und (c) $^3k_{\text{HD}} = (^3k_{\text{H}_2} \times ^3k_{\text{D}_2})^{1/2}$. Dieser Zusammenhang zwischen k_{H_2} , k_{HD} und k_{D_2} ist charakteristisch für eine geschwindigkeitsbestimmende reduktive Wasserstoffeliminierung aus einer symmetrischen Übergangsstruktur^[12]. Der intramolekulare KIE der reduktiven Eliminierung (3k) beträgt 1.6 je Wasserstoffatom. Die Insertion (1k) und die α -H-Wanderung (2k) tragen nicht – oder nur unwesentlich – zum gemessenen KIE bei, was im Vergleich mit anderen Methanaktivierungen^[1] bemerkenswert ist. Unser Ergebnis stimmt mit dem für die Reaktion von Pt^+ mit CD_4 gefundenen Wert ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.3$) gut überein^[5], auch wenn sich inter- und intramolekulare Isotopeneffekte nur bedingt vergleichen lassen^[13].

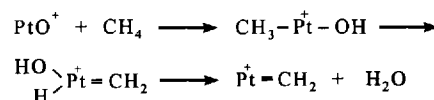
$$k_{\text{H}_2}/k_{\text{HD}} = 0.5(^1k_{\text{H}}/{}^1k_{\text{D}} + ^2k_{\text{H}}/{}^2k_{\text{D}}) \times ^3k_{\text{H}_2}/{}^3k_{\text{HD}} = 1.6 \quad (\text{a})$$

$$k_{\text{H}_2}/k_{\text{D}_2} = (^1k_{\text{H}}/{}^1k_{\text{D}})(^2k_{\text{H}}/{}^2k_{\text{D}})(^3k_{\text{H}_2}/{}^3k_{\text{D}_2}) = 2.5 \quad (\text{b})$$

$$k_{\text{HD}}/k_{\text{D}_2} = 0.5(^1k_{\text{H}}/{}^1k_{\text{D}} + ^2k_{\text{H}}/{}^2k_{\text{D}}) \times ^3k_{\text{HD}}/{}^3k_{\text{D}_2} = 1.6 \quad (\text{c})$$

Für einen Katalysezyklus ist die Rückbildung des Katalysators Pt^+ durch Oxidation von $[\text{PtCH}_2]^+$ wesentlich. Interessanterweise verhält sich dieser Carbenkomplex gänzlich unreaktiv gegenüber Distickstoffmonoxid – einem potenten Oxidationsmittel für viele kationische Komplexe^[14] –, obwohl die Reaktion von $[\text{PtCH}_2]^+$ mit N_2O zu Pt^+ , CH_2O und N_2 mit 24 kcal mol^{-1} exotherm ist. $[\text{PtCH}_2]^+$ reagiert allerdings mit molekularem Sauerstoff unter Bildung von Pt^+ und PtO^+ (Reaktion II, Schema 1). Komplementär verhält sich „nacktes“ Pt^+ , das nicht mit O_2 jedoch mit N_2O das Oxokation PtO^+ bildet. Trotz der Exothermie der Oxidation des Carbenkomplexes ist Reaktion II relativ langsam im Verhältnis zur Stoßfrequenz ($k_{\text{r}} = 0.2 \times 10^{-10}$, $k_{\text{ADO}} = 5.6 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Dies deutet auf eine hohe Barriere für die Aktivierung von Sauerstoff durch $[\text{PtCH}_2]^+$ hin. Mit ICR-Experimenten können prinzipiell keine direkten Aussagen über die Natur der entstehenden Neutralteilen erhalten werden. Thermodynamisch ist jedoch Formaldehyd ($\Delta H_{\text{r}} = -4 \pm 4 \text{ kcal mol}^{-1}$) das einzig mögliche zweite Produkt bei der Bildung von PtO^+ (Reaktion II a, Schema 1). Offen bleibt, ob in Reaktion II b Ameisensäure, deren Zerfallsprodukte Wasser und Kohlenmonoxid oder Wasserstoff und Kohlendioxid freigesetzt werden. Exotherm ist die Reaktion in allen drei Fällen: $\Delta H_{\text{r}} = -69 \pm 4 \text{ kcal mol}^{-1}$ (CH_2O_2), $-63 \pm 4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$) bzw. $-73 \pm 4 \text{ kcal mol}^{-1}$ (H_2/CO_2)^[15].

