

Wasserstoffübertragungen, 8<sup>1)</sup>

## Heterogen-katalysierte Wasserstoff-Transfer-Reaktionen an Metalloxiden

Albert Heesing\* und Hans-Joachim Laue

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

Eingegangen am 23. September 1985

---

Für den H-Transfer bei Dihydroarenen in kondensierter Phase erweist sich vor allem Chrom(III)-oxid als guter Katalysator. Die Wasserstoffabstraktion verläuft als getrennter erster Schritt in einem mehrstufigen, ionischen Mechanismus, trotzdem (mäßig) regio- und stereoselektiv. Danach erfolgt *cis*-Addition an ein Akzeptormolekül. Die Reaktion ist von Isomerisierungen (bei Olefinen und Alkinen) und einem H/D-Äquilibrieren begleitet.

Hydrogen Transfer Reactions, 8<sup>1)</sup>

Heterogeneous Catalysis of Hydrogen Transfer by Metall Oxides

For H-transfer of dihydroarenes in the condensed phase chromium(III) oxide proved to be a favorable catalyst. Hydrogen abstraction is a separate step occurring in a multistep ionic mechanism with moderate regio and stereo selectivity. The second step is the *cis*-hydrogenation of the acceptor. This reaction is accompanied by isomerisations (of alkenes and alkynes) and by H/D-scrambling.

---

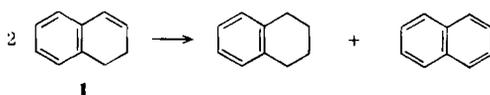
Beim Wasserstoff-Transfer zwischen organischen Molekülen wird zunehmend die Heterogen-Katalyse untersucht<sup>2)</sup>. Während man bei Laboratoriumsversuchen in kondensierter Phase durchweg Metalle als Katalysatoren einsetzt<sup>2,3)</sup>, spielen in der Technik Metalloxide eine erhebliche Rolle<sup>4)</sup>.

An diesen sind mechanistische Untersuchungen ganz überwiegend in der Gasphase gemacht worden. Die vorgeschlagenen Mechanismen hängen stark vom Metalloxid ab<sup>5)</sup> und sind zum Teil nicht hinreichend gesichert. So deutete man kinetische Befunde, vor allem den in der Gasphase häufig gefundenen Erhalt der Molekularität des Wasserstoffs, wiederholt mit einem pericyclischen Ablauf<sup>6,7)</sup>. Andere Autoren bevorzugten mehrstufige, meist ionische Wege unter Fixierung des Wasserstoffs an eng benachbarten Atomen der aktiven Zentren<sup>8,9)</sup>. Wir haben jetzt für Reaktionen in kondensierter Phase Reaktionspartner und -bedingungen optimiert und dann den Reaktionsablauf vor allem durch Einsatz regio- und stereoselektiv deuterierter Edukte untersucht.

# 1. Optimierung des Systems

## 1.1. Wahl des Katalysators

Für Gasphasenreaktionen (an durchweg kleineren Molekülen) sind zahlreiche Metalloxide als Katalysatoren vorgeschlagen worden<sup>9)</sup>. Wir haben zunächst die katalytische Aktivität mehrerer Metalloxide in kondensierter Phase untersucht. Ein möglichst aktiver Katalysator ist erforderlich, da bei Erhöhen von Reaktionstemperatur und -zeit zunehmend Nebenreaktionen auftreten, vor allem das H/D-Äquilibrieren. Wir wählten die Wasserstoffübertragung zwischen zwei Molekülen 1,2-Dihydronaphthalin (**1**). Als Disproportionierungsprodukte entstehen hier 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin und Naphthalin.



Die Ergebnisse sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tab. 1. Disproportionierung von **1** an Metalloxiden (2 h, in Benzol, Angaben in %)

Oxid	Temperatur (°C)	Disproportionierung	Nebenreaktionen
MgO <sup>8)</sup>	150	—	—
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>10)</sup>	150	—	—
ZrO <sub>2</sub> <sup>7,11)</sup>	130	3	vgl. Lit. <sup>11)</sup>
ZnO <sup>12)</sup>	90	4	3% H-Verlust <sup>a)</sup>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>13)</sup>	90	53	<2% H-Verlust

<sup>a)</sup> Überschuß an Dehydrierungs- gegenüber Hydrierungsprodukt.

Eine ähnliche Reaktivitätsabstufung fanden wir auch bei den — uneinheitlich ablaufenden — Disproportionierungen von 1,3- und 1,4-Cyclohexadien sowie von 1,4-Dihydronaphthalin (Tab. 2, vgl. auch Kap. 1.2).

Tab. 2. Disproportionierung von Dihydroarenen an Metalloxiden (90°C, 2 h, in Benzol; angegeben ist das Dehydrierungsprodukt in %)

Oxid	1,3-Cyclohexadien <sup>a)</sup>	1,4-Cyclohexadien <sup>a,b)</sup>	1,4-Dihydronaphthalin <sup>b)</sup>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33	34	47
ZnO	23	23	6
ZrO <sub>2</sub>	1	6	87

<sup>a)</sup> Begleitet von H-Verlust und Hydrierung zu Cyclohexan. — <sup>b)</sup> Begleitet von Isomerisierung zum konjugierten Dien.

