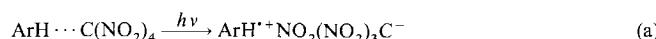


Nachweis und Reaktionen von photolytisch aus aromatischen Verbindungen und Tetranitromethan in 1,1,1,3,3-Hexafluor-2-propanol bei Raumtemperatur hergestellten Radikalkationen**

Lennart Eberson*, Michael P. Hartshorn und Ola Persson

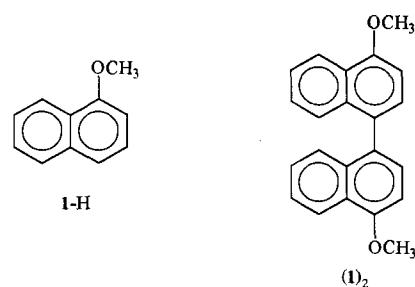
Professor Ivar Ugi zum 65. Geburtstag gewidmet

In 1,1,1,3,3-Hexafluor-2-propanol (HFP) hergestellte Radikalkationen aromatischer Verbindungen, ArH^+ , sind extrem beständig; ihre Halbwertszeiten in HFP übertreffen jene in Trifluoressigsäure oft um einen Faktor größer 100^[1]. Durch Photolyse von ArH mit Tetranitromethan in Dichlormethan bei -60°C haben wir vor kurzem Radikalkationen mäßig hoher Reaktivität erzeugt [Gl. (a)] und ESR-spektroskopisch nachgewiesen^[2]. Meistens haben wir diese Reaktionen in der Gegenwart von Trifluoressigsäure durchgeführt, um durch Protonierung die Reaktivität des Trinitromethanid-Ions zu unterdrücken [Gl. (b)]^[3]. Unter den Reaktionsbedingungen von Gleichung (a) wird der weitere Verlauf der Umsetzung weitgehend durch die Reaktivität des Radikalkations ArH^+ gegenüber dem Trinitromethanid-Ion bestimmt. In Gleichung (b) wurde diese Reaktion ausgeschlossen und durch langsamer verlaufende Prozesse ersetzt.



Da Radikalkationen gegenüber Nucleophilen in HFP so extrem deaktiviert werden, rechneten wir damit, daß man die Tetranitromethan-Methode bei Raumtemperatur in HFP nutzen kann. Im Verlauf unserer Untersuchung konnten wir zeigen, daß unter anderen Reaktionsbedingungen reaktive Radikalkationen bei Raumtemperatur in HFP in Gegenwart des Trinitromethanid-Ions persistent sind.

Photoliert man 1-Methoxynaphthalin 1-H mit Tetranitromethan in Dichlormethan bei Temperaturen unter -48°C , so kann das Radikalkation seines 4,4'-verknüpften Dehydrodimers (I)₂ nachgewiesen werden^[2b]. Bestraht man Lösungen



von 1-H und Tetranitromethan (0.4 mol dm^{-3}) in HFP bei 22°C mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 430 \text{ nm}$, weist das resultierende ESR-Spektrum bei relativ hohen Konzentrationen von 1-H (70 mmol dm^{-3}) ein breites Singulett auf ($\Delta H_{pp} \approx 0.7 \text{ mT}$; Abb. 1 a). Die Linienvverbreiterung resultiert wahrscheinlich aus dem Elektronenaustausch von (I)₂⁺ mit 1-H oder (I)₂. Bei der Konzentration $[1-\text{H}] = 5 \text{ mmol dm}^{-3}$ konnte das Signal aufgelöst werden (Abb. 1 b). Dieses Spektrum entspricht demjenigen,

