## 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 ist<sup>1</sup>.

Nach einer vom Verf. angegebenen Theorie<sup>2</sup> 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 = Metall):

$$M_{def.} - + \bigcirc \longrightarrow M_{def.} - \bigcirc \bigcirc$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Vgl. G. M. Schwabs Hb. Katalyse V, 2, 269 ff. Wien: Springer-Verlag 1957.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Vgl. A. Krause, Österr. Chemiker-Ztg. 64, 142 (1963); Mh. Chem. 96, 1134 (1965).

Wenn die sterischen Verhältnisse günstig liegen, so kann der Benzolring von allen Seiten durch die def.-Zentren angegriffen werden und so in einen Zangenkomplex gelangen, wodurch allerseits C-Radikale aufkommen, die ohne weiteres durch molekularen Wasserstoff hydriert werden. Dabei erfolgt aber noch nicht die Loslösung (Desorption) des Benzolrings vom def.-Zentrum, welcher, solange er am def.-Zentrum haftet, auch nicht vollständig hydriert ist (vgl. die mit bezeichnete Stelle in der obigen Formel). Hier könnte nur ein aktivierter Wasserstoff eingreifen, doch fehlen anscheinend dafür zunächst die Vorbedingungen, da für den latent kationischen Wasserstoff normalerweise die def.-Zentren zuständig wären, die jedoch durch den angegliederten Benzolring belegt sind. Auch würde hier kaum der aktivierte atomare Wasserstoff helfen und für die Loslösung des Sechsrings geeignet sein.

Nun ist aber noch eine andere Wasserstoffaktivierung möglich, nämlich an den latent kationischen don.-Zentren mit einer Hydridbildung:  $M_{don}$ .-  $+ \frac{1}{2}$   $H_2 \rightarrow M_{don}$ .+  $H^-$ . Das  $H^-$ -Anion steuert natürlich auf den latent kationischen Sechsring zu, verdrängt, da es weit stärker anionisch ist als das def.-Zentrum, dieses vom Sechsring, wodurch letzterer mit der Aufnahme eines H-Atoms vollständig hydriert und zugleich desorbiert wird. Das übrigbleibende Elektron geht an das don.-Zentrum zurück:

$$M_{def.}$$
 —  $C$  —  $C$ 

Falls die Wasserstoffaktivierung überhandnehmen sollte — was bei zunehmend höheren Temperaturen der Fall ist —, werden konkurrenzmäßig die def.-Zentren stärker als zuvor durch den Wasserstoff belegt, die dann dem Benzolring ihre Aktivierungsdienste immer weniger anbieten können:

$$M_{def.}$$
 +  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>  $\rightarrow$   $M_{def.}$  H bzw.  
 $M_{def.}$  + H<sub>2</sub>  $\rightarrow$   $M_{def.}$  H + H.

Solchenfalls nimmt die Ausbeute an hydriertem Benzol ab. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion durchschreitet ein Maximum und kann schließlich auf Null sinken<sup>3, 4</sup>.

Bleibt noch der an den don.-Stellen aktivierte Hydridwasserstoff. Wenn dieser unter höherer Temperatur in ergiebigerer Menge auftreten

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Cl. Herbo, Bull. Soc. chim. Belg. 50, 257 (1941).

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> N. Angliardi, Atti Reale Accad. Sci. Torino 77 T, 62 (1941).

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

H (vom Benzol) + H<sup>-</sup> 
$$\rightarrow$$
 H<sub>2</sub> +  $\bar{e}$ .

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 Herbo³ sowie von Agliardi⁴ 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 det.-Zentren sicherlich den Vorrang hat.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> C. W. Keenan, B. W. Giesemann und H. A. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 413 (1949).