

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

117. JAHRGANG · HEFT 4 · SEITE 1263 – 1648

Dieses Heft wurde am 3. April 1984 ausgegeben.

Wasserstoffübertragungen, 5¹⁾

Zirkondioxid als Katalysator in kondensierter Phase

*Albert Heesing** und *Hans-Joachim Laue*

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

Eingegangen am 20. Juni 1983

Während Zirkondioxid in der Gasphase den direkten Wasserstoff-Transfer katalysiert²⁾, bewirkt es in Benzol eine kationische Disproportionierung und Oligomerisierung von 1,2-Dihydronaphthalin (1).

Hydrogen Transfer Reactions, 5¹⁾

The Catalytic Activity of Zirconium Dioxide in Condensed Phase

While catalysing direct hydrogen transfer in the gaseous phase²⁾ zirconium dioxide in benzene induces cationic disproportionation and oligomerisation of 1,2-dihydronaphthalene (1).

Der Wasserstoff-Transfer zwischen organischen Molekülen findet aus sehr verschiedenen Gründen Interesse. Einerseits sind die Mechanismen umstritten. Oft wird ein (symmetrierlaubter) pericyclischer Ablauf postuliert, und zwar für thermische³⁾ wie für katalysierte Reaktionen^{2,4)}.

Dieser Ablauf wurde aber auch mehrfach widerlegt^{1,5)}: ein stereoselektiver Ablauf kann auch durch sterische Effekte bewirkt werden^{1,6)}. Zudem ergab eine SCF-Rechnung für die konzertierte Wasserstoffübertragung zwischen Alken- und Alkan-Molekülen eine sehr hohe Aktivierungsenergie⁷⁾. Sehr oft werden auch ionische oder radikalische Mechanismen vorgeschlagen^{1,5,6,8)}.

Chem. Ber. 117, 1263 – 1270 (1984)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1984

0009 – 2940/84/0404 – 1263 \$ 02.50/0

Andererseits sind Kohlenwasserstoffe als H-Donatoren in der Kohle- wie Erdöltechnik interessant, so daß ihre Wirksamkeit wie der Ablauf der Reaktionen zunehmend untersucht werden^{3d,9)}.

Diese Reaktionen können durch Metalle und Metalloxide katalysiert werden. Letztere zeigen oft auffallende Eigenschaften, insbesondere einen Erhalt der Molekularität des übertragenen Wasserstoffs. Man führt dies meist auf eine Fixierung von Hydrid-Ionen und Protonen an benachbarten Stellen der Katalysatoroberfläche zurück¹⁰⁾. Für die ZrO₂-katalysierte Gasphasenreaktion zwischen Cyclohexadien und Butadien, bei der bei 50°C Benzol und die drei isomeren Butene entstehen, wird dagegen ein direkter, synchroner Übergang des Wasserstoffs zwischen den Molekülen vorgeschlagen²⁾.

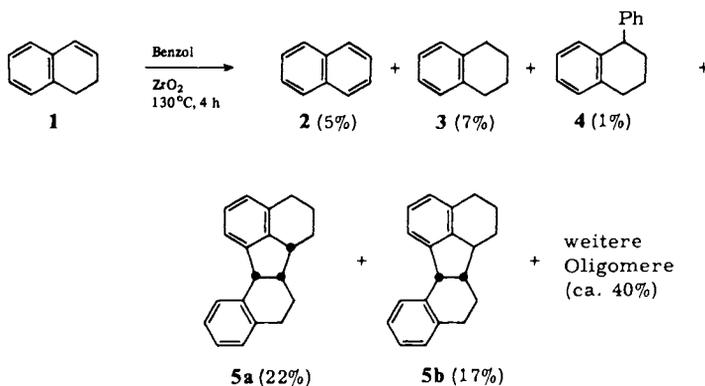
Wir haben jetzt die durch ZrO₂ induzierte Disproportionierung von 1,2-Dihydronaphthalin (**1**) in flüssiger Phase untersucht.