Für die weiteren Versuche wählten wir Chrom(III)-oxid, dessen Aktivität wir durch Optimierung der Aktivierungsbedingungen gegenüber der Literaturangabe<sup>9)</sup> steigern konnten. Es muß unter striktem Ausschluß von Luft und Wasser dargestellt und gehandhabt werden, da diese den Hydrierungsschritt vollständig, die Dehydrierung mäßig inhibieren. Die Versuche wurden daher durchweg in Ampullen unter Reinststickstoff durchgeführt.

### 1.2. Wahl von Donator und Akzeptor

Hydroarene, die zugleich als Donator und Akzeptor fungieren können, lassen sich bei mechanistischen Arbeiten oft besonders gut einsetzen<sup>1,2)</sup>. Wir untersuchten je zwei Cyclohexadiene und Dihydronaphthaline (Tab. 2 und 3).

Tab. 3. Disproportionierung von Dihydroarenen an Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (90°C, 2 h, in Toluol, Angaben in %)

Edukt	Disproportionierung	Isomerisierung	Nebenprodukt	H-Verlust
Cyclohexadiene				
1,3-	19	4	6 <sup>a)</sup>	18
1,4-	11	50	5 <sup>a)</sup>	23
Dihydronaphthaline				
1,2- (1)	53	—	—	<2
1,4-	47	53	—	18

<sup>a)</sup> Cyclohexan.

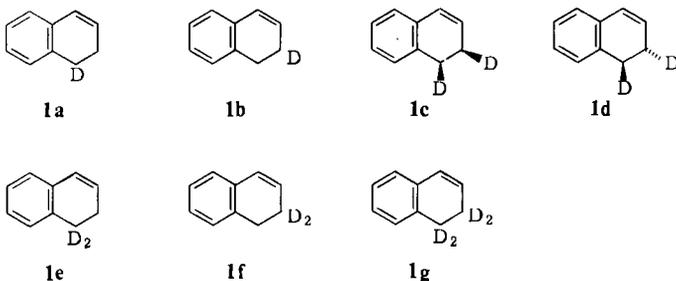
Bei den 1,4-Dienen war die Umlagerung zu den stabileren<sup>14)</sup> konjugierten Isomeren deutlich schneller als die Disproportionierung. Dies verhindert den Einsatz selektiv deuterierter Edukte. Zudem war die Reaktion außer bei 1 nicht einheitlich. Wir wählten daher 1 für die mechanistischen Untersuchungen aus. Auch als Donator zur Übertragung von Wasserstoff auf Olefine und Alkine war es günstiger als andere Dihydroarene, bei denen keine konkurrierende Disproportionierung eintreten kann:

Bei Versuchen mit 1-Phenylpropen als Akzeptor war Acenaphthen selbst bei 150°C völlig unreaktiv, 9,10-Dihydrophenanthren zeigte nach 2 h einen Umsatz von 9%, 9,10-Dihydroanthracen von 29%. Dagegen war 1 nach dieser Zeit schon bei 90°C zur Hälfte umgesetzt; allerdings war der Anteil der Disproportionierung doppelt so hoch wie der des gewünschten H-Transfers.

Andere Akzeptoren zeigten gravierende Nachteile: bei 1-Octen und 1-Octin wanderte die Mehrfachbindung in die Kette, es trat *cis-trans*-Isomerisierung der Doppelbindung auf; ungesättigte Carbonyl-Verbindungen wie 4-Phenyl-3-buten-2-on, die bei Reaktionen an Metallen oft eingesetzt werden<sup>2)</sup>, blockieren hier die aktiven Zentren; 1-Phenylpropin wurde in einer sehr langsamen Reaktion zunächst ganz bevorzugt zu (*Z*)-1-Phenylpropen reduziert, dann traten zunehmend Folge- und Nebenreaktionen auf.

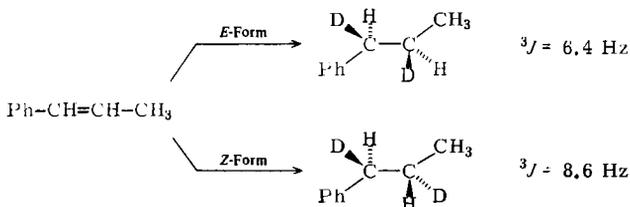
### 1.3. Deuterierte Edukte und Vergleichssubstanzen

Zur Untersuchung von Stereo- und Regioselektivität bei der Wasserstoff-Abstraktion und -Addition wurden die selektiv deuterierten 1,2-Dihydronaphthaline **1a–g** eingesetzt.



Die Synthesen haben wir bereits beschrieben<sup>15,16</sup>. Die Isotopomeren-Reinheit lag stets über 96%.

Als Vergleichssubstanz für die Deuteriumaddition an (*E*)-1-Phenylpropen wurden die *threo*- und *erythro*-Isomeren des [1,2-D<sub>2</sub>]-1-Phenylpropan durch Deuterierung der *E*- bzw. *Z*-Formen des 1-Phenylpropens mit D<sub>2</sub> am Wilkinson-Katalysator hergestellt.



Sie waren zu >99% dideuteriert. Die  $^3J$ -Kopplungskonstanten in den  $^2\text{H}$ -entkoppelten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren<sup>17,18</sup> zeigten, daß unter strikter *cis*-Addition jeweils nur ein Diastereomeres entstanden war.

## 2. Versuche zum Reaktionsverlauf an Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 2.1. Allgemeine Befunde

Die Disproportionierung läuft an Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei so niedriger Temperatur ab, daß eine konkurrierende thermische Disproportionierung<sup>15</sup> ausgeschlossen werden kann. Nebenprodukte wurden nie beobachtet. Das Verhältnis von Naphthalin zu Tetralin lag zu Anfang der Reaktion deutlich, später nur noch wenig über 1: vor dem Einsetzen der Hydrierung muß erst eine Mindestmenge an Wasserstoff (ca.  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/g Cr}_2\text{O}_3$ ) abgespalten werden.

