

Wasserstoffübertragungen, Teil 3¹⁾

Stereochemie der palladium-katalysierten Disproportionierung des 1,2-Dihydronaphthalins

Albert Heesing* und Wolfgang Müllers

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 8. März 1979

Der erste Schritt der durch Palladium katalysierten Disproportionierung von 1,2-Dihydronaphthalin (**1**) ist eine stufenweise *cis*-Eliminierung von zwei Wasserstoffen, die hoch stereoselektiv abläuft. Die abgespaltenen Wasserstoffe äquilibrieren, bevor sie an ein zweites Molekül **1** addiert werden.

Hydrogen Transfer Reactions, Part 3¹⁾

Stereochemistry of Palladium-Catalysed Disproportionation of 1,2-Dihydronaphthalene

In the presence of metallic palladium two hydrogens are stepwise and stereoselectively *cis*-eliminated from 1,2-dihydronaphthalene (**1**). Before addition to a second molecule **1** occurs the eliminated hydrogens scramble.

Für heterogenkatalysierte Wasserstoffübertragungen zwischen Olefinen werden oft elektrocyclische Mechanismen angenommen, wobei der Katalysator zur Fixierung der beiden Moleküle in der für die direkte, synchrone Übertragung von zwei Wasserstoffen günstigsten Lage dient^{2,3)}.

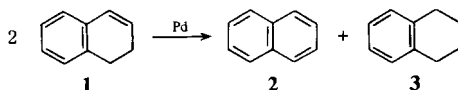
Andere Autoren nehmen an, daß einer⁴⁾ oder beide⁵⁾ Wasserstoffe intermediär von Donor- und Akzeptormolekül unabhängig und an das Metall gebunden werden.

Während zahlreiche stereochemische Untersuchungen zur katalytischen Hydrierung vorliegen, fehlen sie zum Dehydrierungsschritt⁶⁾.

Mit Hilfe deuterierter Ausgangsverbindungen¹⁾ haben wir Eliminierungs- und Additionschritt der palladium-katalysierten Disproportionierung des 1,2-Dihydronaphthalins (**1**) untersucht.

1. Produkt der Disproportionierung von **1**

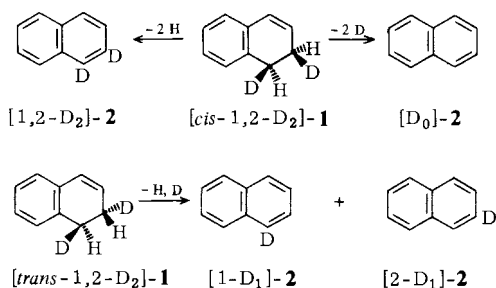
Bei der durch Palladium bewirkten Disproportionierung von **1**, die in Tetrahydrofuran bei 65°C in ca. 1 Stunde beendet war, entstanden als einzige Produkte und in äquimolarer Menge Naphthalin (**2**) und Tetralin (**3**).



Vor der Untersuchung von Stereochemie und kinetischen Isotopeneffekten mit Hilfe der Isotopomeren von **1** wurde sichergestellt, daß in Edukten wie Produkten das durch Heterogenkatalyse oft bewirkte H-D-Äquilibrieren⁷⁾ nicht eintrat. Lediglich ein geringer Wasserstoffaustausch mit dem Lösungsmittel wurde bei **3** gefunden: aus [D₈]Tetrahydrofuran wird etwas Deuterium eingebaut.

2. Die Wasserstoffabspaltung aus **1** als stereoselektive Zweistufenreaktion

Wir konnten zunächst zeigen, daß die Wasserstoffeliminierung aus der 1- und 2-Stellung von **1** hoch stereoselektiv ($\geq 97\%$) verläuft. Dazu untersuchten wir den Deuteriumgehalt von **2**, das bei der Disproportionierung von [*cis*-1,2-D₂]-**1** und seinem *trans*-Isomeren¹⁾ entstand. Wir fanden in beiden Fällen die Indizierung, die für eine *cis*-Eliminierung erwartet wird (Tab. 1).



Tab. 1. Deuterierungsgrad von **2**, das bei der palladium-katalysierten Disproportionierung von dideutiertem **1** entsteht

Deuterierungs- grad (%)	Ausgangsverbindung			
	[<i>cis</i> -1,2-D ₂]- 1 ^{a)}		[<i>trans</i> -1,2-D ₂]- 1 ^{b)}	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
D ₀	50	28.0	0	1.7
D ₁	0	4.5	100	96.4
D ₂	50	66.3	0	1.9

a) Berechnet für eine *cis*-Abspaltung. Durch primäre, kinetische Isotopeneffekte (s. u.) sinkt der Gehalt an [D₀]-**2** und steigt der an [D₂]-**2** erheblich. – Dies überwiegt den geringen gegenläufigen Effekt der nicht ganz vollständigen Dideuterierung des Edukts.

b) Berechnet für eine *cis*-Abspaltung. Die nicht ganz vollständige Dideuterierung des Edukts senkt den Gehalt an [D₁]-**2** und erhöht den an [D₀]-**2** geringfügig.