Neben dem regenerierten Pt^+ ist PtO^+ Teil des Katalysezyklus, da es ebenfalls mit Methan reagiert (Reaktion III, Schema 1). Analog wie bei FeO^+ ^[16] erfolgt die Reaktion mit Stoßfrequenz ($k_{\text{r}} = 10.5 \times 10^{-10}$, $k_{\text{ADO}} = 9.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$) zu Pt^+ und Methanol ($\Delta H_{\text{r}} = -30 \text{ kcal mol}^{-1}$) oder $[\text{PtCH}_2]^+$ und Wasser ($\Delta H_{\text{r}} = -61 \pm 4 \text{ kcal mol}^{-1}$). Bei der Umsetzung von PtO^+ mit CH_2D_2 entstehen $[\text{PtCD}_2]^+$, $[\text{PtCHD}]^+$ und $[\text{PtCH}_2]^+$ im Verhältnis 2.1:5.3:1.0. Ähnliche Überlegungen wie bei Reaktion I führen hier zu der Annahme, daß die reduktive Eliminierung von Wasser aus dem Intermediat $[(\text{HO})(\text{H})\text{PtCH}_2]^+$ in Reaktion III a geschwindigkeitsbestimmend ist, wobei der Einfluß der beiden anderen Teilschritte auf den gemessenen KIE zusätzlich zu berücksichtigen ist (Schema 3).



Schema 3. Bildung von $[\text{PtCH}_2]^+$ aus PtO^+ und CH_4 .

Die Reaktionen I–III (Schema 1) lassen sich zu einem Katalysezyklus kombinieren, in dem Pt^+ die Oxidation von Methan durch Sauerstoff unter FT-ICR-Bedingungen katalysiert. Dies ist das erste Beispiel für eine oxidative katalytische Aktivierung von Methan durch „nackte“ Metall-Kationen. Die Reaktion von $[\text{PtCH}_2]^+$ mit O_2 (Reaktion II) ist der langsamste Teilschritt des Zyklus; zur Beschleunigung wird daher mit einem 20fachen Überschuß an Sauerstoff gearbeitet.

Typisch für eine katalytische Reaktion ist die nichtexponentielle zeitliche Abnahme der Menge an Pt^+ (Abb. 1). Nach ca. 80 s erreichen die Konzentrationen an Pt^+ , $[\text{PtCH}_2]^+$ und PtO^+ einen stationären Zustand, ein weiteres Kennzeichen katalytischer Reaktionen. Mit der Reaktion von $[\text{PtCH}_2]^+$ mit Methan zu $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ (Schema 4) wird der Reaktionszyklus verlassen. Zwar ist sie deutlich langsamer als die Aktivierung von Methan durch „nacktes“ Pt^+ ($k_{\text{r}} = 0.2 \times 10^{-10}$ gegenüber $8.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$), aber die Oxidation von $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ durch O_2 führt zu PtCO^+ , $[\text{Pt}(\text{C},\text{O},\text{H})]^+$ und PtH^+ , die gegen-

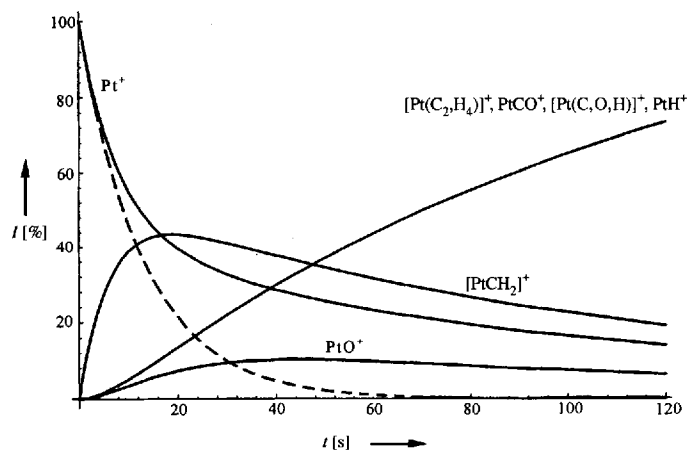
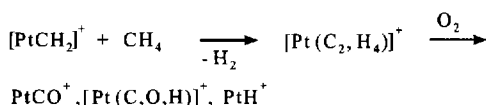


