

Wie die schematische Seitenansicht von (S)-3·2THF (Abb. 2) veranschaulicht, ist die Achse N6-Li aufgrund der intramolekularen Chelatisierung durch die Methoxygruppe 17.5(4)° relativ zur Azaallylebene nach unten geneigt (das Li-Atom liegt 59(4) pm unterhalb der Azaallylebene). Gleichzeitig ragt der Pyrrolidinring nach oben aus der Azaallylebene heraus (C7-N6-N1-C5 – 81.85(0.27)°). Die Struktur von (S)-3·2THF im Kristall beweist damit die bislang nur postulierte intramolekulare Methoxychelatisierung des Lithium-Ions sowie die (Z)-Konfiguration an C7-N6 (syn-Effekt)^[22]. Die Struktur in Lösung dürfte ähnlich sein, da (S)-3·2THF nach kryoskopischen Messungen in Tetrahydrofuran – also unter den Standardbedingungen der asymmetrischen Induktion – und nach ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen ebenfalls als Monomer vorliegt^[14, 23]. Darüber hinaus ist die hier gefundene, „abgebogene“ η¹-N_a-Struktur mit „lone pair“ (N6)-π(CC)-Überlappung (siehe Schema 1 sowie Abb. 1 und 2) ebenso wie die für lithiierte Oxazoline postulierte η¹-N_b-Struktur (σ(NLi)-π(CC)-Überlappung^[2]) mit dem vorgeschlagenen metallorientierten S_E2'-front-Mechanismus bei asymmetrischen elektrophilen Substitutionen an chiralen Azaenolaten in Einklang^[12, 23–25].

Eingegangen am 24. Juni 1988 [Z 2821]

CAS-Registry-Nummern:

(S)-2: 95682-82-9 / (S)-3: 117201-59-9 / (S)-3: (unsolvatisiert): 117146-27-7.

- [1] Übersichten: a) P. W. Hickmott, *Tetrahedron* 38 (1982) 1975; b) D. Enders in H. Nozaki (Hrsg.): *Current Trends in Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford 1983, S. 151; c) J. K. Whitesell, M. A. Whitesell, *Synthesis* 1983, 517; d) J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Academic Press, Orlando, FL, USA; e) D. E. Bergbreiter, M. Newcomb in [1d], Vol. 2 (1983), S. 243; f) R. R. Fraser in E. Bunel, T. Durst (Hrsg.): *Comprehensive Carbanion Chemistry, Part B*, Elsevier, Amsterdam 1984, S. 65; g) D. Enders in [1d], Vol. 3 (1984), S. 275.
- [2] K. A. Kutowski, A. I. Meyers in [1d], Vol. 3 (1984), S. 213, zit. Lit.
- [3] K. Tomioka, K. Koga in [1d], Vol. 2 (1983), S. 201, zit. Lit.
- [4] a) K. N. Houk, R. W. Strozier, N. G. Roudan, R. R. Fraser, N. Chuaqui-Offermanns, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1426, zit. Lit.; b) R. Glaser, A. Streitwieser, Jr., *ibid.* 109 (1987) 1258.
- [5] D. Seebach, W. Bauer, J. Hansen, T. Laube, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 853.
- [6] a) D. B. Collum, D. Kahne, S. A. Gut, R. T. DePue, F. Mohamadi, R. A. Wanat, J. Clardy, G. Van Dyne, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4865; b) R. A. Wanat, D. B. Collum, G. Van Dyne, J. Clardy, R. T. DePue, *ibid.* 108 (1986) 3415; c) N. Kallman, D. B. Collum, *ibid.* 109 (1987) 7466 (in dieser Arbeit sind die Strukturuntersuchungen zu Azaenolaten ausgezeichnet zusammengefaßt).
- [7] H. Dietrich, W. Mahdi, R. Knorr, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2462.
- [8] a) D. Colgan, R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1708; b) R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *ibid.* 1983, 1419.
- [9] a) T. Fjeldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 822; b) B. Cetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. C. Misra, A. J. Thorne, *ibid.* 1984, 148.
- [10] R. A. Bartlett, H. V. Rasika Dias, H. Hope, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6921.
- [11] P. von R. Schleyer, R. Hacker, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 622.
- [12] D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 469, 700.
- [13] In Abänderung der früheren Vorschrift, die zu für eine Röntgen-Strukturanalyse ungeeigneten Kristallen führte (Zwillingsbildung)^[14], wurde wie folgt verfahren: Zu einer LDA-Lösung, hergestellt aus 2.5 mL THF, 0.2 g (1.9 mmol) Diisopropylamin und 1.4 mL (2.2 mmol) n-Butyllithium (1.6 M in n-Hexan), wurden unter Argon bei 0°C 0.51 g (1.8 mmol) (S)-2 [Fp = 62–63°C, [α]_D²⁵ = +1041 (c = 1, CHCl₃)], gelöst in 1.5 mL THF, getropft. Die blutrote Lösung wurde 4 h bei 0°C gerührt und dann 1 h bei –78°C stehen gelassen. Anschließend wurde 12 h bei –18°C kristallisiert.
- [14] a) W. Bauer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 1972; b) D. Enders, K. A. M. Kremer, unveröffentlichte Ergebnisse von 1983; c) D. Seebach, T. Laube, J. Hansen, K. A. M. Kremer, unveröffentlichte Ergebnisse von 1983/1984; d) J. Hansen, *Dissertation* (Nr. 7863), Eidgenössische Technische Hochschule Zürich 1985.

