

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 symmetrieunabhängige 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).

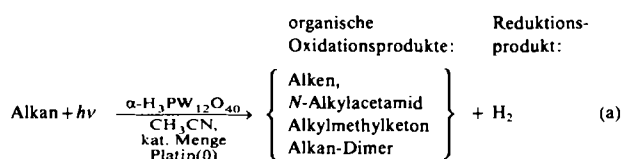
Eingegangen am 4. August 1988 [Z 2905]

- [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\*\*

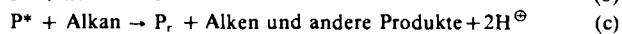
Von Roman F. Renneke und Craig L. Hill\*

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<sup>[1]</sup>, mit Systemen auf Metallporphyrinbasis<sup>[2]</sup>, mit elektrophilen Spezies<sup>[3]</sup>, mit „Gif“- und „Gif-Orsay“-Systemen<sup>[4]</sup>, mit photoaktiviertem Hg-Dampf<sup>[5]</sup> und mit Polyoxometallaten<sup>[6, 7]</sup>. Unsere Gruppe hat kürzlich sowohl thermische<sup>[6]</sup> als auch photochemische<sup>[7]</sup> 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  $\text{P}^*$  unter Bildung des reduzierten Polyoxometallats  $\text{P}_r$  [Gl. (c)]
- thermische Rückoxidation von  $\text{P}_r$  zu P unter Wasserstoffentwicklung [Gl. (d)]<sup>[7]</sup>.



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.

nahe UV- und sichtbarem Licht ( $\lambda > 360$  nm) selektive Alkan-Dehydrierungen mit Quantenausbeuten über 90% ermöglicht.

Tabelle 1. Quantenausbeuten für die Bildung des reduzierten Polyoxometallats bei der homogenen Photooxidation von Alkanen mit Polyoxometallaten [a].

Reaktion	System [b]	Alkan	$\Phi$ [c]
(1)	$\alpha\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ /keine Säure	Cyclooctan	0.08
(2)	$\alpha\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ /TFA	Cyclooctan	0.12
(3)	$\alpha\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.82 M)	Cyclooctan	0.12
(4)	$\alpha\text{-Q}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ /keine Säure	Cyclooctan	0.02
(5)	$\alpha\text{-Q}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ /TFA	Cyclooctan	0.02
(6)	$\alpha\text{-Q}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.82 M)	Cyclooctan	0.10
(7)	$\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ /keine Säure	Cyclooctan	0.01
(8)	$\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ /TFA	Cyclooctan	0.02
(9)	$\alpha\text{-Q}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ /keine Säure	Cyclooctan	0.002
(10)	$\alpha\text{-Q}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ /TFA	Cyclooctan	0.004
(11)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> P <sub>2</sub> W <sub>18</sub> O <sub>62</sub> /keine Säure	Cyclooctan	0.01
(12)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> P <sub>2</sub> W <sub>18</sub> O <sub>62</sub> /TFA	Cyclooctan	0.03
(13)	Q <sub>2</sub> W <sub>6</sub> O <sub>19</sub> /keine Säure	Cyclooctan	0.01
(14)	Q <sub>2</sub> W <sub>6</sub> O <sub>19</sub> /TFA	Cyclooctan	0.06
(15)	Q <sub>4</sub> W <sub>10</sub> O <sub>32</sub> /keine Säure	Cyclooctan	0.14
(16)	Q <sub>4</sub> W <sub>10</sub> O <sub>32</sub> /TFA	Cyclooctan	1.0
(17)	Q <sub>4</sub> W <sub>10</sub> O <sub>32</sub> /H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (0.82 M) [d]	Cyclooctan	0.8
(18)	Q <sub>4</sub> W <sub>10</sub> O <sub>32</sub> /HCl (0.026 M)	Cyclooctan	1.0
(19)	Q <sub>4</sub> W <sub>10</sub> O <sub>32</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.82 M)	Cyclooctan	1.0
(20)	Q <sub>4</sub> W <sub>10</sub> O <sub>32</sub> /CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H (0.026 M)	Cyclooctan	1.1
(21)	Q <sub>4</sub> W <sub>10</sub> O <sub>32</sub> /HClO <sub>4</sub> (0.026 M) [d]	Cyclooctan	1.1
(22)	Q <sub>4</sub> W <sub>10</sub> O <sub>32</sub> /keine Säure	Cyclohexan	0.02
(23)	Q <sub>4</sub> W <sub>10</sub> O <sub>32</sub> /TFA	Cyclohexan	0.53
(24)	Q <sub>4</sub> W <sub>10</sub> O <sub>32</sub> /keine Säure	<i>n</i> -Octan	0.03
(25)	Q <sub>4</sub> W <sub>10</sub> O <sub>32</sub> /TFA	<i>n</i> -Octan	0.45
(26)	Q <sub>4</sub> W <sub>10</sub> O <sub>32</sub> /keine Säure	2,2-Dimethylbutan	0.01
(27)	Q <sub>4</sub> W <sub>10</sub> O <sub>32</sub> /TFA	2,2-Dimethylbutan	0.29
(28)	Q <sub>4</sub> W <sub>10</sub> O <sub>32</sub> /keine Säure	2,3-Dimethylbutan	0.03
(29)	Q <sub>4</sub> W <sub>10</sub> O <sub>32</sub> /TFA	2,3-Dimethylbutan	0.49

