

einen (7,3)-Cluster mit C_{3v} -Symmetrie durchgeführt, der als Modell für eine Cu(111)-Oberfläche mit einer Cu-Gitterkonstanten von 2.54 Å diente. In den Rechnungen wurden Korrelationseffekte auf MP2-Ebene berücksichtigt. Für die Cu-Atome wurde ein 28-Elektronen-Pseudopotential (siehe die detaillierte Diskussion in [21, 23]) zusammen mit einem großen Basissatz für das verbleibende Elektron eingesetzt. Für die C- und H-Atome wurde ein 6-311++G-Basissatz verwendet. Wie gezeigt werden konnte, ist dieser Basissatz hinreichend groß, um Details der mit Röntgenabsorptionsspektroskopie^[24] beobachteten Elektronenstruktur von Alkanen sowie deren adsorptionsinduzierte Änderungen wiederzugeben.^[21] Frühere Arbeiten haben außerdem gezeigt, dass sich das Cyclopropan-Cu(111)-System, insbesondere auch die Bindungsenergien und die lokale Form des Oberflächen-Molekül-Potentials, mit diesem theoretischen Ansatz gut beschreiben lässt.^[21] Alle hier berichteten Ergebnisse beziehen sich auf den elektronischen Triplett-Grundzustand des Cu(7,3)-Clusters.

Eingegangen am 22. August 2001

veränderte Fassung am 27. Dezember 2001 [Z17775]

- [1] G. Ertl, H. J. Freund, *Phys. Today* **1999**, 52, 32.
- [2] W. M. H. Sachtler, *Ber. Bunsen-Ges.* **1995**, 99, 1295.
- [3] G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York, **1994**.
- [4] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 2772.
- [5] P. S. Bagus, K. Hermann, W. Müller, C. J. Nelin, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 57, 1496.
- [6] A. Fohlich, M. Nyberg, J. Hasselstrom, O. Karis, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 3309.
- [7] K. Hermann, M. Witko, *Surf. Sci.* **1995**, 337, 205.
- [8] L. Pettersson, H. Agren, Y. Luo, L. Triguero, *Surf. Sci.* **1998**, 408, 1.
- [9] L. Triguero, L. G. M. Pettersson, B. Minaev, H. Agren, *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 1193.
- [10] L. Triguero, A. Fohlich, P. Väterlein, J. Hasselstrom, M. Weinelt, L. G. M. Pettersson, Y. Luo, H. Agren, A. Nilsson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12310.
- [11] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939.
- [12] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, 18, C79.
- [13] J. E. Demuth, H. Ibach, S. Lehwald, *Phys. Rev. Lett.* **1978**, 40, 1044.
- [14] R. Raval, M. A. Chesters, *Surf. Sci.* **1989**, 219, L505.
- [15] M. J. Hostetler, W. L. Manner, R. G. Nuzzo, G. S. Girolami, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 15269.
- [16] Y. J. Chabal, *Surf. Sci. Rep.* **1988**, 8, 211.
- [17] A. V. Teplyakov, B. E. Bent, J. Eng, J. G. Chen, *Surf. Sci.* **1998**, 399, L342.
- [18] K. A. Fossler, R. G. Nuzzo, P. S. Bagus, C. Wöll, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [19] B. C. Wiegand, S. P. Lohokare, R. G. Nuzzo, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 11553.
- [20] M. J. Hostetler, R. G. Nuzzo, G. S. Girolami, L. H. Dubois, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 2952.
- [21] C. Wöll, K. Weiss, P. S. Bagus, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 332, 553.
- [22] Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [23] B. C. Laskowski, P. S. Bagus, *Surf. Sci.* **1984**, 138, 1142.
- [24] P. S. Bagus, K. Weiss, A. Schertel, C. Wöll, W. Braun, C. Hellwig, C. Jung, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 248, 129.

