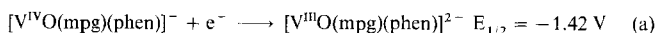


cylalanin über das Amin-N-Atom, das N-Atom der deprotonierten NH-Gruppe und eines der O-Atome der Carboxylatgruppe an die  $V^{IV}O^{2+}$ -Einheit gebunden sind.

1 zeigt bei polarographischen und cyclovoltammetrischen Messungen in Acetonitril einen reversiblen Einelektronen-Redoxschritt [Gl. (a);  $E_{1/2}$  gegen die Normalwasserstoffelektrode].



Das UV/Vis-Spektrum von 1 in Acetonitril hat fünf Absorptionsbanden und eine Schulter ( $\lambda[nm]$  ( $\epsilon[M^{-1} cm^{-1}]$ ): 532 (970), 356 (1550), 288 sh (9000), 269 (22900), 225 (31 500), 200 (35 000). Die intensiven Absorptionen im sichtbaren Spektralbereich werden  $S \rightarrow V^{IV}$ -Charge-Transfer-Übergängen zugeordnet. Die ESR-Spektren der Komplexe 1, 2 und 3 wurden bei 40 K in  $C_2H_5OH$  aufgenommen. Die berechneten  $A_{z, Amid}$ -Werte<sup>[20]</sup> von 35, 36 und  $36 \times 10^{-4} cm^{-1}$  für die Komplexe 1, 2 bzw. 3 sind geringfügig größer als der von Corman et al.<sup>[9]</sup> angegebene  $A_{z, Amid}$ -Mittelwert von  $34 \times 10^{-4} cm^{-1}$  für Oxovanadium(IV)-Zentrum mit aromatischen Amiden.

### Experimentelles

Alle Synthesen wurden unter Inertgas (Argon) mit getrockneten und von Sauerstoff befreiten Lösungsmitteln ausgeführt, die unmittelbar vor Gebrauch destilliert wurden.

1: Zu 10 mL einer Lösung von  $VOCl_3 \cdot 2CH_3CN$  (0.300 g, 1.36 mmol) in Acetonitril wurde bei  $-15^\circ C$  unter Rühren auf einmal 0.246 g (1.36 mmol) 1,10-Phenanthrolin gegeben. Sofort trat ein Farbumschlag von blau nach grün auf, und ein grüner Niederschlag fiel aus. Nach 15 min Rühren wurden 5 mL einer Lösung von  $H_3mpg$  (0.222 g, 1.36 mmol) und Triethylamin (0.690 g, 6.82 mmol) in Acetonitril zugegeben. Eine Reihe von Farbumschlägen war zu beobachten, ehe sich eine tief purpurne Lösung mit einem purpurnen Niederschlag bildete. Nach weiteren 6 h Rühren wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0.523 g (75 %). Elementaranalyse:  $C_{23}H_{30}N_4O_4SV$  (509.52), ber. C 54.22, H 5.93, N 11.00, S 6.29, V 10.00; gef. C 54.15, H 5.90, N 10.85, S 6.15, V 10.01; IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu} = 938 cm^{-1}$  ( $V=O$ ).

Eingegangen am 23. April 1996 [Z 9051]

**Stichworte:** ESR-Spektroskopie • Festkörperstrukturen • Peptide • Vanadiumverbindungen

gramme SHELXS-86 und SHELXL-93 verwendet. Die H-Atome des Phenanthrolins wurden auf Differenzelektronendichtekarten lokalisiert und isotrop verfeinert, die anderen H-Atome wurden an berechneten Positionen eingeführt und nach einem Reitermodell verfeinert. Alle Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert mit Ausnahme des Methanolmoleküls, das mit einer Besetzungszahl von 10.5 isotrop verfeinert wurde. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-98“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax Int. + 1223/336033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).

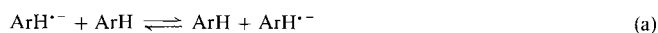
- [14] F. W. B. Einstein, R. J. Batchelor, S. J. Angus-Dunne, A. S. Tracey, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1680.
- [15] H. Sakurai, Z. Taira, N. Sakai, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *151*, 85; W. Tsakalidis, D. Rodewald, D. Rehder, V. Vergopoulos, *ibid.* **1994**, *219*, 213; J. G. Reynolds, S. C. Sendlinger, A. M. Marray, J. C. Huffman, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5745.
- [16] K. N. Nanda, E. Sinn, A. W. Addison, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1.
- [17] R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 581.
- [18] Elementaranalyse für  $2 \cdot 2CH_3OH$ :  $C_{18}H_{22}N_4O_6V$  (441.33), ber. C 48.99, H 5.02, N 12.70, V 11.54; gef. C 48.70, H 4.89, N 12.85, V 11.44; Ausbeute 63 %,  $\tilde{\nu} = 962 cm^{-1}$  ( $V=O$ ). Elementaranalyse für  $3 \cdot CH_3OH$ :  $C_{18}H_{20}N_4O_5V$  (423.32), ber. C 51.07, H 4.76, N 13.25, V 12.03; gef. C 51.01, H 4.75, N 13.20, V 12.24; Ausbeute 70 %,  $\tilde{\nu} = 950 cm^{-1}$  ( $V=O$ ).
- [19] W. H. Holyk, M. S. Thesis, University of New Hampshire, New Hampshire, 1979.
- [20] Die berechneten  $A_{z, Amid}$ -Werte erhält man aus der Beziehung  $A_{z, ber.} = \sum n_i A_{z, i}/4$ ;  $i$  bezeichnet dabei die verschiedenen äquatorialen Liganden (mit  $i = 1-4$ ),  $n_{z, i}$  ist die Zahl der äquatorialen Liganden des Typs  $i$ , und  $A_{z, i}$  ist die Kopplungskonstante, die man misst, wenn alle vier äquatorialen Donorliganden vom Typ  $i$  sind. Siehe N. D. Chasteen in *Biological Magnetic Resonance*, Vol. 3 (Hrsg.: L. J. Berliner, J. Reuben), Plenum Press, New York, **1981**, S. 53.