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der FT-ICR-massenspektrometrisch bestimmten Intensitäten der Ionen Pt^+ , $[\text{PtCH}_2]^+$, PtO^+ , $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$, PtCO^+ , $[\text{Pt}(\text{C},\text{O},\text{H})]^+$ und PtH^+ bei der katalytischen Oxidation von Methan durch Pt^+ ($\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:20$). Die gestrichelte Kurve gibt die exponentielle Intensitätsabnahme des Pt -Signals wieder. Alle Kurven entsprechen den im Text erwähnten numerischen Lösungen der Geschwindigkeitsgleichungen. Die gemessenen Intensitätswerte stimmen innerhalb des experimentellen Fehlers ($\pm 25\%$) gut mit den berechneten überein, sind aber der Übersicht halber nicht eingezeichnet.



Schema 4. Bildung und Oxidation von $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$.

über Methan und Sauerstoff unreaktiv und somit keine Bestandteile des Katalysezyklus sind.

Alle Teilreaktionen des Zyklus lassen sich durch ein System von Differentialgleichungen beschreiben, für das jedoch eine geschlossene Lösung nicht möglich ist. Die numerische Lösung^[7c,j] unter Verwendung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten und Verzweungsverhältnisse liefert für eine bestimmte Mischung ($\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:20$) eine Umsatzzahl von ca. 6 und eine Produktverteilung von 10% Methanol, 25% Formaldehyd und 65% „ CH_2O_2 “, basierend auf der umgesetzten Menge an Methan. Eine weitere Veränderung der Mischungsverhältnisse zugunsten von O_2 zur Beschleunigung der Reaktionen II und III würde die Umsatzzahl steigern, aber bei gleichem Gesamtdruck zu einer Verlangsamung des gesamten Zyklus führen. Unter Katalysebedingungen läßt sich die Beschleunigung von Reaktion II bei Erhöhung des O_2 -Partialdrucks feststellen, vergleichbar der Methanaktivierung durch Ir^+ in Gegenwart von Sauerstoff^[5]. Ursache dafür ist möglicherweise die Bildung von angeregtem $[\text{PtCH}_2]^+$ oder das Auftreten eines Strukturisomers von PtCH_2^+ . Eine genauere Untersuchung dieses Phänomens wird Bestandteil künftiger Studien sein.

Die hier beschriebene Reaktionsfolge ist das erste Beispiel für die katalytische Oxidation von Methan in der Gasphase. Dieser bislang effizienteste Katalysezyklus bei bimolekularen Ion-Molekül-Reaktionen weist allerdings das bekannte Problem der Überoxidation auf: Hauptprodukt der Methanoxidation ist das nicht identifizierte „ CH_2O_2 “.

Experimentelles

Platin wurde in der externen Ionenquelle eines Spectrospin-CMS-47X-FT-ICR-Massenspektrometers^[17] durch Laserdesorption/-ionisation, d.h. durch Bombar-

