

Wasserstoffübertragungen, 7¹⁾

Regio- und Stereoselektivität der Dehydrierungsschritte beim homogen-katalysierten Wasserstoff-Transfer

Uwe Gessner und Albert Heesing*

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

Eingegangen am 28. Juni 1984

Bei der durch Metallkomplexe, vor allem den Wilkinson-Katalysator (7), bewirkten Disproportionierung von 1,2-Dihydronaphthalin erfolgt die Abspaltung der beiden Wasserstoffe in zwei Schritten. Dabei zeigt die Abstraktion des ersten Wasserstoffs nur geringe Regioselektivität, im Gegensatz zu Dehydrierungen unter Hydrid-Abstraktion^{1,2)}. Der zweite Wasserstoff wird hoch stereoselektiv aus der *cis*-Position entfernt. Die Addition der Wasserstoffe an einen Akzeptor erfolgt in *cis*-Stellung. Auf der Stufe der Allyl-Hydrido-Komplexe kann intermolekulares H/D-Äquilibrieren eintreten.

Hydrogen Transfer Reactions, 7¹⁾

Regio- and Stereoselectivity in the Dehydrogenation Steps during Homogeneously Catalysed Hydrogen Transfer

In the disproportionation of 1,2-dihydronaphthalene catalysed by metal complexes, especially by the Wilkinson catalyst (7), the elimination occurs in two steps. The abstraction of the first hydrogen proceeds with but a small preference for the 2-position – in contrast to dehydrogenations via hydride transfer^{1,2)}. The second hydrogen is removed highly stereospecifically from the vicinal *cis*-position, the acceptor being *cis*-hydrogenated. Intermolecular H/D-scrambling may occur via allyl hydrido complexes.

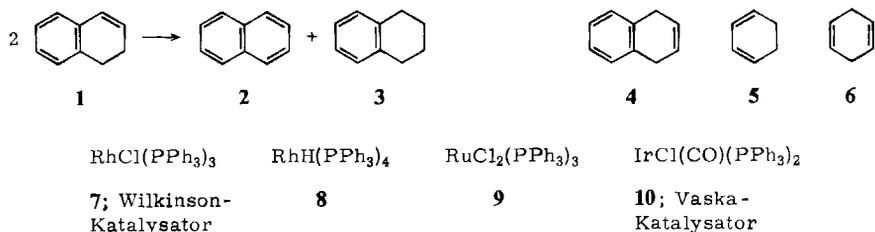
Die homogen-katalysierte Hydrierung, insbesondere mit dem Wilkinson-Katalysator, ist an Olefinen sowie zahlreichen anderen Systemen ausführlich untersucht³⁾. Dagegen liegen zum Wasserstoff-Transfer, der durch diese Katalysatoren ebenfalls bewirkt wird^{3,4)}, viel weniger Arbeiten vor, obwohl dieser Reaktionstyp schon wegen der stark erhöhten Selektivität beim Hydrierungsschritt von erheblichem präparativem Interesse ist. Ursache dafür ist vor allem, daß Kohlenwasserstoffe als H-Donatoren in den Vergleichsgewichten der Reaktion viel schlechter mit den Metallkomplexen koordinieren als die Olefine als Akzeptoren bei der Hydrierung. Daher sind oft drastische Reaktionsbedingungen erforderlich⁵⁾. Ein vielfach beschrittener Ausweg ist der Einsatz von gut koordinierenden Sauerstoff- und Stickstoff-Derivaten als H-Donatoren, meist von sekundären Alkoholen³⁾.

Unser Ziel war es, ein Kohlenwasserstoff/Katalysator-System zu finden, das bei hinreichend niedriger Temperatur reagiert und damit auch den Einsatz thermolabiler

regio- und stereoselektiv deuterierter Edukte erlaubt. Dann sollte es möglich sein, Einblick in Stereo- und Regioselektivität der einzelnen Schritte zu erhalten.

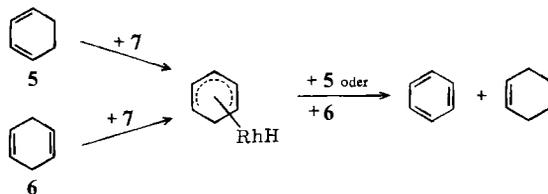
1. Auswahl von Donator, Akzeptor und Katalysator

In der Literatur werden bei Untersuchungen der Wasserstoffübertragung als Donatoren oft 1,2-Dihydronaphthalin (1) (z. B. mit seiner Disproportionierung in Naphthalin (2) und Tetralin (3)), sein 1,4-Isomeres 4 sowie 1,3-Cyclohexadien (5) und sein 1,4-Isomeres 6 eingesetzt.



Wir untersuchten zuerst den Ablauf der Disproportionierung dieser Edukte in absol. Benzol in Gegenwart der vier Katalysatoren 7–10. Für diese war nach Literaturangaben mit hinreichender Reaktivität und wenig Nebenreaktionen zu rechnen⁶⁾.

Von den Donatoren erwiesen sich die Cyclohexadiene (Tab. 7 und 8) meist als erheblich reaktiver als die Naphthalin-Derivate. Jedoch wird ihre Disproportionierung von der Isomerisierung zwischen 5 und 6 begleitet, die bei diesen fast energiegleichen Edukten ($\Delta E = 1.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) in sehr ähnlichem Umfang eintrat. Die bei allen Katalysatoren erhöhte Reaktivität des konjugierten Diens 5 gegenüber 6 ist auf die bessere Assoziation mit dem Katalysator zurückzuführen, nicht auf eine unterschiedliche Tendenz zur Abgabe eines Wasserstoffs: aus beiden Dienen entsteht als Primärprodukt derselbe Komplex mit dem Katalysator⁸⁾.