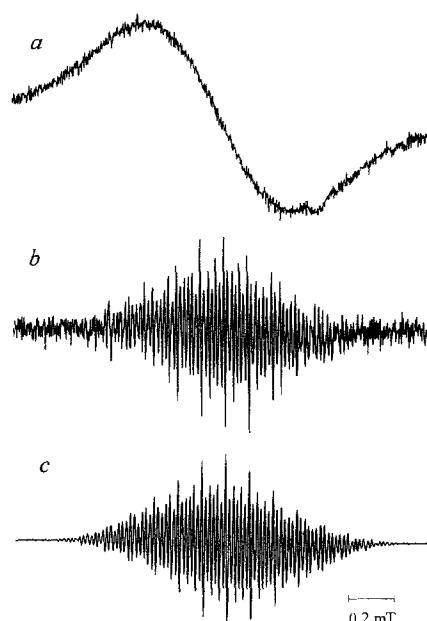
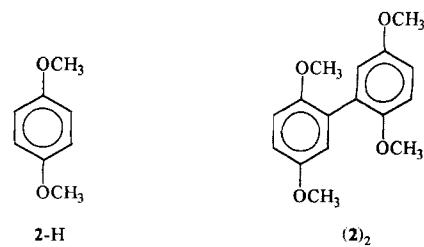


Abb. 1. ESR-Spektrum der Probenlösungen der Photolyse ($\lambda > 430 \text{ nm}$) von Tetranitromethan (0.4 mol dm^{-3}) und a) 1-Methoxynaphthalin 1-H (70 mmol dm^{-3}), b) 1-H (5 mmol dm^{-3}) und c) 4,4'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl (I)₂ (5 mmol dm^{-3}) in HFP.

das man nach der Reaktion des Dehydrodimers (I)₂ unter entsprechenden Bedingungen erhält (Abb. 1 c). Dies deutet darauf hin, daß die Reaktivität des Trinitromethanid-Ions in HFP so stark unterdrückt wird, daß man (I)₂⁺ in Gegenwart dieses Nucleophils beobachten kann. Diese Schlußfolgerung wurde durch die Ergebnisse einer im präparativen Maßstab durchgeföhrten Reaktion in HFP bestätigt, ($[1-\text{H}] = 0.5$, [$\text{Tetranitromethan} = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$, $\lambda > 430 \text{ nm}$] bei 20°C bestätigt, die nach ca. 40% Umsatz in 72% Ausbeute das Dehydrodimer (I)₂ und in 28% Ausbeute das an der 4-Position nitrierte 1-H, 1-NO₂, ergab. Ein Vergleich mit den entsprechenden Reaktionen in Dichlormethan zeigt^[2b], daß in HFP keine Produkte einer Startreaktion zwischen dem Trinitromethanid-Ion und 1-H⁺ gebildet werden. Dies kann man bei Photolysen in Dichlormethan ebenfalls erreichen, wenn man sie in Gegenwart von Trifluoressigsäure (0.4 mol dm^{-3}) durchführt^[2b].

1,4-Dimethoxybenzol 2-H, dessen Radikalkation nach der Photolyse mit Tetranitromethan in Dichlormethan bei -60°C



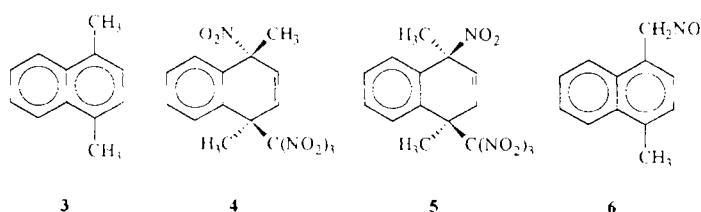
[*] Prof. L. Eberson, O. Persson
Chemical Center, Lund University
P.O. Box 124, S-22100 Lund (Schweden)
Telefax: Int. + 46/2224119
E-mail: Lennart.Eberson@maxkemi.lu.se

Prof. M. P. Hartshorn
University of Canterbury, Christchurch (Neuseeland)

[**] Photochemical Nitration by Tetranitromethane. 28. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von dem Swedish Natural Science Research Council und der Knut und Alice Wallenberg Foundation gefördert. – 27. Mitteilung: C. P. Butts, L. Eberson, M. P. Hartshorn, W. T. Robinson, *Acta Chem. Scand.*, im Druck.