dierung eines Platintargets mit einem Nd-YAG-Laser (Spectron System; $\lambda = 1064 \text{ nm}$)^[18], oder durch Glimmentladung eines Platindrahtes in einem Argonplasma ionisiert^[19]. Die Kationen wurden durch ein System elektrischer Linsen und Potentiale aus der Quelle extrahiert und in die ICR-Zelle transferiert. Die „Isolierung“ des Hauptisotops $^{195}\text{Pt}^+$ und alle weiteren Isolierungsschritte erfolgten durch FERETS^[20], ein rechnergestütztes Verfahren zur anregungsfreien Isolierung, in dem mehrere Arten von Ejektionspulsen kombiniert werden. Nach der Isolierung wurden die zu untersuchenden Ionen durch zugespulstes Argon oder direkt im Reaktantengas thermalisiert und anschließend ein zweites Mal „isoliert“. Die Thermalisierung galt als vollständig, wenn sich durch eine Verlängerung des Argonpulses keine Veränderungen in der Reaktivität des untersuchten Ions ergaben^[7i]. Methan und Sauerstoff wurden über Leckventile mit Partialdrücken von 4×10^{-9} bzw. 8×10^{-8} mbar in die ICR-Zelle geleitet. Für die Ermittlung der absoluten Geschwindigkeitskonstanten k_r wurde die Druckmessung auf der Basis bekannter Geschwindigkeitskonstanten kalibriert^[14b, 21, 22]. Aus der logarithmischen Auftragung der Eduktintensitäten wurde die absolute Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt, deren Fehler $\pm 25\%$ beträgt^[14b]. Ein Bruker-Aspect-3000-Minicomputer diente zur Steuerung sämtlicher Operationen. Methan (Linde AG, 99.999%), $[\text{D}_2]\text{Methan}$ (Cambridge Isotope Laboratories, > 98 Atom-% D) und Sauerstoff (Linde AG, 99.995%) wurden ohne zusätzliche Reinigung verwendet.

Eingegangen am 15. Dezember 1993 [Z 6562]

- [1] a) H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 837; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 820; b) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 8344; c) J. M. Fox, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1993**, *35*, 169.
- [2] J. Sommer, J. Bukula, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 370.
- [3] Siehe beispielsweise a) M. A. Benvenuto, A. Sen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 970; b) M. Del Todesco Frisone, F. Pinna, G. Strukul, *Organometallics* **1993**, *12*, 148; c) J. A. Labinger, A. M. Herring, D. K. Lyon, G. A. Luinstra, J. E. Bercaw, I. T. Horváth, K. Eller, *ibid.* **1993**, *12*, 895, zit. Lit.
- [4] Neuere Übersichten zur Gasphasenchemie nackter Kationen: a) K. Eller, H. Schwarz, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1121; b) P. B. Armentrout, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 313.
- [5] K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2769.
- [6] Für andere Beispiele zur Reaktivität von Platin-Kationen in der Gasphase siehe a) T. F. Magnera, D. E. David, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 936; b) D. J. Trevor, D. M. Cox, A. Kaldor, *ibid.* **1990**, *112*, 3742; c) M. Hada, H. Nakatsuji, H. Nakai, S. Gyobu, S. Miki, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1993**, *281*, 207.
- [7] Weitere Beispiele für katalytische Prozesse im FT-ICR-Massenspektrometer finden sich in a) M. M. Kappes, R. H. Staley, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1286; b) S. W. Buckner, B. S. Freiser, *ibid.* **1988**, *110*, 6606; c) D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1468; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1433; d) P. Schnabel, M. P. Irion, K. G. Weil, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9688; *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *190*, 255; e) M. P. Irion, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1992**, *121*, 1; f) M. P. Irion, P. Schnabel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1101; g) P. Schnabel, K. G. Weil, M. P. Irion, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 636; h) S. Karraß, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 751; i) D. Schröder, A. Fiedler, M. F. Ryan, H. Schwarz, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 68; j) R. Wesendrup, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, **1994**.
- [8] *FT-ICR/MS: Analytical Applications of Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry* (Hrsg.: B. Asamoto), VCH, Weinheim, **1991**.
- [9] T. Su, M. T. Bowers, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1973**, *12*, 347.
- [10] a) Falls nicht anders vermerkt, wurden die thermodynamischen Daten folgender Sammlung entnommen: S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, Suppl. 1; b) In zwei theoretischen Arbeiten wurden kürzlich die BDE (Pt^+ , CH_2) zu 123 ± 5 bzw. $119.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ berechnet: K. K. Irikura, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht; C. Heinemann, R. Hartwig, R. Wesendrup, W. Koch, H. Schwarz, *ibid.*, eingereicht.
- [11] D. Schröder, H. Schwarz, *Chimia* **1989**, *43*, 317.
- [12] a) G. Hvistendahl, D. H. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 4; b) H. Schwarz, W. Franke, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 1969, zit. Lit.
- [13] a) P. J. Derrick, K. F. Donchi in *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 24 (Hrsg.: C. H. Bamford, C. F. H. Tipper), Elsevier, Amsterdam, **1983**, S. 53; b) D. Schröder, D. Sülzle, O. Dutuit, T. Baer, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [14] a) Lit. [7a–c]; b) D. Schröder, Dissertation, Technische Universität Berlin, **1993**.
- [15] Falls tatsächlich stark schwingungsangeregte Ameisensäure entsteht, sollte sie angesichts der hohen Zerfallsbarrieren ($> 60 \text{ kcal mol}^{-1}$) unter den Reaktionsbedingungen stabil sein: a) P. G. Blake, H. H. Davies, G. E. Jackson, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 1923; b) P. Ruelle, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1722.
- [16] a) Lit. [7c]; b) D. Schröder, A. Fiedler, J. Hrusák, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1215.

