

ISOTOPENAUSTAUSCHVORGÄNGE BEI HOMOGEN KATALYSIERTEN REAKTIONEN—II^a

H/D-AUSTAUSCH BEI DER DEUTERIERUNG VON CYCLOALKENEN IN GEGENWART VON TRIS-(TRIPHENYLPHOSPHIN)-RHODIUM(I)-CHLORID

B. BAYERL und M. WAHREN

Zentralinstitut für Isotopen- und Strahlenforschung der AdW der DDR, Leipzig, DDR

und

J. GRAEFE*

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, DDR

(Received in Germany 11 November 1972; Received in the UK for publication 25 January 1973)

Zusammenfassung — Die homogene Deuterierung von Cycloalkenen in Gegenwart von Tris-(triphenylphosphin)-rhodium(I)-chlorid (1) in Benzol bei $22 \pm 1^\circ\text{C}$ und Normaldruck wurde untersucht. In jedem Falle ist die Deuterierung von einer Isotopenstreuung begleitet, deren Ausmass stark von der Ringgrösse abhängig ist. Gleichzeitig findet in den Cycloalkenen ein H/D-Austausch statt. Diese Ergebnisse werden auf der Grundlage eines Reaktionsschemas diskutiert, das die reversible Bildung von Rhodium-Alkyl-Intermediaten einschliesst.

Abstract — The homogeneous deuteration of cycloalkenes in benzene solution at $22 \pm 1^\circ$ under normal pressure using tris(triphenylphosphine)rhodium(I)chloride (1) is reported. In all cases isotopic scrambling accompanies deuteration, the extent of this scrambling depends very much on the ring size. Simultaneously a H/D-exchange takes place in the cycloalkenes. These results are discussed on the base of a mechanistic scheme containing reversible formation of rhodiumalkyl species.

Aus zahlreichen Untersuchungen geht hervor, dass die heterogen katalysierte Deuterierung von Olefinen keine geeignete Methode zur selektiven Einführung von Deuterium darstellt. Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, Verbindungen von Übergangsmetallen, die in homogener Phase die Wasserstoff-Übertragung katalysieren, für selektive Deuterierungen von Olefinen einzusetzen. Das von Wilkinson *et al.* beschriebene Tris-(triphenylphosphin)-rhodium(I)-chlorid (1)¹ schien zunächst für derartige Zwecke besonders geeignet.

In Übereinstimmung mit einem Reaktionsmechanismus, nach dem beide Wasserstoffatome eines aus 1 entstehenden Dihydrido-Komplexes synchron auf das Olefin übertragen werden sollen,¹ beobachtete man zunächst bei Verwendung von Deuterium ausschliessliche Bildung dideuterierter Verbindungen.¹⁻⁶ Allerdings zeigte sich auch, dass einige olefinische Substrate bei der homogenen Hydrierung, z. T. auch schon bei alleiniger Be-

handlung mit 1 einer Isomerisierung unterliegen.⁷⁻⁹ Neben *cis/trans*-Isomerisierungen treten dabei auch Doppelbindungsverschiebungen ein. Demnach ist bei der Deuterierung auch mit der Bildungstellungsisomerer D_2 -Verbindungen zu rechnen. Darüber hinaus konnte in einigen Fällen auch eine Isotopenstreuung beobachtet werden, deren Ausmass von der Struktur des Olefins, der Reaktionsdauer, z. T. auch vom Lösungsmittel und von der Reaktionstemperatur abhängig ist.¹⁰⁻¹⁴ In Gegenwart von Sauerstoff kann außerdem mit den homogen katalysierten Vorgängen der Deuterierung und Isotopenstreuung ein heterogen katalysierter Isotopenaustausch konkurrieren und zu starker Isotopenstreuung im Reaktionsprodukt führen.¹⁵

Diese experimentellen Befunde veranlassten uns, die Anwendbarkeit des Wilkinson-Katalysators 1 zur selektiven Einführung zweier vicinaler Deuteriumatome systematisch zu untersuchen. Als Modellsubstanzen wählten wir dabei die Cycloalkene der Ringgrössen C_5 — C_{13} aus.†