Struktur und Synthese des Naturstoffs Heptachlor-1'-methyl-1,2'-bipyrrrol (Q1)

Jun Wu, Walter Vetter,* Gordon W. Gribble,* John S. Schneekloth, Jr., David H. Blank und Helmar Görls

Viele zumeist anthropogene Organohalogenverbindungen, z. B. polychlorierte Biphenyle (PCBs), polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine (PCDDs) sowie Chlorpestizide wie DDT, Toxaphen und Lindan, werden als persistente, toxische Chemikalien eingestuft, die sich in Organismen anreichern.^[1] Die Mehrzahl dieser Verbindungen ist ubiquitär in der Umwelt verteilt. Eine der größten Gefahren für Mensch und Tier, die von diesen Substanzen ausgehen, ist die Schädigung der Gesundheit durch chronische Exposition.^[2] Das Umweltverhalten der zumeist anthropogenen Halogenverbindungen wurde in den vergangenen 40 Jahren in mehreren 1000 Publikationen untersucht. Dies widerspiegelt ihre wissenschaftliche Bedeutung.

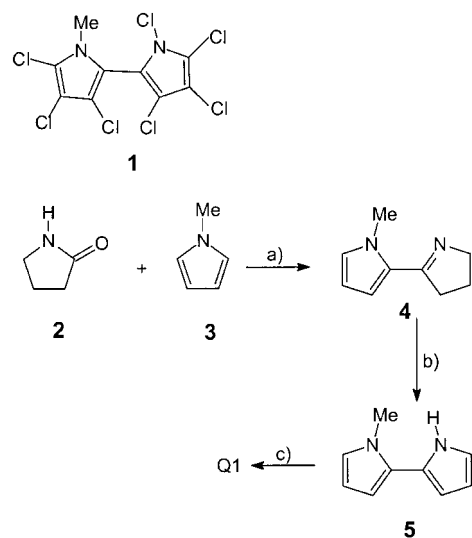
Bis heute wurden aber auch mehr als 3600 halogenierte Naturstoffe nachgewiesen.^[3] Die Gesamtmenge dieser Verbindungen ist zwar nicht genau bekannt, doch scheint sie höher zu sein als gegenwärtig angenommen.^[4] Es wurde vermutet, dass diese Naturstoffe nicht persistent und lipophil sind und deshalb auch nicht in den Fettgeweben höherer Organismen akkumuliert werden. Diese Hypothese wird gegenwärtig erneut geprüft, da über eine Reihe unbekannter Halogenverbindungen berichtet wurde, die sich in Organismen in beträchtlichem Maße anreichern können. Einige dieser Verbindungen wurden als Naturstoffe eingestuft, hauptsächlich deshalb, weil für sie keine plausible anthropogene Herkunft ermittelt werden konnte.^[5–8]

Einer dieser mutmaßlichen halogenierten Naturstoffe ist eine als Q1 bezeichnete Heptachlorverbindung, die bereits in mehr als 100 Proben aus nahezu allen Regionen der Welt und in Matrices wie antarktische Luft, Humanmilch, Eier von Seevögeln und Fettgewebe von Meeressäugern nachgewiesen worden war.^[7, 9, 10] Die höchste Konzentration von Q1, die bisher in Organismen von frei lebenden Tieren bestimmt wurde, übersteigt 9 mg kg⁻¹ Fettgehalt.^[7] Die Summenformel von Q1 wurde durch Gaschromatographie in Verbindung mit hochauflösender Massenspektrometrie als C₉H₃Cl₇N₂ bestimmt.^[6] Eine stabile Verbindung dieser Zusammensetzung