Die Reaktion ist bis zu einem Umsatz von 75% strikt 1. Ordnung an 1.

Die Wahl des Lösungsmittels ist kritisch: es darf sich nicht so stark an die aktiven Zentren addieren wie Dioxan, Ethylacetat und Acetonitril, die die Reak-

tion selbst bei 150 °C fast vollständig unterdrücken. Dies steht im Gegensatz zu Reaktionen an Edelmetallen<sup>2,3</sup>, bei denen polare Lösungsmittel oft bevorzugt werden. Alkohole, Ether und Amine schieden aus, da sie ebenfalls H-Donatoren sind<sup>2</sup>.

Daher wurden nur Kohlenwasserstoffe eingesetzt, meist Benzol oder Cyclohexan, zwischen denen kein Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden konnte (vgl. aber Kap. 2.2.).

## 2.2. Disproportionierung deuterierter Edukte

Die Reaktionen wurden wie bei den nichtindizierten Substanzen durchgeführt. Zur massenspektrometrischen Isotopenbestimmung trennten wir die C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffe durch präparative GC<sup>16</sup>. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 (Exp. Teil) aufgeführt.

Ein H/D-Äquilibrieren war nicht ganz zu vermeiden. Dies stieg mit dem Umsatz, vor allem wenn dieser durch Verlängerung der Reaktionszeit statt durch Erhöhung der Reaktionstemperatur gesteigert wurde (Versuche 3 und 7). Daher wurden die Versuche meist bei 90 °C durchgeführt und nach 0.5 h abgebrochen (Umsatz 15–20%).

Das H/D-Äquilibrieren im restlichen Edukt war dann noch gering: der D-Gehalt sank nur um wenige Prozent; die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren waren unverändert, so daß auch eine intramolekulare H/D-Verschiebung in **1** ausgeschlossen war.

Dagegen traten in Naphthalin, deutlicher in Tetralin auch Isotopomere auf, die ein intermolekulares H/D-Äquilibrieren zwischen den C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffen während der Reaktion bewiesen. Dies zeigte sich besonders klar am Auftreten von Isotopomeren, die eine höhere Zahl an D-Atomen enthielten als erwartet (vgl. Kap. 2.3.).

Zudem fanden wir auch einen Deuteriumverlust: ein Teil des abgespaltenen Deuteriums wird erst nach Austausch mit Wasserstoff – insbesondere mit dem des Lösungsmittels – addiert. Dies galt besonders für Benzol. Es konnte durch Umsetzung von **1** in [D<sub>6</sub>]Benzol bewiesen werden (Versuch 8), die zu einem Einbau von Deuterium in Edukt und Produkte führte. Bei Cyclohexan war der Austausch deutlich geringer (Versuche 3 und 6; Versuch 9). Daher wurde es für die weiteren Untersuchungen an indizierten Substanzen gewählt.

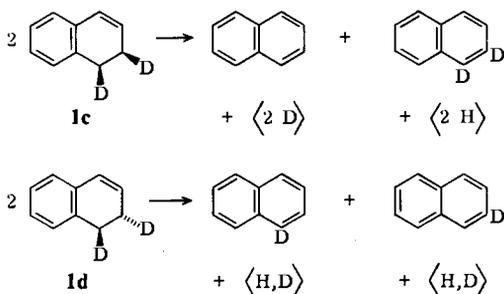
## 2.3. Versuche zur Stereochemie der Wasserstoff-Abstraktion und -Addition

Wenn die Dehydrierung von **1c** als *cis*-Eliminierung abläuft, sollte sie zu einem Gemisch von D<sub>0</sub>- und D<sub>2</sub>-Naphthalin führen.

Entsprechend erwartet man bei der Dehydrierung von **1d** nur [D<sub>1</sub>]Naphthalin. Diese Isotopomeren traten aber in beiden Fällen nur zu 60–65% auf (Tab. 5, Versuche 3 und 4).

Ein pericyclischer Ablauf ist damit ausgeschlossen. Andererseits ist aber auch eine sterisch völlig unselektive Abspaltung wie bei der radikalischen, thermischen Disproportionierung<sup>15</sup> mit diesen Befunden nicht vereinbar. Diese mäßige Stereoselektivität liegt deutlich niedriger, als wir sie bei der Eliminierung durch Palladium<sup>3</sup>) oder den Wilkinson-Katalysator<sup>1</sup>) gefunden haben.

Die Stereochemie des Hydrierungsschrittes ließ sich aus den Disproportionsversuchen nicht erkennen: der D-Verlust und das gerade bei Tetralin starke intermolekulare H/D-Äquilibrieren täuschen eine sterisch unspezifische Reaktion vor. Derselbe Effekt störte auch bei der Übertragung von Deuterium aus **1g** auf (*E*)-1-Phenylpropen.



Folgende Befunde zeigen aber, daß die Wasserstoff-Addition in *cis*-Stellung erfolgt:

a) Bei der Hydrierung von 1-Phenylpropin mit  $\text{H}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ebenso beim H-Transfer mit **1** als Donator, entsteht zuerst ausschließlich (*Z*)-1-Phenylpropen, das durch den Katalysator erst sekundär in die stabilere *E*-Form isomerisiert wird.

b) Die Deuterierung von (*E*)-1-Phenylpropen mit  $\text{D}_2$  an  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  führt wie beim Wilkinson-Katalysator (Kap. 1.3.) ausschließlich zum *threo*-Derivat.