^aMitteilung vgl.¹³

†Im Verlaufe unserer Untersuchungen wurden Ergebnisse von Atkinson und Luke¹⁴ bekannt, wonach Cyclohexen spezifisch in Cyclohexan- D_2 überführt wird, bei Cyclohepten, Cycloocten sowie Cyclododecen jedoch Austauschprozesse den Reaktionsablauf bestimmen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Gegenwart von Tris-(triphenylphosphin)-rhodium(I)-chlorid (1) wurden die *cis*-Cycloalkene der Ringgrössen C_5 bis C_{13} sowie die *trans*-Cyclo-

alkene der Ringgrößen C_8 bis C_{13} der Deuterierung unterworfen. Als Lösungsmittel diente in jedem Fall Benzol. Bei allen Reaktionen wurde sorgsam auf den Ausschluss auch von Spuren Sauerstoff geachtet, um zu verhindern, dass u. U. heterogen katalysierte Austauschprozesse die Ergebnisse verfälschen. In Tabelle 1 ist die massenspektrometrisch ermittelte Isotopenverteilung so erhaltener Cycloalkane zusammengestellt. Die dort aufgeführten Werte sind im Rahmen der Fehlergrenze reproduzierbar.

Wie dieser Aufstellung zu entnehmen ist, wird Cyclopenten recht selektiv in Cyclopentan- D_2 überführt. Allerdings beobachtet man auch hier bereits in geringem Ausmass eine Isotopenstreuung; der Anteil an D_0 -bzw. D_1 -Cycloalken übersteigt den der Reinheit des eingesetzten Deuteriums entsprechenden Erwartungswert signifikant. In Übereinstimmung mit Befunden von Atkinson und Luke¹⁴ sind bei partieller Reduktion in unumgesetzten Cycloalken nur Spuren von Deuterium (0.9% D_1 -Olefin) nachweisbar. Im Lösungsmittel ist kein H/D-Austausch zu beobachten.

Vom Verhalten des Cyclopentens unterscheidet sich deutlich das der Cycloalkene mit erhöhter Ringgrösse. Beobachtet man bereits bei der Umsetzung von Cyclohexen und Cyclohepten bei durchschnittlicher Aufnahme von zwei Deuteriumatomen/Molekül die Bildung beträchtlicher Mengen an D_0 - und D_1 - sowie D_3 - und D_4 -Produkten -insgesamt sind nur 82.9% Cyclohexan- D_2 bzw. 84.2% Cycloheptan- D_2 im Reaktionsprodukt nachweisbar -ist die Isotopenstreuung in den aus den Cycloalkenen der Ringgrößen C_8 bis C_{13} entstehenden Cycloalkanen noch ausgeprägter. Betrachten wir

zunächst die aus den *cis*-Cycloalkenen gebildeten Produkte.

In dem aus *cis*-Cycloocten entstandenen Cyclooctan sind Spezies mit 0 bis 6 Deuteriumatomen enthalten, der Anteil an D_2 -Cycloalkan hat sich auf 48.0% verringert. Über das aus *cis*-Cyclononen gebildete Cyclononan mit 42.9% D_2 -Anteil strebt der Gehalt an D_2 -Kohlenwasserstoffen bei dem aus *cis*-Cyclodecen zugänglichen Cyclodecan -hier werden Spezies von D_0 bis D_8 registriert - mit 28.7% einem Minimum zu. Dagegen hat die Isotopenstreuung bei der Deuterierung von *cis*-Cyclododecen und *cis*-Cyclotridecen ein weitaus geringeres Ausmass; so enthält das gebildete Cyclododecan 80.7%, das Cyclotridecan 82.0% D_2 -Anteile.

In Tabelle 1 haben wir die Ergebnisse der Reaktion von *cis*-Cycloundecen mit Deuterium in Gegenwart von 1 nicht aufgenommen. Bei dieser Umsetzung ist nämlich eine Isomerisierung des *cis*-Oleins zu *trans*-Cycloundecen zu beobachten, die mit grösserer Geschwindigkeit als die Bildung des Cycloundecans abläuft,¹⁵ so dass dessen Isotopenstreuung für den Ablauf der Deuterierung des *cis*-Cycloundecens nicht aussagekräftig ist.

Bei der homogenen Hydrierung der *trans*-Cycloalkene der Ringgrößen C_8 bis C_{11} unter Verwendung des Wilkinson-Katalysators erfolgt in gleicher Weise eine Umwandlung in die *cis*-Cycloalkene; dabei ist die Geschwindigkeit der Isomerisierung von *trans*-Cycloocten, *trans*-Cyclononen und *trans*-Cyclodecen grösser als die der Wasserstoffsaufnahme, bei *trans*-Cycloundecen erfolgt die Hydrierung etwas schneller als die *cis/trans*-Isomerisierung.¹⁵ So lassen sich aus der