1. Ablauf der Reaktion

Die katalytische Wirksamkeit von ZrO₂ erwies sich in flüssiger Phase als stark reduziert, da die Substratmoleküle durch das Lösungsmittel (meist Benzol) teilweise von den aktiven Zentren verdrängt werden.

Durch sorgfältige Optimierung bei der Aktivierung von ZrO₂ sowie durch Erhöhung der Reaktionstemperatur konnte die Reaktion aber erzwungen werden. Dabei wurden radikalische Nebenreaktionen^{5a)} durch sorgfältige Reinigung von **1**, durch Arbeiten unter Stickstoff in Ampullen und durch Vermeiden von zu hohen Temperaturen ausgeschlossen.

Die Produktanalyse zeigte ein völlig anderes Bild, als es nach der Gasphasenreaktion erwartet wurde (angegeben sind gaschromatographisch bestimmte Ausbeuten):



Die Disproportionierungsprodukte Naphthalin (**2**) und Tetralin (**3**) entstanden nur in geringer Ausbeute und nicht im stöchiometrischen Verhältnis. Daneben trat das Additionsprodukt **4** von Benzol an **1** auf. In Toluol als Lösungsmittel fanden wir durch GC-MS-Kopplung statt **4** mit 15% Ausbeute drei Produkte, deren Massenspektren sie als 1-Tolylderivate des Tetralins auswiesen.

Überwiegend waren aber C₂₀- und C₃₀-Kohlenwasserstoffe entstanden, die teils Oligomere von **1** waren, teils sich durch geringeren oder höheren Wasserstoffgehalt davon

unterschieden. Von diesen haben wir die beiden Diastereomeren **5a** und **b** isoliert. Sie erwiesen sich als identisch mit Produkten, die unter bestimmten Bedingungen durch Säurebehandlung von **1** entstehen¹¹⁾.

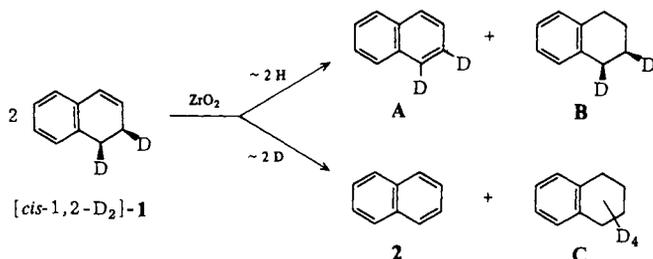
Das Produktverhältnis änderte sich nur wenig, wenn die Aktivität des Katalysators geringer war oder wenn man Reaktionszeit und -temperatur variierte: es gelang nicht, den Anteil der Disproportionierung auf über 15% zu steigern.

Unter diesen Bedingungen ist die Reaktion nicht reversibel: aus **5a** entstehen keine monomeren Produkte – im Gegensatz zur säurekatalysierten Reaktion¹¹⁾.

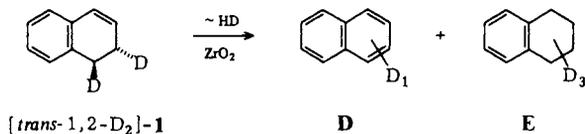
2. Reaktionen mit deuterierten Edukten

2.1. Ablauf der Disproportionierung

Die Ergebnisse in der Gasphase²⁾ sprachen für eine stereoselektive, pericyclische Abstraktion von Wasserstoff aus den 1- und 2-Stellungen und seine direkte Übertragung auf ein zweites Molekül **1**. Dies sollte durch Verwendung sterisch selektiv indizierter Edukte^{5a)} untersucht werden. Für $[cis-1,2-D_2]-1$ erwarteten wir die isotopomeren Produkte **A** – **C** und **2**.



Aus dem stereoisomeren $[trans-1,2-D_2]-1$ sollten analog **D** und **E** entstehen.