- [15] Röntgen-Strukturanalyse: C₁₈H₂₁N₂O₂·2(C₄H₈O), M = 432.55, monoklin, Raumgruppe P2₁, a = 7.894(1), b = 16.227(2), c = 9.707(2) Å, β = 101.01°, Z = 2, ρ_{ber} = 1.18 g cm⁻³. Datensammlung auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit Graphitmonochromator, CuKα-Strahlung, T = –90°C, ω-Scans, 2339 gemessene Reflexe. Lösung mit Direkten Methoden [16], Verfeinerung [17] zu R = 0.036, R_w = 0.037 für 2357 unabhängige Reflexe mit I > 3σ(I), alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome außer denen an C19 „reitend“ mit einem isotropen Temperaturfaktor (B(H) = 1.3 × B_{quä}(C)), H19 und H19a frei mit einem festen isotropen Temperaturfaktor, 400 Parameter. Die absolute Konfiguration von 3·2THF ergibt sich aus der bekannten Konfiguration des Edukts. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53 195, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [16] G. M. Sheldrick (Universität Göttingen), *SHELXS-86*, 1986.
- [17] SDP/VAX, Enraf-Nonius & B. A. Frenz & Associates, Delft, NL 1978.
- [18] E. Keller (Universität Freiburg), *SCHAKAL-86*, 1986.
- [19] K. L. Brown, L. Damm, J. D. Dunitz, A. Eschenmoser, R. Hobi, C. Kratky, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 3108.
- [20] Zum Vergleich: Die Winkelsumme am pyramidal umgebenen N1 beträgt 326.8°.
- [21] a) H. Ahlbrecht, E. O. Düber, D. Enders, H. Eichenauer, P. Weuster, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3691; b) K. G. Davenport, H. Eichenauer, D. Enders, M. Newcomb, D. E. Bergbreiter, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5654.
- [22] D. Enders, H. Eichenauer, *Angew. Chem.* 88 (1976) 579; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 549.
- [23] D. Enders, *Chem. Scr.* 25 (1985) 139.
- [24] J. K. Whitesell, M. A. Whitesell, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 377.
- [25] Offenbar ist wie bei chiralen Oxazolinen [2] auch bei lithiierten SAMP- und RAMP-Hydrazonen ein bisher nicht diskutierter, kooperativ wirkender Effekt in Betracht zu ziehen, nämlich die sterische Hinderung eines Elektrophilangriffs von oben auf C18 durch die C5-Methylen-Gruppe des Pyrrolidinrings (siehe Abb. 2). Dementsprechend zeigt ein in diesem Molekülbereich sterisch anspruchsvolleres Hydrazin-Auxiliar (zwei Methylgruppen an C5) in ersten Versuchen eine noch ausgeprägtere diastereofaciale Selektivität: D. Enders, G. Bachstädter, unveröffentlichte Ergebnisse.

Zur Struktur des Kations N₂H₇⁺ mit einer Wasserstoffbrückenbindung vom Typ N–H···N im Monoammoniak-Addukt von Ammoniumiodid**

Von Hans Joachim Berthold*, Wolfgang Preibsch und Elke Vonholdt

Das Kation N₂H₇⁺ mit der Struktur [H₃N–H···NH₃]⁺ ist bisher nur massenspektrometrisch und IR-spektroskopisch in der Gasphase nachgewiesen worden^[1–5]. Die Energie der Wasserstoffbrückenbindung wird mit ca. 104 kJ mol⁻¹ angegeben^[1, 2]. Durch röntgenographische Untersuchungen an Pulvern und Einkristallen von NH₄I·NH₃ konnten wir nun zeigen, daß die Elementarzelle dieser Verbindung das Kation N₂H₇⁺ enthält. Damit ist erstmalig die Möglichkeit gegeben, die Struktur des Kations durch Festkörperstrukturanalyse zu untersuchen und einen Vergleich mit den Ergebnissen von Berechnungen über die Wechselwirkung NH₄⁺···NH₃ durchzuführen.