## Katalytische Aktivierung von C-H-Bindungen in aromatischen Kohlenwasserstoffen, Ethen und Methan mit dem System Naphthalin/Natrium in Tetrahydrofuran\*\*

Siebert Rummel\*, Margarita A. Ilatovskaya, Evgeny I. Mysov, Vladimir S. Lenenko, Helmuth Langguth und Vladimir B. Shur

Radikalanionen, die aus Naphthalin mit Alkalimetallen entstehen, sind klassische Objekte der chemischen Forschung und werden wegen ihrer Fähigkeit zur effektiven Übertragung von Elektronen auf organische und anorganische Substrate vielfach eingesetzt. Besondere Bedeutung haben sie als Katalysatoren für die Polymerisation von 1,3-Dienen sowie einigen Monoenen erlangt, bei der es zur Bildung „lebender“ Polymere kommt.

Eine der charakteristischen Reaktionen der Radikalanionen-Addukte von Naphthalin und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Alkalimetallionen ist die schnelle und reversible Elektronenübertragung zwischen dem anionischen Teilchen und dem Kohlenwasserstoff [Gl. (a)]. Analoge Elek-



[\*] Dr. habil. S. Rummel, Dr. H. Langguth  
Institut für Oberflächenmodifizierung e. V.  
Permoserstraße 15, D-04303 Leipzig  
Telefax: Int. + 341/235-2584  
E-mail: rummel@serveri.rz.uni-leipzig.de

Dr. M. A. Ilatovskaya, Dr. E. I. Mysov, Dr. V. S. Lenenko,  
Prof. Dr. V. B. Shur  
A. N. Nesmeyanov Institut für Organo-Elementverbindungen der Russischen Akademie der Wissenschaften  
Vavilov-Straße 28, 117813 Moskau (Rußland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch das Bundesministerium für Forschung und Technologie, Bonn, gefördert.

- [1] B. R. Nechay, *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* **1984**, *24*, 501.
- [2] G. Swarup, K. V. Speeg, S. Cohen, D. L. Garbers, *J. Biol. Chem.* **1982**, *257*, 7298.
- [3] A. Green, *Biochem. J.* **1986**, *238*, 663.
- [4] P. Caravan, L. Gelmini, N. Glover, G. G. Herring, H. Li, J. H. McNeil, S. J. Rettig, I. A. Setyawati, E. Shuter, Y. Sun, A. S. Tracey, V. G. Yuen, C. Orvig, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12759, zit. Lit.
- [5] C. R. Cornman, E. P. Zovinka, M. H. Meixner, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5099.
- [6] J. M. Denu, D. L. Lohse, J. V. Vijayalakshmi, M. Saper, J. E. Dixon, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, *93*, 2493.
- [7] D. Rehder in *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 31 (Hrsg.: H. Sigel, A. Sigel), Marcel Dekker, New York, **1995**, S. 1.
- [8] A. S. Borovik, T. M. Dewey, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 413.
- [9] C. R. Cornman, E. P. Zovinka, Y. D. Boyajian, K. M. Geiser-Bush, P. D. Boyle, P. Singh, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4213.
- [10] A. D. Keramidias, A. B. Papaioannou, A. Vlahos, T. A. Kabanos, G. Bonas, A. Makriyannis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 357, zit. Lit.
- [11] K. Elvingsson, M. Fritzsche, D. Rehder, L. Petterson, *Acta Chem. Scand.* **1994**, *48*, 878.
- [12] D. C. Crans, H. Holst, A. D. Keramidias, D. Rehder, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2524.
- [13] Kristallstrukturdaten von  $1 \cdot CH_3OH$ :  $C_{24}H_{34}N_4O_5SV$  ( $Et_3NH[VO(mpg)(phen)] \cdot CH_3OH$ );  $M_r = 541.56$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/a$ ,  $a = 14.828(2)$ ,  $b = 11.513(1)$ ,  $c = 16.637(2)$  Å,  $\beta = 112.735(4)^\circ$ ,  $V = 2619.5(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{ber} = 1.373 g cm^{-3}$ ,  $\mu = 4.25 mm^{-1}$ , maximaler Absorptionskorrekturfaktor: 1.60,  $2\theta_{max} = 115.24^\circ$ ,  $CuK\alpha$ -Strahlung,  $T = 298$  K,  $\theta$ -2 $\theta$ -Scan, 3767 gemessene Reflexe, 3579 unabhängige,  $R_{int} = 0.0219$ , Verfeinerung mit 3577 Reflexen und 352 Parametern, 2794 beobachtete Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R1/wR2 = 0.0576/0.1579$ ,  $GOF = 1.029$ ,  $[A/\sigma]_{max} = 0.003$ , Restelektronendichte:  $0.373/-0.308 e \text{ Å}^{-3}$ . Zur Strukturlösung und Verfeinerung wurden die Pro-