[a] Reaktionsbedingungen siehe Text. [b] Q ist in allen Fällen das Tetra-*n*-butylammonium-Ion; TFA = Trifluoressigsäure; die jeweiligen Säurekonzentrationen sind in Klammern angegeben; für TFA ist die Konzentration in allen Fällen 0.82 M. [c] Quantenausbeuten  $\Phi$  ( $\lambda = 320 \pm 5$  nm) siehe Definition im Text. [d] H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als 85proz., HClO<sub>4</sub> als 70proz. wäßrige Lösung.

Tabelle 1 gibt die Ergebnisse verschiedener photochemischer Alkan-Dehydrierungen mit repräsentativen Polyoxometallaten – als freie Säuren (H<sup>+</sup>) und NH<sub>4</sub><sup>+</sup>- oder *n*Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Salze (Q<sup>+</sup>) – wieder. Die Quantenausbeuten sind definiert als die Zahl der Elektronen im reduzierten Polyoxometallat dividiert durch die Zahl der vom Polyoxometallat absorbierten Photonen. Alle Reaktionen werden unter Argon bei 25°C mit 3.3 mM Polyoxometallat, 0.45 M Alkan in Acetonitril in Quarzküvetten durchgeführt. Als Lichtquelle dient eine 1000W-Xe-Lampe, wobei das Licht zur Bestimmung der organischen Produkte durch einen IR- und UV/VIS-Kantenfilter ( $\lambda > 360$  nm) und zur Bestimmung der Quantenausbeuten durch einen 320-nm-Interferenzfilter (Halbwertsbreite 9.6 nm, Durchlässigkeitsmaximum bei 320 nm = 21%) gefiltert wird. Alle Experimente wurden unter „optisch dichten Bedingungen“ (>99% des eingestrahnten Lichts werden vom System absorbiert) durchgeführt. Die Reaktionen von Cyclooctan und Cyclohexan mit Decawolframat sind in Gegenwart und in Abwesenheit von Säure bezüglich der Produktverteilung unabhängig von Intensität und Wellenlänge des eingestrahnten Lichts; bei diesen Experimenten wurden 320-nm-Interferenzfilter sowie 295-, 320-, 360- und 395-nm-Kantenfilter verwendet. Bei den Reaktionen mit sauren Decawolframat führt sogar die Bestrahlung mit

Licht der Wellenlänge des Absorptionsschwanzes (>395-nm-Kantenfilter) zu relativ schneller Funktionalisierung von Alkanen. Obgleich dieses Licht wesentlich energieärmer und daher potentiell selektiver ist als das häufig in der Photochemie benutzte (z. B. Hg-Licht/Quarzgefäß,  $\lambda > 190$  nm), reicht es dennoch aus, die Polyoxometallate anzuregen, die selbst gesättigte Kohlenwasserstoffe oxidieren können (kinetisch kontrollierte Reaktion). Keine der Säuren bewirkt bei den in Tabelle 1 angegebenen Konzentrationen innerhalb des Reaktionszeitraums (5–30 min) eine erkennbare Zersetzung des Decawolframats [W<sub>10</sub>O<sub>32</sub>]<sup>4+</sup>, obwohl einige der Säuren in höheren Konzentrationen sehr wohl nach mehreren Stunden den Komplex zerstören. Zwar erhöht, wie alkanfreie Kontrollreaktionen zeigen, Trifluoressigsäure (TFA) die Oxidationskraft von [W<sub>10</sub>O<sub>32</sub>]<sup>4+</sup> gegenüber *n*Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup> und dem Lösungsmittel Acetonitril, dennoch wurden bei den in Tabelle 1 wiedergegebenen Reaktionen keine entsprechenden Photooxidationsprodukte in Gegenwart von Alkan (0.45 M) beobachtet. Eine Ausnahme bilden die Reaktionen 26 und 27 mit 2,2-Dimethylbutan.