Tabelle 1. Homogene Deuterierung von Cycloalkenen in Gegenwart von Tris-(triphenylphosphin)-rhodium(I)-chlorid - Isotopenverteilung der Cycloalkane

	Cyclopentan <i>a</i>	Cyclohexan <i>a</i>	Cycloheptan <i>a</i>	Cyclooctan <i>a</i>	Cyclooctan <i>c</i>	Cyclononan <i>a</i>	Cycloheptan <i>a</i>	Cyclododecan <i>a</i>	Cyclododecan <i>b</i>	Cyclotridecan <i>a</i>	Cyclotridecan <i>b</i>
D_0	0.9	2.1	1.4	5.7	4.4	8.4	15.5	0.7	7.2	0.7	1.4
D_1	2.7	10.3	9.1	20.6	15.0	21.2	21.8	8.5	26.0	8.7	10.1
D_2	96.4	82.9	84.2	48.0	52.8	42.9	28.7	81.0	45.2	82.0	81.5
D_3		3.4	4.7	17.7	19.2	15.9	16.8	9.0	10.5	7.5	6.8
D_4		1.0	0.6	6.0	6.6	9.1	9.6	0.8	5.3	1.1	0.2
D_5		0.3		1.8	1.9	1.3	4.7		2.5		
D_6				0.2	0.3	0.2	1.9		1.7		
D_7							0.9		1.0		
D_8							0.1		0.6		
D_9											
durchschn.											
D-Aufnahme	1.96	1.92	1.94	2.04	2.16	2.04	2.10	2.01	2.04	2.00	1.94

^aDargestellt durch Deuterierung des *cis*-Cycloalkens.

^bDargestellt durch Deuterierung des *trans*-Cycloalkens.

^cWährend der Reaktion wurde ständig mit D_2 gespült.

Isotopenstreuung im jeweils gebildeten Cycloalkan ebenfalls keine Rückschlüsse für den Verlauf der Deuterierung dieser *trans*-Cycloalkene ziehen. Eindeutig sind jedoch die Resultate für entsprechende Umsetzungen von *trans*-Cyclododecen und *trans*-Cyclotridecen. Das aus dem ersten gebildete Cyclododecan enthält Spezies mit 0–8 Deuteriumatomen, der Anteil des D_2 -Produkts liegt mit 45·2% bedeutend niedriger als der des aus *cis*-Cyclododecen erhaltenen. Dagegen sind die Unterschiede bei den *cis/trans*-isomeren Cyclotridecenen vergleichsweise gering.

Atkinson und Luke¹⁴ konnten im *cis*-Cycloocten, das nach 50-proz. Umsatz zurückgewonnen wurde, Spezies von D_0 bis D_6 nachweisen, deren relative Häufigkeit recht gut mit Werten für die binomiale Massenverteilung übereinstimmt. Nach unseren Untersuchungen trifft das auch für Proben von Cyclohepten, *cis*-Cyclononen und *cis*-Cyclodecen zu, die nach partieller Deuterierung zurückgewonnen worden sind. In den anderen Fällen stehen entsprechende Untersuchungen noch aus.

Bei der Deuterierung der Cycloalkene der Ringgrößen C_7 – C_{13} wurde mit fortschreitender Reaktion eine Anreicherung von Wasserstoff in der Gasphase beobachtet. Dabei erhöhte sich der Anteil von H_2 und HD im Restgas umso mehr, je grösser das Ausmass der Isotopenstreuung war. Dem entspricht auch der Befund, dass die durchschnittliche Deuteriumaufnahme in einigen Fällen entgegen Ergebnissen von Atkinson und Luke¹⁴ den Wert von 2 Atomen/Molekül übersteigt. Besonders deutlich ist dieser Effekt nachweisbar, wenn das abgereicherte ständig durch reines Deuterium ersetzt wird; unter derartigen Bedingungen aus *cis*-Cycloocten dargestelltes Cyclooctan weist beispielsweise einen durchschnittlichen Deuteriumgehalt von 2·16 auf.

Wie wir aus dem Verlauf der homogenen Deuterierung der Cycloalkene in Gegenwart von 1 zu Schlussfolgerungen für den Mechanismus der Reaktion kommen, sollen noch Ergebnisse einiger in anderem Zusammenhang durchgeführter Untersuchungen zur homogenen Hydrierung derartiger ungesättigter Substrate angeführt werden.