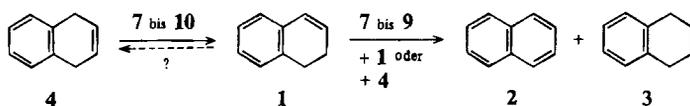


Bei Einsatz von 5 zeigten die Katalysatoren 7 und 8 die höchste Wirksamkeit. Dagegen förderten bei 6 zwar alle Komplexe die Isomerisierung in gleicher Weise, die Disproportionierung wurde aber von 7 nur schlecht katalysiert. Schließlich beobachteten wir beim Vaska-Katalysator 10 bei 5 wie 6 Disproportionierung und Isomerisierung, während in der Literatur – allerdings unter deutlich unterschiedlichen Bedingungen⁹⁾ – bei 6 vorwiegend Disproportionierung, bei 5 keine Reaktion gefunden wurde.

Diese starke Tendenz zur Isomerisierung, die auch durch Variation der Reaktionsbedingungen nicht hinreichend zurückgedrängt werden konnte, ließ die Cyclohexadiene für

mechanistische Untersuchungen zur H-Abstraktion wenig geeignet erscheinen: bei deuterierten Edukten war starkes H/D-Äquilibrieren zu befürchten.

Auch bei **4** (Tab. 6) trat in allen Versuchen eine starke Isomerisierung zum erheblich stabileren 1,2-Derivat **1** ein ($\Delta E = 12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1(10)}$), besonders ausgeprägt bei Verwendung des Hydrido-Komplexes **8**. Die Disproportionierung war stets erheblich langsamer, vor allem bei Einsatz von **10**. Damit war auch dieses Dihydroaren ungeeignet für die beabsichtigten Untersuchungen.



Erst 1,2-Dihydronaphthalin (**1**) zeigte einen günstigen Ablauf der Disproportionierung: eine Isomerisierung zum (viel instabileren, s. o.) Isomeren **4** war nicht nachweisbar, Nebenprodukte (z. B. Addukte mit dem Lösungsmittel³⁾) oder Intermediäre traten nicht auf, und die Produkte **2** und **3** entstanden in äquimolarer Menge.

Von den Katalysatoren wirkten **7** und **8** weitaus besser als **9** und **10**, was vor allem auf deren unterschiedliche Tendenz zur Komplexbildung (vgl. Lit.⁶⁾) zurückzuführen ist. Da sich **8** schon bei den ersten Versuchen mit deuterierten Edukten als sehr ungünstig erwies (vgl. 3.4.), haben wir nur den Wilkinson-Katalysator **7** verwendet.

Zwar ist auch bei **7** für die Dehydrierung eine erheblich höhere Temperatur (ca. 130°C) erforderlich als für die Hydrierung, doch liegt diese in einem Bereich, der unsere Untersuchungen noch nicht störte.

Versuche, die Disproportionierung von **1** durch einen H-Transfer auf einen anderen Akzeptor zu ersetzen, brachten keine Vorteile. Bei keinem Olefin war die H-Übertragung eindeutig schneller als die Disproportionierung. Zudem gehen einige Akzeptoren teilweise in stabilere Isomere über (1-Octen \rightarrow 2-Octen; Dimethylmaleinat \rightarrow Fumarat); 1-Octin wurde oligo- und polymerisiert und blockierte den Katalysator. Daher wurde lediglich für die Untersuchung des Hydrierungsschrittes ein Akzeptor (Dimethylfumarat; Kap. 5) benutzt.

Wir setzten zunächst verschiedene Lösungsmittel ein. Sie zeigten einen erheblichen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, ohne daß ein einfacher Zusammenhang mit der Polarität oder anderen Eigenschaften des Solvens festzustellen war. Die Abstufung entspricht der, die bei der Hydrierung gefunden wurde⁶⁾. Tetrahydrofuran schied aus, da es als schwacher H-Donator wirkte: es entstand mehr **3** als **2**. Ethanol, in dem die Disproportionierung am schnellsten abließ, konnte schon aus dem gleichen Grund nicht eingesetzt werden¹¹⁾. Zudem neigen acide Wasserstoffe besonders zum H/D-Äquilibrieren¹¹⁾. Für unsere Versuche wählten wir daher stets Benzol als Lösungsmittel.

2. Kinetische Untersuchungen zum Dehydrierungsschritt bei 1,2-Dihydronaphthalin (**1**)

Der Ablauf der Disproportionierung von **1** in Gegenwart von **7** wurde durch GC quantitativ verfolgt, wobei Edukt wie Produkte bestimmt wurden. Die folgenden Ergebnisse sind im Kap. 6. diskutiert:

a) In Lösungen, die ca. 1 bis $6 \cdot 10^{-3}$ M an **7** waren, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Menge des Katalysators an. Ein darüber hinausgehender Zusatz brachte keinen Effekt, wohl wegen der geringen Löslichkeit und der Tendenz zur Dimerisierung von **7**³⁾.

b) Variation der Konzentration an **1** zeigte, daß eine Reaktion 1. Ordnung an **1** vorliegt.

c) Durch Zusatz von Triphenylphosphan wird die Reaktion deutlich gehemmt.

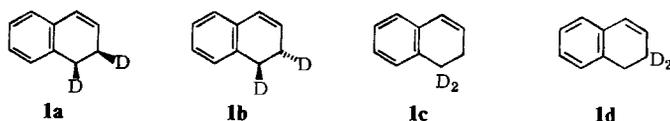
d) Die Gesamtreaktion ist irreversibel: ein Gemisch von **2** und **3** wird durch **7** nicht verändert; Zusatz von **2** oder **3** ändert den Ablauf der Disproportionierung von **1** nicht. Dies wird durch Befunde an deuterierten Edukten bestätigt (Kap. 3.3.).

e) Die Aktivierungsparameter (bezogen auf 130°C) betragen: $\Delta H^\ddagger = 123 \pm 4$ kJ \cdot mol⁻¹; $\Delta S^\ddagger = -24.9 \pm 5$ J \cdot mol⁻¹ \cdot K⁻¹.

