

Pressemitteilung

Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.

Maren Mielck

21.07.2021

<http://idw-online.de/de/news773125>

Forschungsergebnisse, Wissenschaftliche Publikationen
Chemie, Werkstoffwissenschaften
überregional



GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

Endlich getrennt und frisch gebunden

Amidierung leichter Alkane

Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen von Alkanen sind nur sehr schwer zu „knacken“, um Wasserstoffatome durch andere Atomgruppen zu ersetzen – allen voran diejenigen an den Moleküleenden, wo drei Wasserstoffatome an einem Kohlenstoff hängen. Methan (CH_4) und Ethan (CH_3CH_3) haben nur solche besonders fest gebundenen Wasserstoffatome. In der Zeitschrift *Angewandte Chemie* beschreibt ein Forschungsteam jetzt, wie sie diese unter Knüpfung von Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen (Amidierung) aufbrechen.

Gelänge es, die C-H-Bindungen von Kohlenwasserstoffen auf einfache Weise zu spalten, könnte man komplexe organische Moleküle, z.B. Arzneimittel, wesentlich bequemer und direkter auf Basis von Erdöl synthetisieren. Auch für das Recycling von Kunststoffabfällen könnten sich neue Wege eröffnen. Besonders interessant ist die Knüpfung von Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen, die in Naturstoffen eine wichtige Rolle spielen. In Form von Amidbindungen knüpfen sie etwa die einzelnen Aminosäuren zu Proteinen.

Während bereits einige Erfolge bei der Funktionalisierung der schwereren Kohlenwasserstoffe, auch an den Endpositionen, erzielt wurden, lassen sich die besonders starken C-H-Bindungen leichter Alkane, allen voran Methan, kaum spalten. Dabei wäre gerade die Nutzung dieser Hauptbestandteile von Erdgas als Synthesebausteine besonders wünschenswert, um dieses oft verschwendete Nebenprodukt der Erdölförderung sinnvoll zu nutzen.

Dem Team um Ana Caballero und Pedro J. Pérez (Universidad de Huelva, Spanien) sowie John F. Hartwig (University of California, Berkeley, USA) ist jetzt eine Kupplung von Amiden (stickstoffhaltige organische Verbindungen) an leichte Alkane unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms gelungen. Produkte dieser „dehydrogenierenden Amidierungen“ sind sogenannte N-Alkyl-Amide.

Ausgangspunkt war die bereits vor einigen Jahren von der Hartwig-Gruppe entwickelte Amidierung von C-H-Bindungen schwererer Alkane mit einem Kupfer-basierten Katalysator und Di-tertiär-Butylperoxid als Oxidationsmittel. Eine Variation des Katalysators brachte nun den Erfolg: Trägt das Kupfer Liganden vom Phenanthrolin-Typ (aromatisches stickstoffhaltiges System aus drei Sechsringen), ließen sich hohe Ausbeuten bei der Reaktion von Ethan mit Benzamid – sowie einer Reihe weiterer Amide – in Benzol als Lösungsmittel, aber auch in umweltfreundlichem überkritischem Kohlendioxid erzielen. Diese Reaktion mit Ethan ist eine ungewöhnliche C-N-Bindungsbildung mit einer nicht-aktivierten primären C-H-Bindung.

Propan, n-Butan und iso-Butan lieferten analoge Ergebnisse. Dabei korreliert die Reaktivität bei den leichten Alkanen wesentlich stärker mit der Dissoziationsenergie der C-H-Bindungen als bei höheren Alkanen.

Und Methan? Auch mit dem schwierigsten Kandidaten – eine Amidierung von Methan wurde bisher nie beobachtet – konnte ein Erfolg verbucht werden. Durch Isotopen-Versuche wurde belegt, dass Methan zu N-Methyl-Benzamid

reagiert.