Um Aufschluss über den Verlauf der homogenen Hydrierung mit dem Rhodium-Komplex 1 zu erhalten, hatten wir für die *cis*-Cycloalkene der Ringgrößen C_5 bis C_{12} relative Hydrierungsgeschwindigkeiten bestimmt und diese mit den relativen Reaktivitäten der heterogenen katalytischen Hydrierung in Gegenwart von Platin-schwarz sowie für die Reaktion mit Diimin verglichen.¹⁵

Da die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Ringgrösse innerhalb einer homologen Reihe cyclischer Verbindungen nützliche mechanistische und stereochemische Einblicke vermittelt und sich unter der Annahme, dass sich mechanistisch ähnliche Reaktionen auch durch ähnliche

Ringgrösse/Reaktivitätsprofile auszeichnen, eine Reaktion durch Vergleich ihres Ringgrösse/Reaktivitätsprofils mit denen von Modellreaktionen einem bestimmten mechanistischen Typ zuordnen lässt (vgl.^{16, 17} und dort zitierte Arbeiten), haben wir in Abb. 1 die relativen Reaktivitäten von *cis*-Cycloalkenen, bezogen auf die von *cis*-Cycloocten ($k_{rel(cis-Cycloocten)} = 1\cdot00$) bei der heterogenen Hydrierung in Gegenwart von Platin-schwarz, die in Benzol im kinetischen Bereich bei Normaldruck und 25°C ausgeführt wurde,¹⁵ bei der homogenen Hydrierung in Gegenwart von 1, die in benzolischer Lösung bei Normaldruck und 25°C durchgeführt wurde,¹⁵ sowie bei der von Garbisch *et al.*¹⁸ untersuchten Reaktion mit Diimin, das intermedial bei 80°C in Diglyme in Gegenwart von Triäthylamin aus *p*-Tosylhydrazin erzeugt wurde, als Funktion der Ringgrösse aufgetragen.

Bei der Reduktion mit Diimin zeigt sich die für synchrone *cis*-Additionen an *cis*-Cycloalkene typische Abstufung der Reaktivitäten. Für diese Reaktivitätsfolge ist nicht die relative Stabilität der Cycloalkene gegenüber den Cycloalkanen verantwortlich, es findet sich kein Zusammenhang zwischen k_{rel} und den Hydrierwärmen; die Reaktivitätsunterschiede lassen sich vielmehr nach Garbisch¹⁶ durch unterschiedliche Spannungseffekte in den Übergangszuständen deuten.

Bei der heterogenen Hydrierung in Gegenwart

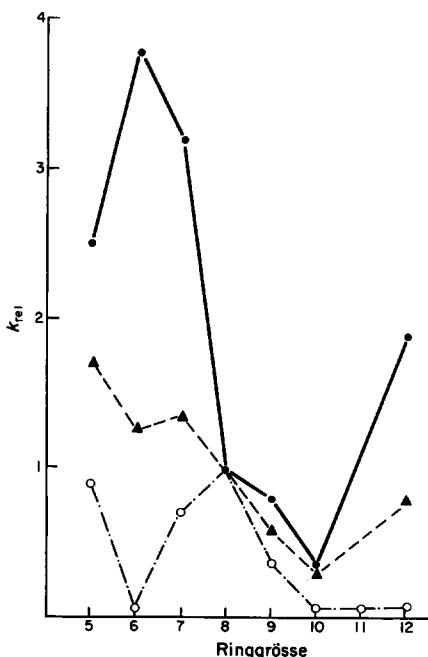


Abb. 1. Ringgrösse Reaktivitätsprofile der Wasserstoffübertragung auf *cis*-Cycloalkene. (a) heterogene Hydrierung Ggw. von Platin-schwarz ●; (b) homogene Hydrierung in Ggw. von 1 ▲; (c) Reaktion mit Diimin ○.

von Platinschwarz zeigt sich ein davon abweichender Kurvenverlauf, der vor allem durch die gesteigerte Reaktivität des Cyclohexens und das deutliche Minimum für *cis*-Cyclodecen gekennzeichnet ist; zwischen $\lg k_{\text{rel}}$ und den Hydrierwärmen besteht hier eine lineare Korrelation.¹⁵ Dieser Zusammenhang, von Jardine und McQuillin bereits für eine Reihe von Olefinen erkannt,¹⁸ ist Ausdruck dessen, dass bei der Wasserstoffübertragung als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt der Übergangszustand (halbhydrierter Zustand) dem Cycloalkan ähnelt und der Energiebedarf der sp^2-sp^3 -Transformation die Aktivierungsenergie bestimmt.