- [*] Priv.-Doz. Dr. W. Vetter, Dr. J. Wu
Lehrbereich Lebensmittelchemie
Friedrich-Schiller-Universität Jena
Dornburger Straße 25, 07743 Jena (Deutschland)
Fax: (+49) 3641-949-652
E-mail: walter.vetter@uni-jena.de
- Prof. Dr. G. W. Gribble, J. S. Schneekloth, Jr., Dr. D. H. Blank
Department of Chemistry, 6128 Burke Laboratory
Dartmouth College
Hanover, NH 03755 (USA)
Fax: (+1) 603-646-3946
E-mail: gordon.w.gribble@dartmouth.edu
- Priv.-Doz. Dr. H. Görls
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Friedrich-Schiller-Universität Jena
Lessingstraße 8, 07743 Jena (Deutschland)

war bisher nicht synthetisiert worden.^[6] Darüber hinaus legten die Ergebnisse von weiteren GC-MS-Untersuchungen nahe, dass es sich bei Q1 um ein Heptachlorbipyrrol-Derivat handelt.^[9] Die Synthese von Q1 wurde in zwei Laboratorien unabhängig voneinander durchgeführt, und die Ergebnisse werden nun zusammengefasst vorgestellt.

Das natürlich vorkommende 3,3',4,4',5,5'-Hexabrom-2,2'-bipyrrol sowie das 3,3',4,4'-Tetrabrom-5,5'-dichlor-1,1'-dimethyl-2,2'-bipyrrol und dazu analoge Verbindungen kommen in marinen Bakterien und Eiern von Seevögeln vor.^[5, 11, 12] Dies ließ vermuten, dass Q1 das Heptachlor-1-methyl-2,2'-bipyrrol **1** (Schema 1) ist. Das Vorkommen eines solchen Bipyrrol-Derivats wäre angesichts der vorgeschlagenen N-Cl-Bindung überraschend, doch wurde **1** in Anbetracht der bereits nachgewiesenen, strukturell ähnlichen 2,2'-Bipyrrol-Derivate nicht generell ausgeschlossen.



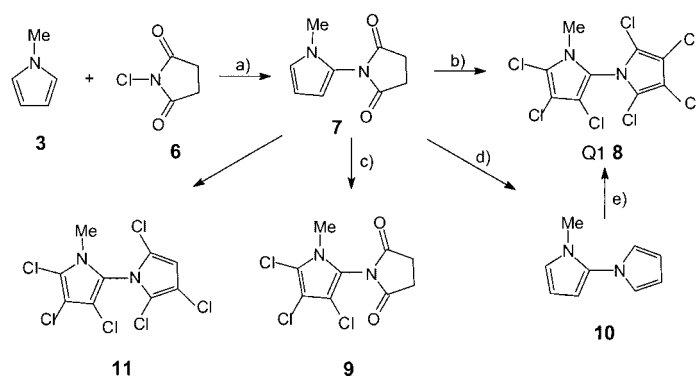
Schema 1. Reagentien und Bedingungen: a) POCl₃, Et₂O, RT, 2 h (43 %); b) Ar, Pd/C 10 %, Xylol, 138 °C, 4 h (51 %); c) SO₂Cl₂, RT, 6 h (<0.1 %).

1-Methyl-2-(pyrrol-2-yl)pyrrol **5**, auch 1-Methyl-2,2'-bipyrrol genannt, wurde durch Dehydrierung von 1-Methyl-2-(4,5-dihydropyrrol-2-yl)pyrrol **4** an Pd/C hergestellt. **4** war zuvor aus Pyrrolidin-2-on und 1-Methylpyrrol synthetisiert worden.^[13, 14] Die Umsetzung von **5** mit Sulfurylchlorid im Verhältnis 1:10 sollte zu Q1 führen. Allerdings war keines der Hauptprodukte so unpolar, wie es für Q1 erwartet wurde ($\lg K_{OW} \approx 6$ ^[9]). Daher wurde das analytische Verfahren, das wir zur Vorbereitung von Umweltproben entwickelt hatten, auf die Reaktionslösung angewandt.^[10] Hierbei werden die Proben mit *n*-Hexan extrahiert und das im Extrakt enthaltene Substanzgemisch durch Chromatographie an 8 g aktiviertem Kieselgel (16 h, 130 °C) getrennt. Mit dieser Methode erhielten wir reines Q1 in µg-Mengen für ¹³C-NMR-Untersuchungen. **5** war in saurer Lösung anfällig für Oxidation und Polymerisation.