Die Anwesenheit starker Säuren erhöht die Geschwindigkeit des Photoredoxprozesses [Gl. (c)] stark. Die Geschwindigkeit der Reoxidation der photoreduzierten Polyoxowolframate [Gl. (d)] ist im Vergleich zur Reduktion (c) in Gegenwart und in Abwesenheit von Säure extrem niedrig. Die Reaktionen sind dann mit und ohne Säure stöchiometrisch bezüglich des eingesetzten Komplexes. Zugabe von RuO<sub>2</sub>, einem Katalysator der Wasserstoffentwicklung, bewirkt dagegen eine Beschleunigung der Reaktion (d), und die Gesamtdehydrierungsreaktionen verlaufen dann katalytisch mit über 15 Reaktionscyclen pro Stunde bezüglich eingesetztem [W<sub>10</sub>O<sub>32</sub>]<sup>4+</sup> (Bedingungen: 3.3 mM [W<sub>10</sub>O<sub>32</sub>]<sup>4+</sup>, Substrat=Cyclooctan, 320-nm-Kantenfilter). Oxidationsprodukte der Alkane wurden in einigen Fällen gleichfalls gebildet.

Die Werte in Tabelle 1 zeigen, daß Polywolframate und Polymolybdate unterschiedlicher Struktur und mit verschiedenen Kationen wirksame Spezies für die photochemische Dehydrierung von Alkanen sind. Die Werte in Tabelle 1 sowie gaschromatographische Analysen der organischen Produkte aller Reaktionen zeigen ferner, daß die mäßig starken bis starken Säuren TFA, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H und HClO<sub>4</sub> die Oxidation der Alkane beschleunigen und die Selektivität bezüglich der Alkenbildung auf Kosten der anderen in Gl. (a) wiedergegebenen Produkte erhöhen. Bei den meisten Reaktionen mit Säurezugabe sind Alkene die einzigen organischen Produkte. Bei den meisten Cyclooctan-Reaktionen, die in Tabelle 1 angegeben sind, machen die Produkte der Cyclooctan-Oxidation mindestens 80% aller Oxidationsprodukte aus (bezogen auf die Konzentration an P<sub>1</sub>). Im Falle des besonders effektiven und stabilen Q<sub>4</sub>W<sub>10</sub>O<sub>32</sub>/TFA-Systems beträgt das Verhältnis von Alkan-Oxidationsprodukt zu P<sub>1</sub> 0.55 und 0.82 für die Oxidationen von Cyclohexan bzw. Cyclooctan. Bei den meisten anderen Alkanen liegt der Wert dazwischen. Bei diesem System sind *cis*-Cycloocten, Cyclohexen, die isomeren *n*-Octene und 2,3-Dimethyl-2-buten die einzigen Alkan-Oxidationsprodukte von Cyclooctan, Cyclohexan, *n*-Octan bzw. 2,3-Dimethylbutan [Reaktionen 16, 23, 25 und 29 in Tabelle 1; siehe auch Gl. (e)].



Die Systeme Q<sub>4</sub>W<sub>10</sub>O<sub>32</sub>/starke Säure zeigen Quantenausbeuten um 100% für die Photoreduktion dieses Poly-

wolframatkomplexes mit Cyclooctan (Reaktionen 16 und 18–21). Dies sind die bei weitem höchsten Quantenausbeuten für eine photochemische Reaktion auf Polyoxometallbasis. Da Reaktion (e) endotherm verläuft (80–125 kJ mol<sup>-1</sup>, je nach verwendetem Alkan), ist das homogene System Q<sub>4</sub>W<sub>10</sub>O<sub>32</sub>/Säure/Acetonitril/Alkan außerordentlich wirksam für die Umwandlung von Licht in chemische Energie.