tronenübertragungsprozesse können auch zwischen den Radikalanionen selbst ablaufen [Gl. (b)].



Obwohl es bereits zahlreiche Publikationen über Elektronenübertragungen dieser Art gibt<sup>[1]</sup>, hat unseres Wissens bisher noch niemand untersucht, ob in diesen und ähnlichen Systemen auch reversible Wasserstoffübertragungsreaktionen zwischen C-H-Bindungen ablaufen können. Zur Klärung dieser Frage wählten wir das Naphthalin/Natrium-System, das sich bei der Zugabe von Natrium zu einer äquimolaren Mischung aus  $[\text{D}_0]$ Naphthalin und  $[\text{D}_8]$ Naphthalin in  $[\text{D}_0]$ THF bildet, und untersuchten, ob es zu einem Wasserstoffisotopenaustausch zwischen den Naphthalinmolekülen kommt.

Die Experimente wurden unter Argon und unter sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Das Molverhältnis von Natrium zu Naphthalin betrug 0.5:1, 1:1 und 2:1. Im letzten Fall blieb wegen des Na-Überschusses ein Teil des Natriums ungelöst. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum bei 20 °C analysierten wir das sublimierende Naphthalin massenspektrometrisch<sup>[2, 3]</sup>. Zusätzlich zum H/D-Austausch im Naphthalin untersuchten wir, ob analoge Isotopenaustauschprozesse auch mit anderen Kohlenwasserstoffen ablaufen, z. B. mit Benzol, Toluol, Ethen und Methan<sup>[3]</sup>.

In unseren früheren Arbeiten hatten wir gefunden<sup>[4, 5]</sup>, daß Addukte aus Aktivkohle und metallischem Kalium, aber auch Graphit-Kalium-Schichtverbindungen in der Lage sind, C-H-Bindungen verschiedener Kohlenwasserstoffe zu aktivieren und den Wasserstoffisotopenaustausch bei Raumtemperatur zu katalysieren. Es zeigte sich nun, daß analoge H/D-Austauschreaktionen auch in dem von uns untersuchten System Naphthalin/Natrium in THF ablaufen.

In einem typischen Experiment wurden zu einem 1:1-Gemisch aus  $[\text{D}_0]$ Naphthalin und  $[\text{D}_8]$ Naphthalin metallisches Natrium und  $[\text{D}_0]$ THF unter Argon gegeben (Molverhältnis Na:Naphthalin = 2:1,  $c_0(\text{C}_{10}\text{H}_8 + \text{C}_{10}\text{D}_8) = 2 \text{ M}$ ). Anschließend wurde die gebildete dunkelgrüne Lösung von Naphthalinnatrium bei Raumtemperatur gerührt. Die massenspektrometrische Analyse des erhaltenen Naphthalins ergab, daß es im Reaktionsverlauf zu einer intermolekularen Umverteilung der Naphthalin-Wasserstoffisotope gekommen war. Nach 7 h hatte das abgetrennte Naphthalin folgende Isotopenzusammensetzung:  $[\text{D}_0] = 22.9\%$ ,  $[\text{D}_1] = 16.0\%$ ,  $[\text{D}_2] = 7.1\%$ ,  $[\text{D}_3] = 4.4\%$ ,  $[\text{D}_4] = 6.3\%$ ,  $[\text{D}_5] = 11.2\%$ ,  $[\text{D}_6] = 14.5\%$ ,  $[\text{D}_7] = 12.3\%$  und  $[\text{D}_8] = 5.3\%$ . Zugleich hatte sich der Gesamt-D-Gehalt ( $f_D$ ) des Naphthalins – offensichtlich infolge von Isotopenaustauschprozessen mit dem undeutierten THF – von 50.8 auf 42.5 Atom-% verringert. Die Bildung von deuteriertem Naphthalin ( $[\text{D}_0] = 9.8\%$ ,  $[\text{D}_1] = 24.5\%$ ,  $[\text{D}_2] = 29.9\%$ ,  $[\text{D}_3] = 21.7\%$ ,  $[\text{D}_4] = 10.1\%$ ,  $[\text{D}_5] = 3.2\%$ ,  $[\text{D}_6] = 0.7\%$ ,  $[\text{D}_7] = 0.1\%$ ,  $f_D = 26.3 \text{ Atom-\%}$ , 22 °C, 3.5 h) aus  $[\text{D}_0]$ Naphthalin und Natrium in  $[\text{D}_8]$ THF (99.9 Atom-%) spricht für diese Annahme. Bei einer Verringerung des Verhältnisses Na:Naphthalin von 2:1 auf 1:1 oder 0.5:1 verringerte sich auch die Geschwindigkeit des Isotopenaustauschs in unserem Testsystem.