- [17] a) K. Eller, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1989**, 93, 243; b) K. Eller, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 621.
 [18] B. S. Freiser, *Talanta* **1985**, 32, 697; *Anal. Chim. Acta* **1985**, 178, 137.
 [19] Neuere Beispiele: a) W. S. Taylor, W. R. Everett, L. M. Babcock, T. L. McNeal, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1993**, 125, 45; b) D. M. Chambers, S. A. McLuckey, G. L. Glish, *Anal. Chem.* **1993**, 65, 778.
 [20] R. A. Forbes, F. H. Laukien, J. Wronka, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1988**, 83, 23.
 [21] J. E. Bartmess, R. M. Georgiadis, *Vacuum* **1983**, 33, 149.
 [22] Zum Beispiel: Y. Lin, D. P. Ridge, B. Munson, *Org. Mass Spectrom.* **1991**, 26, 550.

Neue optisch aktive Kohlenwasserstoffe in Sedimenten: Hinweise auf eine weitgehende biologische Cyclisierung höherer regulärer Polyprenole**

Philippe Schaeffer, Jacques Poinot, Véréna Hauke, Pierre Adam, Patrick Wehrung, Jean-Michel Trendel, Pierre Albrecht*, Daniel Dessort und Jacques Connan

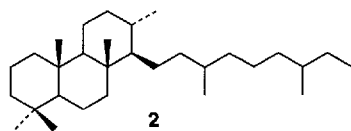
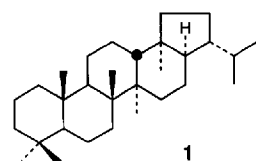
Die meisten der in Sedimenten und Mineralölen vorkommenden polycyclischen Kohlenwasserstoffe sind biologischen Ursprungs. Von wenigen Ausnahmen abgesehen können sie über bekannte oder hypothetische geochemische Umwandlungen auf strukturell naheliegende biologische Vorläuferverbindungen (Steroide, Terpenoide usw.) zurückgeführt werden und liefern daher wichtige Informationen z.B. über den Ursprung der organischen Materie aus Sedimenten^[1]. Die genaue Charakterisierung neuer biologischer Marker-

substanzen aus Sedimenten übt in einigen Fällen – wie die Geschichte der Geohopanoide, z.B. **1**^[2a], zeigt – eine beträchtliche Wirkung auf Gebiete wie die mikrobielle Biochemie aus. Die Identifizierung und das allgegenwärtige Vorkommen

der Geohopanoide in Sedimenten waren der Auslöser für die Entdeckung ihrer mikrobiellen Vorläuferverbindungen, der Biohopanoide^[2b], einer Klasse von prokaryontischen Lipiden, die als Verstärker von Bakterienmembranen von Bedeutung sind. Diese unerwartete Vorreiterrolle der Geochemie wird überdies auch dadurch deutlich, daß bislang „verwaist“ gebliebene molekulare Fossilien, d.h. solche, deren Vorstufen man aus Organismen nicht kennt, gefunden worden sind. Dazu gehören „Bacteriosterane“