Dagegen bleibt die molekulare Identität des Wasserstoffs nicht – wie in der Gasphase oft beobachtet<sup>5-9</sup> – erhalten. Dies zeigte sich bei den Disproportionsversuchen am H/D-Äquilibrieren. Ein vollständiger Austausch tritt bei der Umsetzung eines  $\text{H}_2/\text{D}_2$ -Gemisches mit (*E*)-1-Phenylpropen ein: die  $\text{D}_0$ -,  $\text{D}_1$ - und  $\text{D}_2$ -Isotopomeren des 1-Phenylpropans entstehen nicht im Verhältnis 1:0:1, sondern im statistischen von ca. 1:2:1.

#### 2.4. Versuche zur Regioselektivität der ersten H-Abspaltung

Wenn beide Wasserstoffe synchron abgespalten werden, muß die HD-Eliminierung aus **1e** und **f** gleich schnell erfolgen<sup>19</sup>.

Wir führten Konkurrenzversuche zwischen diesen Isotopomeren und **1** durch (Tab. 5, Versuche 10 und 11) und fanden, daß **1** 1.9 mal schneller als **1e**, aber 3.4 mal schneller als **1f** reagiert<sup>20</sup>.

Dieser deutliche Unterschied beweist einen stufenweisen Ablauf. Weiterhin zeigen die Werte, daß die Abspaltung des ersten Wasserstoffs bevorzugt, aber nicht ausschließlich, an C-2 erfolgt: der Wert ist bei **1f** deutlich höher, der kleinere Wert bei **1e** ist aber allein durch sekundäre Isotopeneffekte<sup>22</sup> nicht zu deuten.

Diese mäßige Regioselektivität ist vergleichbar mit der bei der Dehydrierung an Palladium<sup>3</sup>) und am Wilkinson-Katalysator<sup>1</sup>); sie liegt aber deutlich niedriger als bei der thermischen Dehydrierung durch  $\pi$ -Akzeptoren, die nach einem ionischen Mechanismus über sterisch fixierte, enge Ionenpaare abläuft<sup>16,23</sup>.

## 2.5. Ermittlung der Stereo- und Regioselektivität sowie der einzelnen Isotopeneffekte

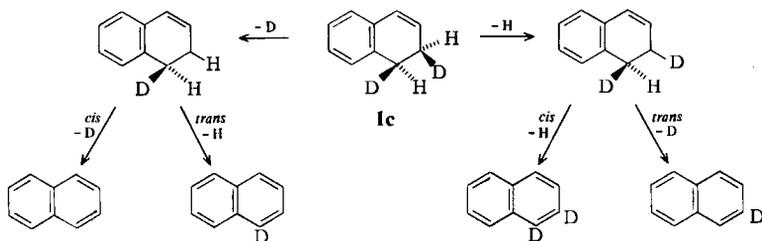
Um diese Werte berechnen zu können, wurden folgende Versuche ausgewertet (Tab. 5; in Cyclohexan bei 90°C, 0,5 h):

a) Intermolekulare Konkurrenz zwischen **1** und **1e, f** und **g** (Versuche 10–12); die kinetischen Gesamt-Isotopeneffekte betragen  $k_H/k_D = 1.9, 3.4$  und  $7.7^{20}$ .

b) Intramolekulare Konkurrenz bei **1a** und **b** (Versuche 1 und 2); die Produkt-Isotopeneffekte betragen 1.5 und 2.7.

c) Aus dem Verhältnis der D<sub>0</sub>- bis D<sub>2</sub>-Isotopomeren bei Einsatz von **1c** sowie von **1d** (Versuche 3 und 4).

Aufgrund der Isotopeneffekte wurde als Modell angenommen, daß die Dehydrierung zweistufig abläuft und daß jeweils zwei Parallelwege bei der ersten H-Abstraktion (an C-1 oder C-2; Regioselektivität) wie bei der zweiten (in *cis*- oder *trans*-Stellung zum abgespaltenen H; Stereoselektivität) ablaufen. Dies ist für **1c** und die im ersten, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bevorzugte Abstraktion an C-2 im Formelschema gezeigt.



Der relative Anteil der Wege hängt somit von Regio- und Stereoselektivität sowie von den primären und sekundären Isotopen-Effekten aller Schritte ab. Dies führt zu einem komplexen Gleichungssystem für den Anteil der Isotopomeren im Naphthalin. Die gewünschten Werte für die Selektivitäten und die Isotopeneffekte lassen sich daraus nur ermitteln, wenn man zur Vereinfachung nicht berücksichtigt, daß die primären Isotopeneffekte (bei der Abspaltung an C-1 oder C-2) sowie die sekundären ( $\alpha$ - oder  $\beta$ -Effekte<sup>22</sup>), bei Deuterierung an C-1 oder C-2 unterschiedliche Werte haben können. Andererseits zeigte es sich aber, daß der Unterschied zwischen den primären Isotopeneffekten der ersten und der zweiten H-Abstraktion so groß ist, daß er nicht vernachlässigt werden kann.