Eine bemerkenswerte Besonderheit der gefundenen Isotopenaustauschprozesse ist deren starke Abhängigkeit von der Art der verwendeten Reagentien. Wird z. B. Natrium durch Kalium oder Lithium ersetzt, findet keinerlei Isotopenaustausch statt. Das gleiche beobachtet man bei der Zugabe von  $[\text{15K}]\text{rone-5}$  und auch bei der Verwendung von Dimethoxyethan (DME) anstelle von THF. Umgekehrt kann man die Geschwindigkeit des H/D-Austauschs in diesen Systemen deutlich

erhöhen, wenn man dem THF Alkane oder Cycloalkane, z. B. Cyclohexan, zusetzt. Aus Abbildung 1 wird deutlich, daß bei einer Erhöhung des Anteils an Cyclohexan in der Mischung die Geschwindigkeit des Isotopenaustauschs durch ein Maximum

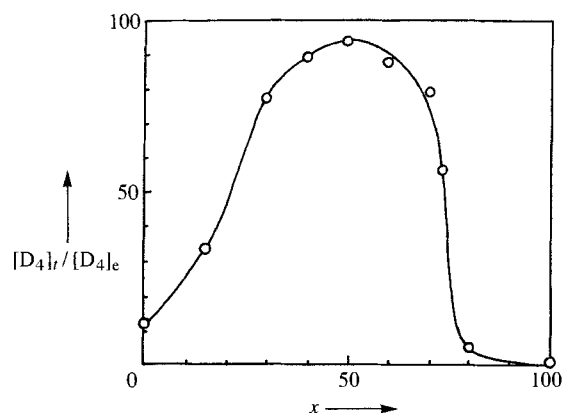


Abb. 1. Einfluß des Volumenverhältnisses  $x$  von Cyclohexan zu  $[\text{D}_0]$ THF auf die Geschwindigkeit des H/D-Austauschs im System  $[\text{D}_0]$ Naphthalin +  $[\text{D}_8]$ Naphthalin + Na, angegeben als das Verhältnis  $[\text{D}_4]_t/[\text{D}_4]_e$  in Prozent (22 °C, 3.5 h; Molverhältnis Na:Naphthalin = 2:1; Isotopenzusammensetzung des Ausgangsnaphthalins:  $[\text{D}_0] = 48.6\%$ ,  $[\text{D}_7] = 1.6\%$ ,  $[\text{D}_8] = 49.8\%$ ,  $f_D = 51.3 \text{ Atom-\%}$ ; Ausgangskonzentration des Naphthalins = 2 M).  $[\text{D}_4]_t$  = Gehalt an  $[\text{D}_4]$ Naphthalin zum Zeitpunkt  $t$ ,  $[\text{D}_4]_e$  = Gehalt an  $[\text{D}_4]$ Naphthalin im deuterierten Naphthalin nach dem Erreichen des statistischen Isotopengleichgewichts.

geht, das bei einem THF/Cyclohexan-Volumenverhältnis von ca. 1:1 liegt. Führt man den Isotopenaustausch in diesem Lösungsmittelgemisch durch (Abb. 2, Kurve 1), dann entsteht aus  $[\text{D}_0]$ Naphthalin und  $[\text{D}_8]$ Naphthalin bereits nach 3.5 h bei Raumtemperatur etwa diejenige Mischung der Isotopomere ( $[\text{D}_0] = 2.7\%$ ,  $[\text{D}_1] = 10.7\%$ ,  $[\text{D}_2] = 21.3\%$ ,  $[\text{D}_3] = 25.9\%$ ,  $[\text{D}_4] = 21.3\%$ ,  $[\text{D}_5] = 12.4\%$ ,  $[\text{D}_6] = 4.6\%$ ,  $[\text{D}_7] = 1.1\%$ ,  $f_D = 39.2 \text{ Atom-\%}$ ), die dem statistischen Isotopengleichgewicht entspricht<sup>[6]</sup>. Unter sonst gleichen Bedingungen, aber ohne Cyclohexan (Abb. 2, Kurve 2), wird nach dieser Zeit das statistische Isotopenaustauschgleichgewicht erst zu 11.6% (bezogen auf  $[\text{D}_4]$ Naphthalin) erreicht. Ein noch stärker beschleunigender Einfluß von Cyclohexan auf den H/D-Austausch wird beobachtet, wenn die Reaktion bei einem Molverhältnis von Na:Naphthalin von 1:1 oder 0.5:1 ( $c_0(\text{C}_{10}\text{H}_8 + \text{C}_{10}\text{D}_8) = 2 \text{ M}$ ) durchgeführt wird.