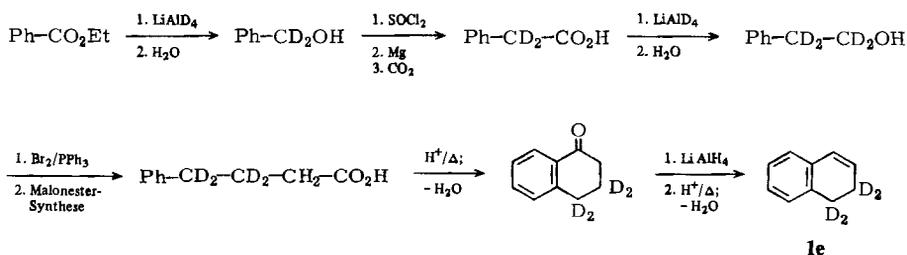
3. Stereochemie der Dehydrierung von 1,2-Dihydronaphthalin (**1**)

3.1. Deuterierte Edukte

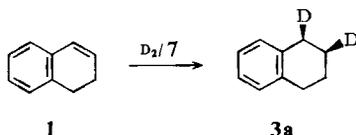
Die Untersuchungen zur Stereochemie erforderten den Einsatz der stereoselektiv indizierten Edukte [*cis*-1,2-D₂]- und [*trans*-1,2-D₂]-1,2-Dihydronaphthalin (**1a** bzw. **1b**), deren Synthese wir bereits beschrieben haben¹²⁾. Für die Untersuchung des H/D-Äquilibrierens und der Regioselektivität wurden die ebenfalls dort beschriebenen [1,1-D₂]- und [2,2-D₂]-Isotopomeren **1c** bzw. **1d** benötigt.



Außerdem stellten wir in Analogie zu den obigen Synthesen das [1,1,2,2-D₄]-Derivat **1e** her.



Alle Isotopomeren lagen in der für kinetische Untersuchungen erforderlichen hohen Isotopomerenreinheit ($\geq 96\%$) vor. Schließlich wurde noch [*cis*-1,2-D₂]-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (**3a**) durch Deuterierung von **1** mit Hilfe von **7** dargestellt.



Die zum Vergleich benötigten, in 1- bzw. 2-Stellung monodeuterierten Naphthaline wurden aus den Bromiden nach Literaturangaben¹³⁾ synthetisiert.

3.2. Deuterium-Analyse

Vor der Analyse wurde das Reaktionsgemisch durch präparative GC in die Komponenten zerlegt und diese an Chromosorb P adsorbiert. In dieser Form konnten sie mit Hilfe eines speziellen Einlaßsystems¹⁾ massenspektrometrisch analysiert werden. Wegen der starken M – n-Peaks, die bei 70 eV auftraten, und die sich rechnerisch nicht mit hinreichender Genauigkeit berücksichtigen lassen, wurde die Ionisierungsenergie auf 12–15 eV gesenkt. Der Fehler der Methode lag dann bei ca. 0.8% (absol.). Lediglich ein sehr kleiner oder sehr hoher Gehalt an einem Isotopomeren war damit nicht mit hinreichender Genauigkeit zu erfassen.

3.3. H/D-Äquillbrieren

Wurde die Disproportionierung von **1** durch **7** unter optimierten Bedingungen (s. u.) durchgeführt, so trat kein oder nur ein geringfügiger Deuterium-Verlust auf. Erst bei Erhöhung der Katalysator-Menge oder bei Zusatz von Triphenylphosphan stimmte die D-Bilanz nicht mehr.

Dann wurde für Edukt und Produkte geprüft, ob einerseits mit Benzol als Lösungsmittel, andererseits schon untereinander ein H/D-Äquillbrieren auftrat. Dies konnte (innerhalb der Fehlergrenze) in den meisten Fällen ausgeschlossen werden, in denen das Edukt, eines der Produkte (**3a** bzw. [1-D]- oder [2-D]Naphthalin) oder Benzol in deuterierter Form eingesetzt und der Deuterium-Einbau oder -Verlust untersucht wurde. Lediglich bei der Disproportionierung von **1** in [D₆]Benzol fanden wir einen geringen D-Einbau, besonders in das restliche Edukt (D₁ 4.7, D₂ 2.8%). Ebenso trat bei der Reaktion von **1d** in Benzol ein geringer D-Verlust auf.

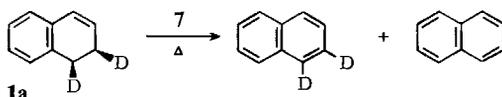
Auch ein (schneller) intramolekularer Austausch konnte innerhalb der Fehlergrenze der Methoden ausgeschlossen werden: nach teilweiser Disproportionierung von **1d** war die Deuterierung im restlichen Edukt nach Höhe wie Position unverändert, wie Massen-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren bewiesen.

Allerdings zeigten weitere Versuche, daß während der Disproportionierung (bei **1c** und **d**) H/D-Äquillbrieren auftrat. Dabei wurde eine stark zunehmende Tendenz in der Reihe **2** < **1** < **3** beobachtet. Außerdem stieg diese Nebenreaktion mit Zeit und Temperatur schnell an, eine Tendenz, die auch bei sehr langsam ablaufenden Hydrierungen mit **7** gefunden wurde³⁾.

Als optimal für unsere Erfordernisse erwies sich eine kurze Reaktionszeit bei nicht zu hoher Temperatur (1 h bei 150°C), die bei nur geringem H/D-Äquillbrieren zu einem hinreichenden Umsatz führte.

3.4. cis-Eliminierung

Bei der Dehydrierung von **1a** wie **1b** traten unter den optimierten Bedingungen (s. o.) zu ca. 90% die Isotopomeren des Naphthalins auf, die durch eine cis-Eliminierung entstehen; z. B. bei **1a**:



Die höchsten Werte – für das *cis*-Derivat **1a**, unter Berücksichtigung der nicht ganz vollständigen Dideuterierung des Eduktes – lagen bei 95%¹⁴⁾.

Wurden ungünstigere Bedingungen gewählt, so sank der Anteil an diesen Isotopomeren deutlich. Dies ist nur z. T. auf die während der Reaktion abnehmende Reinheit des Eduktes (vgl. 3.3.) zurückzuführen. Die weiteren Ursachen werden später diskutiert (Kap. 6).

