

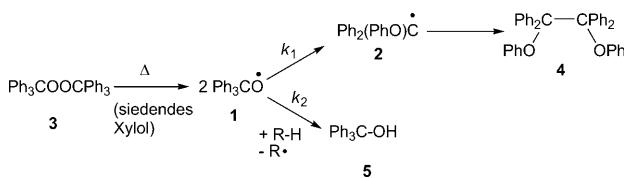
Die Umlagerung des Trityloxyradikals: Sherlock Holmes' neuester Fall

Götz Bucher*

Analytische Methoden · Kurzzeitspektroskopie ·
Radikale · Umlagerungen

Wenn die Polizei heute versucht, einen Kriminalfall aufzuklären, macht sie sich moderne physikalisch-analytische Techniken zunutze, z.B. die DNA-Analyse oder die genaue Berechnung der Flugbahn von Geschossen. Noch vor wenigen Jahrzehnten jedoch war das Methodenarsenal der Polizei auf das Vergleichen von Fingerabdrücken, auf Vernehmungen und auf den kriminalistischen Spürsinn der Detektive beschränkt. Dies spiegelt sich in der Kriminalliteratur wider – Sherlock Holmes ermittelte anders als ein neuzeitlicher Fernseh-Kommissar dies tut.

Der vorliegende „Kriminalfall“ ist schon sehr lange aktenkundig, genauer gesagt seit 1911, als Heinrich Wieland die Umlagerung von Triphenylmethoxyl (**1**) in Phenoxydiphenylmethyl (**2**) beschrieb.^[1] Bei der Thermolyse von Ditritylperoxid (**3**) in Xylool bildete sich als Hauptprodukt Diphenoxytetraphenylethan (**4**; 65–75 %) neben etwas Benzophenon, Phenol und Triphenylmethanol (**5**) in einer nicht genau angegebenen Ausbeute (Schema 1).



Schema 1. Wielands Experiment.

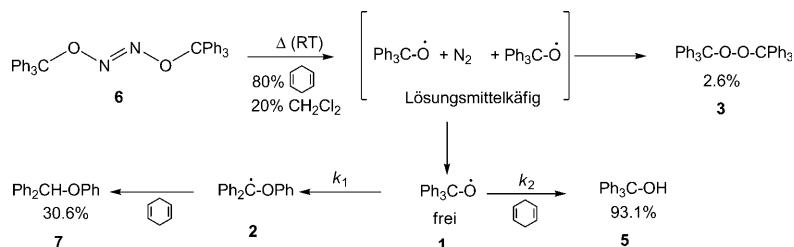
Wielands Experiment lässt sich leicht dahingehend interpretieren, dass sich **1** rasch in das stabilere, kohlenstoffzentrierte Radikal **2** umlagert, das im Anschluss dimerisiert. Als Konkurrenzreaktion zur Umlagerung von **1** findet eine Wasserstoffabstraktion vom Lösungsmittel statt, die zum stabilen Produkt **5** führt. In unserer Detektiv-Analogie könnte man das etwa so ausdrücken: Wieland hat die Umlagerung des Täters **1** anhand der Befragung der Zeugen **4** und **5** nachgewiesen. Aber ist der Tathergang damit ausreichend aufgeklärt? Zwar ist das Tatmotiv offensichtlich (Thermodynamik), die Tatwaffe (sauerstoffzentriertes Radikal) bekannt, aber der genaue Ablauf der Tat bleibt im Dunkeln.