Hiermit stimmt überein, daß wir bei der Disproportionierung von [*cis*-1,2-D₂]-**1** einen intramolekularen, primären kinetischen Isotopeneffekt fanden, der sich aus dem Molverhältnis von [D₂]-**2** zu [D₀]-**2** errechnen läßt (Tab. 1). Der relativ niedrige Wert von $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 2.4$ deutet darauf hin, daß kein elektrocyclischer Prozeß vorliegt. Bei diesem werden im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zwei C – D-Bindungen gelöst, so daß Werte bis ca. 10 zu erwarten sind⁸⁾.

Die Dehydrierung läuft vielmehr stufenweise ab, wie oft postuliert wurde^{4,6)}. Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird dabei bevorzugt ein Wasserstoff von C-2 ab-

gespalten. Dies zeigt der Unterschied in den kinetischen Isotopeneffekten, die wir bei Konkurrenzversuchen zwischen **1** einerseits und $[1,1\text{-D}_2]\text{-1}$ bzw. $[2,2\text{-D}_2]\text{-1}$ andererseits fanden.

Die Bildung von **2** aus **1**, die unter Eliminierung von zwei Wasserstoffen erfolgt, läuft nur 1.2mal schneller ab als die H,D-Abspaltung aus $[1,1\text{-D}_2]\text{-1}$, die zu $[\text{D}_1]\text{-2}$ führt. Dagegen ist die H,D-Abspaltung aus $[2,2\text{-D}_2]\text{-1}$ um den Faktor 1.8 langsamer. Trotz dieses mehrstufigen Ablaufs ist eine hohe Stereoselektivität dadurch möglich, daß die Zwischenstufen bis zur Abspaltung des zweiten Wasserstoffs an der Metalloberfläche (wohl als σ -Komplex⁶⁾ fixiert bleiben.

3. Der Hydrierungsschritt

Der Deuteriumeinbau in **3** ist mit einer direkten Übertragung der aus dem ersten Molekül *cis*-eliminierten Wasserstoffe auf das zweite Molekül **1** nicht zu erklären, auch nicht bei Berücksichtigung von Isotopeneffekten (Tab. 2).

Tab. 2. Deuteriumgehalt von **3** bei der palladium-katalysierten Disproportionierung von dideutierten 1,2-Dihydronaphthalinen

Deuterium- gehalt (%)	$[1,1\text{-D}_2]\text{-1}$		Ausgangsverbindung ^{a)}				$[trans\text{-}1,2\text{-D}_2]\text{-1}$	
	Ber. ^{b)}	Gef.	$[2,2\text{-D}_2]\text{-1}$ Ber. ^{b)}	Gef.	$[cis\text{-}1,2\text{-D}_2]\text{-1}$ Ber. ^{b,c)}	Gef.	Ber. ^{b)}	Gef.
1	2		3		4		5	
D ₂	0	31.0	0	25.5	50	56.4	0	30.7
D ₃	100	52.0	100	56.0	0	30.9	100	52.5
D ₄	0	16.3	0	17.4	50	9.2	0	15.9

a) Gehalte unter ca. 1% sind nicht angegeben, vgl. Lit.¹⁾. – b) Berechnet für eine electrocyclische Wasserstoffübertragung. – c) Isotopeneffekte sind nicht berücksichtigt; siehe Text.

Vielmehr äquilibrieren die Wasserstoffe vor der Addition weitgehend oder vollständig⁹⁾ im Gegensatz zur Reaktion an Metalloxid-Katalysatoren³⁾. Dies erkennt man besonders gut daran, daß man fast gleiche Werte für den Deuteriumgehalt in **3** findet, das entweder durch Umsetzung von $[1,1\text{-D}_2]\text{-1}$ oder aber von $[2,2\text{-D}_2]\text{-1}$ entsteht (Tab. 2, Spalte 2 und 3). Daher ist es unmöglich, Aussagen zur Stereochemie des zweiten Schritts der Disproportionierung – der Wasserstoffaddition an das zweite Molekül **1** – zu machen.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

1. Allgemeine Verfahren und Ausgangsverbindungen [1,1-D₂]-, [2,2-D₂]-, [cis-1,2-D₂]- und [trans-1,2-D₂]-1 sind vorstehend¹⁾ beschrieben.

2. *Reaktionsprodukte*: Eine Lösung von 0.50 g (3.8 mmol) **1** und 0.20 g Biphenyl (innerer Standard) in 10 g absol. Tetrahydrofuran wurde mit 0.10 g Palladium/Kohle (5proz., Roth) versetzt und zum Sieden erhitzt. Die Reaktion wurde gaschromatographisch verfolgt. Nach ca. 60 min war sie beendet. Während und nach der Reaktion konnten außer 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (Tetralin) und Naphthalin, die stets in genau äquimolarer Menge vorlagen, keine anderen Produkte, insbesondere kein 1,4-Dihydronaphthalin¹⁰⁾, nachgewiesen werden.