Das ¹³C-NMR-Spektrum von Q1 zeigte sechs Singulets für Pyrrol-Kohlenstoffatome, wobei das Integral von zwei Singulets doppelt so groß war wie das der anderen. Dies steht im Widerspruch zu Strukturvariante **1**, für die acht individuelle Signale für die Bipyrrol-Kohlenstoffatome erwartet wurden.

Die Umlagerung des 2,2'-Bipyrrol-Grundgerüsts in ein 1,2'-Bipyrrol-Grundgerüst während der Chlorierung von **5** könnte eine Erklärung für diesen Befund sein. Die Identifizierung mehrerer Pyrrol-Derivate als Spaltprodukte des Bipyrrols erhärtete diese These. Daher wurde die Synthese von Heptachlor-1'-methyl-1,2'-bipyrrol **8** angestrebt.

Die Dartmouth-Gruppe synthetisierte das bekannte *N*-(1-Methyl-1*H*-pyrrol-2-yl)succinimid **7** aus 1-Methylpyrrol und *N*-Chlorsuccinimid nach Rosa et al. in 51 % Ausbeute.^[15] Die Reduktion von **7** mit Triethoxysilan und Titan-tetraisopropoxid^[16] führte zu 1'-Methyl-1,2'-bipyrrol **10** in 30 % Ausbeute. Die Chlorierung von **10** mit Sulfurylchlorid ergab Q1 **8** in 16 % Ausbeute (Schema 2).



Schema 2. Reagentien und Bedingungen: a) NaHCO₃, CH₂Cl₂, unter Lichtausschluss, RT, 4 h (49 %); b) PCl₅/POCl₃, 100 °C, 6 h (7.2 %); c) PCl₅, CHCl₃, 55 °C, 3 h (61 %); d) HSi(OEt)₃, Ti(O*i*Pr)₄, THF, 65 °C, 12 h (30 %); e) SO₂Cl₂, Et₂O, RT, 3 h (16 %).

Die Jena-Gruppe stellte **7** ebenfalls nach der Synthesvorschrift von Rosa et al. her.^[15] Anschließend wurde **7** direkt chloriert. Die Umsetzung mit Phosphorpentachlorid bei 55 °C führte zu *N*-(3,4,5-Trichlor-1-methyl-1*H*-pyrrol-2-yl)succinimid **9** (Schema 2). Die Umsetzung mit einem Gemisch aus Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid bei 100 °C führte mit 7.2 % Ausbeute zu Q1, während der Einsatz von Sulfurylchlorid bei der Chlorierung von **7** zu weniger Q1 führte.

Spektroskopische Untersuchungen bestätigten, dass beide Arbeitsgruppen das Heptachlor-1'-methyl-1,2'-bipyrrol **8** synthetisiert hatten (Abbildung 1). **8** und das aus Umweltproben isolierte Q1 wiesen bei der GC-Analyse an drei Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität identische Retentionszeiten auf. Zudem stimmten in den Massenspektren die relativen Signalstärken des Molekülions und die Fragmentierungsmuster überein. Das Syntheseprodukt und das aus Meerestieren isolierte Q1 zeigten auch das gleiche chromatographische Verhalten. Q1 muss daher mit **8** identisch sein.