Andere Katalysatoren als **7** erwiesen sich als völlig unbrauchbar (Tab. 5): **9** bewirkte ein deutliches, **8** ein fast vollständiges H/D-Äquilibrieren, und zwar in beiden Produkten. Dagegen verursachte **7** bei **2** kaum H/D-Äquilibrieren. Damit war bei den Komplexen **8**–**10** keine Aussage zur Stereochemie der H-Abstraktion möglich.

4. Kinetische Isotopeneffekte und Regioselektivität der H-Abstraktion

Von der Hydrierung mit molekularem Wasserstoff wie vom H-Transfer (mit Alkoholen und Ethern als Donatoren) ist bekannt, daß kinetische Isotopeneffekte von mäßiger Größe auftreten^{3,15,16)}.

Wir haben die kinetischen Gesamt-Isotopeneffekte für fünf Isotopomere von **1** durch Messen der Geschwindigkeitskonstanten ermittelt (Tab. 1).

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten pseudo-1.-Ordnung und kinetische Gesamt-Isotopeneffekte bei der Disproportionierung von **1** durch **7** (in Benzol bei 130°C; Fehler: siehe Exp. Teil 3.4.3.)

Edukt	$k \cdot 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$	Edukt	$k \cdot 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$
1	2.57	–	1c	0.97	2.6
1a	1.07	2.4	1d	0.77	3.3
1b	1.10	2.3	1e	0.73	3.5

In Analogie zum Mechanismus bei der Hydrierung³⁾ war anzunehmen, daß die Abstraktion der beiden Wasserstoffe nicht synchron, sondern in zwei Schritten erfolgt. Da in **1** die beiden Positionen nicht äquivalent sind, sollte man bei regioselektiv deuterierten Edukten für die Position, an der die geschwindigkeitsbestimmende H-Abstraktion erfolgt, einen primären, für die andere einen viel kleineren sekundären Isotopeneffekt erwarten.

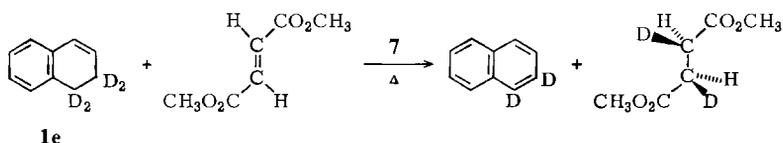
Wir fanden für die beiden stellungsisomeren Edukte **1c** und **d** zwar unterschiedliche, aber sehr ähnliche Werte (Tab. 1), die zudem beide erheblich höher lagen, als es für sekundäre Effekte erwartet wird¹⁷⁾. Dies wird später diskutiert (Kap. 6).

5. Der Hydrierungsschritt

Bei allen Versuchen zur Disproportionierung deuterierter 1,2-Dihydronaphthaline zeigte **3** eine erheblich geringere Isotopomerenreinheit als das restliche Edukt und besonders als das irreversibel gebildete Naphthalin. Dies beweist, daß nach der Abstraktion des Wasserstoffs und vor dessen Addition an ein zweites Molekül Edukt ein intermolekularer H/D-Austausch stattgefunden hat. Dadurch ist es nicht möglich, über die Stereochemie der Hydrierung von **1** ebenso genaue Befunde zu erzielen wie bei der Dehydrierung.

Wir haben diese Frage an der Wasserstoffübertragung von **1** auf Dimethylfumarat untersucht. Man hat dieses Edukt schon für ähnliche Zwecke verwendet¹⁸⁾, obwohl die Methode recht ungenau ist, wenn nicht ähnliche Deuterierungsgrade in Reaktionsprodukt und den Vergleichssubstanzen vorliegen.

Als Donator diente das Tetradeuterio-Derivat **1e**, bei dem alle Effekte entfallen, die auf der Regio- und Stereoselektivität der Dehydrierung beruhen. Durch Vergleich der relativen Intensitäten typischer IR-Banden wurde der Anteil an *meso*- und an DL-Form in [2,3-D₂]Dimethylsuccinat bestimmt: wir fanden ausschließlich die DL-Form (95 ± 10%), die durch *cis*-Addition entstanden war.



6. Gesamtschema⁸⁾

Unsere Ergebnisse bestätigen zunächst, daß die Dehydrierung in allen Teilschritten der Hydrierung³⁾ entspricht, wie es das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität fordert. Dabei konnten folgende Punkte geklärt werden:

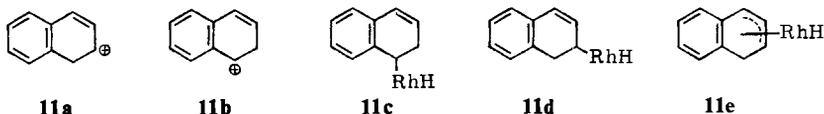
Die niedrige katalytische Aktivität von **7** beim Wasserstoff-Transfer im Vergleich zur Hydrierung ist auf die geringe Koordinierungstendenz von **1** zurückzuführen: wie bei derartigen Fällen üblich, verzögert ein Zusatz von Triphenylphosphan die Reaktion, da er die Freisetzung einer Koordinationslücke behindert. Dies wird auch bei der Hydrierung von Olefinen mit Wasserstoff³⁾ oder einem Alkohol als Donator⁴⁾, nicht aber bei dem gut komplexierenden 1,4-Dioxan^{14,15)} beobachtet. Bestätigt wird dies durch den Befund, daß die Reaktion 1. Ordnung an **1** ist: bei der Hydrierung der besser komplexierenden Olefine findet man diese Abhängigkeit nur bei niedriger Substratkonzentration; bei höherer erfolgt ein Übergang zur 0. Ordnung^{4,15)}.

Aktivierungsparameter wie kinetische Gesamt-Isotopeneffekte liegen in dem – allerdings recht breiten – Bereich, der bei der H-Übertragung von Alkoholen⁴⁾ oder Ethern¹⁹⁾ als Donatoren gefunden wurde. Wegen des komplexen Systems erlauben sie auch hier keine zuverlässigen Aussagen³⁾.