Eine optimale Übereinstimmung der Meßergebnisse und der nach diesem Modell (durch Approximation) bestimmten Werte (Fehler < 10% rel.) ergab sich für folgende Werte (Isotopeneffekte bezogen auf 90°C):

Primärer Isotopeneffekt der ersten Stufe:	4.4
Primärer Isotopeneffekt der zweiten Stufe:	1.8
Sekundäre Isotopeneffekte (Mittelwert):	1.2
Regioselektivität (Angriff an C-2):	75%
Stereoselektivität ( <i>cis</i> -Eliminierung):	65%

### 3. Gesamttablauf

Das Auftreten von kinetischen Isotopeneffekten beweist, daß die Adsorption von **1** an den Katalysator schnell und reversibel, die Abstraktion von Wasserstoff aus **1** geschwindigkeitsbestimmend ist. An diesem Schritt ist nur ein Molekül **1** beteiligt.

Aufgrund der Tracerexperimente, der Isotopeneffekte sowie der kinetischen Daten sind auszuschließen:

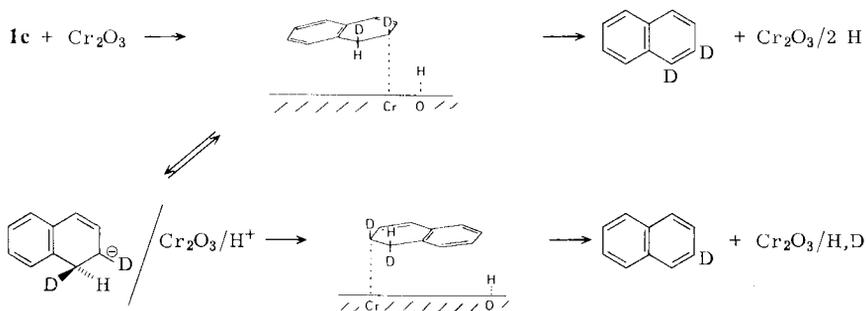
- eine synchrone Abspaltung des Wasserstoffs, evtl. verbunden mit einem Erhalt seiner Molekularität,
- insbesondere aber eine pericyclische Wasserstoffübertragung, bei der zwei Moleküle des Eduktes an den Katalysator gebunden sind.

Die Reaktion muß mithin mehrstufig ablaufen.

Der erste Wasserstoff wird als Proton abgespalten; dies ergibt sich aus dem einheitlichen Verlauf der Reaktion: bei einer Abspaltung als Hydrid-Ion an  $ZrO_2$ <sup>11)</sup> fanden wir für Carbenium-Ionen typische Nebenprodukte. Eine primäre Deprotonierung wird auch für Reaktionen an  $Cr_2O_3$  in der Gasphase angenommen<sup>5)</sup>.

Die bevorzugte Abstraktion von C-2 entspricht der besseren Stabilisierung der Partiaalladung im Übergangszustand (vgl. Lit.<sup>23)</sup>).

Das Intermediäre dürfte als  $\sigma$ -Allyl-Derivat vorliegen, da wir kein intramolekulares H/D-Äquilibrieren fanden<sup>5)</sup>. Danach tritt *cis*-Abstraktion des zweiten Wasserstoffs als Hydrid-Ion vom benachbarten C-Atom ein.



Ein Teil der Intermediären ist aber nicht strikt fixiert; durch Konkurrenz mit dem Lösungsmittel um die reaktiven Zentren werden sie partiell desorbiert, so daß es nach einer erneuten Adsorption auch zu einer *cis*- wie *trans*-Eliminierung kommen kann.

Dies läuft weitgehend statistisch ab; Isotopeneffekte spielen nur eine geringe Rolle, wie der niedrige Wert von 1.8 zeigt.

Protonen und Hydrid-Ionen sind danach an benachbarte Sauerstoff- bzw. Metall-Ionen der aktiven Zentren<sup>5)</sup> gebunden. Nach Adsorption eines Akzeptormoleküls werden sie in *cis*-Stellung addiert. Dieser Teil der Reaktion tritt nicht ein, wenn der Katalysator ungenügend aktiv oder durch Luft und Wasser vergiftet ist.

Die ersten Schritte des Wasserstoff-Transfers sind reversibel. Dadurch kommt es zu einem intermolekularen H/D-Äquilibrieren einerseits mit dem Lösungsmittel, andererseits mit weiteren C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoff-Molekülen sowie zu Isomerisierungen.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

### 1. Allgemeine Verfahren

Die allgemeinen Methoden, insbesondere die massenspektrometrische Isotopenanalyse und ihre Fehlergrenzen, sind beschrieben<sup>11,16</sup>. Der Gehalt an den Isotopomeren ist in % angegeben. — <sup>2</sup>H-entkoppelte <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Gerät Varian XL-200, in [D<sub>6</sub>]Benzol<sup>17</sup>.

### 2. Deuterierte Edukte und Vergleichssubstanzen

2.1. Die massenspektrometrische Isotopenanalyse der selektiv deuterierten 1,2-Dihydronaphthaline<sup>15,16</sup> ergab die in Tab. 4 angegebenen Werte.