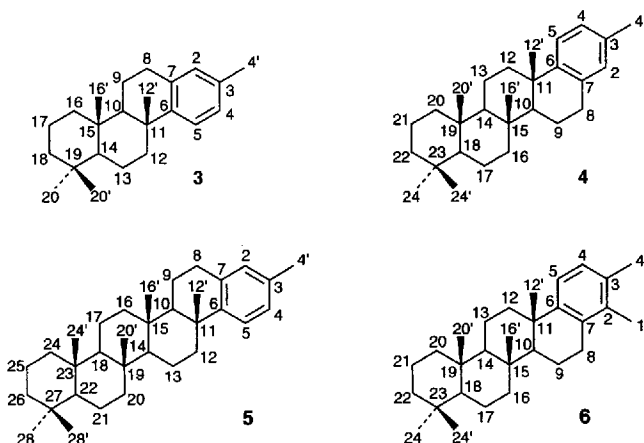
(3-Alkylsterane)^[3] oder Tricyclopolyrenane wie **2**^[4, 5].

Bei der Untersuchung mehrerer Sedimente sind



wir auf eine Familie polycyclischer Kohlenwasserstoffe gestoßen, die die Existenz einer unerwarteten, biologischen oder zumindest enzyminitiierten, weitgehenden Polycyclisierung höherer regulärer Polyprenole (C_{25} – C_{45}) aufdeckt.

Die Verbindungen **3–6**^[6] mit einem aromatischen Ring wurden aus dem organischen Extrakt des aus dem Eozän stam-



menden Messel-Schiefers (Deutschland) durch kombinierte Säulenchromatographie/Umkehrphasen-Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (RP-HPLC)^[7] isoliert. Elektronenstoßionisations(EI)-Massenspektren von **3**, **4** und **5** enthalten Molekulationen-Peaks bei m/z 310 ($C_{23}H_{34}$), 378 ($C_{28}H_{42}$) und 446 ($C_{33}H_{50}$), deren Zusammensetzung durch Hochauflösungsmassenspektrometrie (HR-MS) bestätigt wurde (Tabelle 1). Die Massenspektren zeigen ein Fragmentierungsmuster, das dem des Podocarpa-8.11.13-trien-Derivates **7** ähnlich ist und das nach Azevedo et al.^[8] ausgewertet werden kann. Sowohl das Fragment-

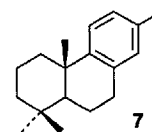


Tabelle 1. Ausgewählte analytische Daten der Kohlenwasserstoffe **3–6** und **8**.