Die Wasserstoff-Abspaltung läuft in zwei Schritten ab: die Regioisotopomeren **1c/1d** zeigen unterschiedliche Isotopeneffekte (Tab. 1), die Stereoisotopomeren **1a/1b** (trotz stereoselektiver *cis*-Dehydrierung) gleiche Werte. Die Regioselektivität bei der Abspaltung des ersten Wasserstoffs ist gering: die H-Abstraktion erfolgt aus beiden Positionen, mit nur mäßiger Präferenz für die 2-Stellung, wie der etwas höhere Isotopeneffekt von **1d** zeigt.

Eine ausgeprägte Bevorzugung der 2-Position hatten wir dagegen bei verschiedenen Dehydrierungsmethoden beobachtet, für die wir eine primäre Hydridabstraktion und das intermediäre Auftreten von Carbenium-Ionen (in Form kurzlebiger enger Ionenpaare) nachweisen konnten^{1,2)}. In diesen Fällen ist im ersten Teilschritt die deutlich unterschiedliche Stabilität der Kationen (**11a** > **11b**²⁰⁾) entscheidend für die Regioselektivität. Dieser Unterschied ist offensichtlich bei der Bildung der Hydrido-Komplexe we-

niger ausgeprägt, die aus **7** und **1** unter Wanderung eines Wasserstoffs zum Rhodium entstehen.



Diese Komplexe dürften vom σ -Allyl-Hydrido-Typ **11c** bzw. **d** sein: wir fanden keine intramolekulare H/D-Wanderung, die bei π -Allylsystemen wie **11e** oft sehr schnell abläuft²¹⁾.

Über diese Allyl-Hydrido-Komplexe verläuft dann der intermolekulare H/D-Austausch: in **2**, das sich schon bald im Reaktionsablauf und irreversibel bildet, ist er gering; deutlich stärker wird er in **1** (durch die Reversibilität der ersten Wasserstoff-Abstraktion) und vor allem in **3**, dessen Bildung mehrere zusätzliche Schritte erfordert, so daß der H/D-Austausch als Nebenreaktion gut konkurrieren kann. Dadurch wird es auch verständlich, daß der Hydrido-Komplex **8** das intermolekulare H/D-Äquilibrieren so stark fördert.

Schließlich erfolgt die Abspaltung des zweiten Wasserstoffs strikt stereoselektiv aus der *cis*-Stellung. Die scheinbare Abnahme der Stereoselektivität bei höherer Temperatur und längerer Reaktionszeit wird (zumindest überwiegend) durch das zunehmende H/D-Äquilibrieren vorgetäuscht.

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

Experimenteller Teil

1. *Allgemeine Angaben*: Die allgemeinen Methoden, insbesondere die Isotopen-Analyse wurden bereits beschrieben^{1,12)}. Angegeben ist der relative Anteil der Isotopomeren in %. Werte unter 0.5% sind nicht aufgeführt. – *Quantitative IR-Messungen*: Gerät Perkin-Elmer 421, 0.2-mm-NaCl-Küvetten.

2. Synthesen deuterierter Edukte

2.1. Die Synthesen der folgenden Isotopomeren sind bereits beschrieben¹²⁾. Die Produkte hatten den angegebenen D-Gehalt.

1,2-Dihydronaphthalin		D ₀	D ₁	D ₂
[<i>cis</i> -1,2-D ₂]-	(1a)	1.2	2.7	96.1
[<i>trans</i> -1,2-D ₂]-	(1b)	0.7	1.7	97.6
[1,1-D ₂]-	(1c)		2.5	97.5
[2,2-D ₂]-	(1d)		1.9	98.1

2.2. Die Darstellung folgender deuterierter Naphthaline erfolgte nach Literaturangaben¹³⁾.

[1-D]Naphthalin	D ₀	2.8	D ₁	96.0	D ₂	1.2
[2-D]Naphthalin	D ₀	1.4	D ₁	97.3	D ₂	1.3

2.3. [1,1,2,2-D₄]-1,2-Dihydronaphthalin (1e)

a) [3,3,4,4-D₄]-4-Phenylbuttersäure: Die Reduktion von [2,2-D₂]Phenyllessigsäure mit LiAlD₄ und die folgenden Stufen der Umsetzung mit Malonester erfolgten wie für das Dideuterio-Derivat beschrieben¹²⁾; D₃ 3.5, D₄ 96.5.

b) 1e: Ringschluß, Reduktion, Dehydratisierung und ggf. Reinigung wurden bei anderen Isotomeren beschrieben¹²⁾; D₂ 0.6, D₃ 3.3, D₄ 96.1.

2.4. [cis-1,2-D₂]-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (3a): 150 mg (0.16 mmol) Wilkinson-Katalysator (7) werden in 20 ml absol. Benzol mit Deuteriumgas (Merck, mindestens 99proz.) 1 h vorbehandelt. Nach Zugabe von 0.50 g (3.85 mmol) 1 ist die Reaktion nach 45 min beendet. Der Katalysator wird an basischem Aluminiumoxid (Laufmittel Petrolether) abgetrennt, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Kugelrohr destilliert (Badtemp. 130°C, 15 Torr). Ausb. 0.41 g (81%). D₀ 1.3, D₁ 2.4, D₂ 96.3.

2.5. [2,3-D₂]Dimethylsuccinat

2.5.1. (2RS,3RS)-Form (Racemat): 1.44 g (10.0 mmol) Dimethylfumarat werden in 10 ml absol. Benzol in Gegenwart von 100 mg Pd/Kohle bei 1 bar mit Deuteriumgas 20 h umgesetzt. Durch GC wurde gesichert, daß während der Reaktion keine Isomerisierung der C=C-Bindung eintrat. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand im Kugelrohr destilliert (Badtemp. 100°C, 12 Torr). Ausb. 1.11 g (75%). Reinheit (GC): 96% (Rest: Edukt). Zur Deuteriumbestimmung wird der Ester mit 1-Aminopropan in das Diamid übergeführt²²⁾. D₀ 3.5, D₁ 13.9, D₂ 66.9, D₃ 14.0, D₄ 1.7.

