

Mechanismus der dehydrierenden Cyclisierung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen

(Kurze Mitteilung)

Von

Alfons Krause

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Poznań

(Eingegangen am 27. März 1968)

Am Beispiel des Heptans wird am Chromoxidkatalysator ein Mechanismus der dehydrierenden Cyclisierung dieses Kohlenwasserstoffes zu Toluol entwickelt, wobei als Zwischenprodukte konjugierte Kohlenwasserstoffe auftreten.

Die katalysierte Cyclisierung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen wurde erstmalig von *Moldawski* und *Kamuscher*¹ beobachtet. Als Katalysatoren eignen sich zu diesem Zweck Metalloxide besser als Metalle, sofern sie nicht besonders gut kristallisiert bzw. totgebrannt sind², was sich übrigens auch strukturchemisch veranschaulichen und erklären läßt³. Ein gutes Beispiel der dehydrierenden Cyclisierung ist das Heptan, das am Cr₂O₃-Katalysator praktisch vollständig in Toluol übergeht⁴. Der Mechanismus dieser Reaktion wurde bisher noch nicht entwickelt.

Die Umsetzung sollte mit der Chemisorption des Heptans beginnen, um dessen Aktivierung an der Oberfläche des Katalysators zu bewirken. Wenn man die aktiven Zentren des Cr₂O₃-Katalysators betrachtet, so

¹ *B. Z. Moldawski* und *S. Kamuscher*, C. R. Acad. Sci. USSR **1**, 355 (1936).

² Vgl. *J. Turkewich*, *H. Fehrer* und *H. S. Taylor*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1129 (1941).

³ Vgl. *A. Krause*, Österr. Chemiker-Ztg. **68**, 219 (1967).

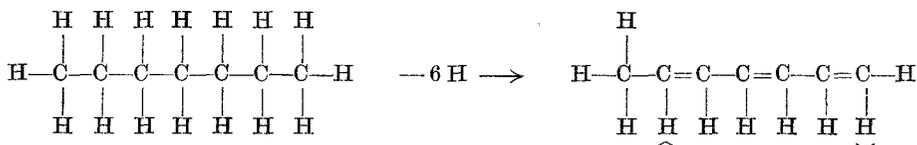
⁴ *H. Hoog*, *J. Verhuis* und *F. I. Zuiderweg*, Trans. Faraday Soc. **35**, 993 (1939); vgl. *G. M. Schwabs* Handb. d. Katalyse V, **2**, 285ff. Wien: Springer-Verlag, 1957.

ergeben sich für die Chemisorption zunächst keine Anhaltspunkte. Der betr. Kohlenwasserstoff ist gesättigt und kann sich daher nicht ohne weiteres an die aktiven Zentren des Katalysators anlagern, die aus latent kationischen und latent anionischen Donator- bzw. Akzeptorradikalen bestehen⁵. Dagegen bietet die Dehydrierung des Heptans mechanistisch bzw. strukturell keine direkten Schwierigkeiten, und damit wird gewissermaßen auch dessen Chemisorption eingeleitet. Für die Dehydrierung sind die defektelektronischen $\text{O}=\text{Cr}-\text{O}$ -Akzeptorradikale zuständig, die das Heptan oder vielmehr dessen latent kationische Wasserstoffe aufnehmen können:



Das Chromhydroxid, das dabei entsteht, wird, wenn eine entsprechende Versuchstemperatur vorliegt, zersetzt, wobei die Akzeptorradikale zurückgewonnen werden, allerdings in verminderter Anzahl, da gleichzeitig auch Donatorradikale aufkommen: $2 \text{O}=\text{Cr}-\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}=\text{Cr}-\text{O}- + \text{O}=\text{Cr}-$.

Der Cr_2O_3 -Katalysator verliert also im Laufe der Zeit an dehydrierender Aktivität, und vielleicht ist das auch ein Grund dafür, daß für eine gute Toluolausbeute eine genügend lange Kontaktzeit erforderlich ist⁴. Die Dehydrierung kann prinzipiell sämtliche H-Atome des Heptans umfassen, doch ist die Zahl der so beanspruchten H-Atome offenbar insofern beschränkt, als zunächst nur solche abgespalten werden, die zur Bildung einer konjugiert-ungesättigten Kette führen. Nach diesen Veränderungen ergibt sich das folgende Bild:



Nun kann die weitere Dehydrierung einsetzen, wobei die \sim -Stelle am meisten bevorzugt erscheint, da diese die relativ ausgeprägtesten latent kationischen Eigenschaften hat, so daß sie verhältnismäßig am leichtesten durch das H-aufnahmefähige, latent anionische $\text{O}=\text{Cr}-\text{O}$ -Akzeptorradikal angegriffen wird. Ein weiteres Angriffsziel für die Dehydrierung dürfte sich auch dort bieten, wo die meisten H-Atome vorhanden sind, d. h. an der Methylgruppe bzw. an den beiden linksstehenden C-Atomen, die zusammen über 4 H-Atome verfügen. Da nun die Methylgruppe ziemlich resistent ist und die mit \wedge bezeichnete, benachbarte Stelle

⁵ A. Krause, Z. physik. Chem. [N. F.] **30**, 233 (1961).

doch deutlicher kationisch ist als die Methylgruppe, so dürfte die \wedge -Stelle für die Dehydrierung zugänglicher sein. Des weiteren könnten — logischerweise — auch die anderen, mittelständigen C—H-Stellen von der Dehydrierung nacheinander erfaßt werden. Da aber bei \wedge und \vee jetzt schon Radikale vorhanden sind, so erfolgt ihr Zusammenschluß zum Benzolring, noch ehe es zu einer weiteren Dehydrierung kommt. Es entsteht, wie aus dem obigen Formelbild leicht zu entnehmen ist, Toluol, das gegen dehydrierende Angriffe in diesem Medium und unter den genannten Versuchsbedingungen stabil ist.