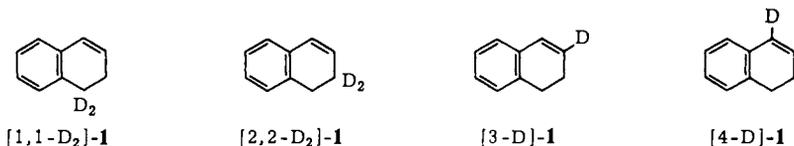


Tatsächlich war die Isotopenverteilung in den Produkten **2** und **3** von der sterischen Anordnung der Deuterium-Atome im Edukt **1** unabhängig. Wir fanden vielmehr in beiden Fällen ein Isotopenmuster, das einem zweistufigen, sterisch unspezifischen Ablauf entspricht, bei dem kein Erhalt der Molekularität des abgespaltenen Wasserstoffs vorliegt.

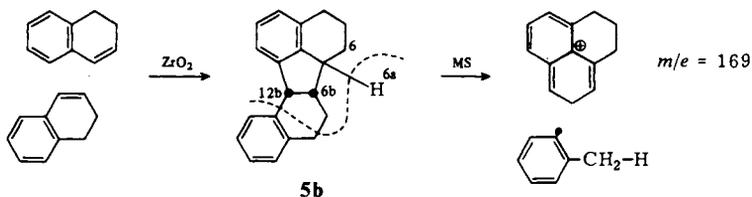
In diesem Fall ist für die Hydrid-Abstraktion von C-1 wie C-2 eine intramolekulare Konkurrenz zwischen H und D zu erwarten. Dadurch sollte in **2** ein Isotopenmuster entstehen, das für die Größe der beiden Produkt-Isotopeneffekte typisch ist. Entsprechend konnten wir aus der Isotopenverteilung in **2** einen (gemittelten) Isotopeneffekt von 2.0 ± 0.2 für jeden der beiden Schritte errechnen¹²⁾.

2.2. Deuteriumeinbau in die Dimeren

Dann untersuchten wir den Bildungsweg der beiden Dimeren mit Hilfe von Edukten **1**, die selektiv jeweils in einer der vier Stellen des partiell hydrierten Ringes deuteriert waren (Deuterierungsgrad $\geq 97\%$)^{5a,13}.



Durch GC-MS-Kopplung wurde der Deuteriumgehalt von **5b** bestimmt. Die Auswertung der Molekülpeakgruppe war nicht möglich, da die $M - n$ - und $M + n$ -Peaks zu stark waren. Dagegen ließ sich der Deuteriumgehalt im Fragment $m/e = 169$ gut erkennen. Die Fragmentierung von **5b** unter Wanderung von 6a-H wurde gleichzeitig bestätigt; die hierzu angegebenen 5 mechanistischen Varianten¹⁴ sind hier uninteressant.



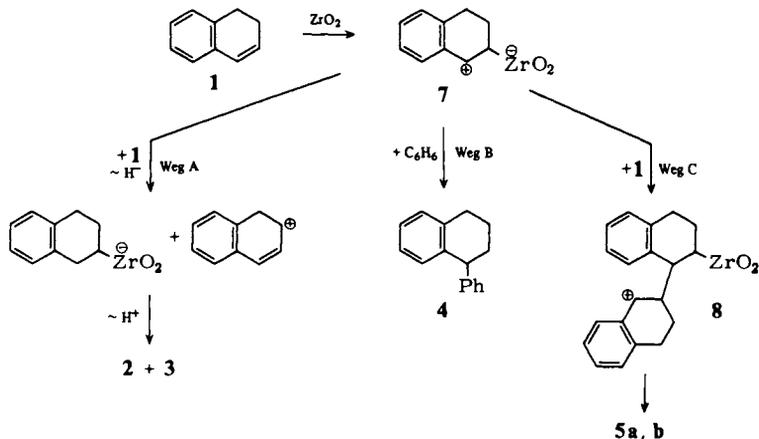
Bei den aus den vier isotopomeren Edukten erhaltenen Dimeren **5b** war die Gruppe in typischer Weise um 1 bis 4 Masseneinheiten verschoben. Außer bei [3-D]-1, bei dem starkes Äquilibrieren auftritt, wurde das Deuterium ganz überwiegend in die erwarteten Positionen (vgl. Kap. 3) eingebaut: im Radikal findet man das Deuterium aus der 1- wie der 4-Stellung je eines der beiden Eduktmoleküle. Die übrigen Deuteriumatome erscheinen im Kation.