Die in der Literatur beschriebene Hydrierung mit dem Wilkinson-Katalysator¹⁸⁾ lief extrem langsam ab.

2.5.2. (2R,3S)-Form (meso-Form): Analog aus Dimethylmaleinat. Reinheit (GC): 97% (Edukt 1%, Dimethylfumarat 2%). D₀ 3.6, D₁ 12.1, D₂ 65.0, D₃ 17.3, D₄ 2.1.

3. Disproportionierung und H-Transfer von 1,2-Dihydronaphthalin (1) in Gegenwart des Wilkinson-Katalysators (7)

3.1. Allgemeine Vorschrift; Aktivität verschiedener Katalysatoren: Soweit nicht anders angegeben, wurde folgende allgemeine Vorschrift verwendet: Pro Ansatz werden 0.5 ml einer Lösung eingesetzt, die 25 mg (0.19 mmol) 1 und 12.5 mg Biphenyl (als innerer Standard für die GC) in absol. Benzol enthält. Sie wird in kleinen Ampullen mit 8.0 mg ($8.6 \cdot 10^{-6}$ mol) 7 (gereinigt nach Lit.²³⁾) versetzt und nach Entfernen des Sauerstoffs (drei Gefrier-Schmelz-Cyclen) unter Stickstoff abgeschmolzen. Nach der Reaktion wird die Ampulle schnell abgekühlt, der Inhalt mittels GC analysiert. In allen Versuchen wurden neben restlichem 1 als einzige Produkte 2 und 3 (durchweg in äquimolaren Mengen) gefunden. Vor der massenspektrometrischen Deuteriumanalyse wird der Katalysator an einer kleinen Säule (0.5 cm Durchmesser, Höhe 2 cm) an neutralem Aluminiumoxid abgetrennt.

Die Versuche wurden auch mit je $8.6 \cdot 10^{-6}$ mol anderer Katalysatoren durchgeführt. — Darstellung: RhH(PPh₃)₄ (8)²⁴⁾; RuCl₂(PPh₃)₃ (9)²⁵⁾; IrCl(CO)(PPh₃)₂ (Vaska-Katalysator, 10)²⁶⁾.

Tab. 2. Disproportionierung von 1 durch Homogen-Katalysatoren (Gehalt laut GC in %)

Katalysatoren	100°C			130°C		
	1	2	3	1	2	3
7	96.8	1.6	1.6	60.6	19.9	19.5
8	83.8	8.1	8.0	79.0	10.5	10.5
9	99.7			99.2	0.6	
10	99.8			98.1	1.1	0.8

Bei den folgenden Versuchen betrug die Reaktionszeit 4 h. In Tab. 2 sind Werte unter 0.5% nicht angegeben.

3.2. *Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Versuchsparametern:* Die Versuche wurden wie bei 3.1. durchgeführt, soweit nicht anders angegeben.

a) Bei Variation des Zusatzes an 7 war die Geschwindigkeit im Bereich von 1–5 mg etwa proportional zur Katalysatorkonzentration. Eine weitere Erhöhung hatte kaum noch Effekt; der Katalysator blieb teilweise ungelöst.

b) Bei Zusatz von Triphenylphosphan war der Reziprokwert des Umsatzes (nach 6 h bei 130°C) proportional zur Höhe des Zusatzes: Zusatz (mmol)/Umsatz (%): 0/78.4, 0.10/57.9, 0.20/39.2, 0.30/32.1, 0.40/25.9.

c) Der Umsatz (% bei 150°C nach 1 h) war stark abhängig vom Lösungsmittel: Methylchlorid 14, Ethylacetat 27, Tetrahydrofuran 42, Toluol 47, Benzol 55, Aceton 58, Benzol/Ethanol (1:1) 71, Ethanol 98. 2 und 3 lagen stets in äquimolarer Menge vor; Ausnahme: in Tetrahydrofuran entstanden 22.0% 3 und 19.7% 2.

3.3. *Reaktionsgeschwindigkeit, Aktivierungsparameter:* Nach der unter 3.1. beschriebenen Methode wurden für jede Meßreihe 8 Ampullen bearbeitet. Ermittelt wurden die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-1. Ordnung für die in 3.1. aufgeführten Konzentrationen an 1 und an 7.

a) *Ordnung an 1:* Für die Reaktion bei 130°C zeigte das Auftragen von $\log [1]$ gegen die Zeit eine Gerade mit dem Korrelations-Koeffizienten 0.9997, aus der sich $k = 2.57 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ergab. Der Fehler betrug bei mehrfach wiederholter Bestimmung ca. 5%.

b) *Aktivierungsparameter:* Sechs Meßreihen im Bereich von 100–150°C ergaben folgende, auf 130°C bezogenen Werte: $\Delta H^\ddagger = 123 \pm 4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ sowie $\Delta S^\ddagger = -24.9 \pm 5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Zum Fehler vgl. auch Lit.²⁷⁾.

3.4. Einsatz deuterierter Edukte

3.4.1. Deuteriumaustausch während der Disproportionierung

a) *Deuteriumaustausch mit dem Lösungsmittel Benzol:* 2 bzw. 3 wurden in $[D_6]$ Benzol unter Zusatz von 7 5 h auf 130°C erhitzt (vgl. 3.1.) und analysiert. Nach der Abtrennung zeigten sie keinen Einbau von Deuterium. – Wurde die Disproportionierung von 1 in gleicher Weise durchgeführt, so war der Deuteriumeinbau in 2 und 3 geringfügig, dagegen deutlich im restlichen Edukt (D_1 4.7, D_2 2.8). – Analoge Umsetzungen in Benzol ergaben keinen Deuteriumverlust in [1-D] und [2-D]Naphthalin sowie 3a, wohl aber bei der Disproportionierung von 1e (vgl. 3.4.2.).

b) *Deuteriumaustausch zwischen Edukt und Produkten:* Die folgenden äquimolaren Gemische wurden unter Zusatz von 7 7 h auf 130°C erhitzt. – Kein Deuteriumaustausch wurde beobachtet bei der Disproportionierung von 1 in Gegenwart von [1-D]Naphthalin oder von 3a, bei der Reaktion von 1b in Gegenwart von 3 sowie beim Gemisch aus 3a und 2.

c) *Intramolekularer Austausch:* Das bei der Disproportionierung von 1c bei 150°C nach 20 min nicht umgesetzte Edukt wurde analysiert: D_1 1.8, D_2 98.1. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren unterschieden sich nicht von denen der eingesetzten Substanz.

d) *Deuteriumverluste:* Bei der üblichen Durchführung der Disproportionierung lag der Verlust bei $\leq 5\%$; er stieg an, wenn viel 7 oder Triphenylphosphan (vgl. 3.3.) zugesetzt wurde.