nicht nachgewiesen werden konnte^[2,4], gab nach der Photolyse mit Tetranitromethan in HFP bei 22 °C ein 2-H⁺-entsprechendes, intensives und gut aufgelöstes ESR-Spektrum. Das Dehydrodimer von 2-H, 2,2',5,5'-Tetramethoxybiphenyl (**2**)₂, wurde hergestellt, um Analogreaktionen zu denen von **1** und (**1**)₂ untersuchen zu können. Photoliert man eine Lösung von (**2**)₂ und Tetranitromethan in HFP, so unterscheidet sich das ESR-Spektrum des Produkts (**2**)₂¹ deutlich vom Spektrum von 2-H⁺. Unter präparativen Bedingungen führte die Photolyse von 2-H mit Tetranitromethan in HFP bei 20 °C nach 2 h und 19% Umsatz (nach 4 h: 33%) zu 1,4-Dimethoxy-2-nitrobenzol **2-NO₂** als einzigm Produkt. Die analoge Reaktion in Dichlormethan ergab unter identischen Bedingungen bei 47% Umsatz (nach 4 h: 82%) ebenfalls **2-NO₂**. Da in beiden Lösungsmitteln dasselbe Produkt entsteht, kann man daraus nur schließen, daß die höhere Effizienz der Umsetzung in Dichlormethan auf einen durch das Trinitromethanid-Ion initiierten Reaktionsweg hinweist. Dieser führt vermutlich zu einem transienten Addukt^[4], das schließlich zu **2-NO₂** abreagiert. Die deutlich geringere Effizienz in HFP würde dann durch die Blockierung dieses Wegs infolge des Lösungsmittels verursacht, so daß die ziemlich langsame Reaktion zwischen 2-H⁺ und NO₂ als möglicher Reaktionskanal zu **2-NO₂** wahrscheinlich ist.

Bestrahlst man 1,4-Dimethylnaphthalin **3** und Tetranitromethan in Dichlormethan bei -60 °C, so kann kein ESR-Signal detektiert werden^[2,4]; führt man diese Photolyse dagegen in HFP unter den gleichen Bedingungen bei 5 °C durch, ergibt sich ein breites, nicht aufgelöstes Signal. Bei der Photolyse in präparativem Maßstab in HFP ([**3**] = 0.5, [Tetranitromethan] = 1.0 mol dm⁻³) bei 20 °C entsteht nach 40% Umsatz nahezu quantitativ 1,4-Dimethyl-2-nitronaphthalin. Wieder ist es offensichtlich, daß die Bildung der aus **3**⁺ und dem Trinitromethanid-Ion abgeleiteten Produkte, die man in Dichlormethan bei 20 °C erhält^[5], nämlich die Addukte **4** und **5** (insgesamt in 49% Ausbeute) und das in der Seitenkette nitrierte Substitutionsprodukt **6** (48%), vollständig unterdrückt wird.



Diese Beispiele zeigen die einmalig hohe Persistenz von Radikalkationen in HFP, die die Beobachtung dieser Kationen in Gegenwart eines Nucleophils, beispielsweise dem Trinitromethanid-Ion, sogar bei Raumtemperatur ermöglicht. Die verbleibende Reaktivität des Radikalkations führt zur Bildung von Dehydrodimeren und/oder durch Kupplungsreaktionen mit NO₂ zu den „normalen“ Produkten der Reaktionen von ArH⁺ mit NO₂. Es scheint also, daß HFP exakt zwischen der radikalischen und elektrophilen Reaktivität von Radikalkationen differenziert.

