

Notiz / Note

Heterogene Gasphasen-Eliminierungen mit dem System Magnesiumoxid/Kalium

Günther Maier* und Claudia Weber

Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig Universität,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-35392 Gießen

Eingegangen am 5. Juli 1994

Key Words: Catalysis, heterogeneous / Potassium / Dehydrogenation / Debromination

Heterogeneous Gasphase Eliminations with the System Magnesium Oxide/Potassium

After evaporation of potassium and condensation on a magnesium oxide surface a highly reactive blue reagent is formed which is active in dehydrogenation reactions. 1,4-Cyclohexadiene (**1**) and 1,3-cyclohexadiene (**2**) can effectively be converted into benzene at room temperature while dehydro-

genation of cyclohexene **3** needs temperatures higher than 200°C. The reaction mechanism is discussed. Debrominations with MgO/K can likewise be carried out under rather mild conditions.

Literaturangaben über die Identifizierung von matrixisoliertem 1,2-Cyclohexadien sind widersprüchlich. Während Wentrup et al.^[1] dieser Verbindung eine IR-Absorption bei 1886 cm⁻¹ zuordnen, vermuten Runge und Sander^[2], daß sie sich durch eine Bande bei 1829 cm⁻¹ auszeichnet^[3]. Die Bande bei 1886 cm⁻¹ liegt höher als erwartet^[4].

In diesem Zusammenhang haben wir nach einem Reagenz gesucht, welches es eventuell gestattet, gasförmiges 2,3-Dibromcyclohexen durch Kontakt mit einem Alkalimetall-dotierten Feststoff unter Abspaltung von Bromatomen in 1,2-Cyclohexadien umzuwandeln. Dabei hat sich gezeigt, daß auf Quarzwolle aufgezo- genes Kalium nicht nur eine Dehalogenierung, sondern auch eine Dehydrierung zu bewirken vermag^[3].

In dieser Mitteilung wird anhand von Modellsubstanzen beschrieben, inwieweit sich das leichter handhabbare System Magnesiumoxid/Kalium für derartige Reaktionen eignet.

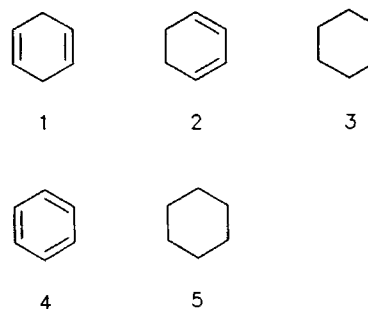
Kalium in einer besonders reaktiven Form erhält man, wenn man es im Vakuum verdampft und auf calciniertem MgO^[5] kondensiert. Dieser Vorgang läßt sich durch das Auftreten einer intensiv blauen Farbe verfolgen. Diese ist auf die Bildung von lokalisierten Elektronenüberschußzentren (F_s-Zentren)^[6] infolge eines Elektronenüberganges vom Alkalimetall zu anionischen Leerstellen auf der Oberfläche des Trägermaterials zurückzuführen. Aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften können diese Farbzentren mit Hilfe der ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden^[7]. Sie besitzen sehr starke Ein-Elektronen-Donor-Eigenschaften, welche auf die kleinere Ionisierungsenergie dieser Farbzentren im Vergleich zu den reinen Alkalimetallen zurückzuführen sind.

Ergebnisse und Diskussion

A) *Dehydrierungen und Hydrierungen*: Als Modellsubstanzen für die Dehydrierungsreaktionen^[8] verwendeten wir 1,4-Cyclohexadien (**1**), 1,3-Cyclohexadien (**2**) sowie Cyclohexen (**3**). Die Versuche wurden als heterogene Gas-Feststoff-Reaktion im Durchfluß mit Argon als Trägergas durchgeführt. Die Chemisorption von **1** oder **2** erfolgte bereits bei Raumtemperatur und ließ sich durch eine inten-

sive Gelbfärbung der Reaktionszone verfolgen. Eine gaschromatographische Analyse der Reaktionsprodukte ergab einen vollständigen Umsatz der Ausgangsverbindungen zu dem Dehydrierungsprodukt Benzol (**4**) sowie einem geringen Anteil des Hydrierungsproduktes Cyclohexan (**5**) (Tab. 1).

Schema 1

Tab. 1. Reaktionsprodukte der Dehydrierung von 1,4-Cyclohexadien (**1**) und 1,3-Cyclohexadien (**2**) mit MgO/K