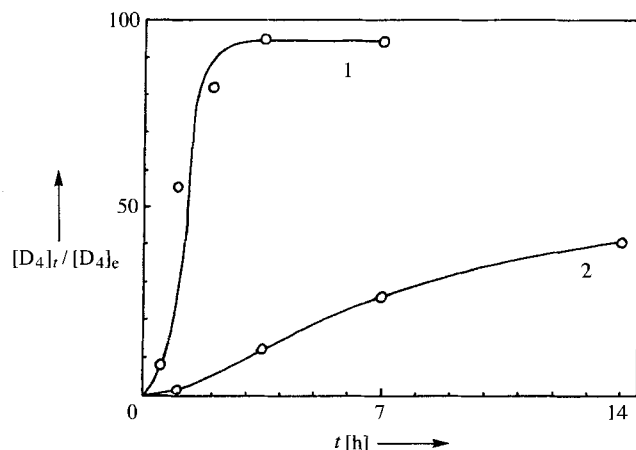


Abb. 2. Zeitabhängigkeit des H/D-Austauschs im System  $[\text{D}_0]$ Naphthalin +  $[\text{D}_8]$ Naphthalin + Na in Cyclohexan/ $[\text{D}_0]$ THF 1/1 (Kurve 1) und in reinem  $[\text{D}_0]$ THF (Kurve 2) (22 °C, Na:Naphthalin = 2:1, Ausgangskonzentration des Naphthalins = 2 M).

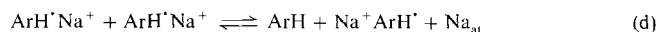
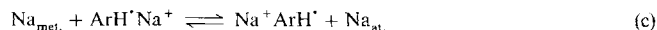
Einige weitere Versuche zeigten, daß das System Naphthalin/Natrium in THF nicht nur in der Lage ist, die C-H-Bindungen von Naphthalin zu aktivieren, sondern auch die einer Reihe anderer Kohlenwasserstoffe aktiviert. Wenn man z. B. zu  $[D_0]$ Naphthalin ( $c_0 = 1.47$  M) in  $[D_0]$ THF  $[D_6]$ Benzol und metallisches Natrium (Molverhältnis  $C_{10}H_8:Na:C_6D_6 \approx 1:2:2$ ) gibt, kommt es bereits bei Raumtemperatur zu einem effektiven Wasserstoffisotopenaustausch zwischen  $C_6D_6$  und dem Naphthalinnatrium. Nach 3.5 h war der Gehalt an Deuterium im Naphthalin (erhalten aus dem Naphthalinnatrium) von 0 auf 21.5 Atom-% gestiegen (Isotopenzusammensetzung:  $[D_0] = 15.6\%$ ,  $[D_1] = 30.8\%$ ,  $[D_2] = 29.2\%$ ,  $[D_3] = 16.6\%$ ,  $[D_4] = 6.3\%$ ,  $[D_5] = 1.5\%$ ) und der im Benzol von 99.2 auf 77.1 Atom-% gesunken (Isotopenzusammensetzung:  $[D_0] = 0.2\%$ ,  $[D_1] = 0.8\%$ ,  $[D_2] = 3.0\%$ ,  $[D_3] = 10.6\%$ ,  $[D_4] = 25.9\%$ ,  $[D_5] = 36.5\%$ ,  $[D_6] = 23.0\%$ ). Neben Benzol und Naphthalin wird zum Teil auch THF in die Isotopenaustauschprozesse einbezogen, was aus Versuchen unter Verwendung von  $[D_8]$ THF und einem Gemisch aus  $[D_0]$ Naphthalin und  $[D_0]$ Benzol hervorgeht. Bei einer Verringerung des Verhältnisses von Na zu Naphthalin nimmt auch in diesem System die Geschwindigkeit des Isotopenaustauschs ab.

Analoge Isotopenaustauschprozesse im System Naphthalin/Natrium wurden auch mit Toluol und Ethen beobachtet, wobei im Falle von Toluol sowohl die Wasserstoffatome des Rings als auch die der Methylgruppe austauschen. Schließlich zeigte sich, daß sogar Methan in diesem System in den Isotopenaustausch einbezogen wird, wenn auch mit geringer Geschwindigkeit. Die Experimente mit Ethen und Methan wurden in geschlossenen Glasampullen ( $V \approx 10$  mL) bei einem Ausgangsdruck von 600 Torr durchgeführt. Unter diesen Bedingungen wurde mit  $[D_0]$ Ethen,  $[D_6]$ Naphthalin (1.5 mmol,  $c_0 = 2$  M, 99.9 Atom-% D) und Natrium in  $[D_8]$ THF bei Raumtemperatur ( $Na:C_{10}D_8 = 2:1$ ) schon nach 0.5 h ein Gemisch deuterierter Ethene ( $[D_1] = 12.0\%$ ,  $[D_2] = 22.9\%$ ,  $[D_3] = 37.6\%$ ,  $[D_4] = 27.5\%$ ) mit einem D-Gehalt von ca. 70.2 Atom-% erhalten, und nach 1.5 h erreichte die D-Anreicherung im Ethen bereits 89.6 Atom-% ( $[D_1] = 0.8\%$ ,  $[D_2] = 5.3\%$ ,  $[D_3] = 28.6\%$ ,  $[D_4] = 65.2\%$ ). Die Reaktion von  $[D_0]$ Methan mit dem System  $[D_8]$ Naphthalin/Natrium in  $[D_8]$ THF (3 mmol  $C_{10}D_8$ ,  $c_0(C_{10}D_8) = 2$  M,  $Na:C_{10}D_8 = 2:1$ ) ergab nach 70 h bei 22 °C ein Gemisch aus  $[D_1]$ Methan (14.7%),  $[D_2]$ Methan (0.8%) und  $[D_3]$ Methan (0.1%). Die Zugabe von Dodecan zum  $[D_8]$ THF (im Volumenverhältnis von 1:1) vergrößerte die Geschwindigkeit des Isotopenaustausches mit Methan: Nach 70 h unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen erhielten wir 20.2%  $[D_1]$ Methan, 1.6%  $[D_2]$ Methan und 0.1%  $[D_3]$ Methan – keinerlei D-Anreicherung dagegen im Dodecan.