Außer **8** (Q1) wurde auch ein Hexachlorkongener als Nebenprodukt erhalten. Laut den ¹H-NMR-Daten muss das Proton in β -Stellung vorliegen, da Signale von Protonen in β -Stellung bei $\delta = 6.2$ erwartet werden (während Signale von Protonen in α -Stellung bei $\delta = 6.8$ auftreten^[13]). In Anbetracht der schnellen Bildung von **9** befindet sich das Proton in β -Stellung wahrscheinlich im nichtmethylierten Ring. Dies

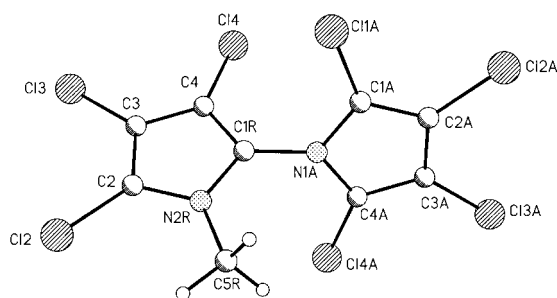


Abbildung 1. Molekülstruktur von Q1 **8**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1R–N1A 1.409(4), C1R–N2R 1.376(3), N2R–C5R 1.501(4), N2R–C2 1.367(3), C2–C3 1.396(3), C2–C12 1.695(2), C3–C4 1.384(3), C3–C13 1.702(2), C4–C1R 1.380(3), C4–C14 1.688(2), N1A–C4A 1.380(3), N1A–C1A 1.376(3), C1A–C11A 1.676(4), C1R–N1A–C1A 127.1(2), C1R–N1A–C4A 124.1(2), C1R–N2R–C5R 124.3(2), N1A–C1A–C11A 124.3(2). Torsionswinkel N2R–C1R–N1A–C4A 71.5°; Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: A – X + 2, Y, – Z + 3/2.

entspricht dem chiralen Molekül **11**. Im Falle einer gehinderten Rotation um die C–N-Bindung könnten die stabilen Atropisomere durch Gaschromatographie an chiraler stationärer Phase getrennt werden.

Halogenierte 1,2'-Bipyrrole wurden bisher noch beschrieben. Da Q1 in marinen Proben aus aller Welt in hohen Konzentrationen vorkommt und seine Synthese beschwerlich ist (Gesamtausbeute < 3.5 %), können wir eine anthropogene Quelle der Q1-Bildung ausschließen. Jedoch wurden auch natürliche halogenfreie 1,2'-Bipyrrole bisher nicht von Naturstoffchemikern erwähnt, was die Quelle der Q1-Bildung zu einem Phänomen werden lässt. Es ist daher von großer Bedeutung, die biochemische Bildung von Q1 aufzuklären und den Organismus zu ermitteln, der ein Molekül mit einem Gewichtsanteil von 64 % Chlor synthetisiert, bei dem jedes dritte Atom ein Halogen ist.

Abbildung 2 zeigt das NCI-GC-MS-Chromatogramm (NCI = negative chemische Ionisation) des Fettextraktes eines australischen Breitschnabeldelfins (*Peponocephala electra*). Der Anteil von Q1 an allen halogenierten Verbindungen in dieser Probe war > 50 %. Dieses Beispiel verdeutlicht, dass Q1 eine umweltrelevante Substanz ist. Ihr toxisches Potential wurde noch nicht ermittelt. Die hier vorgestellte Synthese eröffnet Möglichkeiten, um die Umweltrelevanz des halogenierten Naturstoffs Q1 zu ermitteln.

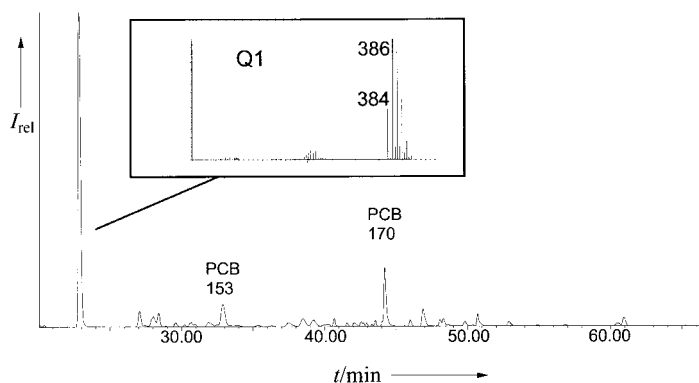


Abbildung 2. NCI-GC-MS-Chromatogramm des Fettextraktes eines australischen Breitschnabeldelfins (*Peponocephala electra*) im Full-Scan-Modus.