3.4.2. *Isotopengehalt der Produkte:* Die Isotopomeren wurden nach 3.1. umgesetzt. Reaktionsbedingungen, Umsatz (%) und Isotopomerengehalt sind in Tab. 3 angegeben.

3.4.3. *Kinetische Isotopeneffekte:* Die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-1. Ordnung für die Isotopomeren wurden wie bei 3.3. bei 130°C bestimmt. Die Korrelations-Koeffizienten lagen über 0.999, der relative Fehler für die k -Werte bei 5%, für die Isotopeneffekte bei 7%. Ergebnisse siehe Tab. 1.

Tab. 3. Disproportionierung deuterierter 1,2-Dihydronaphthaline in Benzol durch den Wilkinson-Katalysator (7)

Edukt	Temp. (°C)	Zeit (h)	Ausb. (%)	In 1				In 2				In 3			
				D ₀	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄	D ₀	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄	D ₀	D ₁
1a	130	3	18	7.3	16.1	71.8	4.8	36.0	13.7	50.3	5.4	58.0	16.3	20.2	
1a	130	7	37	5.1	21.0	59.6	14.3	30.0	19.7	48.0	3.4	48.3	21.6	15.5	
1a	150	1	35	1.5	6.7	90.8	1.1	33.4	9.0	57.6	4.2	58.1	12.5	25.2	
1b	130	3	18	5.0	20.1	61.7	13.3	8.9	78.1	13.0	6.3	30.4	55.2	8.1	
1b	130	7	40	3.5	17.0	72.0	7.5	8.4	76.5	12.0	1.8	37.1	47.8	6.7	
1b	150	1	19	4.3	17.4	78.3	4.3	5.5	87.5	7.0	2.8	36.3	60.9	3.1	
1b	150	2	53	4.9	17.5	72.8	4.8	6.9	83.6	9.5	1.3	28.0	63.7	3.1	
1c	130	1.5	9	13.8	79.2	6.9	2.8	95.2	2.0	1.7	22.0	72.9	3.5		
1d	130	1.5	7	9.7	89.0	1.2	1.6	96.9	1.7	1.1	16.0	80.0	2.8		
1e	130	4	15	2.5	8.5	89.0	1.0	2.5	96.5	1.0	4.4a)				

a) D₅ 12.6, D₆ 82.4.

Tab. 4. H-Transfer von 1 auf Akzeptoren

	Cyclohexen	1-Octen	1-Octin	FDME	Norbornen
Temperatur (°C)	160	160	160	150	150
Zeit (h)	3	3	3	7	7
Umsatz an 1	79	82	<2	91	83
davon (% rel.)					
Disproportionierung	43	48	—	57	37
H-Transfer	41	22	—	43	63
Sonstiges	16a)	30b)	84c)	— b)	—

a) Disproportionierung des Cyclohexens. — b) Isomerisierung des Akzeptors. — c) Oligo- und Polymerisierung des 1-Octins.

3.5. Der Hydrierungsschritt

3.5.1. *Akzeptoren*: Bei Umsetzungen nach 3.1. wurden als Akzeptoren *trans*-Stilben, Cyclohexen, 1-Octen, 1-Octin, Dimethylfumarat (FDME) und Norbornen jeweils in äquimolarer Menge zugesetzt. *trans*-Stilben war völlig unreaktiv (s. Tab. 4).

3.5.2. *Übertragung von Deuterium*: 100 mg (0.75 mmol) **1e**, 50 mg (0.34 mmol) Dimethylfumarat und 16 mg **7** wurden in 1 ml absol. Benzol 15 h auf 150°C erhitzt. Die Ausbeute an *Dime-thylsuccinat* betrug 40% (GC). Es wurde durch präparative GC (wie bei der Disproportionierung von **1**) abgetrennt und wie beschrieben (vgl. 2.5.1.) analysiert: D₀ 19.2, D₁ 20.9, D₂ 57.2, D₃ 2.2, D₄ 0.6. – Sein IR-Spektrum (in CS₂) wurde mit dem der isotopomeren [2,3-D₂]Dimethylsuccinate (vgl. 2.5.) verglichen. Typische Banden^{18,28}: undeutert 845 und 863, *meso*-Form 782 und 831, *d,l*-Form 775 und 813 cm⁻¹. – Aus dem Verhältnis der Intensitäten der Banden 782/813 sowie 831/813 ergab sich, daß der dideuterte Anteil der Substanz zu ca. 95 ± 10% als *d,l*-Form vorliegt.

4. *Einfluß verschiedener Katalysatoren auf die Stereochemie der Wasserstoff-Abstraktion*: Das Edukt wurde nach 3.1. bei 150°C, aber mit der äquimolaren Menge eines anderen Katalysators umgesetzt. Ergebnisse siehe Tab. 5.