Dies wurde durch NMR-Untersuchungen der reinen Dimeren bestätigt. Wenn man [3-D]-1 einsetzte, so war in **5a** wie in **5b** infolge des starken Äquilibrierens keine eindeutige Indizierung zu erkennen. Dagegen zeigten die ¹H- wie ¹³C-NMR-Spektren, daß das Deuterium von [4-D]-1 selektiv in die Positionen 6a und 12b (hier mit 30% Verlust von **5a** und **5b** eingetreten war¹⁵).

3. Reaktionsmechanismus

Die Ergebnisse sind nicht damit vereinbar, daß das ZrO₂ wie in der Gasphase primär als Wasserstoffüberträger wirkt. Vielmehr verhält es sich als Lewis-Säure, wie es z. B. von der Hochtemperatur-Isomerisierung von Olefinen bekannt ist¹⁶.

Zunächst lagert sich **1** mit C-3 an ein Zr-Atom der Katalysator-Oberfläche an, so daß das Adsorbat **7** in 4-Stellung Carbenium-Charakter zeigt. Daher kann es teilweise unter Abstraktion eines Hydrid-Ions aus einem zweiten Molekül **1** hydriert werden (Weg A; Disproportionierung zu **2** und **3**).



Mit Benzol als Lösungsmittel reagiert 7 unter Friedel-Crafts-Alkylierung zu 4 (Weg B). Entsprechend seiner größeren Nucleophilie bildet Toluol in stark erhöhter Ausbeute drei Tolylderivate. – Bei der radikalischen Disproportionierung hatten wir dagegen die Bildung von 2-Phenyltetralin nachgewiesen⁵⁾.

Schließlich kann sich 7 an die Doppelbindung eines zweiten Moleküls 1 zu 8 addieren. Unter Cycloalkylierung entstehen dann die Dimeren 5a und b (Weg C, wie er für die Säurekatalyse vorgeschlagen wurde¹¹⁾). Die Deuterierungsexperimente bestätigen diesen Ablauf.

Diese Hauptwege werden von Nebenreaktionen begleitet: als Hydridendonatoren können statt 1 auch Oligomere (oder 7) wirken, wie der Überschuss an 3 relativ zu 2 und die Bildung von Dehydrooligomeren zeigt. Schließlich kommt es durch die Reversibilität der ersten Schritte zu einem H/D-Äquilibrieren, vor allem aus der 3-Stellung, an die sich der Katalysator addiert.

Wir danken dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung der Arbeit.

Experimenteller Teil

¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WM 300 bzw. Bruker WH 90 und WM 300; in $CDCl_3$, TMS innerer Standard. – Übersichts-Massenspektren: Varian MAT CH7 (70 eV) und GC-MS-Kopplung Varian MAT 111 (80 eV); es sind nur die wichtigsten Peaks angegeben. – Massenspektrometrische Isotopenanalyse: a) C_{10} -Kohlenwasserstoffe: GC-MS-Kopplung Varian CH7A (15 eV). b) C_{20} -Kohlenwasserstoffe: Varian MAT 111 (80 eV). Zur Meßtechnik vgl.^{5a)}; die Integration erfolgte durch einen CAT. – Gaschromatographie: Perkin-Elmer F22. – C_{10} -Kohlenwasserstoffe: 2-m-Säule mit 7.5% Ethylenglycolsuccinat auf Chromosorb G; Temperaturprogramm: von 100 auf 170°C mit 15°C/min. – Höhere Kohlenwasserstoffe: a) 4.5-m-Säule mit 3% OV 225 auf Chromosorb WAW/DNCS; Temperaturprogramm: von 160 auf 210°C mit 2°C/min, von 210 auf 240°C mit 10°C/min; b) Quarzkapillare FFAP; Temperaturprogramm: von 130 auf 280°C mit 2°C/min. – Innerer Standard: Biphenyl.