Eingegangen am 8. Juni 1995 [Z 8071]

Stichworte: Hexafluoropropanol · Nitroverbindungen · Photochemie · Radikalkationen · Tetranitromethan

- [1] L. Eberson, M. P. Hartshorn, O. Persson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1131–1132; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, im Druck.
- [2] a) L. Eberson, M. P. Hartshorn, F. Radner, J. O. Svensson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 1719–1930; b) C. P. Butts, L. Eberson, M. P. Hartshorn, O. Persson, W. T. Robinson, *Acta Chem. Scand.* **1995**, *49*, 253–264.
- [3] Ein ähnlicher Mechanismus wirkt bei der Bildung von ArH⁺ bei der Photolyse von ArH mit 2,3-Dichlor-4,5-dicyanbenzoquinon in Trifluoressigsäure. A. G. Davies, K.-M. Ng, *Anal. J. Chem.* **1995**, *48*, 167–173.
- [4] Die meisten Produkte der Photolyse von ArH und Tetranitromethan in Dichlormethan oder Acetonitril sind auf die Eliminierung von Nitroform oder salpiger Säure aus anfänglich gebildeten Nitrotrinitromethyl- oder Nitritotrinitromethyl-1,2- und/oder -1,4-Addukten mit dem aromatischen Ringsystem zurückzuführen. Die Beständigkeit der Addukte reicht von isolierbar bis instabil. Siehe hierzu frühere Mitteilungen dieser Reihe und zwei Übersichten: L. Eberson, M. P. Hartshorn, F. Radner, *Acta Chem. Scand.* **1994**, *48*, 937–950; *Advances in Carbocation Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: J. M. Coxon), JAI, **1995**, im Druck.
- [5] L. Eberson, M. P. Hartshorn, F. Radner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 1799–1806.

Zum Katalysemechanismus einer metallfreien Hydrogenase aus methanogenen Archaea: enzymatische Umsetzung von H₂ ohne Metall und ihre Analogie zur Chemie der Alkane in supersaurer Lösung**

Albrecht Berkessel* und Rudolf K. Thauer*

Hydrogenasen werden Enzyme genannt, die Reaktionen mit molekularem Wasserstoff (H₂) als Substrat oder Produkt katalysieren. Alle bisher untersuchten Hydrogenasen sind Metalloenzyme, alle enthalten Eisen-Schwert-Zentren und die meisten zusätzlich Nickel^[1]. Die Aktivierung des H₂-Moleküls soll an einem der beiden redoxaktiven Übergangsmetall-Ionen stattfinden. Die genaue Struktur des aktiven Zentrums ist noch unbekannt. Die Kristallstruktur einer Nickel-Eisen-Hydrogenase liegt zwar vor, jedoch von einem inaktiven Enzympräparat^[2]. Die Bindung und Aktivierung von molekularem Wasserstoff an niedermolekularen Übergangsmetallkomplexen ist dagegen vergleichsweise gut untersucht und es ist zu erwarten, daß in der näheren Zukunft die aus der Metallorganischen Chemie bekannten Mechanismen^[3] auch für die Übergangsmetallhaltigen Hydrogenasen nachgewiesen werden können.

Vor etwa fünf Jahren wurde in methanogenen Archaea eine neuartige Hydrogenase entdeckt, die die reversible Reduktion von *N*²,*N*¹⁰-Methenyltetrahydromopterin, Methenyl-H₄MPT **1**, mit molekularem Wasserstoff zu *N*²,*N*¹⁰-Methylen-tetrahydromopterin, Methylen-H₄MPT **2**, und einem Proton katalysiert (Schema 1), und die weder Nickel- noch Eisen-Schwert-Zentren zu enthalten scheint und in diesem Sinne metallfrei ist^[4–8].

Der stereochemische Verlauf der in Schema 1 zusammengefaßten Reaktion, die in methanogenen Archaea^[9] an der Methanbildung aus CO₂ und H₂ beteiligt ist^[10], wurde durch

* Prof. Dr. A. Berkessel
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/56-4205
E-mail: g77@ix.uni-heidelberg.de

Prof. Dr. R. K. Thauer
Max-Planck-Institut für terrestrische Mikrobiologie
Karl-von-Frisch-Straße, D-35043 Marburg
Telefax: Int. + 6421/28-5833

** Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Förderprogramm „Biologische Wasserstoffgewinnung“) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.