3. *Disproportionierung von dideuterierten 1,2-Dihydronaphthalinen*: Die Reaktionen wurden wie unter 2. beschrieben durchgeführt, aber nach 20 min bei ca. 70% Umsatz unterbrochen. Der Deuteriumgehalt im nichtumgesetzten Edukt und in den beiden Produkten wurde mit Hilfe der GC-MS-Kopplung MAT 112 (Anregungsenergie 15 eV) bestimmt. Ergebnisse siehe Tab. 3.

Tab. 3. Deuteriumgehalt von nichtumgesetztem Edukt, **2** und **3** bei der palladium-katalysierten Disproportionierung von dideuterierten 1,2-Dihydronaphthalinen

Edukt	Deuteriumgehalt (‰) ^{a)}													
	Nichtumgesetztes Edukt			2				3						
	D ₀	D ₁	D ₂	D ₃	D ₀	D ₁	D ₂	D ₃	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄	D ₅	
[1,1-D ₂]- 1		2.6	95.7	1.7	1.0	97.4	1.6			31.0	52.0	16.3		
[2,2-D ₂]- 1			2.1	97.1		2.1	97.2			25.5	56.0	17.4	1.1	
[cis-1,2-D ₂]- 1	1.8	4.5	92.9		28.0	4.5	66.3	1.2	3.5	56.4	30.9	9.2		
[trans-1,2-D ₂]- 1		2.3	96.9		1.7	96.4	1.9			30.7	52.5	15.9		
[trans-1,2-D ₂]- 1 ^{b)}		2.1	96.3	1.6	2.3	95.8	1.9			12.5	19.2	5.7		

a) Vgl. Fußnote^{a)}, Tab. 2. — b) Unter Zusatz von 0.25 g (0.19 mmol) **3**. Nach der Umsetzung erhielt **3** 61.7% D₀. Die relativen Anteile der D₂- bis D₄-Isotopomeren betragen: 33.3% D₂, 51.4% D₃ und 15.3% D₄.

4. H-D-Austausch mit dem Lösungsmittel

a) Wie unter 2. beschrieben, wurde **1** in [D₈]Tetrahydrofuran disproportioniert und der Einbau von Deuterium untersucht. Edukt: 99.2% D₀; **2** 99.4% D₀; **3** 95.1% D₀, 4.9% D₁.

b) Wird in Analogie zu a) **3** eingesetzt, so konnte kein Deuteriumeinbau ($\leq 1\%$) festgestellt werden.

5. *Bestimmung des kinetischen Isotopeneffektes*: Wie unter 2. beschrieben, wurden äquimolare Gemische von **1** mit [1,1-D₂]-**1** (Ansatz A) sowie mit [2,2-D₂]-**1** (Ansatz B) umgesetzt und der Deuteriumgehalt in **2** bestimmt. Die Reaktion wurde nach 5 min (Umsatz ca. 10%) abgebrochen.

Deuteriumgehalt in **2**:

Ansatz A: 53.7% D₀, 45.2% D₁, 1.1% D₂;

Ansatz B: 63.6% D₀, 35.6% D₁.

Die Auswertung (vgl. Lit.¹¹⁾) ergibt für den Isotopeneffekt beim Ansatz A: $k_H/k_D = 1.2$, beim Ansatz B: $k_H/k_D = 1.8$.

Literatur

- 1) Teil 2: *A. Heesing* und *W. Müllers*, Chem. Ber. **113**, 9 (1980), vorstehend.
- 2) *E. A. Braude*, *R. P. Linstead* und *P. W. D. Mitchell*, J. Chem. Soc. **1954**, 3578; *K. Kindler* und *K. Lührs*, Liebigs Ann. Chem. **685**, 36 (1965).
- 3) *T. Yamaguchi* und *J. W. Hightower*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4201 (1977), und dort zitierte Literatur.
- 4) *S. Carrà* und *V. Raigini*, Tetrahedron Lett. **1967**, 1079.
- 5) *H. Wieland*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 484 (1912).
- 6) *P. P. Fu* und *R. G. Harvey*, Chem. Rev. **78**, 317 (1978).
- 7) *N. Dinh-Nguyen* und *R. Ryhage*, Acta Chem. Scand. **13**, 1032 (1959); *G. V. Smith* und *R. L. Burwell*, J. Am. Chem. Soc. **84**, 925 (1962).
- 8) *P. Müller*, Helv. Chim. Acta **56**, 1243 (1973).
- 9) Wurde vor der Disproportionierung von [*trans*-1,2-D₂]-**1** nichtindiziertes **3** zugesetzt, so zeigte das nach Beendigung der Reaktion untersuchte, partiell deuterierte **3** dieselben relativen Anteile an D₂- bis D₄-Isotopomeren, wie ohne diesen Zusatz. Damit wurde ausgeschlossen, daß zuerst eine direkte Wasserstoffübertragung zwischen zwei Molekülen **1** abläuft, der ein intermolekulares Deuterium-Äquilibrieren⁷⁾ in **3** folgt.
- 10) *E. Bamberger* und *W. Lodter*, Liebigs Ann. Chem. **288**, 74 (1895); *J. Sand* und *O. Genssler*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 3699 (1903).
- 11) *P. Krumbiegel*, Isotopieeffekte, 1. Aufl., S. 123, Akademie-Verlag, Berlin 1970.

[85/79]