Wegen der großen Bedeutung, die die Wasserstoffbrückenbindung in der gesamten Chemie hat und die dem Mechanismus des Protonentransfers in Systemen mit Wasserstoffbrückenbindungen für biologische Prozesse zukommt, wurden die Wechselwirkungen vom Typ H₃O⁺···H₂O, NH₄⁺···NH₃, NH₄⁺···H₂O etc. in den vergangenen Jah-

[*] Prof. Dr. H. J. Berthold, Dr. W. Preibsch, Dipl.-Chem. E. Vonholdt
Institut für Anorganische Chemie und
Sonderforschungsbereich 173 der Universität
Callinstr. 9, D-3000 Hannover 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dr. R. Wartchow und Dipl.-Chem. P. M. Kaese für ihre Mitarbeit.

ren theoretisch intensiv studiert. Hierbei standen Fragen nach der Bindungsenergie der kationischen Komplexe, dem Gleichgewichtsabstand (O—O, N—N, N—O etc.) und dem Verlauf der Potentialkurve im Gleichgewichtszustand und im Übergangszustand im Vordergrund^[6–16].

Die Struktur des Kations H_5O_2^+ in kristallinen Verbindungen ist seit langem bekannt – $[\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OH}_2]^+$ ^[17–25] –, so daß die Ergebnisse von Rechnungen für dieses Kation eingehend überprüft werden konnten. Im Gegensatz dazu fehlten für das Kation N_2H_7^+ bisher entsprechend abgesicherte Strukturdaten. Die für das gasförmige Kation mitgeteilten N—N-Gleichgewichtsabstände ergeben sich je nach den bei den ab-initio-Rechnungen verwendeten Ansätzen und sonstigen Annahmen zu Werten zwischen 250 und 296 pm. Entsprechend groß sind die Unterschiede bei den Bindungsenergien (93–151 kJ mol^{−1}), den Potentialbarrieren im Gleichgewichtszustand (15–65 kJ mol^{−1}) und im Übergangszustand beim Transfer des Protons in das zweite Minimum (6–31 kJ mol^{−1}). Der Transfer des Protons ist mit einer Kontraktion des Kations verbunden, und zwar wird der N—N-Abstand im Übergangszustand recht einheitlich zu 258–259 pm berechnet^[7, 11, 13].

Scheiner und Harding^[13] berechneten für den Gleichgewichtsabstand unter Annahme von C_{3v} -Symmetrie und gestaffelter Konformation der beiden NH_3 -Gruppen (alle HNH-Winkel 109.5°) eine Bindungsenergie von 130 kJ mol^{−1} und eine Potentialbarriere zwischen den beiden Minima (bei festen N-Positionen) von 15.9 kJ mol^{−1}. Als Folge der Relaxation der N-Atome während des Protonentransfers beträgt die Barriere im Übergangszustand nur 8.8 kJ mol^{−1}. Strukturdaten sind in Abbildung 1 angegeben.

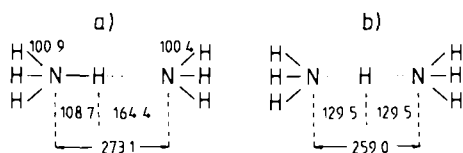


Abb. 1. Berechnete Abstände [pm] im N_2H_7^+ -Kation nach *Scheiner und Harding* [13]. a) Gleichgewichtszustand. b) Übergangszustand.

Wir konnten nun zeigen, daß das Kation N_2H_7^+ als Folge der Wechselwirkung $\text{NH}_4^+ \cdots \text{NH}_3$ im kristallinen Monoammoniak-Addukt von Ammoniumiodid

$\text{NH}_4\text{I} \cdot \text{NH}_3$ vorliegt. $\text{NH}_4\text{I} \cdot \text{NH}_3$ läßt sich nach *Lindenberg*^[26] bei 298 K durch Einwirkung von gasförmigem NH_3 ($p=195$ Torr) auf NH_4I darstellen. Pulverdiffraktometrie führte *Lindenberg* auf eine tetragonale Elementarzelle ($Z=4$), eine Strukturbestimmung wurde nicht durchgeführt^[27, 28].