Absorptionsspektren, Redoxitrationen und Quantenausbeuten als Funktion des Verhältnisses [Säure]/[Q<sub>4</sub>W<sub>10</sub>O<sub>32</sub>] belegen, daß es sich bei der nach Gl. (e) gebildeten reduzierten Spezies [W<sub>10</sub>O<sub>32</sub>]<sup>n-</sup> um das einfach protonierte, um zwei Elektronen reduzierte [HW<sub>10</sub>O<sub>32</sub>]<sup>5-</sup> handelt. Die Bildungsgeschwindigkeit von [HW<sub>10</sub>O<sub>32</sub>]<sup>5-</sup> ist erster Ordnung sowohl bezüglich der Lichtintensität als auch bezüglich der Konzentration des Alkans und der Protonen bei niedrigen Konzentrationen; sie geht aber gegen nullte Ordnung für höhere Konzentrationen beider Komponenten. Bei „optisch dichten Bedingungen“ ist die Geschwindigkeit praktisch unabhängig von der Konzentration des Katalysators [W<sub>10</sub>O<sub>32</sub>]<sup>4-</sup>, da alles eingestrahelte Licht vom Komplex absorbiert wird. Mit beiden Formen von [W<sub>10</sub>O<sub>32</sub>]<sup>4-</sup> – der protonierten und deprotonierten – können Alkane photooxidiert werden.

Eingegangen am 17. Mai,  
veränderte Fassung am 18. September 1988 [Z 2764]

- [1] Neuere Übersicht: a) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* 85 (1985) 245; b) I. P. Rothwell, *Polyhedron* 4 (1985) 177; c) M. Ephritikhine, *Nouv. J. Chim.* 10 (1986) 9.  
[2] Übersicht über Metallporphyrin-katalysierte Oxidation: a) B. Meunier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1986, 578; b) D. Mansuy, *Pure Appl. Chem.* 59 (1987) 759.  
[3] Übersicht: G. Olah, *Acc. Chem. Res.* 11 (1987) 422.  
[4] D. H. R. Barton, J. Boivin, P. Le Coupance, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1379, zit. Lit.  
[5] S. H. Brown, R. H. Crabtree, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 970.  
[6] a) C. L. Hill, R. B. Brown, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 536; b) M. Faraj, C. L. Hill, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1487; c) C. L. Hill, R. F. Renneke, M. K. Fraj, R. B. Brown, Jr. in W. Ando (Hrsg.): *The Role of Oxygen in Chemistry and Biochemistry*. Elsevier, New York 1988, S. 185.  
[7] a) R. F. Renneke, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3528; b) R. F. Renneke, C. L. Hill, *New J. Chem.* 11 (1987) 763; c) R. F. Renneke, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5461.  
[8] a) T. Yamase, T. Usami, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988, 183; b) A. Chemseddine, C. Sanchez, J. P. Launay, M. Fournier, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2609.

## Langsamer Protonentransfer in einem Hydroxo(oxo)rhenium-Komplex\*\*

Von Torsten K. G. Erikson und James M. Mayer\*

Oxometall-Gruppen spielen bei einer Vielzahl metallvermittelter Umwandlungen, von stöchiometrischen Reaktionen über die Heterogenkatalyse bis zu enzymatischen Prozessen, eine entscheidende Rolle<sup>[1]</sup>. Die Reaktivität der Metall-Sauerstoff-Mehrfachbindung reicht von sehr nied-

rig (z. B. das Vanadyl-Ion VO<sup>2+</sup><sup>[2]</sup>) bis außerordentlich hoch (so nimmt man an, daß die „Ferry“-Einheit das aktive Zentrum in Cytochrom-P450-Enzymen ist<sup>[3]</sup>). Trotz großen Interesses an der Chemie von Oxometall-Verbindungen wurden doch nur wenige Elementarreaktionen, an denen sie beteiligt sind, detailliert untersucht. Wir berichten hier über eine der einfachsten Reaktionen unter Beteiligung von Oxometall-Gruppen, den entarteten Protonentransfer zwischen Oxo- und Hydroxo-Liganden. Wir haben den Hydroxo(oxo)rhenium-Komplex 3 synthetisiert und festgestellt, daß der Protonentransfer zwischen Hydroxo- und Oxo-Ligand sehr langsam vonstatten geht; die Gleichgewichtseinstellung bei Raumtemperatur erfordert über 24 h.