Tab. 5. Zur Stereochemie bei der Wasserstoff-Übertragung durch Homogen-Katalysatoren

Edukt	Katalysator	Zeit (h)	Umsatz (%)	D-Ge-halt in	D ₀	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄	D ₅	D ₆
1a	8	2	52	1	11.4	28.9	33.6	18.6	6.3	1.2	
				2	22.4	40.6	27.8	8.0	1.2		
				3	8.5	23.5	31.7	23.0	10.2	2.9	0.5
1a	9	4	15	1	0.9	8.9	90.2				
				2	23.0	21.0	56.0				
				3	2.8	8.1	71.9	15.3	1.9		
1b	8	2	66	1	11.0	28.7	33.0	19.3	6.7	1.3	
				2	21.9	40.7	27.6	8.6	1.2		
				3	7.6	22.4	31.6	23.7	11.0	3.2	0.6
1b	9	4	16	1	1.4	12.2	83.1	3.3			
				2	9.2	73.7	17.1				
				3	2.8	8.1	71.9	15.3	1.9		

5. Einsatz anderer Donatoren

5.1. *1,4-Dihydronaphthalin (4)* (Synthese²⁹), Reinigung³⁰) wurde wie bei 3.1. 4 h bei 100°C mit verschiedenen Katalysatoren umgesetzt. Die Reaktionslösungen wurden durch GC analysiert. Ergebnisse: Tab. 6.

Tab. 6. Disproportionierung von **4** durch Homogen-Katalysatoren

Katalysator	4 ^{a)}	1	2	3
7	28	71	1	1
8		83	8	8
9	26	71	2	1
10	77	23		

a) Restliches Edukt.

5.2. 1,3-Cyclohexadien (5): Reaktionsbedingungen wie bei 5.1. Ergebnisse: Tab. 7.

Tab. 7. Disproportionierung von 5 durch Homogen-Katalysatoren

Katalysator	5 ^{a)}	Benzol	Cyclohexen	6
7	38	22	25	16
8	37	23	24	16
9	78	8	5	8
10	96	2	2	

a) Restliches Edukt.

5.3. 1,4-Cyclohexadien (6): Reaktionsbedingungen wie bei 5.1. Ergebnisse: Tab. 8.

Tab. 8. Disproportionierung von 6 durch Homogen-Katalysatoren

Katalysator	6 ^{a)}	Benzol	Cyclohexen	5
7	95			5
8	68	11	8	14
9	82	5	3	11
10	82	3	1	15

a) Restliches Edukt.

- 1) 6. Mitteil.: R. Paukstat, M. Brock und A. Heesing, Chem. Ber. **118**, 2579 (1985), vorstehend.
- 2) A. Heesing und W. Müllers, Chem. Ber. **113**, 24 (1980).
- 3) F. H. Jardine, Prog. Inorg. Chem. **28**, 63 (1981).
- 4) H. Imai, T. Nishigushi und K. Fukuzumi, J. Org. Chem. **39**, 1622 (1974).
- 5) K. Madeja, W. Jabs, C. Hemmerling und U. Hahn, Z. Chem. **1977**, 185.
- 6) F. J. McQuillin, Homogeneous Hydrogenation in Organic Chemistry, D. Reidel, Dordrecht 1978.
- 7) A. J. Birch, A. L. Hinde und L. Radom, J. Am. Chem. Soc. **103**, 284 (1981).
- 8) Um die Übersichtlichkeit zu erhöhen, werden in den Formeln die Chlorid- und Triphenylphosphan-Liganden und das z. T. koordinierte Lösungsmittel nicht gezeigt. Außerdem wurde darauf verzichtet, den mehrfach diskutierten Ablauf der Wasserstoff-Übertragung³⁾ durch den Wilkinson-Katalysator erneut ausführlich darzustellen.
- 9) J. E. Lyons, Chem. Commun. **1969**, 564; J. E. Lyons, J. Catal. **28**, 500 (1973).
- 10) R. Shaw, D. M. Golden und S. W. Benson, J. Phys. Chem. **81**, 1717 (1977).
- 11) W. Voelter und C. Djerassi, Chem. Ber. **101**, 58 (1968).
- 12) A. Heesing und W. Müllers, Chem. Ber. **113**, 9 (1980).
- 13) R. H. Martin, J. Moriau und N. Defay, Tetrahedron **30**, 179 (1974).
- 14) Die etwas niedrigeren Werte bei 1b sind auf den unterschiedlichen Einfluß von Isotopeneffekten während der Reaktion zurückzuführen: wegen des intramolekularen Isotopeneffektes tritt im ersten Schritt bevorzugt Abspaltung eines Wasserstoffs auf. Beim *trans*-Derivat verlangt eine *cis*-Eliminierung dann die Abspaltung eines Deuterons aus der benachbarten Position. Dies ist durch einen primären Isotopeneffekt behindert, so daß Nebenreaktionen besser ablaufen können.
- 15) T. Nishigushi und K. Fukuzumi, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1893 (1974).
- 16) D. Beaupere, P. Baer, L. Nadjo und R. Uzon, J. Organomet. Chem. **238**, C12 (1982).
- 17) A. V. Willi, Isotopeneffekte bei chemischen Reaktionen, Thieme, Stuttgart 1983.
- 18) P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, P. Martinelli, M. Benetti und S. Pucci, J. Organomet. Chem. **165**, 253 (1979).
- 19) C. Masters, A. A. Kiffen und J. P. Visser, J. Am. Chem. Soc. **98**, 1357 (1976).

- 20) E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Band 3, S. 168, Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- 21) J. E. Lyons, *J. Catal.* **30**, 490 (1973).
- 22) Autorenkollektiv, *Organikum*, 15. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976.
- 23) S. H. Strauss und D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **17**, 3069 (1978).
- 24) G. W. Parshall, *Inorg. Synth.* **15**, 58 (1974).
- 25) P. S. Hallman, T. A. Stephenson und G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* **12**, 237 (1970).
- 26) J. J. Levison und S. D. Robinson, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2947.
- 27) R. Ebisch, E. Fanghänel, W. D. Habicher, R. Hahn und K. Unverfehrt, *Chemische Kinetik*, S. 32, Verlag Chemie, Weinheim 1980.
- 28) C. R. Childs und K. Bloch, *J. Org. Chem.* **26**, 1630 (1961).
- 29) E. S. Cook und A. J. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1995 (1940).
- 30) J. Sand und D. Gensler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **36**, 3705 (1903).

[213/84]