Röntgenographische Untersuchungen an Pulvern von $\text{NH}_4\text{I} \cdot \text{NH}_3$ – hergestellt bei NH_3 -Drücken zwischen 350 und 450 Torr – zeigten, daß die Verbindung bei 298 K in der kubischen Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ ($Z=1$) kristallisiert. Orientierende Intensitätsrechnungen sprachen für die Existenz des Kations N_2H_7^+ im Kristall^[29]. Die kürzlich durchgeführte Einkristallstrukturanalyse hat die früheren Ergebnisse bestätigt.

Mit dem für die Stickstoffatome verfeinerten Ortsparameter ergibt sich der N—N-Abstand zu 269(5) pm. Der Wert ist etwas kleiner als der von *Scheiner und Harding*^[13] berechnete Abstand (273.1 pm) und spricht eindeutig für eine starke Wechselwirkung zwischen dem NH_4^+ -Ion und dem NH_3 -Molekül in $\text{NH}_4\text{I} \cdot \text{NH}_3$. Die Annahme der Bildung des Kations N_2H_7^+ mit einer Wasserstoffbrückenbindung erscheint somit berechtigt.

Die kubische Symmetrie der Struktur ist die Folge einer Orientierungsfehlordnung des Kations, dessen Schwerpunkt im zeitlichen Mittel in $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ liegt, und dessen N—H \cdots N-Achse in den verschiedenen Elementarzellen statistisch jeweils in Richtung einer der drei kubischen Kristallachsen weist. Hinzu kommt eine Lagefehlordnung der endständigen H-Atome um die dreizähligen Achsen von NH_4^+ und NH_3 .

Abbildung 2 zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur von $\text{NH}_4\text{I} \cdot \text{NH}_3$ bei 298 K unter Annahme einer willkürlichen kurzzeitigen Ordnung. Dargestellt sind die drei Orientierungen des Kations, die statistisch eingenommen werden. Bei den sechs gezeigten Kationen ist noch berücksichtigt, daß das H-Atom in der Brücke zwei verschiedene Positionen einnehmen kann. Wegen der niedrigen Potentialbarriere für den Protonentransfer ist der Austausch zwischen den beiden Minima nahezu unbehindert^[7].

Beim Abkühlen von $\text{NH}_4\text{I} \cdot \text{NH}_3$ treten drei weitere Phasen auf, die durch zunehmende Ordnung charakterisiert sind. In der tetragonalen Phase (ca. 203–230 K) zeigt das Kation nur noch eine zweidimensionale Orientierungsfehlordnung in der xy -Ebene, in der orthorhombischen Phase (ca. 143–203 K) sind die Kationen in der xy -Ebene vermutlich geordnet. Unterhalb ca. 143 K tritt eine Phase mit einem sehr linienreichen Beugungsdiagramm auf, das wir

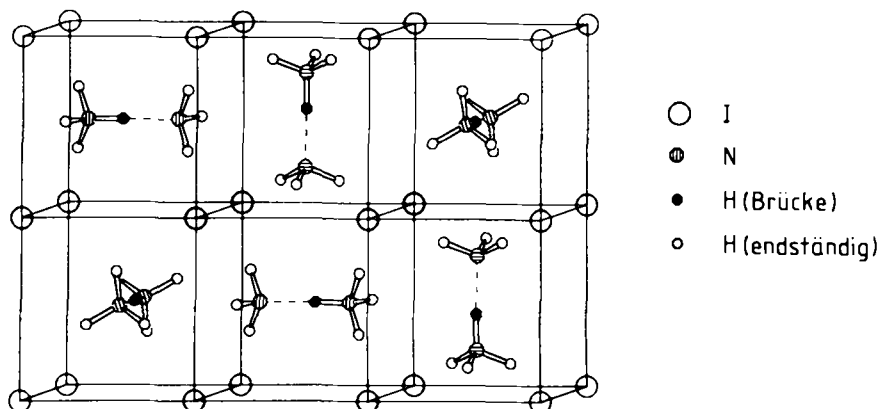


Abb. 2. Ausschnitt aus der Struktur von $\text{NH}_4\text{I} \cdot \text{NH}_3$ (298 K) mit sechs Elementarzellen unter Annahme einer willkürlich vorgegebenen kurzzeitigen Ordnung (vgl. Text).