Wenn man von Unterschieden bezüglich der relativen Lage der Cycloalkene der Ringgrössen C_6 bis C_7 absieht,* ähnelt das Ringgrösse/Reaktivitäts-Profil bei der homogenen Hydrierung in Gegenwart von 1 dem der heterogenen Hydrierung und weicht von dem der Reaktion mit Diimin ab. Zudem besteht auch hier zwischen $\lg k_{\text{rel}}$ und der Hydrierwärme der *cis*-Cycloalkene ein linearer Zusammenhang, wenn auch mit einem weniger guten Korrelationsfaktor.†‡ Demnach sollte die Übertragung der zwei Wasserstoffatome auf das Olefin nicht gleichzeitig erfolgen. Der Übergangszustand sollte gewisse strukturelle Verwandtschaften zum halbhydrierten Zustand der heterogenen Hydrierung aufweisen, am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt müsste die sp^2-sp^3 -Umwandlung beteiligt sein. Dies entspricht Vorstellungen, dass Intermediate mit σ -Bindungen

zwischen Kohlenstoff und dem Metall auftreten, wie sie bereits für die Hydrierung mit anderen Rhodium-Komplexen^{18,24} und zur Erklärung von durch 1 bewirkten Doppelbindungsverschiebungen und *cis/trans*-Isomerisierungen¹⁵ postuliert worden sind. Derartige Intermediate sind auch notwendige Zwischenstufen für die bei der Deuterierung zu beobachtende Isotopenstreuung.

Aus den Untersuchungen von Hussey und Takeuchi¹² sowie Atkinson und Luke¹⁴ folgt in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen ein von den Vorstellungen Wilkinson *et al.*¹ abweichender Reaktionsmechanismus, der im Schema 1 für die Deuterierung der Cycloalkene C_nH_{2n-2} wiedergegeben ist. Dieser Mechanismus berücksichtigt die Tatsache, daß die Deuterium/Wasserstoff-Übertragung in 4 nicht in einem Schritt abläuft, sondern dass sich aus diesen π -Komplexen durch Deuterium/Wasserstoff-Verschiebung zunächst Alkyrhodium-Intermediate 5 ausbilden, die zum einen in einem weiteren Reaktionsschritt irreversibel in den planaren Komplex 2 und das D_2 -Cycloalkan, zum anderen aber reversibel in die π -Komplexe 4 umgewandelt werden können. Da diese π -Komplexe wiederum mit den Komplexen 3 im Gleichgewicht stehen, kommt es z.B. durch Reaktion des D_0 -Cycloalkens mit 3- D_2 über 4- D_2 , 5- D und 4- DH zur Bildung des D_1 -Cycloalkens. Da die in den bei partieller Umsetzung zurückgehaltenen Cycloalkenen zu beobachtende binomiale Verteilung des Deuteriums so zu deuten ist, dass je Kontakt des Cycloalkens mit dem Katalysator nur ein Deuterium-/Wasserstoffatom ausgetauscht wird, ist es wahrscheinlich, dass

die zwei Deuteriumatome in 3- D_2 (entsprechendes gilt für die anderen Spezies) chemisch nicht äquivalent sind und nur eines von diesen in den Gleichgewichten $3 \rightleftharpoons 4 \rightleftharpoons 5$ seine Position ändern kann;

3- DH und 3- HD ebenso wie 4- DH und 4- HD nicht äquivalent sind; direkte Umwandlungen wie $4-DH \rightleftharpoons 5-H$ oder $4-DH \rightleftharpoons 4-HD$ nicht erfolgen.