Experimentelles

9: Schmp.: 137–139 °C. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 3.01 (4H, s, COCH₂CH₂CO), 3.40 ppm (3H, s, NCH₃); GC-MS (EI, 70 eV): *m/z*: 280 (88), 217 (100).

8: Schmp.: 154–155.5 °C. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 3.33 ppm (3H, s, NCH₃); ¹³C-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 116.6, 115.6, 115.1, 111.2, 111.1, 108.3, 31.3 ppm; GC-MS (NCI, 70 eV) *m/z*: 384 M⁺; GC-MS (EI, 70 eV) *m/z*: 314 [M – 2Cl]⁺, 349 [M – Cl]⁺, 384 M⁺. Kristallstrukturanalyse: Die kristallographischen Strukturbestimmungen und die Messungen der Reflexintensitäten erfolgten an einem Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer mit MoK_α-Strahlung (λ = 0.71069 Å, Graphit-Monochromator) bei –90 °C. Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden durchgeführt. Eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht.^[17, 18] Die Lösung der Struktur erfolgte mit Direkten Methoden (SHELXS^[19]). Die Struktur wurde mit voller Matrix und dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen *F*² verfeinert. Q1 kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *Pbcn*. Dabei besetzt es eine spezielle Position, in der die zweizählige Achse durch die Atome C1R und N1A verläuft. Deshalb sind die Atome C1R, N2R und C5R mit den Atome N1A, C1A und C11A überlagert. Diese Überlagerung konnte aufgelöst werden, indem die Atompaare C1R/N1A und N2R/C1A mit gleichen Positions- und Temperaturfaktoren verfeinert wurden. Lediglich das Kohlenstoffatom der Methylgruppe C5R und das Chloratom C11A wurden frei verfeinert (SHELXL-97^[20]). Die Wasserstoffatome der Methylgruppe C5R wurden in geometrisch idealisierten Positionen berechnet und in die Verfeinerung mit dem 1.5-fachen isotropen Temperaturfaktor einbezogen.^[20] Die Nicht-Wasserstoffatome (außer der Methylgruppe C5R) wurde anisotrop verfeinert.^[20] Das Programm XP (SIEMENS Analytical X-ray Instruments, Inc.) wurde für die Darstellung der Strukturen verwendet. Kristalldaten:^[21] C₉H₃Cl₂N₂, *M_r* = 387.28 g mol^{–1}, farblose Quader, Kristallgröße 0.10 × 0.10 × 0.08 mm³, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbcn*, *a* = 12.1617(6), *b* = 8.7043(3), *c* = 12.9576(4) Å, *V* = 1371.68(9) Å³, *T* = –90 °C, *Z* = 4, ρ_{ber.} = 1.875 g cm^{–3}, μ(MoK_α) = 14.26 cm^{–1}, *F*(000) = 760, insgesamt 9217 Reflexe bis *h*(–10/15), *k*(–10/11), *l*(–16/16) im Bereich von 2.88° ≤ *θ* ≤ 27.46° gemessen, Vollständigkeit *θ*_{max} = 99.2 %, davon 1562 symmetrieunabhängige Reflexe, *R*_{int} = 0.029, 1410 Reflexe mit *F*_o > 4σ(*F*_o), 86 Parameter, keine Restraints, *R*_{1obs} = 0.036, *wR*_{2obs} = 0.105, *R*_{1all} = 0.041, *wR*_{2all} = 0.1086, GOF = 1.053, max./min. Restelektronendichte = 0.394/–0.480 e Å^{–3}.