Tab. 4. Indizierungsgrad der isotopomeren 1,2-Dihydronaphthaline

	D <sub>0</sub>	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>
<b>1a</b>		99.5			
<b>1b</b>		98.0	2.0		
<b>1c</b>	1.2	2.7	96.1		
<b>1d</b>	0.7	1.7	97.6		
<b>1e</b>		2.5	97.5		
<b>1f</b>		1.9	98.1		
<b>1g</b>			0.6	3.3	96.1

2.2. (1RS,2SR)- und (1RS,2RS)-[1,2-D<sub>2</sub>]-1-Phenylpropan (*threo*- und *erythro*-Form): 500 mg (4.24 mmol) (*E*)- bzw. (*Z*)-1-Phenylpropan werden mit D<sub>2</sub> an 160 mg (mit D<sub>2</sub> vorbehandeltem) Wilkinson-Katalysator in 5 ml absol. Benzol dargestellt. Nach 35proz. Umsatz wird die Reaktion abgebrochen und das Produkt durch präparative GC isoliert. (Bei längerer Reaktionszeit sinkt die Isotopomerenreinheit.) Ausb. 100 mg (20%); Reinheit (GC): ≥99.5%; D<sub>2</sub>-Gehalt: 99.5. — <sup>1</sup>H{<sup>2</sup>H}-NMR: δ = 2.4 (1-H, dd, J = 6.4 bzw. 8.6 Hz).

### 3. Durchführung der Versuche

3.1. *Aktivierung der Katalysatoren*: Die Aktivierung von ZnO<sup>12</sup>, MgO<sup>8</sup>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>10</sup> und ZrO<sub>2</sub><sup>11</sup> erfolgte nach Literaturangaben. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde wie folgt aktiviert (vgl. Lit.<sup>13</sup>) und eingesetzt: Durch Fällen einer Lösung von 30 g (75 mmol) Chrom(III)-nitrat · 9 H<sub>2</sub>O mit Harnstoff und Trocknen (15 h bei 100°C) werden 10.5 g Chrom(III)-oxid · 7 H<sub>2</sub>O erhalten. Nach gutem Pulverisieren erhitzt man 400 mg in einem Duranrohr (nach mehrfachem Evakuieren und Belüften mit Reinststickstoff) im Stickstoffstrom (70 ml/min) und erhöht die Temperatur im Laufe von 180 min linear von 100 auf 470°C. Nach 50 min bei 470°C läßt man schnell abkühlen und überführt das schwarze Pulver (ca. 220 mg) unter Stickstoff in eine Ampulle. Diese enthält die Reaktionslösung, die durch mehrere Gefrier-/Schmelzzyklen von Sauerstoff befreit wurde. Durch längeres Vortrocknen oder Aktivieren sinkt die katalytische Wirksamkeit, besonders für die Hydrierung. In gleicher Weise wirken Sauerstoff und Wasser.

3.2. *Durchführung der Versuche; Standardvorschrift:* In einer Ampulle aus Duran-Kapillarglas (Innen- $\varnothing = 6$  mm) werden 0,5 ml einer 0,33 M Lösung des Eduktes in absol. Cyclohexan und der Katalysator (bei  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ca. 200 mg) abgeschmolzen. Man erhitzt in einem Thermostaten unter Schütteln (2mal/s) 0,5 h auf  $90^\circ\text{C}$ . Danach wird mit flüssiger Luft gekühlt, die Ampulle geöffnet und der Inhalt mittels GC<sup>11,16)</sup> analysiert. Vor der massenspektrometrischen Isotopenanalyse werden die  $\text{C}_{10}$ -Kohlenwasserstoffe durch präparative GC<sup>16)</sup> getrennt. — Bei der H-Übertragung auf andere Akzeptoren werden diese äquimolar zugesetzt. Dies gilt auch für Konkurrenzversuche zwischen **1** und seinen Isotopomeren. — Änderungen der Vorschrift sind jeweils angegeben.

3.3. *Versuche zur Wahl von Katalysator, Donator und Akzeptor:* Eingesetzt wurden 200 mg  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ /500 mg ZnO/200 mg  $\text{ZrO}_2$ /400 mg  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /200 mg MgO. Lösungsmittel: Benzol, bei den Cyclohexadienen Toluol. Als Donatoren dienten 1,3- und 1,4-Cyclohexadien, 1,2- und 1,4-Dihydronaphthalin (diese zugleich auch als Akzeptoren: Disproportionierung); weiterhin 9,10-Dihydrophenanthren und -anthracen sowie Acenaphthen. Reaktionsbedingungen und Ergebnisse siehe Kap. 1.1., besonders Tab. 1–3.

Produktanalyse beim H-Transfer von **1** auf Akzeptoren (an  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $90^\circ\text{C}$ , 2 h):

1-Octen: Akzeptor 20,6, isomere Octene 54,5, Octan 24,9, Tetralin 30,4, Naphthalin 68,6%.

1-Octin: Akzeptor 32,1, isomere Octine 24,0, 1-Octen 19,2, isomere Octene 7,4, Octan 9,1, Tetralin 25,2, Naphthalin 72,9, Dimeres des 1-Octins 8,2%.

4-Phenyl-3-buten-2-on (bei  $150^\circ\text{C}$ ): Akzeptor 100, Disproportionierung ca. 5%.

(*E*)-1-Phenylpropen: Akzeptor 87,2, *cis*-Form 4,4, 1-Phenylpropan 8,3, **1** 47,8, Tetralin 18,7, Naphthalin 33,5%. — Aus (*E*)- und (*Z*)-1-Phenylpropen stellt sich an  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (ohne Zusatz von **1**) nach 30 min dasselbe Gemisch von *E*- und *Z*-Form (96:4) ein.

1-Phenylpropin: Akzeptor 98,1, (*Z*)-1-Phenylpropen 1,2, (*E*)-Form 0,2, 1-Phenylpropan 0,5, **1** 95,2, Tetralin 1,7, Naphthalin 4,8%.