Angewandte Chemie: Presseinfo 19/2021

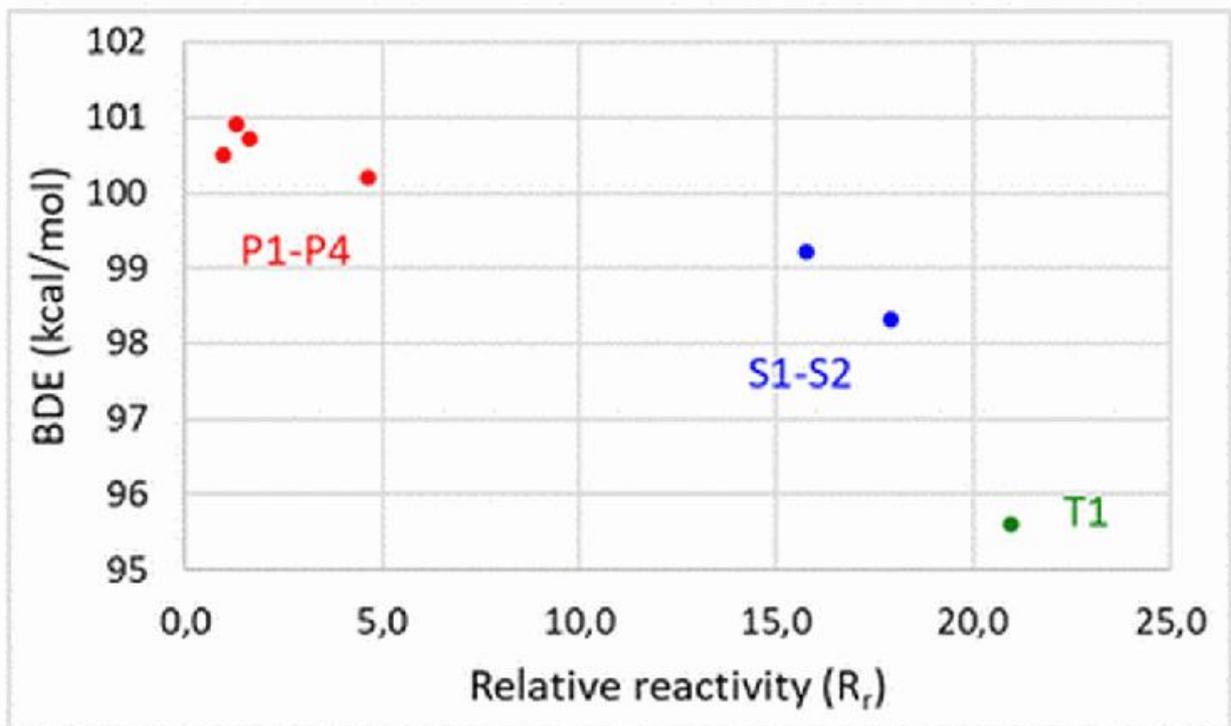
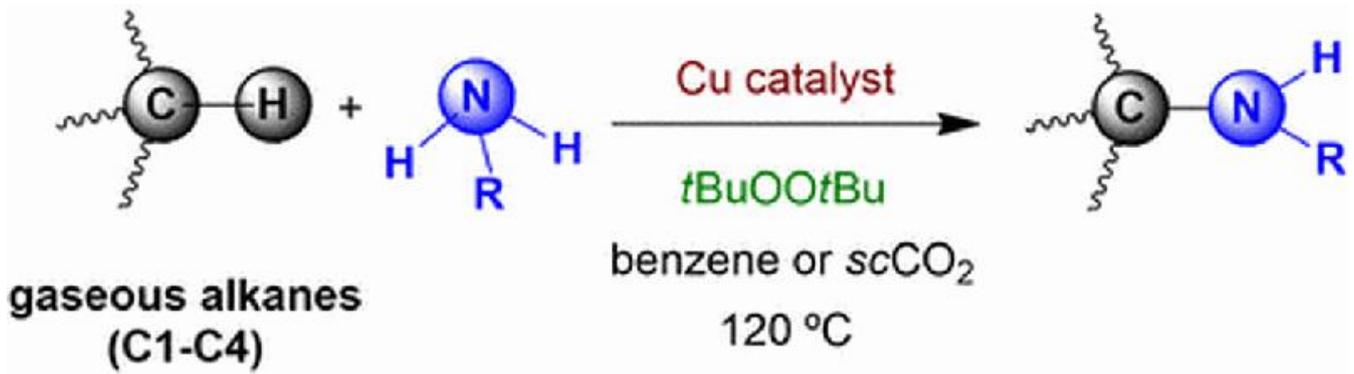
Autor/-in: Pedro J. Pérez, Universidad de Huelva (Spain), <https://www.uhu.es/ciqso/catalisis-homogenea.html>

Angewandte Chemie, Postfach 101161, 69451 Weinheim, Germany.
Die "Angewandte Chemie" ist eine Publikation der GDCh.

Originalpublikation:

<https://doi.org/10.1002/ange.202104737>

URL zur Pressemitteilung: <http://presse.angewandte.de>



Amidierung leichter Alkane
(c) Wiley-VCH