Wie schnell fand die Umlagerung statt? Gab es Mittäter (Sauerstoff ...), Zwischenstufen? Es nimmt daher nicht wunder, dass die Umlagerung von **1** (und ähnlichen Radikalen) etliche Jahre nach 1911 weiter erforscht wurde,^[2–5] als neue Methoden wie die Laser-Blitzlichtspektroskopie (LFP) und die moderne Quantenchemie neue Einblicke in den Mechanismus der Umlagerung gaben. Im Rahmen unserer Analogie kann man die Laser-Blitzlichtspektroskopie mit einer Videoaufzeichnung der Tat vergleichen. Im Idealfall erhält man ein direktes (UV/Vis-, IR- oder EPR-)spektroskopisches Portrait des Täters. Ein Nachteil der Methode besteht darin, dass die Erzeugung von Reaktionszwischenstufen in einem LFP-Experiment auf photochemischem Wege erfolgen muss und dass die photochemische Fragmentierung labiler Verbindungen zwar oft, aber nicht immer dieselben Produkte ergibt wie die thermische Reaktion. Eine Arbeit, in der die Photochemie von **3** mithilfe von LFP mit Pikosekunden-Zeitauflösung untersucht wurde, wurde 1990 publiziert.^[6] Anders als Wieland fanden die Autoren jedoch praktisch kein Triphenylmethanol in der Produktmischung, und die Bildung von **2** fand noch während des Laserpulses statt. Diese Befunde ermöglichen es ihnen, die untere Grenze für die Geschwindigkeitskonstante der Umlagerung von **1** auf $k_1 > 5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ festzulegen. Der Widerspruch zwischen den Befunden der LFP-Studie^[6] und Wielands präparativer Arbeit ist offensichtlich. Übertragen auf unseren Kriminalfall hieße dies: Wir haben eine Videoaufzeichnung der Tat, und wir haben Zeugenaussagen, aber beide widersprechen sich. Es stellt sich die Frage, ob es sich bei der Videoaufnahme und bei dem, was die Zeugen gesehen haben, um dieselbe Tat handelt. Um dies festzustellen, hat eine Forschergruppe aus Kanada, Polen und den Niederlanden nun nach einem alternativen Ausgangsmaterial für die Erzeugung von **1** gesucht und die thermische Zersetzung dieses Hyponitrits **6** sehr detailliert mit den Mitteln der klassischen Produktanalyse studiert.^[7] Mit anderen Worten: von der Videoaufzeichnung zurück zur peniblen Befragung von Zeugen und zur Deduktion – eine Rückkehr zur Methode von Sherlock Holmes. Allerdings kommen in der neuen Arbeit Analysetechniken zur Anwendung, die Heinrich Wieland 1911 noch nicht zur Verfügung standen, wie etwa die HPLC.

Das Hyponitrit **6** ist eine thermisch hochgradig labile Verbindung, die sich in CH_2Cl_2 bereits bei Raumtemperatur innerhalb einiger Stunden quantitativ zersetzt. In Gegenwart von Luft bilden sich hierbei **4**, Phenol, Benzophenon, etwas

[*] Dr. G. Bucher

University of Glasgow, Joseph-Black-Building
University Avenue, Glasgow G12 8QQ (Großbritannien)
E-Mail: goebu@chem.gla.ac.uk



Schema 2. Zersetzung des Hyponitrits **6** in 1,4-Cyclohexadien/CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur. Ausbeuten der Hauptprodukte nach 7 h. Die Pyrolyse von **6** ergibt zwei Äquivalente Trityloxylradikale. Daher addieren sich die Ausbeuten auf mehr als 100%.

Phenylbenzoat sowie etwa 10 % Ditritylperoxid (**3**). Bei Abwesenheit von Luft, aber unter Zugabe von 80 % 1,4-Cyclohexadien als Wasserstoffatomdonor hingegen wird Triphenylmethanol (**5**) als Hauptprodukt gebildet, während der Ether **7** lediglich als Nebenprodukt nachgewiesen wird. Als weiteres Nebenprodukt (2.6 %) bildet sich wiederum das Peroxid **3** (Schema 2). Da die Geschwindigkeitskonstante der Abstraktion eines Wasserstoffatoms aus 1,4-Cyclohexadien durch **1** anhand einiger Vergleichswerte in der Literatur sehr akkurat zu ca. $k_2 = 4 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt werden kann, folgt aus der Produktzusammensetzung ein Wert für die Geschwindigkeitskonstante der Umlagerung $k_1 = 1.4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, entsprechend einer Lebensdauer von **1** bei Raumtemperatur von ca. 7 ns. Diese Zeitspanne ist zwar sehr kurz, aber immer noch weit entfernt vom Wert < 20 ps aus den LFP-Messungen.^[6]