3.4. *Zur Wahl des Lösungsmittels:* Die Disproportionierung von **1** bei  $150^\circ\text{C}$  war nach 2 h in Benzol, Toluol und Cyclohexan zu >99, in Dioxan zu 3,4, in Ethylacetat zu 1,7, in Acetonitril zu <1% abgelaufen.

3.5. *Reaktionsordnung:* 5 ml einer 0,33 M Lösung von **1** in absol. Benzol und 1,1 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  wurden unter Reinststickstoff auf  $75^\circ\text{C}$  erhitzt. Es wurden laufend Proben entnommen und mittels GC analysiert. Die Auftragung von  $\log[1]$  gegen die Zeit ergab eine Gerade mit einem Korrelationskoeffizienten >0,999.

3.6. *Hydrierung an  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ :* 10 ml einer 0,3 M Lösung des Eduktes in Cyclohexan wird unter Zusatz von 1,6 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nach sorgfältigem Entfernen von Sauerstoff hydriert. 1-Octen und (*E*)-1-Phenylpropen sind nach 12 h, 1-Octin nach 18 h quantitativ hydriert. Bei 1-Phenylpropin wurde das Reaktionsgemisch nach 1 h mittels GC analysiert: (*Z*)-1-Phenylpropen 4,4, *E*-Isomeres 0,4, 1-Phenylpropan 3,0%.

#### 4. Versuche mit deuterierten Substanzen

##### 4.1. Zur Disproportionierung von **1** (Tab. 5)

- Versuche 1–5: Disproportionierung in absol. Cyclohexan,  $90^\circ\text{C}$ , 0,5 h (4 h bei **1g**).
- Versuch 6: wie a), aber in Benzol.
- Versuch 7: wie a), aber 3 h bei  $50^\circ\text{C}$ .
- Versuch 8: wie a), aber in [ $\text{D}_6$ ]Benzol.
- Versuch 9: wie a), aber in [ $\text{D}_{12}$ ]Cyclohexan.
- Versuche 10–12: wie a), aber unter Zusatz der äquimolaren Menge an **1**.

Angegeben sind alle Isotopomeren ( $\geq 1\%$ ) im restlichen Edukt (E), in Tetralin (T) und Naphthalin (N) in %.

Tab. 5. Indizierung bei Reaktionen mit deuterierten Edukten oder Lösungsmitteln

Nr.	Edukt	Umsatz (%)	Substanz	D <sub>0</sub>	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>
1	<b>1a</b>	27.5	E	2.8	93.8	3.4		
			T	3.7	71.8	23.3	1.2	
			N	40.2	59.3			
2	<b>1b</b>	29.1	E	2.0	94.3	3.6		
			T	4.9	69.3	24.6	1.2	
			N	27.1	72.2	1.0		
3	<b>1c</b>	13.1	E		5.3	92.5	1.7	
			T	2.4	9.1	77.2	10.2	
			N	14.9	31.6	49.2	3.0	
4	<b>1d</b>	12.6	E	1.2	7.1	86.8	5.0	
			T	2.5	4.0	47.6	39.5	6.5
			N	7.4	59.4	33.2		
5	<b>1g</b>	25.9	E <sup>a)</sup>			1.4	9.9	76.8
			T <sup>b)</sup>				2.4	12.2
			N <sup>c)</sup>	5.1	21.2	47.9	18.7	5.4
6	<b>1c</b>	15.0	E	2.5	8.4	87.1	2.0	
			T	4.5	5.0	72.3	14.0	4.2
			N	11.7	27.8	55.6	3.2	1.9
7	<b>1c</b>	15.0	E	3.0	6.4	85.6	4.3	
			T	6.8	8.2	62.2	15.8	5.8
			N	15.4	34.1	42.5	3.1	
8	<b>1</b>	8.8	E	94.2	5.8			
			T	81.3	8.4			
			N	90.7	8.4			
9	<b>1</b>	9.0	E	99.8				
			T	97.4	2.6			
			N	97.1	1.6	1.3		
10	<b>1e</b>	5.6	E	51.5	1.9	46.6		
			T	37.5	15.1	36.6	12.3	1.0
			N	61.2	34.8	3.0		
11	<b>1f</b>	10.0	E	47.6	3.0	49.4		
			T	41.2	10.7	40.3	7.8	
			N	74.4	23.2	2.4		
12	<b>1g<sup>d)</sup></b>	11.0	E	46.1	1.7		3.4	48.1
			N	78.1	8.7	11.6	1.7	

<sup>a)</sup> D<sub>5</sub> 10.6, D<sub>6</sub> 1.2. — <sup>b)</sup> D<sub>5</sub> 37.3, D<sub>6</sub> 44.1, D<sub>7</sub> 4.0. — <sup>c)</sup> D<sub>5</sub> 1.7. — <sup>d)</sup> T: nicht auswertbar.

#### 4.2. Weitere Versuche

4.2.1. *Zum intramolekularen Austausch:* **1c** wird unter Standardbedingungen disproportioniert, das nicht umgesetzte Edukt durch präparative GC isoliert. Isotopengehalt: D<sub>0</sub> 1.9, D<sub>1</sub> 4.7, D<sub>2</sub> 93.5. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren unterschieden sich nicht von denen vor der Reaktion.

4.2.2. *D-Transfer auf 1-Phenylpropen*: Die Umsetzung von **1g** mit 1-Phenylpropen erfolgte wie üblich, aber 2 h bei 150°C. In dem durch präparative GC isolierten 1-Phenylpropan wurden gemessen: D<sub>0</sub> 23,4, D<sub>1</sub> 41,0, D<sub>2</sub> 28,3, D<sub>3</sub> 7,3.