Herkunft und Vorbereitung der Probe: Das Fettgewebe des Breitschnauzendelfins stammte von einem Tier, das tot in Queensland (Australien) aufgefunden wurde. Die Probenvorbereitung wurde an anderer Stelle ausführlich beschrieben.^[7] Das NCI-GC-MS-Spektrum wurde nach 20 min im Full-Scan-Modus (*m/z* 50–550) aufgenommen. Alle weiteren Parameter wurden bereits umfassend publiziert.^[6]

Eingegangen am 13. November 2001 [Z18211]

- [1] a) B. Jansson, R. L. Lipnick, D. Mackay, M. Petreas, *ACS Symp. Ser.* **2001**, 773, 1–13; b) *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 3, Part K (Hrsg.: J. Paasivirta), Springer, Berlin, **2000**; c) *Chlorinated Organic Compounds in the Environment: Regulatory and Monitoring Assessment* (Hrsg.: S. Ramamoorthy, S. Ramamoorthy), Lewis, Boca Raton, **1998**.
- [2] C. Bernes, *Persistent Organic Pollutants. A Swedish view of an international problem*, Swedish Environmental Agency, Monitor 16, **1998**.
- [3] G. W. Gribble, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 141–152; G. W. Gribble, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [4] K. Naumann, *Chem. Unserer Zeit* **1993**, 27, 33–41.
- [5] S. A. Tittlemier, M. Simon, W. M. Jarman, J. E. Elliott, R. J. Norstrom, *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 26–33.
- [6] W. Vetter, L. Alder, R. Palavinskas, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1999**, 13, 2118–2124.
- [7] W. Vetter, E. Scholz, C. Gaus, J. F. Müller, D. Haynes, *Arch. Environ. Toxicol. Chem.* **2001**, 41, 221–231.
- [8] W. Vetter, J. Hiebl, N. J. Oldham, *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 4157–4162.
- [9] W. Vetter, *ACS Symp. Ser.* **2001**, 773, 243–259.
- [10] W. Vetter, L. Alder, R. Kallenborn, M. Schlachach, *Environ. Poll.* **2000**, 110, 401–409.

- [11] D. J. Faulkner, *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 1, Part A, Springer, Berlin, **1980**, S. 229–254.
- [12] G. W. Gribble, D. H. Blank, J. P. Jasinski, *Chem. Commun.* **1999**, 2195–2196.
- [13] D. Brown, D. Griffiths, M. E. Rider, R. C. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1986**, 455–464.
- [14] P. H. Daniels, J. L. Wong, J. L. Atwood, L. G. Canada, R. D. Rogers, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 435–440.
- [15] M. D. Rosa, G. C. Nieto, F. F. Gago, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 5347–5350.
- [16] S. L. Buchwald, A. Gutierrez, S. Berk, K. Kreutzer, US Patent 5220020, **1993**.
- [17] COLLECT, Data Collection Software, B. V. Nonius, Niederlande, **1998**.
- [18] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, 276, 307–326.
- [19] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467–473.
- [20] G. M. Sheldrick, SHELXL-97 (Release 97-2), Universität Göttingen, Germany, **1997**.
- [21] CCDC-173675 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/contents/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Neue Katalysatorsysteme für die katalytische Oxidation von Methan zu Methanol**

Michael Muehlhofer, Thomas Strassner* und Wolfgang A. Herrmann

Die katalytische Oxidation von Methan zu Methanol gehört zu den großen Herausforderungen der Chemie. Methan als Hauptbestandteil von Naturgas ist gegenwärtig die billigste Quelle für Kohlenwasserstoffe, und der Bedarf an Methanol wird weiter steigen. Eine homogenkatalytische Oxidation bei niedrigen Temperaturen ist aus wirtschaftlicher Sicht besonders interessant, wegen der hohen Stabilität der C-H-Bindung allerdings auch besonders schwierig. Sie kann vermutlich nur durch Metallzentren erreicht werden, die eine direkte oxidative Addition ermöglichen.