Eine Interpretation unserer Beobachtungen mit Hilfe „einfacher“ Austauschmechanismen bereitet erhebliche Schwierigkeiten. Das gilt insbesondere für Mechanismen, die eine reversible  $H^-(D^-)$ - oder  $H^+(D^+)$ -Abspaltung vom Kohlenwasserstoff durch Naphthalinnatrium unter Bildung des entsprechenden freien Radikals bzw. des Carbanions enthalten. Der erste der beiden Mechanismen scheint unter thermodynamischen Gesichtspunkten sehr unwahrscheinlich, da die Abspaltung eines Wasserstoffatoms vom Kohlenwasserstoff zu einem gegenüber dem Radikalanion von Naphthalin viel weniger stabilen Radikal ( $Ph^*$ ,  $Me^*$  etc.) führen würde. Darüber hinaus ist es bei Zugrundelegung dieses Mechanismus nicht verständlich, warum Cyclohexan und Dodecan im Gegensatz zu Methan am H/D-Austausch nicht teilnehmen, denn bekanntlich nimmt die Geschwindigkeit der  $H^+$ -Abspaltung von Alkanen und Cycloalkanen durch Radikal-spezies in der Reihe tert. CH > sek. CH > prim. CH > Methan ab<sup>[17]</sup>.

Versuche zur Interpretation der experimentellen Daten mit Hilfe des Protonenabspaltungsmechanismus bereiten ebenfalls beträchtliche Schwierigkeiten. Insbesondere ist unklar, ob Naphthalinnatrium überhaupt in der Lage ist, von so extrem schwachen CH-Säuren wie Methan bei Raumtemperatur Protonen abzuspalten. Eine andere Schwierigkeit ist in diesem Fall, die beschleunigende Wirkung von Cyclohexan und von im Überschuß vorhandenem Natrium auf den H/D-Austausch zu erklären<sup>[8]</sup>.

Es gibt jedoch eine mechanistische Interpretation, die – obwohl ebenfalls hypothetisch – die experimentellen Befunde recht befriedigend beschreibt. Sie gründet sich auf die Annahme, daß im System Naphthalin(ArH)/Natrium in THF durch die Reaktionen (c)–(e) atomares Natrium entsteht, das zu Natrium-



clustern  $Na_n$  aggregieren kann<sup>[9]</sup>. Diese Cluster werden durch die Bildung von Oberflächenkomplexen mit Naphthalin stabilisiert. Wir nehmen nun an, daß es an der Oberfläche dieser Natriumcluster zu einer Aktivierung der Kohlenwasserstoff-C-H-Bindungen kommt, als deren Folge dann ein H/D-Austausch beobachtet werden kann.

Bei Na/Naphthalin-Verhältnissen von 0.5:1 und 1:1 sollte atomares Natrium durch die Reaktionen (d) und (e) entstehen können. In Gegenwart von metallischem Natrium im Überschuß könnten zusätzlich die Bedingungen für Reaktion (c) gegeben sein. Der daraus resultierende höhere Gehalt an Natriumclustern wäre dann für die beobachtete Zunahme der Geschwindigkeit des H/D-Austausches ursächlich.

Zusätze von unpolaren Lösungsmitteln wie Alkanen und Cycloalkanen zum THF verschieben durch die Verringerung der Solvation der Natrium-Kationen die Gleichgewichte (d) und (e) offenbar in Richtung der Bildung atomaren Natriums. Damit würde erklärbar, warum die Zugabe gewisser Mengen an Cyclohexan zum System Naphthalin/Natrium in THF zunächst die Isotopenaustauschreaktion beschleunigt. Wird jedoch die Menge des zugegebenen Kohlenwasserstoffs zu groß, kommt es zu einer Desaktivierung des Systems durch die Zerstörung des Naphthalinnatriums unter Bildung von Naphthalin und metallischem Natrium<sup>[10]</sup>. Deshalb geht die Geschwindigkeit des H/D-Austausches mit steigendem Anteil an Cyclohexan in der Mischung durch ein Maximum.