	Temp. [°C]	Reaktionsprodukte [Gew.-%]	
		4	5
1	25	89.3	10.7
2	25	86.4	13.6

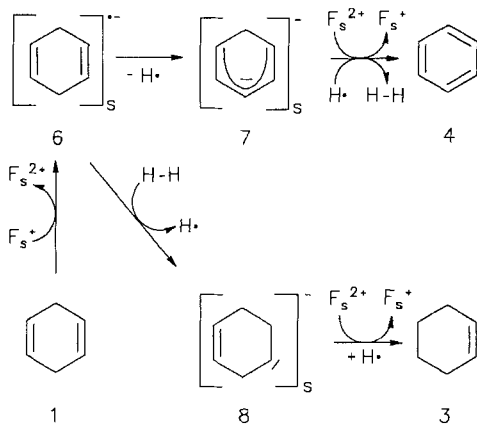
Cyclohexen (**3**) wird erst bei Temperaturen oberhalb 150°C unter Entfärbung des blauen Reagenz' chemisorbiert. Der Umsatz ist bei 250°C fast vollständig, wobei neben dem Dehydrierungsprodukt **4** auch das Hydrierungsprodukt Cyclohexan (**5**) entsteht. Wie aus Tab. 2 zu entnehmen ist, erfolgt bei niedrigen Temperaturen zunächst eine Disproportionierung von **3**. Mit zunehmender Temperatur verbessert sich dann das Verhältnis zugunsten des Benzols.

Diese Ergebnisse zeigen die hohe Aktivität von MgO/K für Dehydrierungen gegenüber Reaktanden, welche bereits ein π-Elektro-

Tab. 2. Reaktionsprodukte der Dehydrierung von Cyclohexen (3) mit MgO/K bei verschiedenen Temperaturen

Temp. [°C]	Reaktionsprodukte [Gew.-%]		
	4	5	3
100	0	0	100
150	5.0	12.6	82.4
200	29.8	53.5	16.8
250	49.8	43.6	6.6
300	66.8	32.6	0.6

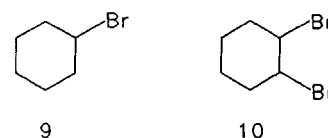
nensystem aufweisen. Hierdurch wird offensichtlich die Chemisorption des Reaktanden auf der Oberfläche des Katalysators begünstigt. Aufgrund der Ein-Elektronen-Donor-Eigenschaft der F_s^+ -Zentren sollte die Chemisorption unter Elektronentransfer aus diesen Donor-Zentren auf den Reaktanden verlaufen. Kijenski konnte zeigen, daß sich die paramagnetischen Eigenschaften des Systems MgO/Alkalimetall nach Chemisorption von 3 ändern und postulierte für die Hydrierung von 3 die Bildung eines Radikalansions als ersten Schritt^[9]. Die Bereitschaft von Radikalansionen, leicht Hydrierungs- und Dehydrierungs-Reaktionen einzugehen, ist literaturbekannt^[10,11]. Der Reaktionsweg könnte in unserem Fall demnach entsprechend Schema 1 verlaufen: Das zunächst gebildete Radikalansion 6 reagiert entweder über das Anion 7 oder nach einem konzertierten Mechanismus unter Abspaltung von zwei H-Atomen zu 4. Ein weiterer möglicher Reaktionspfad des Radikalansions 6 führt unter Aufnahme zweier H-Atome über das Anion 8 zu 3. Beide Prozesse verlaufen unter Rückbildung des F_s^+ -Zentrums.



B) *Dehydrobromierungen und Debromierungen*: Als Substrate für die Dehalogenierungen mit MgO/K verwendeten wir Bromcyclohexan (9) sowie 1,2-Dibromcyclohexan (10). Diese Versuche wurden ebenfalls als heterogene Gas-Festkörperreaktionen durchgeführt (Tab. 3).

Auch die Dehydrobromierungen und Debromierungen erfolgen unter milden Bedingungen. Erwartungsgemäß verlaufen diese Reaktionen nicht mehr katalytisch, sondern unter Verbrauch des Kaliums. Das bei der Dehydrobromierung als Nebenprodukt entstandene Cyclohexan spricht auch hier für einen Radikalmechanismus. Wird als Edukt das Dibromid 10 eingesetzt, erfolgt bevorzugt die Debromierung zu Cyclohexen (3). Nur ein geringer Anteil wird durch zweimalige Bromwasserstoff-Abspaltung in 1,3-Cyclohexadien (2) übergeführt, welches dann eine Dehydrierung zu Benzol erfährt. Bei der Verwendung von reinem, calcinierten MgO verläuft die Debromierung (100°C) von 10 ganz anders. Im Gegensatz zu der entsprechenden Reaktion mit MgO/K spielt jetzt die Enthalo-genierung zu 3 (20%) nur eine untergeordnete Rolle. Vielmehr entstehen überwiegend die Dehydrohalogenierungsprodukte 2 (60%)

und 1 (13%). Der dabei gefundene geringe Anteil an 4 (7%) zeigt, daß reines MgO selbst bei 100°C nur eine geringe dehydrierende Wirkung (Umwandlung von 1 und 2 in 4) aufweist.