noch nicht indizieren konnten. Wir nehmen an, daß in dieser Phase nun auch die endständigen H-Atome geordnete Gleichgewichtspositionen einnehmen. Die deuterierte Verbindung $\text{ND}_4\text{I} \cdot \text{ND}_3$ hat bei 298 K die gleiche kubische Struktur wie $\text{NH}_4\text{I} \cdot \text{NH}_3$, jedoch geht die Verbindung beim Abkühlen bei ca. 237 K direkt in die orthorhombische Phase und bei ca. 147 K in die noch unbekannte Phase über. Weitere Einzelheiten über die Struktur des Kations – insbesondere in der bei sehr tiefen Temperaturen stabilen Phase – sollten begonnene Neutronenbeugungsuntersuchungen liefern.

Laser-Raman-spektroskopische Messungen an den Verbindungen $\text{NH}_4\text{I} \cdot \text{NH}_3$ und $\text{ND}_4\text{I} \cdot \text{ND}_3$ in den verschiedenen Phasen (auch an partiell deuterierten Proben) sowie Neutronenstreuversuche an beiden Verbindungen im Temperaturbereich 5–298 K haben die starke Wechselwirkung $\text{NH}_4^+ \cdots \text{NH}_3$ und $\text{ND}_4^+ \cdots \text{ND}_3$ bestätigt.

Experimentelles

$\text{NH}_4\text{I} \cdot \text{NH}_3$: Kubische Phase: $a=512.9(3)$ pm (298 K), Raumgruppe $Pm\bar{3}m$, $Z=1$. Dreidimensionale Intensitätsdaten wurden durch Vermessung eines in einer Kapillare befindlichen Einkristalls von $\text{NH}_4\text{I} \cdot \text{NH}_3$ auf einem Vierkreisdiffraktometer (Stoe-Siemens AED2) unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator) erhalten (2051 Reflexe, $2\theta(\text{max})=51^\circ$). Für die Kleinste-Quadrate-Verfeinerung (Programmsystem SHELX 76) standen nach der Datenreduktion 44 symmetrieeabhängige Reflexe zur Verfügung. Iod besetzt die Punktlage 1a (000), die beiden Stickstoffatome sind statistisch auf die Punktlage 6f (x 1/2 1/2, Besetzungsfaktor 1/3, $x=0.238(5)$) verteilt, $R=1.9$, $R_w=1.7$ und $R_G=1.9\%$, N–N-Abstand=269(5) pm; tetragonale Phase: $a=525(1)$, $c=485(1)$ pm (220 K), Raumgruppe $P4/mmm$, $Z=1$; orthorhombische Phase: $a=751(1)$, $b=743(1)$, $c=479(1)$ pm (202 K), $Z=2$ (C-Zentrierung).

$\text{ND}_4\text{I} \cdot \text{ND}_3$: Kubische Phase: $a=513.3(7)$ pm (298 K), Raumgruppe $Pm\bar{3}m$, $Z=1$; orthorhombische Phase: $a=759(1)$, $b=745(1)$, $c=478(1)$ pm (233 K), $Z=2$ (C-Zentrierung).

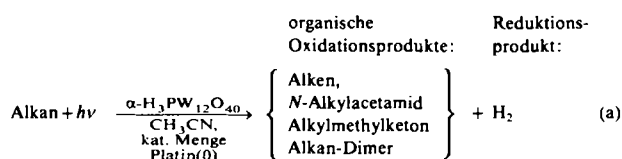
Eingegangen am 4. August 1988 [Z 2905]