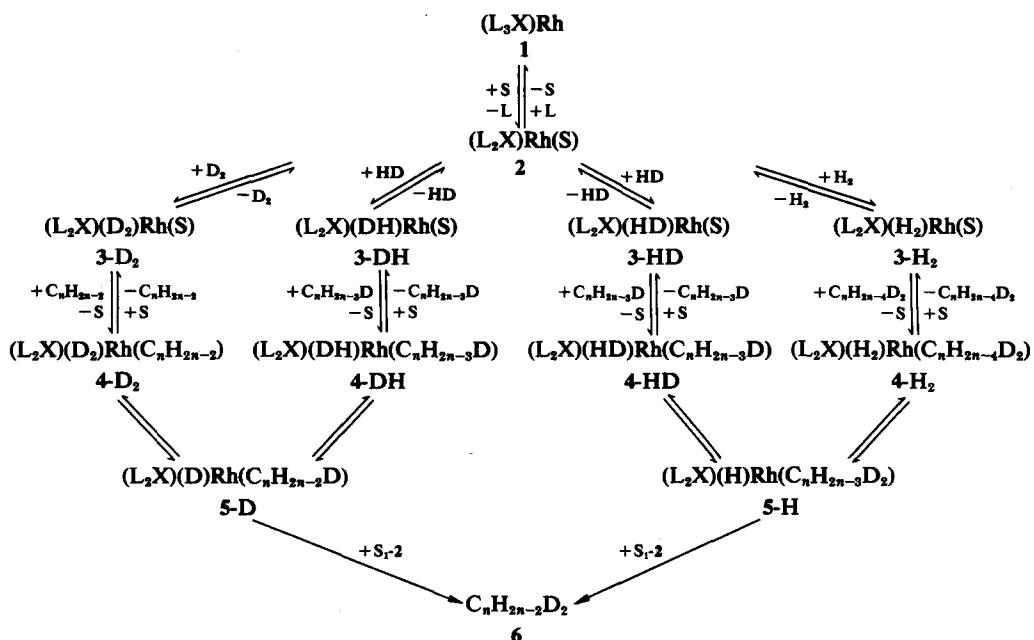
Eine Umwandlung von 4- DH und 4- HD wäre jedoch über 3- DH und 3- HD und deren reversible Dissoziation zu 2 möglich, so dass sich dann z.B. die Bildung von D_2 -Cycloalkenen aus den D_1 -Olefinen anschliessen kann. Unsere Versuchsergebnisse sprechen für diesen Reaktionsweg, wenn er auch nicht der ausschliessliche sein muss. So verläuft entgegen Befunden von Atkinson und Luke der Austausch zwischen 3- D_2 , 3- DH , 3- HD und 3- H_2 über 2 mit merklicher Geschwindigkeit.§ Die Bildung von Cycloalkenen, in denen mehr als zwei Wasserstoffatome ausgetauscht sind, und von Cycloalkanen, deren Deuteriumgehalt von zwei Atomen/Molekül abweicht, erklärt sich dadurch, dass die zunächst im Reaktionsgemisch vorhandenen D_0 -, D_1 - und D_2 -Cycloalkene weiteren Umsetzungen gemäss Schema 1 unterliegen.

*Ebenso wie Candlin und Oldham¹⁹ konnten wir hier Ergebnisse von Jardine und McQuillin²⁰ nicht bestätigen, nach denen die Reaktivität in der Reihenfolge *cis*-Cycloocten > Cyclohepten > Cyclohexen, Cyclopenten abfällt. Andererseits weisen z. B. bei der heterogenen Hydrierung Versuche von Hussey *et al.*²¹ unter Verwendung eines Platinkatalysators für die spezifische Hydrierungsgeschwindigkeit die Reaktivitätsfolge Cyclopenten > Cyclohexen > Cyclohepten sowie Ergebnisse von Quinn, Graham und Rooney²² in Gegenwart von Palladiumkatalysatoren bei Konkurrenzreaktionen eine Abstufung Cyclohepten > Cyclohexen > *cis*-Cyclooctan aus.

†Auch ein Vergleich der relativen Reaktivitäten *cis/trans*-isomerer Cycloalkene zeigt, dass die homogene Hydrierung in gewisser Weise der heterogenen katalysierten Reaktion ähnelt: In beiden Fällen zeichnet sich z.B. *cis*-Cyclododecen gegenüber *trans*-Cyclododecen durch die grössere Reaktivität aus; im Gegensatz dazu reagiert wie bei allen synchronen *cis*-Additionen auch bei der Umsetzung mit Diimin *trans*-Cyclododecen schneller als das *cis*-Isomere.¹⁵

‡Jardine und McQuillin²³ konnten einen derartigen Zusammenhang auch bei der homogenen Hydrierung einiger Cycloalkene in Gegenwart des Rhodium-Komplexes $[\text{py}_3(\text{dmf})\text{RhCl}_2(\text{BH}_4)]$ in Dimethylformamid nachweisen.

§Die vorliegenden experimentellen Befunde sind jedoch nicht ausreichend, um einen direkten Austausch zwischen 3- DH und 3- HD generell auszuschliessen.



Analog liefern:

- 3-D₂ + D₁-Cycloalken: D₃-Cycloalkan
D₂-Cycloalken, D₃-Cycloalken
- + D₂-Cycloalken: D₄-Cycloalkan
D₃-Cycloalken, D₄-Cycloalken
- 3-HD/3-DH + D₀-Cycloalken: D₁-Cycloalkan
D₁-Cycloalken
- + D₂-Cycloalken: D₃-Cycloalkan
D₁-Cycloalken, D₃-Cycloalken
- 3-H₂ + D₀-Cycloalken: D₀-Cycloalkan
+ D₁-Cycloalken: D₁-Cycloalkan
D₀-Cycloalken

usf.