1. Synthesen deuterierter Edukte

[cis-1,2-D₂]-1,2-Dihydronaphthalin (*[cis-1,2-D₂]-1*) und *[trans-1,2-D₂]-1,2-Dihydronaphthalin* (*[trans-1,2-D₂]-1*): Die Darstellung ist beschrieben^{5a)}. Die Reinigung über das Dibromid ist deutlich günstiger, wenn die Bromierung mit Pyridin-hydrobromid-perbromid¹⁷⁾, die Enthalogenieung mit aktiviertem Magnesium¹⁸⁾ unter Stickstoff durchgeführt wird; Ausb. 65%; Reinheit (laut GC) $\geq 99.5\%$; Isotopengehalt vgl. Lit. ^{5a)}.

[3-D]-1,2-Dihydronaphthalin (*[3-D]-1*): Die Darstellung ist beschrieben¹³⁾, jedoch genügt ein einmaliger H/D-Austausch in 1-Tetralon nicht: erst nach dreimaligem Austausch ist im ¹H-NMR-Spektrum von **1** das Signal bei 6.0 ppm $\leq 1\%$.

[4-D]-1,2-Dihydronaphthalin (*[4-D]-1*): Die Darstellung ist beschrieben¹³⁾. Im ¹H-NMR-Spektrum ist das Signal bei 6.5 ppm $\leq 1\%$.

2. Durchführung der Versuche

2.1. *Darstellung des Katalysators*: (Die Darstellung, von der die Aktivität sehr stark abhängt, ist nur kurz beschrieben²⁾.) Zur Lösung von 20.0 g (86 mmol) ZrCl₄ in 130 ml dest. Wasser gibt man 80 ml 2 N NH₃. Man dekantiert, wäscht die Fällung in gleicher Weise mehrfach mit Wasser und saugt sie ab. Die farblose Substanz wird 12 h bei 150°C getrocknet und dann fein verrieben. Ausb. 12.5 g ZrO₂ · xH₂O.

Für jeden Versuch werden 200 mg in ein Rohr (Duran 50) eingewogen und unter Reinststickstoff erhitzt, wobei die Temperatur alle 10 min erhöht wird: von 100 auf 200°C in Schritten von 50°C, dann bis 420°C in Schritten von 20°C. Zum Schluß erhitzt man 30 min auf 470°C. Ausb. 120 mg. Schnelleres Aufheizen oder längeres Erhitzen auf 470°C verringert die Aktivität des ZrO₂ erheblich. Der Katalysator muß unter Stickstoff aufbewahrt werden.

2.2. *Versuche*: Nach dem Abkühlen wird der Katalysator unter Stickstoff in eine Ampulle übergeführt, die 0.5 ml einer 5proz. Lösung des Eduktes enthält. Zur Technik vgl. Lit. ^{5a)}. Nach dem Erhitzen wird die gelbe Reaktionslösung gaschromatographisch untersucht.

Für präparative Zwecke werden 1.5 ml einer 20proz. Lösung mit 350 mg ZrO₂ versetzt.

2.3. Produktanalyse

2.3.1. *Unter Standardbedingungen* (4 h, 130°C, in Benzol) gaschromatographisch bestimmte Ausbeuten (in %):

	1	2	3	4	5a	5b
Analytischer Ansatz	5	5	7	1	22	17
Präparativer Ansatz	1	5	21	1	19	14

Daneben entstehen weitere C₂₀-Kohlenwasserstoffe mit geändertem H-Gehalt und den Molmassen 258 und 262 zu ca. 18 bzw. 8% sowie partiell dehydrierte Trimere (Molmasse 384, ca. 14%).

