

Mechanismus der katalytischen Benzolhydrierung

(Kurze Mitteilung)

Von

Alfons Krause

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Poznań

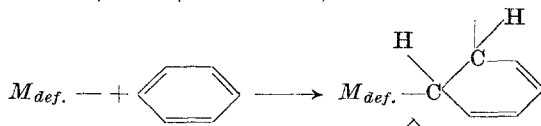
(Eingegangen am 20. Mai 1968)

Es wird ein Mechanismus der Benzolhydrierung an metallischen Kontakten entwickelt, wobei auch ein mögliches Geschwindigkeitsmaximum dieser Reaktion sowie die eventuelle Rückreaktion, die Dehydrierung, berücksichtigt werden.

Die Hydrierung des Benzols wird meist an metallischen Kontakten durchgeführt. Die Reaktion ist mitunter recht kompliziert, da u. U. auch eine Rückreaktion, die Dehydrierung, einsetzen kann, was offenbar von den Versuchsbedingungen, insbesondere von der Versuchstemperatur abhängig ist¹.

Nach einer vom Verf. angegebenen Theorie² bestehen die aktiven Stellen eines Metalls aus donatorelektronischen (*don.*) Zentren, die latent kationisch sind und quasifreie Elektronen haben. Ferner sind die noch latent anionischen, defektelektronischen (*def.*) Radikale vorhanden. Die Zahl der letzteren ist im Sinne der Spannungsreihe um so größer (und die der *don.*-Stellen um so kleiner), je edler das Metall ist.

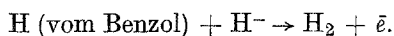
Was die für den Auftakt der Reaktion notwendige Aktivierung des Benzols anbetrifft, so wird es, da es latent kationische Eigenschaften hat, von den *def.* Stellen aufgenommen (chemisorbiert), wodurch es zugleich aktiviert (radikalisch) wird ($M = \text{Metall}$):



¹ Vgl. G. M. Schwabs Hb. Katalyse V, 2, 269 ff. Wien: Springer-Verlag 1957.

² Vgl. A. Krause, Österr. Chemiker-Ztg. 64, 142 (1963); Mh. Chem. 96, 1134 (1965).

würde, so könnte er auch den hydrierten Benzolring mit der Wegnahme seiner H-Atome rekombinationsähnlich wie folgt angreifen:



Das Elektron geht an das *don.*-Zentrum zurück, und zugleich kommen die Doppelbindungen des Benzolrings wieder auf. Damit wird die Rückreaktion, die Dehydrierung, erklärt, was von *Herbo*³ sowie von *Agliardi*⁴ am Nickelkontakt experimentell nachgewiesen wurde. Schließlich sei noch erwähnt, daß nach *Keenan* und Mitarb.⁵ ein gewisser Natriumgehalt in *Adams* Platinkatalysator die Hydrierung des Benzols (in flüssiger Phase) hemmt. Das ist nach dem oben Gesagten durchaus verständlich, da Na bei der Belegung der für die Aktivierung des Benzols benötigten anionischen *def.*-Zentren sicherlich den Vorrang hat.

⁵ *C. W. Keenan, B. W. Giesemann und H. A. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 71, 413 (1949).*