#### 4.2.3. Deuterierung von (*E*)-1-Phenylpropen

a) 0,50 g (4,2 mmol) des Olefins in 5 ml Cyclohexan werden unter striktem Sauerstoffausschluß unter Zusatz von 1,5 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6 h mit Deuteriumgas reduziert. Umsatz ca. 50%. Deuteriumgehalt in dem durch präparative GC isolierten 1-Phenylpropan (Ausb. 20%): D<sub>1</sub> 5,8, D<sub>2</sub> 87,6, D<sub>3</sub> 6,5. — <sup>1</sup>H{<sup>2</sup>H}-NMR: für die *threo*-Form typisches d (vgl. Kap. 2.2.). — Bei höherem Umsatz sinkt die Isotopomeren-Reinheit.

b) Wurde ein 1:1-Gemisch aus H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub> eingesetzt, so betrug der D-Gehalt: D<sub>0</sub> 28,3, D<sub>1</sub> 49,0, D<sub>2</sub> 22,6.

#### CAS-Registry-Nummern

1: 447-53-0 / **1a**: 98299-21-9 / **1b**: 98299-22-0 / **1c**: 73073-31-1 / **1d**: 73073-36-6 / **1e**: 73073-34-4 / **1f**: 73073-35-5 / **1g**: 99796-89-1 / MgO: 1309-48-4 / Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: 1308-06-1 / ZrO<sub>2</sub>: 1314-23-4 / ZnO: 1314-13-2 / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1308-38-9 / (*E*)-PhCHCHCH<sub>3</sub>: 873-66-5 / (*Z*)-PhCHCHCH<sub>3</sub>: 766-90-5 / *threo*-1-phenylpropane-d<sub>2</sub>: 99796-90-4 / *erythro*-1-phenylpropane-d<sub>2</sub>: 99796-91-5 / 1,3-cyclohexadiene: 592-57-4 / 1,4-cyclohexadiene: 628-41-1 / 1,4-dihydronaphthalene: 612-17-9

<sup>1</sup>) 7. Mittel.: U. Gessner und A. Heesing, Chem. Ber. **118**, 2593 (1985).

<sup>2</sup>) R. A. W. Johnstone, A. H. Wilby und I. D. Entwistle, Chem. Rev. **85**, 129 (1985).

<sup>3</sup>) A. Heesing und W. Müllers, Chem. Ber. **113**, 19 (1980).

<sup>4</sup>) K. Balasubramanian und J. C. Kuriacose, Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.) **93**, 357 (1984).

<sup>5</sup>) K. Tanaka und T. Okuhara, J. Catal. **65**, 1 (1980).

<sup>6</sup>) H. Shima und T. Yamaguchi, J. Catal. **90**, 160 (1984).

<sup>7</sup>) T. Yamaguchi und J. W. Hightower, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4201 (1977).

<sup>8</sup>) H. Hattori, Y. Tanaka und K. Tanabe, J. Am. Chem. Soc. **98**, 4652 (1976).

<sup>9</sup>) W. C. Conner und R. J. Kokes, J. Phys. Chem. **73**, 2436 (1969).

<sup>10</sup>) K. Tanaka, H. Nihira und A. Ozaki, J. Phys. Chem. **74**, 4510 (1970).

<sup>11</sup>) A. Heesing und H.-J. Laue, Chem. Ber. **117**, 1263 (1984).

<sup>12</sup>) H. S. Taylor und D. V. Sickman, J. Am. Chem. Soc. **54**, 602 (1932).

<sup>13</sup>) R. L. Burwell, A. B. Littlewood, M. Cardew, G. Pass und C. T. H. Stoddart, J. Am. Chem. Soc. **82**, 6272 (1960).

<sup>14</sup>) A. J. Birch, A. L. Hinde und L. Random, J. Am. Chem. Soc. **103**, 284 (1981); R. Shaw, D. M. Golden und S. M. Benson, J. Phys. Chem. **81**, 1716 (1977).

<sup>15</sup>) A. Heesing und W. Müllers, Chem. Ber. **113**, 9 (1980).

<sup>16</sup>) R. Paukstat, M. Brock und A. Heesing, Chem. Ber. **118**, 2579 (1985).

<sup>17</sup>) Wir danken Herrn Dipl.-Ing. G. Bandmann, Organisch-Chemisches Institut der Gesamthochschule Essen, für die Aufnahme der Spektren.

<sup>18</sup>) Y. Senda, S. Mitsui, H. Sugiyama und S. Seto, Bull. Chem. Soc. Jpn. **45**, 3498 (1972).

<sup>19</sup>) Die Meßergebnisse erlauben es nicht, eventuelle Unterschiede der primären Isotopeneffekte bei Abstraktion an C-1 oder an C-2 zu erkennen; vgl. Kap. 2.5.

<sup>20</sup>) Die Werte wurden nach Korrektur mit Hilfe der Bigeleisen-Gleichung<sup>21)</sup> erhalten.

<sup>21</sup>) L. Melander und W. H. Saunders, Reaction Rates of Isotopic Molecules, 2. Aufl., S. 95, Verlag Wiley, New York 1980.

<sup>22</sup>) A. V. Willi, Isotopeneffekte bei chemischen Reaktionen, Verlag Thieme, Stuttgart 1983.

<sup>23</sup>) A. Heesing und W. Müllers, Chem. Ber. **113**, 24 (1980).