Der H/D-Austausch selbst verläuft offenbar über reversible Spaltungen der Kohlenwasserstoff-C-H-Bindungen unter Bildung von Oberflächengruppen  $Na_{surf}-Ar$ ,  $Na_{surf}-H$ ,  $Na_{surf}-R$  und  $Na_{surf}-D$ , wobei  $Ar = Naphthyl$  ist, und  $R$  für Naphthyl oder einen anderen Kohlenwasserstoffrest steht, der mit Naphthalin austauscht. Voraussetzung für den Ablauf der Isotopenaustauschreaktionen nach diesem Mechanismus scheint der unmittelbare Kontakt der Natriumatome an der Oberfläche mit den Naphthalin- oder den anderen Kohlenwasserstoffmolekülen zu sein. Das bedeutet, daß die intermediären Komplexe aus den Kohlenwasserstoffmolekülen und den Natriumatomen den Charakter von Kontaktionenpaaren und nicht den von solvensgetrennten Ionenpaaren haben müssen. Vermutlich ist dies auch der Grund dafür, daß die Systeme Naphthalin/Lithium in THF, Naphthalin/Kalium in THF, Naphthalin/Natrium in THF in Gegenwart von [15]Krone-5 und Naphthalin/Natrium in DME im Gegensatz zum System Naphthalin/Natrium in THF keinerlei Wasserstoffisotopenaustausch zeigen. In diesem Zusammenhang sei angemerkt, daß nach den Angaben in Lit.<sup>[1, 11, 12]</sup> in

der THF-Lösung von Naphthalinnatrium bei Raumtemperatur Kontaktionenpaare vorliegen, während Naphthalinlithium und Naphthalinkalium in THF, aber auch Naphthalinnatrium in DME solvensgetrennte Ionenpaare bilden.

Eingegangen am 27. Februar 1996 [Z8872]

**Stichworte:** C-H-Aktivierung · H/D-Austausch · Naphthalinnatrium

- [1] Siehe beispielsweise M. Szwarc, *Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes*, Wiley-Interscience, New York, 1968.
- [2] Bei den Na/Naphthalin-Verhältnissen 1:1 und 2:1 entsteht Naphthalin als Ergebnis einer teilweisen Zersetzung von Naphthalinnatrium bei der Entfernung des THF.
- [3] Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden an den Geräten VG 7070 E und Trio 1000 (FISON) durchgeführt. Ionisierungsenergien: 17.5 eV für Naphthalin, Benzol, Methan und Ethen. 8 eV für Toluol.
- [4] S. M. Yunusov, M. A. Ilatovskaya, S. Rummel, M. Herrmann, E. I. Myslov, M. Wahren, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1989**, 1214.
- [5] M. A. Ilatovskaya, S. Rummel, Yu. V. Isaev, S. M. Yunusov, N. D. Lenenko, M. Herrmann, M. Wahren, Yu. N. Novikov, V. B. Shur, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1991**, 1935.
- [6] Cyclohexan wird unter diesen Bedingungen nicht in den H/D-Austausch einbezogen.
- [7] D. C. Nonhebel, J. C. Walton, *Free-Radical Chemistry. Structure and Mechanism*, University Press, Cambridge, 1974.
- [8] Daß das Naphthalin-Dianion die Rolle des aktiven Teilchens im H/D-Austausch spielen könnte, ist unwahrscheinlich, da im System Naphthalin/Natrium in THF das Dianion sogar in Gegenwart von Natrium im Überschuß nicht gebildet wird [12].
- [9] Zu Arbeiten über den experimentellen Nachweis von Alkalimetallclustern in der Gasphase und in festen Inertgas-Matrizes sowie zu quantenchemischen Berechnungen solcher Cluster siehe beispielsweise *Metal Clusters* (Hrsg.: M. Moskovitz), Wiley-Interscience, New York, 1986; B. Mile, P. D. Sillman, A. R. Jacob, J. A. Howard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 653–665; P. Fantucci, P. Balzarini, *J. Mol. Catal.* **1978**, 4, 337–348; J. Flad, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 3042–3052.
- [10] Zur Zersetzung von Naphthalinnatrium in Ethern in Naphthalin und metallisches Natrium bei starker Verdünnung mit Kohlenwasserstoff-Lösungsmitteln siehe N. D. Scott, J. F. Walker, V. L. Hansley, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 2442 und Lit.[1].
- [11] N. M. Atherton, S. I. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1330.
- [12] J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 655.

## Modellrechnungen zur Stereoselektivität der Triplett-Photoreaktion von 1,2-Dimethyltrimethylen

Marcus Böckmann und Martin Klessinger\*

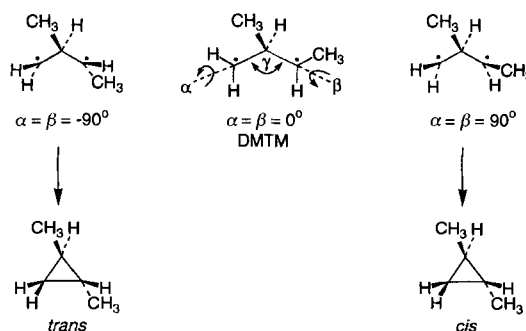
Bei einer nichtadiabatischen Photoreaktion führt die Anregung vom Grundzustand ( $S_0$ ) in den tiefsten Singulett- ( $S_1$ ) oder Triplett-Zustand ( $T_1$ ) zu Geometrieänderungen, der sich die Rückkehr zum  $S_0$  ausgehend vom  $S_1$  durch eine konische Durchdringung oder ausgehend vom  $T_1$  durch einen Interkombinationsübergang (ISC, intersystem crossing) sowie die Einstellung des thermischen Gleichgewichtes im Grundzustand anschließen<sup>[1]</sup>. Obwohl die Struktur der Produkte und die Produktverteilung sowohl von der Art der Bewegungen im angeregten Zustand als auch von der Geometrie, bei der die Rückkehr zum Grundzustand erfolgt, sowie von der abschließenden