SCHEMA 1. (L = P(C₆H₅)₃; X = Cl; S = Solvens).

Welche Faktoren bestimmen nun das Ausmass der Deuterierung? Ein Vergleich der relativen Reaktivität der Cycloalkene (s. Abb. 1) mit der Isotopenverteilung in den Cycloalkanen (s. Tabelle 1) zeigt, dass mit abnehmender Reaktionsgeschwindigkeit das Ausmass der Isotopenstreuung steigt (vgl. auch¹²). Gemäss Schema 1 sollte ein Isotopenaustausch in den Cycloalkenen dann zu beobachten sein, wenn die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen 5 → 4 und 5 → 6 von vergleichbarer Grösse sind. Unter Annahme, dass $k_{5 \rightarrow 6}$ näherungsweise nur wenig vom Cycloalkylrest beeinflusst wird, sollte demnach die Grösse der Geschwindigkeitskonstanten $k_{5 \rightarrow 4}$ entscheidend sein. Ist $k_{5 \rightarrow 4} \ll k_{5 \rightarrow 6}$, sollte nur die Umwandlung 5 → 6 eintreten und kein Isotopenaustausch im Cycloalken erfolgen, die schrittweise Deuterium/Wasserstoff-Übertragung ist dann kinetisch nicht nachweisbar. Sind aber $k_{5 \rightarrow 4}$ und $k_{5 \rightarrow 6}$ von ver-

gleichbarer Grösse, vermögen die Reaktionen 5 → 4 erfolgreich mit den irreversiblen Zerfallsprozessen 5 → 6 zu konkurrieren, so dass ein Isotopenaustausch mit den Cycloalkenen und in der Folge eine Isotopenstreuung in den Cycloalkanen resultieren.

Nun wird $k_{5 \rightarrow 4}$ in dem Masse ansteigen, wie die sp^2-sp^3 -Transformation beim Übergang von 4 zu 5 erschwert ist. Je kleiner die Hydrierwärme und damit die Hydrierungsgeschwindigkeit der Cycloalkene ist, in desto stärkerem Umfang sollte Isotopenstreuung bei ihrer Deuterierung zu beobachten sein.

Wenn auch diese vereinfachende Betrachtungsweise nicht alle Einflüsse der Struktur des Olefins auf den Ablauf der homogenen Hydrierung in Gegenwart von 1 (vgl. dazu¹²) wiederzugeben vermag, erklärt sie doch das Phänomen der Isotopenstreuung bei der Deuterierung. Die Unter-

suchungen weisen deutlich aus, dass der Verwendung des Wilkinson-Katalysators zur spezifischen Deuterierung Grenzen gesetzt sind und tragen zum Verständnis des Reaktionsablaufs bei.

EXPERIMENTELLES

Für die Deuterierung wurden Cycloalkene mit einer Reinheit >99.9% eingesetzt; unmittelbar vor der Reaktion wurden sie unter Stickstoff über LiAlH_4 destilliert. Das als Lösungsmittel verwendete Benzol wurde in gleicher Weise direkt in die Deuterierungsapparatur destilliert.

Um einen vollständigen Ausschluss von Sauerstoff zu gewährleisten, wurde das zur Umsetzung verwendete Deuterium (99.5 Atom-% D) bei -196°C durch eine mit Molsieb (Zeosorb 4 A, VEB Filmfabrik Wolfen) gefüllte Kühlgefalle geleitet. Der Komplex $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{RhCl}$ wurde wie in der Literatur beschrieben⁷ aus $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ dargestellt und unter Stickstoff aufbewahrt. Die Deuterierungen wurden bei $22 \pm 1^\circ\text{C}$ in einem 120 ml-Doppelmantelgefäß mit Magnetührer ausgeführt, das mit zwei graduierten Büretten zur Aufnahme des Deuteriums bzw. des Benzols verbunden sowie mit einer Vorrichtung zur Injektion der Cycloalkene versehen war.