- [1] R. Yamdagni, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3504.
- [2] J. D. Payzant, A. J. Cunningham, P. Kebarle, R. D. Gillard, *Can. J. Chem.* 51 (1973) 3242.
- [3] S. T. Ceyer, P. W. Tiedemann, B. H. Mahan, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 14.
- [4] H. A. Schwarz, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 284.
- [5] A. J. Illies, M. F. Jarrold, L. M. Bass, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5775.
- [6] P. A. Kollman, L. C. Allen, *Chem. Rev.* 72 (1972) 283.
- [7] P. Merlet, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 8301.
- [8] P. Schuster, *Z. Chem.* 13 (1973) 41.
- [9] N. C. Baird, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Biol. Symp.* 1 (1974) 49.
- [10] A. Pullman, A.-M. Armbruster, *Chem. Phys. Lett.* 36 (1975) 558.
- [11] J. J. Delpuech, G. Serratrice, A. Strich, A. Veillard, *Mol. Phys.* 29 (1975) 849; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 817.
- [12] L. P. Tan, J. W. Linnett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 364.
- [13] S. Scheiner, L. B. Harding, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2169.
- [14] S. Scheiner, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Biol. Symp.* 8 (1981) 221.
- [15] S. Scheiner, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 376.
- [16] S. Scheiner, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 4039.
- [17] J. O. Lundgren, I. Olovsson, *Acta Crystallogr.* 23 (1967) 966.
- [18] J. O. Lundgren, I. Olovsson, *Acta Crystallogr.* 23 (1967) 971.
- [19] J. M. Williams, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 3 (1967) 297.
- [20] I. Olovsson, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 1063.
- [21] R. D. Gillard, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1964, 1640.
- [22] A. C. Pavia, P. A. Giguere, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 3551.
- [23] G. J. Kearley, A. N. Fitch, B. E. F. Fender, *J. Mol. Struct.* 125 (1984) 229.
- [24] H. Henke, *Z. Kristallogr.* 172 (1985) 263.
- [25] G. J. Kearley, H. A. Pressman, R. C. T. Slade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1801.
- [26] W. Lindenberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 318 (1962) 1.
- [27] W. Lindenberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 322 (1963) 81.
- [28] W. Lindenberg, W. Ilgner, G. Simon, *Z. Naturforsch. B* 19 (1964) 273.
- [29] W. Preibsch, *Dissertation*, Universität Hannover 1978.

Selektive photochemische Dehydrierung gesättigter Kohlenwasserstoffe mit Quantenausbeuten von nahezu Eins**

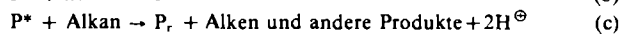
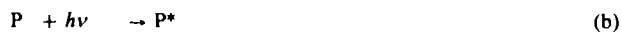
Von Roman F. Renneke und Craig L. Hill*

An der Entwicklung von Systemen zur effektiven und selektiven katalytischen Funktionalisierung von Alkanen wird nach wie vor intensiv gearbeitet. Gute Fortschritte machte man bei der Aktivierung und/oder Funktionalisierung von Alkanen mit Organometallkomplexen^[1], mit Systemen auf Metallporphyrinbasis^[2], mit elektrophilen Spezies^[3], mit „Gif“- und „Gif-Orsay“-Systemen^[4], mit photoaktiviertem Hg-Dampf^[5] und mit Polyoxometallaten^[6, 7]. Unsere Gruppe hat kürzlich sowohl thermische^[6] als auch photochemische^[7] Systeme für die selektive Funktionalisierung nichtaktivierter Kohlenwasserstoffe auf der Grundlage von Polyoxometallat-Derivaten früher Übergangsmetalle entwickelt. Diese Komplexe sind nicht nur thermodynamisch stabil gegen oxidativen Abbau, sondern auch gut löslich, gut handhabbar und synthetisch breit variierbar. In den ersten Untersuchungen der photochemischen Alkan-Funktionalisierung auf Polyoxometallatbasis beschäftigten wir uns zunächst gründlich mit den Reaktionen von $\alpha\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ und verwandten Polyoxowolframat mit T_d -Symmetrie [Gl. (a)].



Diese Systeme zeigen mäßige bis hohe Selektivitäten hinsichtlich der Bildung organischer Produkte. Die Reaktionen verlaufen am besten mit UV-Licht mittlerer Wellenlänge, wobei jedoch nur 10% des eingestrahnten Lichts für Reaktionen zu den in Gl. (a) genannten Produkten genutzt wird; mehr als 90% der Lichtenergie geht in strahlungslosen Prozessen verloren. Die Nettoreaktion (a) setzt sich aus drei Teilprozessen zusammen:

- Absorption von Licht durch das Polyoxometallat P [Gl. (b)]
- Oxidation des Alkans durch das angeregte Polyoxometallat P^* unter Bildung des reduzierten Polyoxometallats P_r [Gl. (c)]
- thermische Rückoxidation von P_r zu P unter Wasserstoffentwicklung [Gl. (d)]^[7].



Wir berichten hier über den Einfluß von Säuren auf die katalytische photochemische Alkan-Funktionalisierung mit Polyoxometallaten sowie über ein neues System, welches auf der Grundlage zweier oxidationsunempfindlicher Spezies, Decawolframat und starker Mineralsäuren, mit

[*] Prof. C. L. Hill, R. F. Renneke
Department of Chemistry, Emory University
Atlanta, GA 30322 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-8715322) und der ARCO Chemical Company gefördert.