Bewegung zu den Minima der  $S_0$ -Fläche abhängt, ist für Reaktionen in Lösung entscheidend, bei welcher Geometrie die Rückkehr stattfindet. Bei nichtadiabatischen Singulett-Reaktionen ist dies die Geometrie der konischen Durchdringung, die vom mechanistischen Standpunkt eine ähnliche Rolle spielt wie der Übergangszustand bei einer thermischen Reaktion<sup>[2]</sup>. Bei Triplett-Photoreaktionen haben die für ISC besonders günstigen Geometrien eine ähnliche Bedeutung<sup>[3]</sup>.

Die Kenntnis der „reaktiven Struktur“, d.h. des Übergangszustandes einer thermischen Reaktion, der auf der Potentialfläche (PES, potential energy surface) des angeregten Zustandes erreichbaren konischen Durchdringung einer Singulett-Photoreaktion oder der für ISC günstigsten Geometrie bei einer Triplett-Photoreaktion, ist daher entscheidend für die Diskussion und die Voraussage der stereochemischen Ergebnisse der Reaktion. Die Triplett-Stereoselektivität ist in jüngster Zeit vor allem in synthetischen Anwendungen der Paterno-Büchi-Reaktion ausgenutzt worden<sup>[4]</sup>.

Wir beschreiben hier ein allgemeines Verfahren zur Bestimmung der reaktiven Struktur und zur Diskussion der Stereoselektivität von Triplett-Photoreaktionen. Am Beispiel von 1,2-Dimethyltrimethylen (DMTM) wird gezeigt, daß sich mit den PES des Grundzustands  $S_0$  und des tiefsten Triplett-Zustandes  $T_1$  sowie der SOC-Flächen, die sich durch Auftragung der Werte SOC der Spin-Bahn-Kopplung (SOC, spin orbit coupling) anstelle der Energie  $E$  als Funktion der Reaktionskoordinaten ergeben, die für ISC günstigsten Regionen lokalisieren lassen, die sich durch große SOC-Werte und eine geringe Singulett-Triplett-Aufspaltung  $E_{ST}$  auszeichnen<sup>[5]</sup>. Alle Rechnungen wurden mit dem kürzlich entwickelten Verfahren zur Berechnung der Spin-Bahn-Kopplung im Rahmen von semiempirischen Konfigurations-Wechselwirkungs(CI)-Rechnungen durchgeführt<sup>[6]</sup>.

Für das unsubstituierte Trimethylen (TM) wurden bereits Rechnungen durchgeführt<sup>[6, 7]</sup>, die Abhängigkeit der SOC-Werte von der Struktur bestimm<sup>[6, 7a, b]</sup> und auf der Grundlage des Zwei-Elektronen-zwei-Orbitale-Modells und der Symmetrie diskutiert<sup>[8]</sup>. Es zeigte sich, daß die disrotatorische ( $\beta = \alpha$ ) und die konrotatorische Bewegung ( $\beta = 180^\circ - \alpha$ ) der terminalen Methylengruppen zu ähnlichen Ergebnissen führen. Durch eine parallele Analyse der PES und SOC-Flächen konnte der ISC-Schritt und die Ringschlußreaktion diskutiert werden: Auf der  $T_1$ -Fläche findet sich ein der freien Rotation der Radikalzentren entsprechendes Tal minimaler Energie, das aber für ISC ungünstig ist, da der  $S_0$  energetisch über dem  $T_1$ -Zustand liegt. Doch führt im Bereich großer SOC-Werte, wo die Methylengruppen um  $\alpha > 45^\circ$  in Richtung auf eine Fläche-Fläche-Anordnung (Schema 1) gedreht sind, eine geringfügige Verkleinerung des CCC-Winkels  $\gamma$  auf  $105^\circ$  bei einem geringen Energieanstieg ( $1 - 2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) zu einer Entartung von  $T_1$  und  $S_0$  ( $E_{ST} = 0$ ), so



Schema 1. Definition der Rotationswinkel  $\alpha$  und  $\beta$  und des Bindungswinkels  $\gamma$ .  $\alpha = \beta = 0$  entspricht einer Kante-Kante-Anordnung,  $|\alpha| = |\beta| = 90^\circ$  einer Fläche-Fläche-Anordnung der Radikalzentren.

[\*] Prof. Dr. M. Klessinger, Dr. M. Böckmann  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 40, D-48149 Münster  
Telefax: Int. + 251/83-9772  
E-mail: klessim@uni-muenster.de