In einem typischen Experiment wurden 0.185 g (0.2 mMol) $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{RhCl}$ in das Reaktionsgefäß gegeben, das sodann mehrmals evakuiert und mit Deuterium gefüllt wurde. Unter ständigem Spülen mit Deuterium wurden danach 20 ml Benzol in das Reaktionsgefäß gegeben. Unter Rühren (60 Min) löste sich der Katalysator vollständig auf, wobei eine hellgelbe Lösung entstand. Sodann wurden unter Spülen mit Deuterium 20 mMol des jeweiligen Cycloalkens hinzugegeben. Nach dem Schliessen der Apparatur und erfolgtem Druckausgleich wurde erneut stark gerührt; die unmittelbar einsetzende Deuteriumaufnahme wurde registriert. Nach Aufnahme der berechneten Deuteriummenge wurde das Cycloalkan entweder durch sorgfältige (Vakuum-) Destillation oder durch präparative Gaschromatographie (Silikonöl DC 200 auf Porolith, WLD) isoliert und anschliessend massenspektrometrisch analysiert. (Atlas MAT CH 3, Anregungsenergie 11–15 eV). Bei unvollständiger Umsetzung wurden sowohl das Cycloalkan als auch das Cycloalken durch präparative Gaschromatographie abgetrennt und einzeln untersucht.

Danksagung—Diese Arbeit wurde im Auftrag der Isocommerz GmbH, Leiteinrichtung für Isotopen- und Strahlentechnik, DDR-705 Leipzig, Permoserstraße 15, durchgeführt, der wir an dieser Stelle für die gewährte Unterstützung herzlich danken möchten. Unser Dank

gilt desweiteren Herrn Dipl.-Math. G. Haase für die Durchführung der massenspektrometrischen Untersuchungen.

LITERATUR

- ¹J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, 1711 (1966)
- ²J. R. Morandi und H. B. Jensen, *J. Org. Chem.* **34**, 1889 (1969)
- ³C. Djerassi und J. Gutzwiler, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4537 (1966)
- ⁴A. J. Birch und K. A. M. Walker, *J. Chem. Soc. C*, 1894 (1966); *idem.*, *Tetrahedron Letters* 4939 (1966)
- ⁵J. F. Biellmann und H. Liesenfeld, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4029 (1966)
- ⁶J. F. Biellmann, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3055 (1968)
- ⁷P. Abley und F. J. McQuillin, *Discuss. Faraday Soc.* **46**, 31 (1968)
- ⁸L. Horner, H. Büthe und H. Siegel, *Tetrahedron Letters* 4023 (1968)
- ⁹R. L. Augustin und J. F. Von Peppen, *Ann. New York Acad. Sci.* **158**, 482 (1969); *idem.*, *Chem. Commun.* 495 (1970)
- ¹⁰B. Zeeh, G. Jones und C. Djerassi, *Chem. Ber.* **100**, 3204 (1967)
- ¹¹W. Voelter und C. Djerassi, *Chem. Ber.* **101**, 58 (1968)
- ¹²A. S. Hussey und Y. Takeuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 672 (1969); *idem.*, *J. Org. Chem.* **35**, 643 (1970)
- ¹³M. Wahren und B. Bayerl, *Z. Chem.* **11**, 263 (1971)
- ¹⁴J. G. Atkinson und M. O. Luke, *Can. J. Chem.* **48**, 3580 (1970)
- ¹⁵J. Graefe (Vortragender), M. Mühlstädt und R. Lorenz, *Vortrag zur Chemiedozententagung der Chemischen Gesellschaft der DDR, Freiberg/Sa.* (6.4.1971); vgl. *Z. Chem.* **11**, 311 (1971)
- ¹⁶E. W. Garbisch, S. M. Schildcrout, D. B. Patterson und C. M. Sprecher, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2932 (1965)
- ¹⁷J. Sicher, *Angew. Chem.* **84**, 177 (1972)
- ¹⁸I. Jardine und F. J. McQuillin, *J. Chem. Soc. C*, 458 (1966)
- ¹⁹J. P. Caudlin und A. R. Oldham, *Discuss. Faraday Soc.* **46**, 60 (1968)
- ²⁰I. Jardine und F. J. McQuillin, *Tetrahedron Letters* 5189 (1968)
- ²¹A. S. Hussey, G. W. Keulks, G. P. Nowack und R. H. Baker, *J. Org. Chem.* **33**, 610 (1968)
- ²²H. A. Quinn, J. H. Graham und J. J. Rooney, unveröffentlichte Ergebnisse, vgl. H. A. Quinn, W. R. Jackson und J. J. Rooney, *J. Chem. Soc. Dalton*, 180 (1972), Fussnote 3
- ²³I. Jardine und F. J. McQuillin, *Chem. Commun.* 503 (1969)
- ²⁴G. Wilkinson, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 5055 (1968); und dort zitierte Arbeiten.