Tab. 3. Reaktionsprodukte der Dehydrobromierung von Bromcyclohexan (9) und Debromierung von 1,2-Dibromcyclohexan (10) mit MgO/K bei verschiedenen Temperaturen

Temp. [°C]	9	Reaktionsprodukte [Gew.-%]				
		3	5	4	9	10
9	25	12.3	4.2	0	83.5	0
	60	69.0	22.9	0	8.1	0
	100	89.0	11.1	0	0	0
10	25	19.1	0	0.9	0	80.0
	60	88.7	0	11.3	0	0

Als Fazit konnten wir festhalten: Das System MgO/K ist ein geeignetes Reagenz für Gasphasen-Eliminierungen.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben, Geräte: Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon durchgeführt. Die Reagenzien (Fa. Merck) wurden nach Standardverfahren getrocknet. – GC: Hewlett-Packard 428; Glaskapillare 30 m mit Innendurchmesser 0.25 mm, Carbowax 20 M; N_2 -Fluß ca. 2 ml; FID Probenauftragung 0.2 µl; Injektortemperatur 250°C; Säulentemperatur 60 bzw. 80°C isotherm; Retentionszeiten in min: 1 (2.6), 2 (2.3), 3 (2.1), 4 (2.7), 5 (1.8), 9 (5.9); Quantitative Auswertung nach der Methode des internen Standards mit Integrator Spectra-Physics, System I. – 1H -NMR: Bruker AM 400 (400 MHz). Die Produktanalyse der Versuchsreihen mit 10 erfolgte durch Integration der 1H -NMR-Signale.

Darstellung von MgO/K: Das Magnesiumoxid (Fa. Merck, mind. 97%) wurde 12 h bei 900°C calciniert. Die thermische Vorbehandlung des Trägermaterials ist notwendig, um die Oxidoberfläche, welche in hohem Ausmaß Hydroxyl-Gruppen aufweist, von Wasser zu befreien. Hierbei kommt es zur Bildung von anionischen Leerstellen^[12,13]. Das Abkühlen erfolgte unter Argon. Kalium (ca. 0.3 g) wurde zusammen mit calciniertem MgO (ca. 1 g) in einem evakuierten Kolben (10^{-3} Torr) auf ca. 300°C erhitzt bis schlagartig der Verdampfungsprozeß einsetzte. Hierbei nahm das MgO eine dunkelblaue Farbe an. Durch langsames Drehen des Kolbens wurde das MgO durchmischt, so daß ständig neue Oberflächen frei wurden. Der fertige, dunkelblaue Katalysator entfärbte sich in Gegenwart von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit sofort und mußte daher unter Argon aufbewahrt werden.

Durchführung der Dehydrierungen und Hydrierungen: Die Umsetzung der Substrate erfolgte als heterogene Gas-Festkörperreaktionen im Durchfluß. Hierbei wurden die Startverbindungen (ca. 150 µl) mit Argon als Trägergas durch ein 10 cm langes Reaktionsrohr, welches mit dem Katalysator gefüllt war, geleitet. Die Reaktionsdauer betrug ca. 45 min. Für die Umsetzungen bei höheren Temperaturen wurde die Reaktionszone mit einem Heizband umwickelt. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Thermoelement. Bei höheren Temperaturen wurde die katalytische Aktivität von MgO/K durch Kohlenstoff-Ablagerungen auf der Oberfläche beeinträchtigt.

Durchführung der Dehydrobromierungen und Debromierungen: Diese Reaktionen wurden in einer evakuierten Apparatur (10^{-3} Torr) durchgeführt, wobei das Ausgangsmaterial aus einer Vorlage über die Reaktionszone in eine Kühlfalle kondensiert wurde. Die eingesetzte Menge betrug ca. 50–80 μ l, die Reaktionsdauer 1–5 h.

- [1] C. Wentrup, G. Gross, A. Maquestiau, R. Flammang, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 542.
 [2] A. Runge, W. Sander, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5835–5838.
 [3] Unseres Erachtens ist die Bande bei 1829 cm^{-1} auf Trimethylstannan zurückzuführen, welches bei der Darstellung als zusätzliches Fragment entsteht. – C. Sierakowski, Dissertation, Universität Gießen, **1991**.
 [4] Berechneter Wert: 1817 cm^{-1} ; R. Janoschek, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 473–475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 476.

- [5] J. Kijenski, S. Malinowski, *J. Res. Inst. Catalysis* **1980**, *28*, 97–104.
 [6] A. J. Tench, T. Lawson, J. F. J. Kibblewhite, *Trans. Faraday Soc.* **1972**, *68*, 1169–1189.
 [7] J. Kijenski, S. Malinowski, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.* **1977**, *25*, 501–505.
 [8] Der katalytische Einfluß von Alkalimetallen auf Dehydrierungsreaktionen wurde schon früher beobachtet: Neben Lit. [3] auch J. Kijenski, S. Malinowski, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.* **1977**, *25*, 749–755.
 [9] J. Kijenski, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.* **1981**, *29*, 23–29.
 [10] K. Tamaru, *Catalysis Rev.* **1970**, *4*, 161–178.
 [11] G. Fochi, L. Nucci, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *407*, 279–282.
 [12] F. Freund, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 431.
 [13] P. Svejda, R. Haul, D. Mihelcic, R. N. Schindler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1975**, *79*, 71–77.

[253/94]