- 1, X=OEt  
2, X=NHMe
- 3

Der Oxorhenium-Komplex 3 entsteht quantitativ (NMR-Kontrolle) bei der Reaktion der Ethoxo- oder Methylamido-Derivate 1 bzw. 2<sup>[4]</sup> mit einem Äquivalent Wasser [Gl. (a)]. Diese Art von Ligandenaustausch läuft bereitwillig ab: so kann der Ethoxo-Ligand in 1 durch andere Alkohole, Ammoniak, Essigsäure oder H<sub>2</sub>S verdrängt werden<sup>[4]</sup>. Mit Essigsäure ergibt 3 den Rheniumacetat-Komplex [Re(O)(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)(MeC≡CMe)<sub>2</sub>]<sup>[5]</sup> und Wasser; mit Phenol wird eine Gleichgewichtsmischung aus 3 und [Re(O)(OPh)(MeC≡CMe)<sub>2</sub>] erhalten<sup>[4]</sup>. Besonders vorteilhaft ist die Herstellung von 3 aus 2, da das Beiprodukt Methylamin verdampft, so daß eine reine Lösung von 3 in Benzol entsteht. Zwar ist 3 in Lösung leicht zugänglich, aufgrund seiner guten Löslichkeit (sogar bei -80°C in Pentan) konnte es aber nicht isoliert werden; außerdem führt das Einengen von Lösungen von 3 zur Kondensation unter Bildung des μ-Oxo-Komplexes



Die NMR-, IR- und Massenspektren von 3<sup>[7]</sup> ähneln sehr denen analoger Alkoxid<sup>[4]</sup>, Halogenid<sup>[5]</sup> und Alkyl-Derivate<sup>[8]</sup>. Damit hat diese Verbindung zweifelsfrei eine pseudotetraedrische Struktur, wie sie durch Röntgenbeugungsanalysen für die Phenoxid-, Iodid- und Ethyl-Derivate festgestellt wurde. Die Zuordnung der IR-Banden bei 971 und 587 cm<sup>-1</sup> zur Re≡O- bzw. Re-OH-Streckschwingung ergibt sich aus ihrer Verschiebung zu 920 bzw. 558 cm<sup>-1</sup> ( $\bar{\nu}_{\text{Re-OH}} = 573 \text{ cm}^{-1}$ ) nach <sup>18</sup>O-Markierung. Die scharfe O-H-Streckschwingungsbande bei 3607 cm<sup>-1</sup> (O-D: 2660 cm<sup>-1</sup>) zeigt, daß 3 in Benzollösung keine H-Brücken bildet. Der Komplex 3 wird in Benzol von Dimethylamin oder 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin („Protoschwamm“) nicht deprotoniert; die Umsetzung von 3 mit stärkeren Basen wie etwa LiOrBu oder MeLi bewirkt rasche Zersetzung.

Durch Zugabe eines Äquivalents H<sub>2</sub><sup>18</sup>O zu Lösungen von 1 oder 2 wird der vornehmlich im Hydroxo-Liganden <sup>18</sup>O-markierte Hydroxo(Oxo)-Komplex 3' erhalten (Schema 1). Der Bindungszustand des <sup>18</sup>O-Atoms ergibt sich auf einfache Art aus den IR-Spektren. Läßt man die Lösung in einer IR-Küvette (NaCl-Fenster) stehen (1.5 d, Raumtemperatur), so verteilt sich die Isotopenmarkierung gleichmäßig auf die Oxo- und Hydroxo-Positionen. IR-Spektren deuten eine Gleichgewichtseinstellung 1. Ordnung mit einer Halbwertszeit von etwa 11 h an. Exakte kinetische Untersuchungen wurden durch mangelnde Re-

[\*] Prof. J. M. Mayer, T. K. G. Erikson  
Department of Chemistry, University of Washington  
Seattle, WA 98195 (USA)

[\*\*] Low-Valent Metal-Oxo Compounds, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Research Corporation, Chevron Research Co., der National Science Foundation und dem Petroleum Research Fund gefördert. - 5. Mitteilung: [4].