Ein weiterer Bestandteil der neuen Studie ist die Wiederholung von Wielands Experiment unter Verwendung zeitgemäßer Analysenmethoden. Die Pyrolyse von **3** in siegendem Xylol bei 138 °C ergab, dass bei dieser Temperatur 98.66 % von **1** isomerisieren und lediglich 1.34 % ein Wasserstoffatom aus dem Lösungsmittel abstrahieren. Die Geschwindigkeitskonstante für die Wasserstoffabstraktion lässt sich durch Verwendung der gemessenen Arrhenius-Parameter ähnlicher Reaktionen des *tert*-Butoxyradikals und Extrapolation auf die Siedetemperatur des Xylols zu $k \approx 4 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ abschätzen. Hieraus folgt für die Geschwindigkeitskonstante der Umlagerung von **1** bei 138 °C ein Wert von $k_1 = 2.1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. Aus den zwei Werten von k_1 lassen sich über einen (relativ ungenauen) Arrhenius-Graphen die Aktivierungsparameter der Umlagerung von **1** zu $E_a = 5.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $\lg(A \text{ s}^{-1}) = 12.3$ bestimmen. Liegen diese Werte im richtigen Bereich? Ähnlich wie bei der Polizei „Kommissar Computer“ nicht mehr wegzudenken ist, spielt die Quantenchemie in der physikalisch-organischen Chemie heute eine eminent wichtige Rolle. Mithilfe von Dichtefunktionaltheo-

rie (DFT)-Rechnungen ließen sich die Arrhenius-Parameter der Umlagerung von **1** zu $E_a = 6.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $\lg(A \text{ s}^{-1}) = 12.9$ bestimmen. Angesichts der Unsicherheiten auf Seiten des Experiments wie auch der Theorie ist dies eine durchaus befriedigende Übereinstimmung!

Wenn sowohl Heinrich Wielands Arbeit als auch – hundert Jahre später – die erneute Analyse der Chemie des Trityloxylradikals (**1**) überzeugende Hinweise darauf liefern, dass dieses durchaus abgefangen werden kann, warum konnte dieser Nachweis nicht erbracht werden, als **1** auf photochemischem Wege hergestellt wurde?^[16] Wahrscheinlich liefert die UV-Photolyse von **3** das Radikal **1** nicht im Grundzustand, sondern im angeregten Dubletztzustand. In anderen Worten: Die Videoaufnahme entpuppt sich als Aufnahme einer anderen Tat, eines anderen Täters ...

Warum ist die vorliegende Arbeit^[7] ein Highlight wert? Sie zeigt in vorbildlicher Weise, wie mithilfe genauer Produktanalytik und einiger wohlgegründeter Abschätzungen aussagekräftige Kinetikdaten erhalten werden können – und dass diese Vorgehensweise modernen Methoden wie der Kurzzeitspektroskopie mitunter überlegen ist.

Eingegangen am 14. Mai 2010
Online veröffentlicht am 20. Juli 2010

- [1] H. Wieland, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, *44*, 2550.
- [2] M. Bietti, G. Ercolani, M. Salamone, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4515.
- [3] M. Smeu, G. A. DiLabio, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4520.
- [4] M. Salamone, M. Bietti, A. Calcagni, G. Gente, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2453.
- [5] J. T. Banks, J. C. Scaiano, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3527.
- [6] D. E. Falvey, B. S. Khambatta, G. B. Schuster, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1056.
- [7] G. A. DiLabio, K. U. Ingold, S. Lin, G. Litwinienko, O. Mozenzon, P. Mulder, T. T. Tidwell, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6118; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5982.