3 : wachsartige Verbindung; $[\alpha]_D^{25} = -46$ ($c = 0.74$ in $CHCl_3$); 1H -NMR: vgl. Lit. [6]; UV (n -Hexan): $\lambda_{max} = 206$ nm; MS (EI, 70 eV): m/z (%): 310 (32) [M^+], 295 (93), 199 (8), 197 (5), 185 (7), 183 (4), 171 (57), 159 (23), 158 (23), 157 (100), 145 (48), 137 (61), 131 (31). HR-MS: m/z 310.2660 [M^+], ber. für $C_{23}H_{34}$ 310.2660; $\delta^{13}C = -31.1 \pm 0.8\%$
4 : Schmp. 202–203 °C (Nadeln aus CH_2Cl_2/CH_3OH); $[\alpha]_D^{25} = +45$ ($c = 0.77$ in $CHCl_3$); UV (n -Hexan): $\lambda_{max} = 206$ nm; MS (70 eV): m/z (%): 378 (17) [M^+], 363 (54), 239 (2), 225 (3), 205 (13), 199 (3), 197 (4), 191 (5), 185 (3), 183 (5), 171 (100), 159 (14), 158 (12), 157 (28), 145 (17), 137 (9), 131 (15); HR-MS: m/z 378.3283 [M^+], ber. für $C_{28}H_{42}$ 378.3286; $\delta^{13}C = -33.8 \pm 0.6\%$
5 : Schmp. 268–269 °C (dünne Plättchen aus CH_2Cl_2/CH_3OH); $[\alpha]_D^{25} = -38$ ($c = 0.37$ in $CHCl_3$); 1H -NMR: hier nicht angegeben; UV (n -Hexan): $\lambda_{max} = 208$ nm; MS (70 eV): m/z (%): 446 (10) [M^+], 431 (32), 293 (1), 273 (2), 239 (2), 225 (2), 225 (2), 205 (2), 199 (2), 197 (3), 191 (6), 185 (2), 183 (4), 171 (100), 159 (9), 157 (18), 145 (14), 137 (6), 131 (11); HR-MS: m/z 446.3917 [M^+], ber. für $C_{33}H_{50}$ 446.3912; $\delta^{13}C = -33.8 \pm 0.3\%$
6 : 1H -NMR (Zuordnung durch Vergleich mit 4): $\delta = 7.00$ (d, $^3J(H,H) = 8.0$ Hz; H-C(5)), 6.91 (d, $^3J(H,H) = 8.0$ Hz; H-C(4)), 2.82 (br. dd, $^2,^3J(H,H) = 17.0$, 6.0 Hz; H β -C(8)), 2.58 (m; H α -C(8)), 2.36 (ddd, $^2,^3J(H,H) = 12.5$, 3.0, 3.0 Hz; H β -C(12)), 2.22 (s; $CH_3(4')$ oder $CH_3(1)$), 2.09 (s; $CH_3(4')$ oder $CH_3(1)$), 1.20 (dd, $^3J(H,H) = 12.0$, 2.0 Hz; H-C(10)), 1.162 (s; $CH_3(12')$), 1.13 (ddd, $^2,^3J(H,H) = 13.0$, 13.0, 4.5 Hz; H α -C(22)), 0.96 (ddd, $^2,^3J(H,H) = 12.5$, 12.5, 4.0 Hz; H α -C(16)), 0.929 (s; $CH_3(16')$), 0.869 (s; $CH_3(20')$), 0.843 (s; $CH_3(24)$), 0.825 (s; $CH_3(24')$); MS (70 eV): m/z (%): 392 (21) [M^+], 377 (58), 253 (2), 239 (3), 225 (3), 205 (12), 199 (4), 197 (5), 191 (5), 185 (100), 183 (4), 173 (16), 172 (14), 171 (38), 159 (25), 157 (13), 145 (14), 137 (10); HR-MS: m/z 392.3436 [M^+], ber. für $C_{29}H_{44}$ 392.3443; $\delta^{13}C = -32.8 \pm 0.1\%$
8 : MS (70 eV): m/z (%): 582 (9) [M^+], 567 (27), 429 (6), 355 (10), 341 (6), 239 (7), 225 (5), 191 (13), 171 (100), 159 (9), 158 (11), 157 (18), 145 (11), 137 (5), 131 (10)

[*] Dr. P. Albrecht, Dr. P. Schaeffer, J. Poinot, V. Hauke, Dr. P. Adam, P. Wehrung, Dr. J.-M. Trendel
 Laboratoire de Géochimie Organique, associé au CNRS
 Institut de Chimie, Université Louis Pasteur
 1, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)
 Téléfax: Int. + 88/610004
 Dr. D. Dessort, Dr. J. Connan
 Elf-Aquitaine, CST Jean Feger, F-64018 Pau Cedex (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique und der Société Elf-Aquitaine gefördert. Wir danken Prof. Dr. G. Ourisson (Strasbourg), Prof. Dr. M. Rohmer (Mulhouse) und Dr. C. Mioskowski (Strasbourg) für die hilfreichen Diskussionen, M.-C. Schweigert und Dr. R. Graff für ihre Hilfe bei der Massenspektrometrie bzw. der NMR-Spektroskopie.