Die Identifizierung von **2**, **3** und **4** erfolgte durch Vergleich der MS-Spektren mit denen der authentischen Substanzen (1-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (**4**)¹⁹⁾).

5a und **b** wurden isoliert: aus dem Rohprodukt des präparativen Ansatzes wurde diese Fraktion chromatographisch abgetrennt (Säule 45 cm; 3 cm Ø; Kieselgel/ Aceton 100: 1). Die weitere Trennung erfolgte durch fraktionierte Kristallisation aus Ethanol. (\pm)-*cis,syn-4,5,6,6a,6b,7,8,12b-Octahydrobenzo[*jj*]fluoranthen* (**5a**); Ausb. 20 mg (3%), aus Ethanol. (\pm)-*cis,anti-4,5,6,6a,6b,7,8,12b-Octahydrobenzo[*jj*]fluoranthen* (**5b**); Ausb.

30 mg (4%), aus Methanol. Die Produkte sind nach Schmp. und Massen-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren identisch mit den unter Säurekatalyse hergestellten Verbindungen¹¹⁾.

2.3.2. Bei Variation der Reaktionsbedingungen

a) Unterschiedliche Aktivität des ZrO_2 (vgl. 2.3.1) ändert wohl den Umsatz, aber kaum das Produktverhältnis.

b) Verringerung von Reaktionstemperatur oder -zeit senkte den Umsatz deutlich, der Anteil der C_{20} - und C_{30} -Kohlenwasserstoffe lag höher.

c) In Toluol als Lösungsmittel entstanden statt 4 drei Produkte mit fast gleichen Massenspektren (Ausb. ca. 10/4/2%). MS: $m/e = 222$ (72%, M^+), 207 (28), 194 (35), 179 (46), 130 (100), 129 (25), 116 (10), 105 (16), 91 (25).

3. Einsatz deuterierter Edukte

3.1. *Isotopengehalt in den Disproportionierungsprodukten:* Der Umsatz erfolgte unter Standardbedingungen. Angegeben ist der durch GC-MS-Kopplung ermittelte Gehalt an D_0 bis D_4 (in %, soweit $\geq 1\%$).

	[<i>cis</i> -1,2- D_2]-1			[<i>trans</i> -1,2- D_2]-1		
	restliches Edukt	2	3	restliches Edukt	2	3
D_0	1.3	10.8	2.2	1.1	8.9	—
D_1	3.1	45.1	3.0	2.8	44.6	—
D_2	93.1	42.2	79.1	92.8	44.8	76.9
D_3	2.5	2.1	15.2	3.9	1.7	20.3
D_4	—	—	—	—	—	2.8

3.2. Isotopengehalt in den Dimeren 5a, b

3.2.1. *Aus den Massenspektren:* Gemessen wurde das Reaktionsgemisch mittels GC-MS-Kopplung. Die Molekülpeakgruppe war kaum auswertbar, da 5a wie 5b starke $\text{M} - 1$ - und $\text{M} + 1$ -Peaks zeigen. Bei 5b zeigte die Fragmentpeakgruppe bei $m/e \geq 169$ die folgenden relativen Intensitäten. (Der stärkste Peak der Gruppe ist jeweils gleich 100 gesetzt; Peaks mit Intensitäten unter 5% sind nicht angegeben.)

Edukt	169	170	171	172	173	174
1	100	15				
[4-D]-1	26	100	47	9		
[3-D]-1	20	70	100	41	7	
[1,1- D_2]-1		11	100	39	11	
[2,2- D_2]-1			8	9	100	37

3.2.2. *Aus den NMR-Spektren:* Die Zuordnung der Signale bei 5b¹¹⁾ wurde durch diese Untersuchungen bestätigt. Für die entscheidenden Signale von 5a konnte sie vor allem durch die Indizierungsexperimente¹⁵⁾ festgelegt werden:

6a-H: $\delta = 3.22$ (m, 1H), 12b-H: 4.32 (m, 1H); C-6a: 44.4, C-12b: 47.8.

a) *Edukt [4-D]-1:* Angegeben ist die durch die Deuterierung bewirkte Änderung in der relativen Intensität der Signale in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren.