Palladium- und Platinverbindungen wurden bei der Funktionalisierung von Alkanen und Arenen erfolgreich eingesetzt.^[1, 2] Nach den bahnbrechenden Arbeiten von Shilov^[3] erzielten insbesondere Periana^[2] und Fujiwara^[1] große Fortschritte. Einige der in der C-H-Aktivierung eingesetzten Liganden sind in Abbildung 1 gezeigt.

Am leistungsfähigsten ist bisher das von Periana beschriebene Platin-System mit dem Bipyrimidinliganden **1**, das bei hohen Selektivitäten Methanolausbeuten von bis zu 72 %

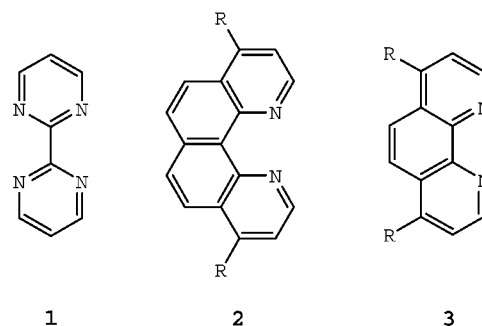


Abbildung 1. Zur C-H-Aktivierung erfolgreich eingesetzte Liganden.

ergibt.^[4] Nachteilig ist jedoch die industriell kaum darstellbare Reaktionsführung in Oleum, da dieses bei der Aufkonzentrierung und der Produktisolierung erhebliche Probleme verursacht. In jüngster Zeit konnten mit Platin- und Palladiumkomplexen mit dem Liganden **3** noch höhere Aktivitäten erreicht werden.^[5] Das Bindungsmotiv findet sich auch in weiteren vom 1,10-Phenanthrolin abgeleiteten Liganden wie **2** (Abbildung 1).^[6] Insgesamt wurden jedoch nur wenige Systeme beschrieben, die die Funktionalisierung von Methan katalysieren,^[7–10] wobei ein großer Teil davon die direkte Carbonylierung zur Essigsäure umfasst.^[1, 11–16]

Wir berichten hier über den erstmaligen Einsatz von Komplexen mit N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) zur katalytischen Methanaktivierung. Wir haben gefunden, dass Lösungen von Palladium(II)-Komplexen von NHCs in Carbonsäuren die Umwandlung von Methan in die entsprechenden Methylester katalysieren. Dass sich Palladium(II)-Carbenkomplexe durch eine hohe thermische Stabilität auszeichnen, konnte am Beispiel von **4a** (Abbildung 2) gezeigt werden.^[17] Ein besonderes Merkmal der hier beschriebenen Komplexe ist jedoch die bisher nie beobachtete Widerstandsfähigkeit unter den stark sauren Bedingungen, die für die C-H-Aktivierung notwendig sind.

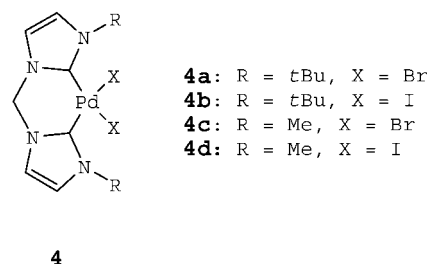


Abbildung 2. Palladium(II)-Komplexe mit Biscarben-Chelatliganden.

Setzt man eine Suspension von Kaliumperoxodisulfat in Trifluoressigsäure/Trifluoressigsäureanhydrid unter 20–30 bar Methangasdruck bei 80–100 °C um, so entsteht in Gegenwart von katalytischen Mengen **4** Trifluoressigsäuremethylester. Gleichung (1) zeigt den oxidativen Charakter



[*] Dr. T. Strassner, M. Muehlhofer, Prof. Dr. W. A. Herrmann
 Technische Universität München
 Anorganisch-chemisches Institut
 Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)
 Fax: (+49) 89-289-13473
 E-mail: thomas.strassner@ch.tum.de

[**] C-H-Aktivierung mit Komplexen mit N-heterocyclischen Carbenen, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Süd-Chemie AG gefördert.
 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.