5a: 6a-H: 1 → 0; 12b-H: 1 → 0.3; C-6a: 1 → ≈ 0; C-12b: 1 → 0.5.

5b: 6a-H (im Multipllett mit weiteren 5H): 6 → 5; 12b-H: 1 → 0.2; C-6a: 1 → ≈ 0; C-12b: 1 → 0.4.

b) **Edukt** [3-D]-1: Weder bei **5a** noch bei **5b** konnten deutliche Änderungen einzelner Signale beobachtet werden.

-
- ¹⁾ 4. Mittel.: A. Heesing und W. Müllers, Chem. Ber. **113**, 24 (1980).
²⁾ T. Yamaguchi und J. W. Hightower, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4201 (1977).
³⁾ ^{3a)} I. Fleming und E. Wildsmith, J. Chem. Soc. D **1970**, 223. – ^{3b)} F. Stoops und J. Rozek, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2719 (1972). – ^{3c)} B. G. Gill und S. Hawkins, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 742. – ^{3d)} P. S. Virk, Fuel **58**, 19 (1979).
⁴⁾ T. Yamaguchi und H. Shima, Chem. Lett. **1979**, 899.
⁵⁾ ^{5a)} A. Heesing und W. Müllers, Chem. Ber. **113**, 9 (1980). – ^{5b)} R. P. Thummel, W. E. Cravey und D. B. Cantu, J. Org. Chem. **45**, 1633 (1980).
⁶⁾ B. M. Trost, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1847 (1967).
⁷⁾ D. F. Feller, M. W. Schmidt und K. Ruedenberg, J. Am. Chem. Soc. **104**, 960 (1982).
⁸⁾ K. Tanaka und T. Okuhara, J. Catal. **65**, 1 (1980).
⁹⁾ A. C. Buchanan, A. S. Dworkin und G. P. Smith, J. Org. Chem. **47**, 603 (1982); K. R. Brower, ebenda **47**, 1889 (1982).
¹⁰⁾ H. Hattori, Y. Tanaka und K. Tanabe, J. Am. Chem. Soc. **98**, 4652 (1976); T. Okuhara und K. I. Tanaka, J. Catal. **61**, 135 (1980).
¹¹⁾ T. K. Dobbs, D. V. Hertzler, G. W. Keen, E. J. Eisenbraun, R. Fink, M. B. Hossain und D. van der Helm, J. Org. Chem. **45**, 4769 (1980); R. R. Beishline, B. Gould, E. B. Walker, D. K. Stuart, J. Schultzski, J. K. Sigley, K. Calvert, D. K. Dalling und L. L. Anderson, ebenda **47**, 1668 (1982).
¹²⁾ Dieser Mittelwert umfaßt primäre wie sekundäre Isotopeneffekte.
¹³⁾ P. Perros, J. P. Morizur, J. Kossanyi und A. M. Duffield, Bull. Soc. Chim. Fr. **1973**, 2105.
¹⁴⁾ M. C. Hamming und G. W. Keen, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **3**, App. 1 (1969).
¹⁵⁾ Die Zuordnung des Signals bei $\delta = 3.22$ im ¹H-NMR-Spektrum von **5a** entspricht nicht den Literaturangaben¹¹⁾, die auf Betrachtungen an Dreiding-Modellen beruhen.
¹⁶⁾ K. T. Nemeth, I. Halasz, G. Gati und F. Billes, Magy. Kem. Foly. **88**, 349 (1982) [Chem. Abstr. **97**, 126713 f (1982)].
¹⁷⁾ U. Husstedt und H. J. Schäfer, Synthesis **1979**, 966.
¹⁸⁾ Y. L. Lai, Synthesis **1981**, 585.
¹⁹⁾ W. Treibs, G. Franke, G. Leichsenring und H. Röder, Chem. Ber. **86**, 616 (1953).

[209/83]